

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторный практикум по образовательному модулю ТЕХНИКА ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СИСТЕМАХ С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ	5
Лабораторная работа № 1 Просвечивающий электронный микроскоп	6
Лабораторная работа № 2 Размерные эффекты в спектрах люминесценции полупроводниковых квантовых точек	13
Лабораторная работа № 3 Определение энергетического спектра оптических фононов в нанокристаллах CdSSe методом спектроскопии микро-КР	23
Лабораторная работа № 4 Измерения времен энергетической релаксации электронных возбуждений квантовых наноструктур	31

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум разработан с учётом специфики подготовки магистрантов по направлению «Фотоника и оптоинформатика», магистерской программе «Оптика наноструктур» 2 этап «Технологии», модулю «Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью».

Основная цель настоящего лабораторного практикума: привить студентам навыки научно исследовательской работы в области физики наноструктур и продемонстрировать широкие возможности использования методов электронной и оптической люминесцентной и рамановской микроскопии в различных научных экспериментах при исследовании наноструктурированных материалов.

Описания лабораторных работ содержат краткие теоретические сведения. В их основу легли экспериментальные методики и результаты ряда научно-исследовательских работ, сравнительно недавно выполнявшихся в Государственном оптическом институте им. С.И.Вавилова и Санкт-Петербургском государственном университете информационных технологий, механики и оптики.

В разработке практикума принимали участие доктор физ.-мат. наук А.В. Баранов и кандидат техн. наук Ю.М. Воронин.

**Лабораторный практикум к образовательному модулю
ТЕХНИКА ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СИСТЕМАХ
С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ**

Лабораторная работа № 1

ПРОСВЕЧИВАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

Цели работы:

- практическое ознакомление с принципиальной схемой, устройством и особенностями работы просвечивающего электронного микроскопа;
- получение изображений тестовых объектов.

Объект исследования

Просвечивающий электронный микроскоп в составе: электронно-оптическая колонна, вакуумная система, высоковольтный источник ускоряющего напряжения, камера наблюдения изображения, камеры шлюзования объектов и фотопластинок.

Задачи, решаемые в работе

1. Изучение принципиальной схемы электронного микроскопа.
2. Изучение устройства оптико-механических узлов микроскопа.
3. Ознакомление с системами шлюзования.
4. Ознакомление с методами подготовки и получения электронно-микроскопических изображений образцов различной природы.

Краткие теоретические сведения

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) – это электроннооптический прибор, в котором пучки электронов используются для формирования изображения исследуемого объекта. Электронные микроскопы позволяют увидеть и изучить строение отдельных молекул, коллоидов, вирусов, кристаллических решеток, материалов и многое другое. Наивысшим достижением современной электронной микроскопии является визуализация отдельных атомов тяжелых элементов и прямое наблюдение кристаллической решетки. Электронные микроскопы получили широкое распространение в практике научно-исследовательских работ. Практически в каждом институте физико-химического и биологического профиля используется электронный микроскоп.

Электронный микроскоп принадлежит к числу наиболее полезных приборов в области методов исследования микроструктуры вещества. Разрешающая способность микроскопа – способность давать раздельное изображение точек расположенных в непосредственной близости друг к другу. В световой оптике предел разрешения равен половине длины волны (500 нм) используемого в микроскопе излучения – т.е. около 250 нм. Разрешение электронного микроскопа достигает 0,1 нм. Длина волны электронов в ПЭМ при энергии электронов 100 кэВ

равна 0,0037 нм, но столь высокое разрешение не удастся получить из-за наличия некорректируемых aberrаций электронной оптики.

Электронный микроскоп широко используется в различных областях науки и техники. Например, с помощью электронного микроскопа в биологии исследуются элементы клеток, структура белков, нуклеиновые кислоты, вирусы и др. В материаловедении электронный микроскоп позволил изучить процессы роста и кристаллизации тонких пленок, структурные превращения в процессе термической обработки и механического воздействия. Практически все разработки полупроводниковой электроники связаны с использованием электронного микроскопа для визуализации дефектов и тонкой структуры кристаллов и слоев, выявления причин отказов и т.д.

Изобретение электронной оптики принадлежит Г.Бушу, который в 1926 г. сообщил о том, что магнитные и электростатические поля, с осевой симметрией, действуют на заряженные частицы как линзы. Вскоре Де Бройль сообщил о перспективах создания электронного микроскопа своему ученику изобретателю голографии Габору, который, однако, посчитал это невозможным по причине того, что объект, помещенный на пути электронного пучка должен сгореть. Тем не менее, в 1931 году немецкий физик Руска построил первый электронный микроскоп.

Принцип работы и основные характеристики электронного микроскопа

Просвечивающий электронный микроскоп (Рис.1) состоит из электронной пушки и системы магнитных линз, одни из которых служат для создания освещающего пучка с небольшой расходимостью, а другие для создания увеличенного изображения. Электронный микроскоп работает с тонкими объектами на просвет. С толстыми объектами работа производится на растровых (сканирующих) электронных микроскопах или с исследуемого массивного образца снимается тонкая реплика для исследования ее в просвечивающем электронном микроскопе.

Электронная пушка

Для получения электронного пучка используют явление термоэлектронной эмиссии. Источником электронов является тонкая вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм V-образного изгиба. Нить нагревается переменным током до температуры 2700°C и становится источником электронов. Система, образованная катодом, анодом и нитью накала называется электронной пушкой. Ток электронного пучка зависит от температуры нити.

Конденсорные линзы

Выходя из электронной пушки, пучок попадает в поле конденсорной линзы, которая его фокусирует и направляет на образец.

Объективная линза

Служит для первоначального увеличения изображения. Это очень важная часть микроскопа, так как любые дефекты изображения появившиеся в объективной линзе дают большие искажения всего изображения в целом. Для получения большого увеличения фокусное расстояние объективной линзы должно быть как можно короче. Для этого поле должно быть, как можно сильнее и ограничено в пространстве. Увеличение поля достигается путем увеличения числа витков. Для уменьшения протяженности поля используют оболочку – магнитопровод для катушки из ферромагнитного материала. Внутри располагают полюсные наконечники, с малым зазором между полюсами и с отверстием диаметром 4–6 мм для прохода электронов и размещения образца. Этим достигается интенсивное поле в малом объеме. Так как в обмотке большое число витков и сильный ток, то система подвергается нагреву, следовательно, ток через катушку может изменяться со временем. Это может вызвать изменение фокусного расстояния и расфокусировку изображения. Для устранения влияния хроматической аберрации линз применяют водяное охлаждение и электронную стабилизацию тока в линзах.

Объект располагается в непосредственной близости от фокальной плоскости линзы. Проходя через образец, электронный пучок рассеивается, отклоняясь от тяжелых атомов и поглощаясь более толстыми участками. Для повышения контраста изображения в задней фокальной плоскости объективной линзы (плоскость первичного дифракционного изображения) устанавливается апертурная диафрагма, которая обрезает электроны, рассеянные на структурах с пространственными периодами меньшими тех, изображение которых хотят получить.

Промежуточная и проекционная линзы

Проекционная линза служит для дальнейшего увеличения изображения объекта и получения его конечного изображения на экране микроскопа и на фотопластинке. Для плавного изменения увеличения и получения большего увеличения между объективной и проекционной линзами ставят промежуточную линзу.

Общий вид просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) приведен на рисунке 1.

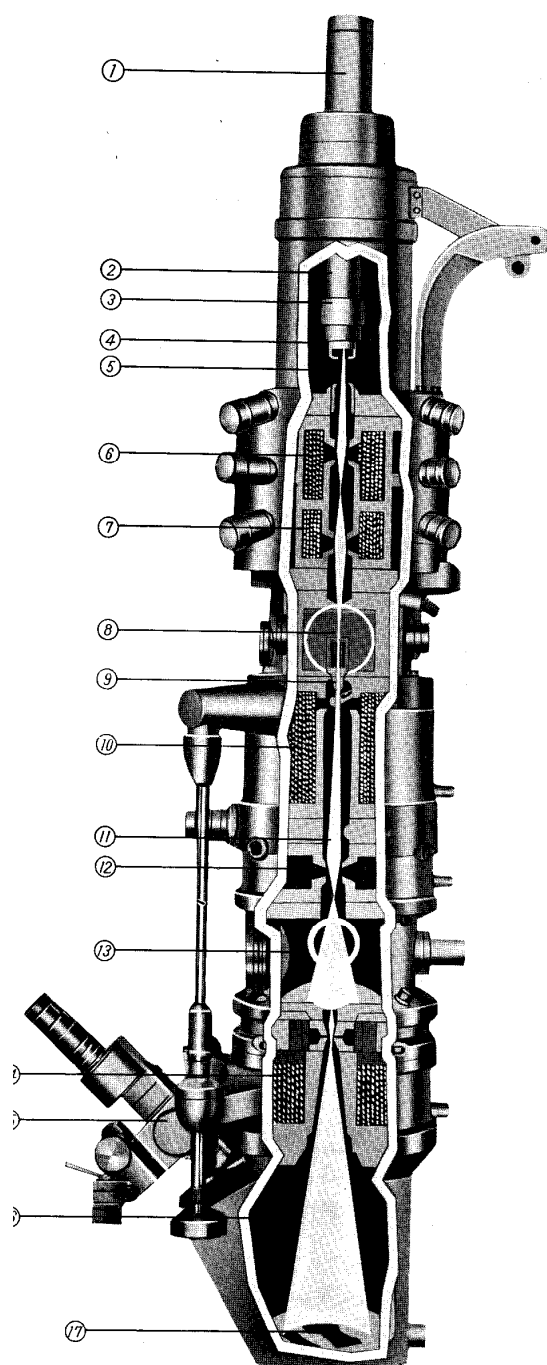


Рис. 1. Общий вид колонны ПЭМ. 1 – высоковольтный кабель, 2 – электронная пушка, 3 – катодный узел, 4 – управляющий электрод, 5 – анод, 6 – первая конденсорная линза, 7 – вторая конденсорная линза, 8 – отклоняющая система юстировки осветителя, 9 – камера образцов, 10 – апертурная диафрагма объектива, 11 – объективная линза, 12 – полевая диафрагма, 13 – промежуточная линза, 14 – дифракционная камера, 15 – проекционная линза, 16 – микроскоп, 17 – камера наблюдения, 18 – катодолуминесцентный экран.

Основные узлы и системы электронного микроскопа

Электронно-оптическая система микроскопа содержит:

- электронную пушку;
- две конденсорные линзы;

- камеры образцов с двухкоординатным столиком перемещения препарата;
- камеры шлюзования образцов;
- объективную линзу;
- промежуточную линзу;
- проекционную линзу;
- камеры наблюдения;
- фотокамеры с системой шлюзования фотопластинок или фотопленки.

Система электропитания содержит:

- высоковольтный источник стабилизированного питания электронной пушки;
- стабилизированные источники питания линз;
- пульты управления токами и напряжениями.

Вакуумная система микроскопа содержит:

- два механических насоса предварительного разрежения (до 1.10 мм. рт. ст.);
- два паромасляных диффузионных насоса (до 10^{-7} мм. рт. ст.);
- клапанный механизм управления вакуумной системой.

Просвечивающий электронный микроскоп «Хитачи – 11В».

В настоящей лабораторной работе будет использован просвечивающий электронный микроскоп «Н-11В», фирмы Hitachi, Япония. Микроскоп предназначен для получения увеличенных изображений микроструктуры препаратов, приготовленных в виде прозрачных для электронов тонких пленок толщиной менее 100 нм (0,1 мкм). Основные параметры ПЭМ Хитачи-11В:

Разрешающая способность	0,5 нм
Ускоряющее напряжение	50, 75 и 100 кВ
Увеличение	1000 – 200 000
Нестабильность источников питания линз	$1 \cdot 10^{-6}$ 1/мин
Нестабильность источника ускоряющего напряжения	$1 \cdot 10^{-5}$ 1/мин
Вакуум	10^{-5} мм. рт. ст.
Диаметр патрончика держателя образцов	3 мм.

В качестве объектов исследования могут быть свободные или на подложке слои металлов, полученные вакуумным испарением; тонкие срезы биологических тканей; частицы аэрозолей или коллоидных растворов; порошки; пленки – реплики с поверхностей массивных деталей и элементов точного машиностроения, оптики, микросхем и др. На рисунке 2 показан пример электронно-микроскопического изображения кристаллической решетки многослойного псевдокристалла

стеарата свинца, изготовленного по методу Лэнгмюра-Блоджетт и нанесенного на углеродную пленку с отверстиями, полученный с использованием ПЭМ Хитачи-11В.

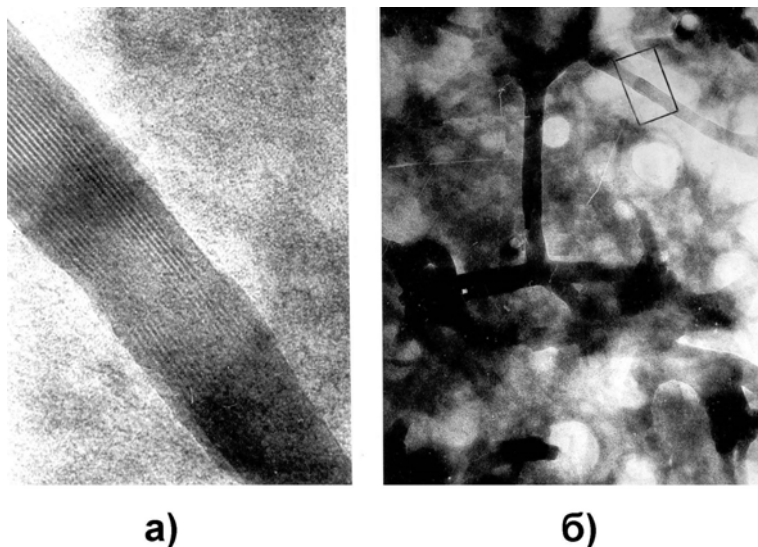


Рис. 2. Микрофотографии многослойного псевдокристалла стеарата свинца изготовленного по методу Лэнгмюра-Блоджетт и нанесенного на углеродную пленку с отверстиями. Межплоскостное расстояние равно 5 нм. Ускоряющее напряжение 75 кВ.

а) – микрофотография поперечного среза фрагмента псевдокристалла; общее увеличение 240000 крат, электронное – 100000 крат.

б) – микрофотография того же кристалла с общим увеличением 40000 крат, электронное – 17000 крат; участок «а» выделен прямоугольником.

Порядок выполнения работ с использованием ПЭМ

1. Включить электропитание микроскопа.
2. Произвести откачку вакуумной системы.
3. Включить электропитание линз и электронной пушки.
4. Получить изображение катода на катодолюминесцентном экране.
5. Установить образец через шлюзовую камеру и получить его изображение.
6. Получить изображение реплики с дифракционной решетки и построить график зависимости увеличения от тока в промежуточной линзе.
6. Установить электронное увеличение 100–50 тыс. крат, сфокусировать изображение и сделать снимок островковой пленки с выдержкой 3–5 сек.

Содержание отчета

1. Описание принципа работы и устройства электронного микроскопа.
2. График зависимости увеличения от тока промежуточной линзы.
3. Микрофотография объекта, полученная при увеличении 10–100 тыс. раз.

Вопросы для подготовки

1. Какими преимуществами и недостатками обладает электронный микроскоп по сравнению со световым?
2. Каким образом исследуется поверхность массивных образцов в просвечивающем электронном микроскопе?
3. Каким образом осуществляется изменение увеличения и фокусировка изображения в электронном микроскопе?

Литература

1. П.Хокс. *Электронная оптика и электронная микроскопия*. – М.: Мир, 1974. 318 с.
2. Р. Хейденрайх. *Основы просвечивающей электронной микроскопии*. – М.: Мир, 1966. 471с.
3. Г. Томас, М.Дж. Гориндж. *Просвечивающая электронная микроскопия*. – М.: Наука, 1983. 316 с.
4. Г.Шиммель. *Методика электронной микроскопии*. – М.: Мир, 1972. 299 с.

Лабораторная работа № 2

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Цели работы:

- ознакомление с функциональной схемой и принципом работы стандартного спектрофотометра/флюориметра для измерения спектров поглощения и люминесценции образцов в видимой области спектра;
- ознакомление с методами определения размеров, концентрации и коэффициента поглощения (молярной экстинкции) полупроводниковых квантовых точек в жидком растворе по их спектрам поглощения и люминесценции.

Краткие теоретические сведения

Квантовые точки, КТ – полупроводниковые нанокристаллы размером 2–10 нм, являются перспективным объектом для биологических и медицинских применений благодаря их уникальным оптическим, химическим, физическим свойствам.

Рассмотрим более подробно эти полупроводниковые наноразмерные структуры. Благодаря эффекту квантового пространственного ограничения оптические параметры квантовых точек (спектры поглощения и люминесценции) зависят от размеров нанокристаллов. Поэтому, меняя их размеры и химический состав, можно получить спектры излучения квантовых точек в широкой области длин волн: весь видимый диапазон, иногда инфракрасную и ультрафиолетовую области. Спектр люминесценции КТ представляет собой относительно узкую полосу, положение максимума которой зависит от среднего размера КТ, а ширина определяется разбросом КТ по размерам. Обычно характерный разброс не превышает 5–10%, в результате чего эта полоса значительно уже, чем у большинства люминесцирующих органических молекул.

Способы получения полупроводниковых квантовых точек весьма различны: они могут создаваться из планарных полупроводниковых гетероструктур с помощью литографии, с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии и, наконец, могут получаться в результате высокотемпературного металлоорганического химического синтеза. В последнем случае для увеличения квантового выхода люминесценции нанокристалл (ядро) часто покрывается тонким слоем другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны (оболочка).

Заключение нанокристаллического ядра из одного материала в оболочку эффективно изолирует возбуждение ядра, устраняя нерадикационные пути релаксации возбуждений и предотвращая фотохимическую деградацию. Как правило, такие квантовые точки – это

структуры типа ядро/оболочка, например, InAs/GaAs, CdSe/ZnSe, CdTe/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdZnS и т.д. Квантовые точки хорошо люминесцируют с узким спектром излучения, обладают высоким «квантовым выходом» (до 80 %), большим коэффициентом поглощения (до единиц $10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), им свойственна широкая полоса поглощения. Таким образом, квантовые точки разного размера можно возбудить светом с одной и той же длиной волны, регистрируя люминесцентное излучение от них на разных длинах волн. Нанокристаллы обладают высокой химической и фотостабильностью. Так, например, было показано, что квантовые точки в 100 раз более стойки к фотообесцвечиванию, чем флуоресцентный краситель родамин 6G.

Благодаря своим исключительным характеристикам, квантовые точки являются альтернативой традиционным люминофорам на основе органических красителей при использовании для медико-биологических приложений, значительно повышая эффективность существующих методик исследования, диагностики и лечения. Квантовые точки, получаемые в результате химического синтеза, как правило, не растворимы в воде, которая является естественной биологической средой. Однако существует ряд технологий, позволяющих делать КТ растворимыми в воде: создание молекулярной оболочки на поверхности КТ с молекулами, содержащими гидрофильные группы. Замена органической оболочки другими лигандами позволяет использовать КТ в качестве функциональных структур для различных целей, например, для присоединения их к биологическим макромолекулам.

Важными параметрами квантовых точек, знание которых необходимо при их использовании, являются: средний размер (D), коэффициент экстинкции (ϵ) и их концентрация (C_M) в используемом растворе. Все эти параметры можно определить в результате измерений спектров поглощения и люминесценции образцов растворов квантовых точек.

Для определения **размера** квантовых точек (D) различного состава обычно используются полуэмпирические выражения [1], в частности для КТ на основе CdTe, CdSe и CdS они имеют следующий вид:

$$\text{CdTe: } D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - 194.84 \quad (1)$$

$$\text{CdSe: } D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57) \quad (2)$$

$$\text{CdS: } D = (-6.6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \times 10^{-2})\lambda + 13.29 \quad (3)$$

где D – диаметр нанокристаллов (в нм), λ – положение максимума длинноволновой полосы поглощения (в нм).

Используя полученные данные по размерам квантовых точек, можно вычислить молярный **коэффициент экстинкции** с помощью следующих соотношений:

$$\text{CdTe: } \varepsilon = 10043 \times (D)^{2.12}, \quad (4)$$

$$\text{CdSe: } \varepsilon = 5857 \times (D)^{2.65}, \quad (5)$$

$$\text{CdS: } \varepsilon = 21536 \times (D)^{2.3}, \quad (6)$$

где ε – коэффициент экстинкции (в $\text{M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$), D – диаметр нанокристаллов (в нм).

В свою очередь, **концентрация** квантовых точек в исследуемом растворе определяется по формуле:

$$C_M = \frac{A_{\max \text{ abs}}}{\varepsilon \times l}, \quad (7)$$

где C_M – концентрация квантовых точек (в М, М – моль/литр = 6.3×10^{23} штук/см³), $A_{\max \text{ abs}}$ – величина оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения раствора квантовых точек, ε – коэффициент экстинкции (в $\text{M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$), l – толщина слоя (в см), в данной лабораторной работе используются кюветы с $l = 1$ см.

Описание лабораторной установки

Для измерения спектров поглощения и люминесценции растворов КТ будет использоваться спектрофотометр/флюориметр ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА, блок-схема которого приведена на Рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема прибора ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА.

В состав прибора входят

Низковольтный источник питания преобразует переменное напряжение сети в постоянное стабилизированное напряжение (+5В, +15В, -15В).

Импульсный источник света вырабатывает световые импульсы микросекундной длительности с частотой, определяемой микропроцессорным контроллером (25Гц).

Приемники излучения служат для преобразования световых сигналов в электрические в соответствующих измерительных каналах.

Высоковольтный источник питания повышает до 1 кВ напряжение, получаемое от стабилизированного низковольтного источника питания для питания ФЭУ.

Электронный измерительный блок осуществляет усиление и оцифровку сигналов, поступающих от приемников.

Пульт управления служит для выбора режимов работы прибора, ввода значений параметров и вывода результатов измерений на цифровых индикаторах.

Микропроцессорный контроллер осуществляет взаимодействие с оператором через пульт управления, запуск программ управления измерениями по командам с клавиатуры, хранение в оперативной памяти значений рабочих параметров, контролирует работу всех систем. Он также управляет напряжением высоковольтного источника питания, запуском импульсного источника света, обменом данных по каналу RS-232, выводит данные и сообщения об ошибках на цифровой индикатор.

Канал связи RS-232 предназначен для сопряжения анализатора с внешним компьютером, снабженным Программным обеспечением для проведения автоматизированных спектрально-временных измерений на анализаторе.

Оптическая схема прибора, показанная на Рис. 2, обеспечивает прохождение световых потоков от источника света через монохроматоры к кювете с анализируемой пробой и далее на соответствующие фотоприемники.

Схема может быть разбита на четыре канала: осветительный (возбуждение люминесценции) «I», опорный «II», канал пропускания (фотометрический) «III» и флуориметрический (регистрация люминесценции) «IV».

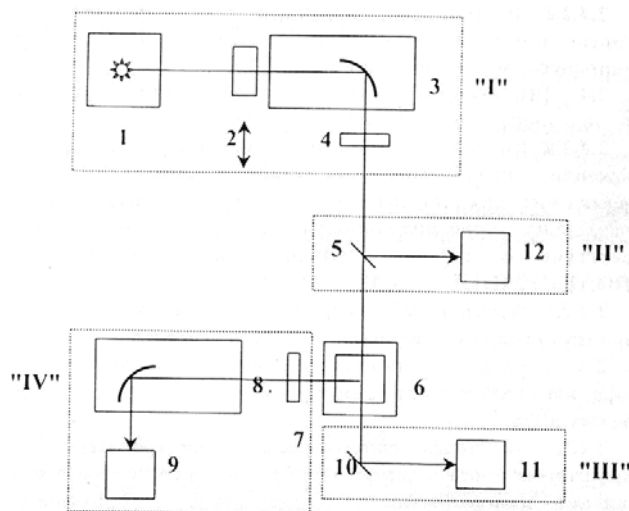


Рис.2. Оптическая схема спектрофотометра/флюориметра «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА»: 1 – источник излучения, 2 – устройство отсечки второго порядка дифракции, 3 – монохроматор осветительного канала (возбуждение), 4 и 7 – светофильтры каналов возбуждения и регистрации люминесценции, 5 и 10 – светоделительные пластины, 6 – кювета с анализируемым образцом, 8 – монохроматор флюориметрического канала, 9 – фотоприемник флюориметрического канала (ФЭУ), 11 – фотоприемник канала пропускания (фотометрического), 12 – фотоприемник опорного канала.

Прибор имеет два основных режима измерений: флюориметрический (измерение спектров люминесценции) и фотометрический (измерение спектров поглощения).

Во флюориметрическом режиме работы свет нужного спектрального диапазона, вышедший из монохроматора возбуждения (3), проходит через светоделительную пластинку (5) и возбуждает люминесценцию образца в кювете (6). Люминесценция образца попадает во флюориметрический канал, где монохроматором регистрации (8) выделяется излучение с определенной длиной волны, которое регистрируется фотоприемником ФЭУ (9), электрический импульс с которого поступает на вход измерительного блока.

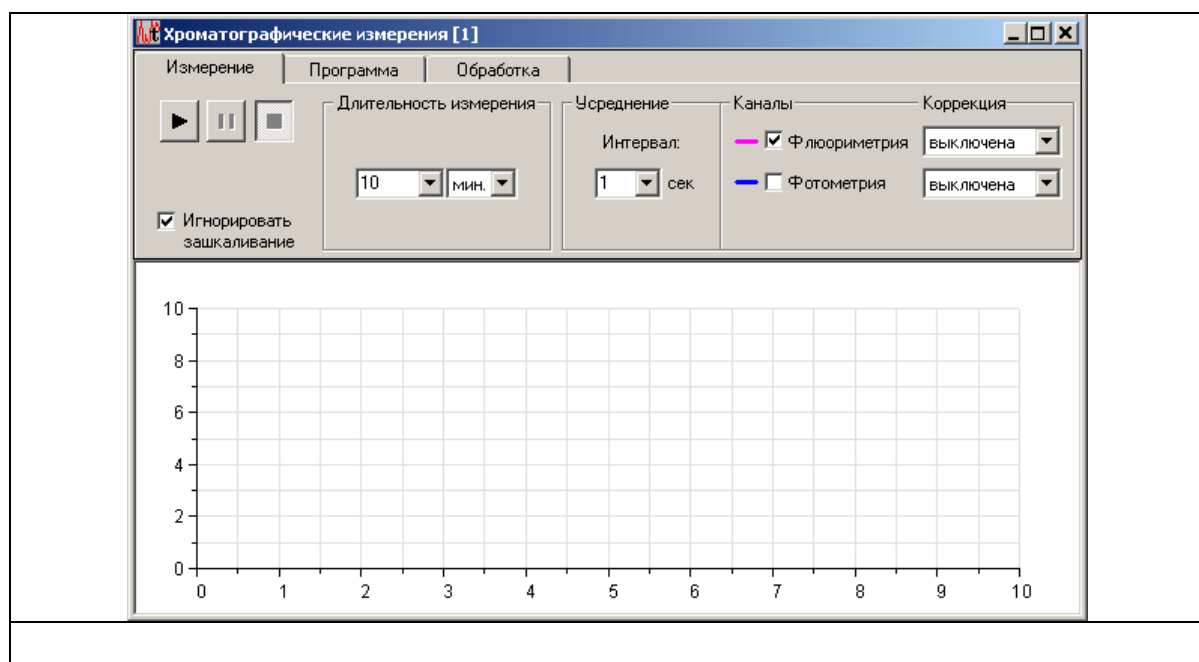
В фотометрическом режиме работы анализатора излучение, вышедшее из осветительного монохроматора (3), проходит через светоделительную пластину (5), кювету с образцом (6) и, отражаясь от светоделительной пластины (10), попадает на приемник излучения (11) фотометрического канала.

В обоих режимах после осветительного монохроматора (3) часть света отражается от светоделительной пластины (5) и попадает на приемник излучения (12) опорного канала, сигнал которого пропорциональный интенсивности падающего света служит для коррекции нестабильности сигналов флюориметрического и фотометрического приемников.




ПРОГРАММА управления спектрофотометром/флюориметром [3] позволяет управлять параметрами регистрации спектров поглощения и люминесценции, и, в частности, менять чувствительность ФЭУ, задавать диапазоны и скорости спектрального сканирования, число сканирований и ширины щелей, определяющие спектральное разрешение прибора. В случае записи спектров люминесценции так же обеспечивается возможность выбора длины волны возбуждающего излучения.

Программа создает файлы данных в собственном формате*.mdf (measured data file), однако есть возможность импортировать и экспортировать файлы в текстовом формате (ASCII), и экспорт непосредственно в электронную таблицу Excel. Возможно открытие ранее сохраненных файлов с результатами предыдущих измерений и распечатка графиков из активного окна.

Управление всеми типами измерений (кроме двумерного сканирования) осуществляется единым образом. Окно измерений состоит из двух логических частей – рабочей панели и области графика.



Рабочая панель содержит три закладки – **измерение**, **программа** и **обработка**. Закладка **измерение** служит для управления параметрами простых (одноэтапных) измерений, а также позволяет управлять отображением результатов на графике и режимом коррекции измерительных каналов прибора. Закладка **программа** служит для управления сложными многоэтапными измерениями с перестройкой параметров прибора в процессе выполнения измерения. Закладка **обработка** предоставляет широкие возможности для выполнения математической обработки измеренных данных.

Закладка **измерение** содержит кнопки Старт , Пауза  и Стоп , используемые для управления ходом измерения, а также элементы управления отображением результатов, выбора измерительных каналов прибора и типа коррекции. Нажатие кнопки Старт начинает измерение с параметрами, указанными на закладке, и текущими параметрами прибора, отображаемыми на панели управления прибором. Пользователь имеет возможность менять некоторые параметры прибора в процессе измерения, используя панель управления в нижней части окна. При этом момент изменения параметра отмечается на графике красной вертикальной пунктирной линией, а в таблице на закладке Программа происходит автоматическое добавление нового этапа. Полученная таблица содержит программу-протокол, по которой в дальнейшем можно будет провести повторные измерения с тем же набором параметров.


Кнопка Пауза позволяет приостановить выполнение измерения. Это может быть полезно, например, при необходимости одновременного изменения нескольких параметров прибора с помощью панели управления. Для возобновления измерения следует повторно нажать кнопку Старт. Кнопка Стоп позволяет остановить измерение, не дожидаясь его окончания. Для управления измерением с клавиатуры компьютера можно воспользоваться служебными клавишами: F5 – Старт, F6 – Пауза, F7 – Стоп.

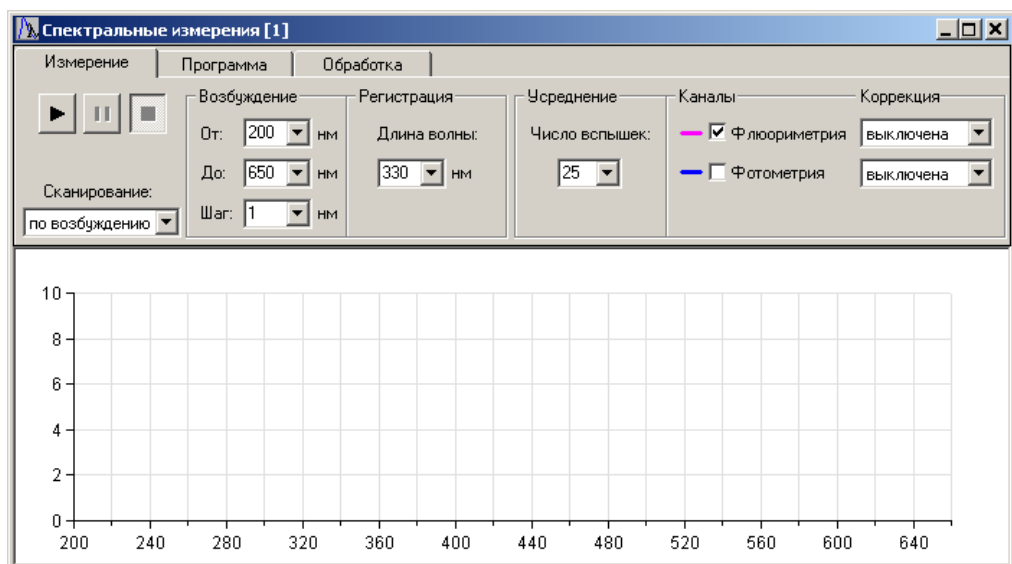
Область управления измерительными каналами служит для указания того, должны ли выводиться на график результаты измерений по флюориметрическому и фотометрическому каналам. Режим коррекции результатов для каждого канала устанавливается выбором необходимой строки в выпадающем списке. Переключение каналов и выбор коррекции можно производить в любое время работы с данными.

Порядок выполнения работы

В данной работе проводится исследование абсорбционно/люминесцентных характеристик 2-х образцов CdSe нанокристаллов (квантовых точек) разных размеров, растворенных в воде.

I. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проведения спектральных измерений необходимо выбрать пункт **Спектральные** в меню **Измерения** или нажать на кнопку  **линейки инструментов**, что приводит к появлению окна спектральных измерений.



1. Измерение спектров поглощения

Для получения спектральной кривой поглощения необходимо получить спектр пропускания растворителя $I_0(\lambda)$ и спектр образца CdSe/ZnS квантовых точек $I(\lambda)$. Для этого:

1. Установить кювету с растворителем в кюветное отделение так, чтобы она полностью перекрывала измерительный пучок света.


2. Установить следующие параметры в меню **Спектральные измерения**:
Сканирование – «по возбуждению»

Возбуждение – необходимо установить спектральный диапазон измерения в нм и шаг сканирования (обычно – 1 нм).

Флуориметрия – убрать галочку.

Фотометрия – поставить галочку.

Коррекция – «по опорному».

3. Приступить к измерениям, нажав кнопку запуска .

4. Полученный спектр пропускания сохранить, как указано ниже в примечании.

5. Для получения спектра пропускания раствора CdSe/ZnS квантовых точек (образец 1) повторить пп. 1–4, заменив кювету с растворителем на кювету с образцом 1.

6. Повторить п. 5, заменив кювету с образцом 1 на кювету с образцом 2.

2. Измерение спектров люминесценции

1. Установить образец 1 в кюветное отделение.

2. Установить следующие необходимые параметры:

Сканирование – «по регистрации»

Возбуждение – установить значение длины волны излучения (в нм), которыми планируется возбуждать люминесценцию (430 нм).

Регистрация – установить спектральный диапазон измерения спектра люминесценции ($210 < \lambda < 810$ нм).

Флюориметрия – поставить галочку.

Коррекция – «выключена».

Фотометрия – убрать галочку

Чувствительность ФЭУ – максимально возможная, при которой прибор не будет выдавать ошибку о перегрузке люминесцентного канала. Эта чувствительность выбирается пробным путем, начиная от значения «высокая».

3. Приступить к измерениям, нажав кнопку запуска .

4. Полученный спектр сохранить, как указано в примечании.

Повторить пп. 1–4, заменив кювету с образцом 1 на кювету с образцом 2.

Примечание

После каждого измерения рекомендуется сохранять данные текущего измерения в формате *.mdf (внутренний формат программы прибора) (файл – > сохранить как), а также в формате *.dat (файл -> экспортировать в . – > ASCII) для дальнейшей обработки данных.

II. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Определение оптической плотности

В программу обработки спектральных данных (например, «Origin» или «Excel») импортировать оба файла данных спектров пропускания растворителя $I_0(\lambda)$ и образца $I(\lambda)$ с расширением *.dat и построить график спектра оптической плотности (поглощения) квантовых точек:

$$A(\lambda) = \log(I_0/I).$$

Из анализа полученных спектров поглощения определить:

$\lambda_{\max \text{ abs}}$ – положение максимума поглощения (в нм),

$A_{\max \text{ abs}}$ – величина оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения

2. Определение размера и коэффициента экстинкции

Рассчитать средний размер CdSe квантовых точек (D) для образцов 1 и 2, используя формулу (2).

Рассчитать коэффициент экстинкции CdSe квантовых точек (ϵ) для образцов 1 и 2 по формуле (5).

3. Определение концентрации квантовых точек в растворе

Рассчитать концентрацию CdSe квантовых точек (C_M) с использованием формулы (7).

4. Анализ спектров люминесценции

По спектрам люминесценции образцов CdSe квантовых точек определить положение длинноволновой полосы люминесценции и ее ширину на половине высоты. Сделать качественный вывод о размерной зависимости энергии оптического перехода в квантовых точках.

Содержание отчета

1. Теоретическая часть (краткие сведения).
2. Схема лабораторной установки и ее описание.
3. Спектры поглощения и люминесценции образцов.
4. Таблица с результатами измерений и вычислений размера частиц, коэффициента экстинкции и концентрации.
5. Выводы по работе.

Вопросы для подготовки:

1. Дать определение наноструктуре *квантовая точка* и указать ее уникальные оптические свойства.
2. Принцип работы прибора ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА.

Литература

1. W.W. Yu, L. Qu, W. 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. Описание программного обеспечения (ПО) для управления спектрофлуориметром «Флюорат-02-ПАНОРАМА» при проведении спектрофото- и спектрофлуориметрических измерений.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ CdSSe МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ МИКРО-КР.

Цели работы:

- ознакомление с функциональной схемой и принципом работы спектрометра микро-КР «InVia Renishaw» для измерения спектров комбинационного рассеяния и построения двухмерных карт распределения интенсивности КР;
- на примере нанокристаллов CdSSe разного состава, внедренных в стеклянную матрицу, ознакомить с возможностями спектроскопии микро-КР при определении энергетического спектра оптических фононов и состава нанокристаллов.

Краткие теоретические сведения

Информация об энергетических параметрах фононной подсистемы материалов и о взаимодействии фононов с электронной подсистемой необходима для понимания оптических, электрических, термодинамических и механических свойствах исследуемых структур. В большинстве случаев она может быть получена с использованием методов оптической спектроскопии, таких как ИК-поглощение, резонансная люминесценция с участием фононов и комбинационное рассеяние света (КР). Наибольшее распространение получила спектроскопия КР, которая используется для быстрой и неразрушающей характеристики различных материалов [1,2]. Анализ энергий (частот) фононов, интенсивностей, ширин и поляризаций соответствующих полос в спектрах КР позволяет определять химический состав и симметрию исследуемого материала, степень кристалличности, наличие дефектов и механических напряжений в нем.

Спектроскопия КР широко используется при изучении нанокристаллов различного состава. Здесь анализ спектров КР оптическими фононами также позволяет получать информацию о химическом составе нанокристаллов. Это особенно важно для квантовых точек, поскольку идентификация их состава по спектрам поглощения и люминесценции часто невозможна из-за размерной зависимости электронной энергетической структуры квантовых точек.

Проиллюстрируем эту проблему, возникшую в начале 80-х годов на самом первом этапе исследования физики квантовых нанокристаллов, на примере квантовых точек полупроводника тройного состава $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, где $0 < x < 1$ – содержание селена в полупроводнике, выращенных в стеклянной матрице. Химический состав (значение x) этих КТ мог

заметно меняться в процессе приготовления. Из-за эффекта размерного квантования спектры поглощения квантовых точек сильно отличались от спектров соответствующего объемного материала того же состава, что делало невозможным определение материала КТ абсорбционно-люминесцентными методами. В то же время, это оказалось возможным с использованием спектроскопии КР.

Кристаллы состава $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, относятся к, так называемым, двухмодовым смешанным кристаллам [2]. К этому классу относятся также $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. В спектре КР этих кристаллов наблюдаются две моды, частоты которых находятся в областях ω_{CdS} и ω_{CdSe} – частот простых ($x=0$ и $x=1$) соединений CdS и CdSe и зависят от x . Интенсивность полос, соответствующих этим модам пропорциональна концентрации каждого компонента. На рисунке 1 показаны зависимости частот полос в спектре КР смешанного объемного кристалла $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в зависимости от величины x [2].

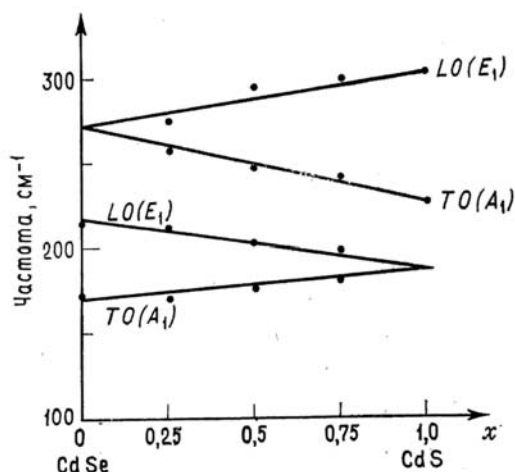


Рис.1. Частоты продольных (LO) и поперечных (TO) оптических мод объемного кристалла $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в зависимости от параметра x [1].

Такое поведение частот полос в спектре КР может быть использовано для определения химического состава квантовых точек $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Целью настоящей лабораторной работе является регистрация спектров резонансного КР квантовыми точками $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с разным значением x , выращенных в стеклянной матрице, с использованием техники микро-КР, определение частот полос в спектре и определение химического состава КТ с использованием зависимости частоты CdS-подобной и CdSe-подобной мод от параметра x . Отметим здесь, что в нашем случае будет использоваться вариант резонансного КР, поскольку возбуждающее излучение 514.5 нм аргонового лазера попадает в область длинноволновой полосы поглощения анализируемых образцов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ квантовых точек [3]. Следует иметь в виду, что при резонансном

возбуждении в спектрах КР наблюдаются полосы, соответствующие только продольным оптическим (LO) модам кристалла, а также их обертонам и смешанным тонам, как это показано на рисунке 2.

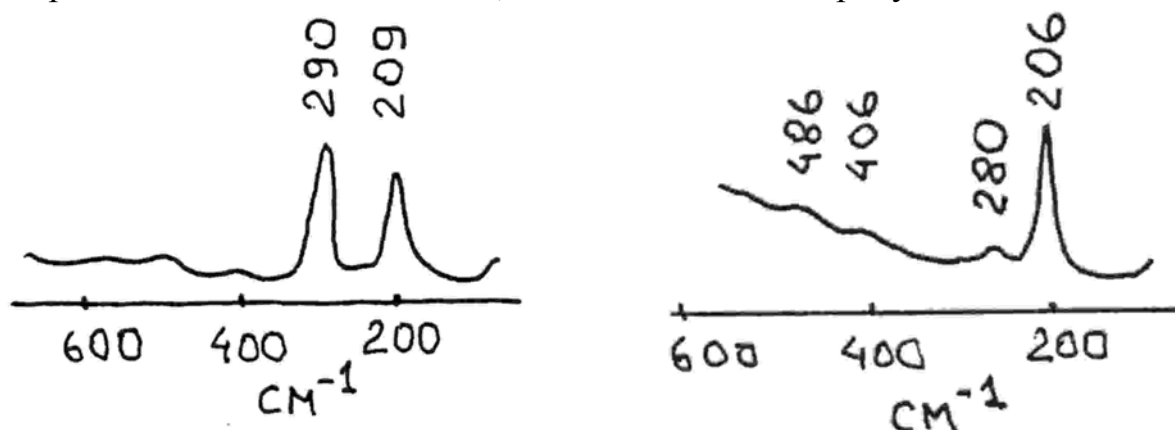


Рис.2. Спектры РКР квантовых точек CdSSe разного состава: слева - $\text{CdS}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ и справа - $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$. Указаны частоты полос, соответствующие LO модам CdS (209 и 206 см^{-1}) и CdSe (290 и 280 см^{-1}).

Особенности техники микро-КР

Полосы КР, как правило, в десятки раз уже, чем полосы люминесценции, что повышает избирательность определений. В то же время, интенсивность КР на 3–5 порядков меньше, чем интенсивность люминесценции. Поэтому для возбуждения спектров КР необходимо использовать интенсивное узкополосное лазерное излучение, а для регистрации высокочувствительные приемники излучения, часто многоканальные. Поскольку многие характерные полосы КР в спектре сдвинуты от частоты возбуждающего излучения на относительно малый энергетический интервал (10–1000 см^{-1}), то их регистрация требует применения специальных мер по подавлению интенсивного «паразитного» фона, возникающего при рассеянии возбуждающего излучения на неоднородностях образца. Для этих целей используются двойные (тройные) монохроматоры, которые к тому же обладают высоким спектральным разрешением, или специальные полосовые фильтры, подавляющие возбуждающее излучение.

Особое место в реализации метода спектроскопии КР занимает техника спектроскопии микро-КР, основанная на возбуждении и сборе КР от образцов с использованием техники оптической микроскопии. С помощью такого спектрометра микро-КР возможно получение спектров КР и, следовательно, информации о химическом составе, структуре и напряжениях в исследуемых образцах с дифракционным пространственным разрешением. В общих чертах конструкция микро-рамановского спектрометра аналогична конструкции лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа со спектральным анализом люминесценции [3]. Однако, особенности процесса КР: существенно

более низкая эффективность, узость спектральных линий и их близость к частоте возбуждающего излучения, важность поляризационных измерений и ряд других приводят к специальным требованиям к конструкции прибора. При использовании спектрометров микро-КР спектры КР могут быть получены только в геометрии обратного рассеяния, то есть с чрезвычайно сильным уровнем рассеянного (или отраженного) возбуждающего излучения. Поэтому прибор должен обладать высокой чувствительностью, необходимым спектральным разрешением, а также сильным подавлением возбуждающего света. Кроме того, для спектрального анализа рассеянного света должен использоваться максимально светосильный спектрометр с достаточно большой разрешающей способностью, оборудованный многоканальным детектором (как правило, это ПЗС-камера с максимально возможным вплоть до температуры жидкого азота охлаждением для уменьшения собственных шумов). Использование многоканального детектора, одновременно регистрирующего большой участок спектра КР, существенно повышает чувствительность измерений. Для подавления возбуждающего света используются полосовые голографические фильтры (ночь-фильтры, Notch-Filter) с коэффициентом подавления до 10^6 - 10^7 раз. К сожалению, ширина полосы таких фильтров достаточно велика, что обычно делает невозможным регистрацию спектров КР в области частот меньших 100 см^{-1} . Использование для подавления двойных монохроматоров как это делается в традиционных схемах регистрации КР исключено, поскольку они обладают малой светосилой. Следует отметить здесь следующее обстоятельство: использование в спектрографах микро-КР объективов с большой численной апертурой (до 0.95) для сбора света позволяет собрать практически на порядок больше рассеянного света, чем в традиционных спектрометрах КР. Следует отметить, что при фокусировке лазерного луча в пятно $\sim 1\text{ мкм}$ плотность мощности излучения существенно больше, чем в традиционной спектроскопии КР. Это может вызвать локальный нагрев освещаемой области и привести к неконтролируемым изменениям в спектрах КР или даже разрушению образца. Поэтому в каждом эксперименте должна быть решена проблема оптимальной интенсивности возбуждения спектров. Использование в спектрометрах микро-КР XY сканирующего пьезостолика с помещенным на него образцом позволяет контролируемо перемещать образец относительно фокального пятна возбуждения и таким образом получать двухмерные карты спектров КР и на основе их анализа строить соответствующие двумерные карты химического состава элементов образца или механических напряжений в образце, что в принципе невозможно в случае традиционной техники КР. Спектрометры микро-КР, позволяющие получать карты КР образцов с высоким пространственным

и спектральным (менее 1 см^{-1}) разрешением серийно выпускаются несколькими фирмами, среди которых следует отметить Renishaw, Англия с прибором «InVia». Этот прибор может также работать в конфокальном режиме с высоким пространственным разрешением.

Описание лабораторной установки

На рисунке 3 приведен общий вид и принципиальная оптическая схема спектрометра микро-КР InVia фирмы Renishaw, который будет использован в данной работе для регистрации спектров КР нанокристаллов CdSSe разного состава, внедренных в стеклянную матрицу [4].

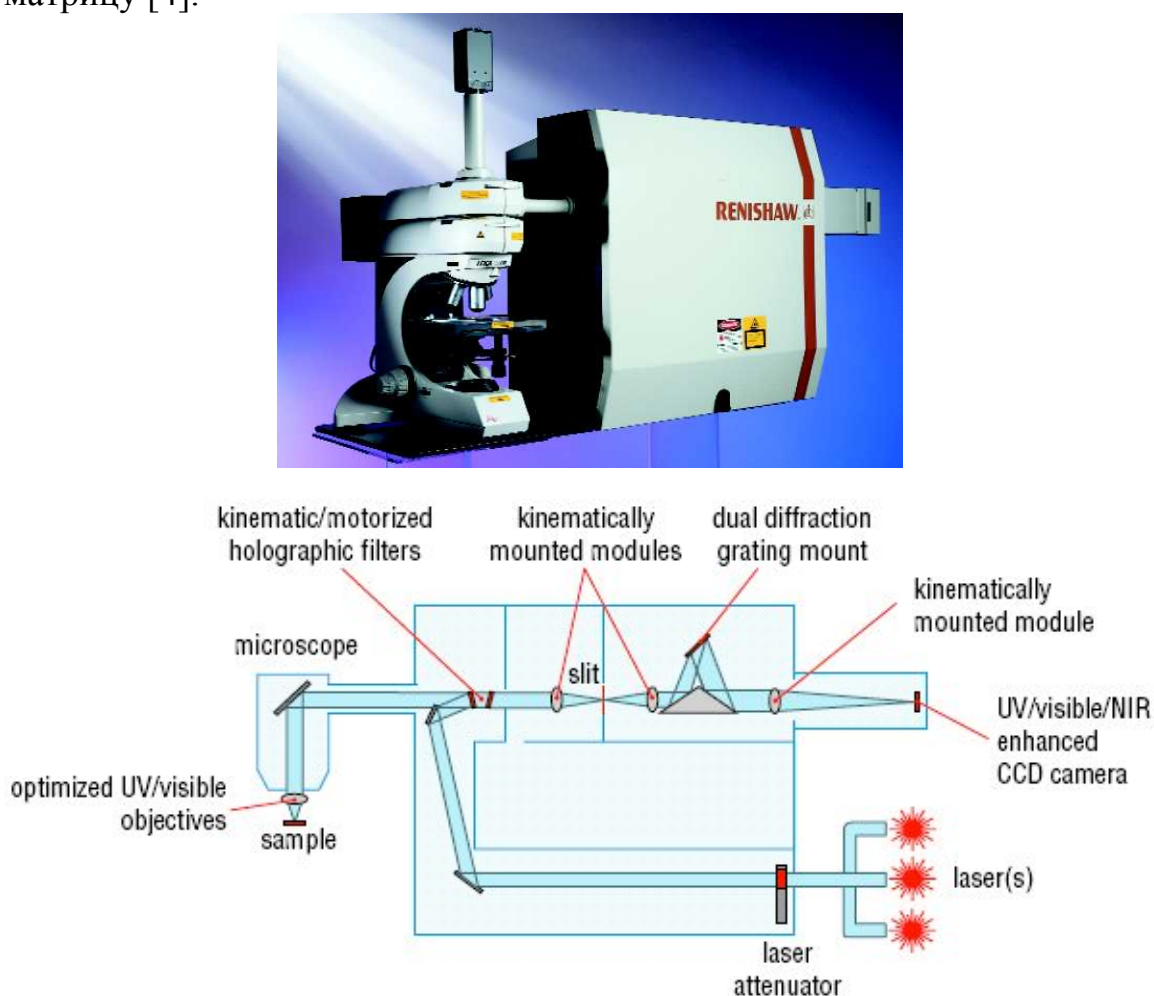


Рис.3. Вверху: общий вид спектрометра микро-КР InVia фирмы Renishaw. Внизу: оптическая схема возбуждения и регистрации сигналов КР, используемая в спектрометре.

Спектрометр микро-КР InVia позволяет регистрировать спектры КР образцов с пространственным разрешением до 1 мкм при возбуждении излучением с длиной волны $514,5 \text{ нм}$. Он состоит из следующих основных блоков:

- светосильного спектрографа с пропусканием $>30\%$, фокальной длиной 250 мм, диспергирующим элементом на основе дифракционной решетки 1800 штрих/мм, позволяющих осуществлять регистрацию спектров с разрешением до 0.5 см^{-1} ;
- многоканального детектора на основе двумерной CCD-матрицы 576×384 , охлаждаемой с помощью эффекта Пельтье до -70°C ;
- прямого микроскопа (Research Grade Leica DM2500) с регистрацией изображений и сигналов рамановского рассеяния и люминесценции в геометрии обратного Рассеяния;
- устройства подавления релеевского рассеяния на длине волны 514,5 нм с коэффициентом подавления $> 10^5$ на основе двух спаренных голографических фильтров;
- автоматизированного XYZ предметного столика для контролируемого одно-, двух- и трехмерного (XYZ) сканирования образцов с шагом 0,1 мкм.
- аргоновый ионный лазер с воздушным охлаждением, излучающего линейно-поляризованное излучение с длиной волны 514,5 нм с мощностью 20 мВт.

Программное обеспечение спектрометра включает программы управления спектрометром и сбором данных, а также программы анализа и представления данных, в том числе и в виде изображений.

Порядок выполнения работы [4]

I. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Целью экспериментальной работы является регистрация спектров КР полупроводниковых нанокристаллов разного состава, внедренных в стеклянную матрицу. Для проведения измерений используются два образца (№1 и №2), каждый из которых представляет собой пластинку стекла, содержащую нанокристаллы (квантовые точки) $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ разного химического состава (с разными величинами x).

Порядок работы

Включение прибора, установка необходимых параметров измерений, измерения

1. Включить лазер, включить компьютер, запустить программу «Renishaw WiRE 2.0» и дождаться окончания программного тестирования системы InVivo.
2. Режим ожидания – 20 минут для установления стабильных условий работы лазера и охлаждения CCD- детектора до рабочей температуры.
3. Для установки параметров процесса измерений, нажмите кнопку «Setup» на верхней панели рабочего окна. Появится диалоговое окно, в котором можно менять настройки параметров измерений.

Рекомендуемые настройки прибора:

мощность лазера – 1 мВт;

рабочая мода – cm^{-1} (спектр КР);

длина волны возбуждающего излучения – 514,5 нм;

центральная частота регистрируемого участка спектра – 300 cm^{-1} ;

режим сканирования – однократный;

время накопления – 10 секунд.

4. Поместить образец 1 на предметный столик микроскопа.

5. Сфокусироваться на образец. Для этого включить моду «Видео» и в открывшемся окне на экране монитора увидеть изображение объекта и лазерное пятно. С помощью фокусировки микроскопа выставить минимальный размер лазерного пятна.

6. Зарегистрировать спектр КР образца 1. Для этого на верхней панели рабочего окна нажать кнопку «Старт» в окне Data Acquisition. Появится новое окно, в котором через промежуток времени, равный заданному времени накопления будет показан спектр КР образца.

7. Сохранить спектр КР образца 1 в памяти компьютера в XY формате (ASCII).

8. Поместить образец 2 на предметный столик микроскопа.

9. Зарегистрировать спектр КР образца 2, повторив пп. 5–6.

10. Сохранить спектр КР образца 2 в XY формате (ASCII).

II. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Используя полученные данные, в программе «Origin» построить зарегистрированные спектры КР образцов 1 и 2. Измерить частоты полос (в cm^{-1}) в спектрах КР образцов 1 и 2 и провести их соотношение ЛО модам CdS и CdSe, их обертонам и составным тонам. Заполнить таблицу 1.

Таблица 1.

	Частоты полос в спектре РКР образцов, cm^{-1}				
Образец 1					
Образец 2					
Отнесение	LO CdSe	LO CdS	2LO CdSe	LO CdSe + LO CdS	2LO CdSe

2. Используя график, приведенный на рисунке 1, и результаты измерения частот полос в спектрах КР образцов 1 и 2 определить химический состав (x) образцов по поведению моды CdS и моды CdSe. Заполнить таблицу 2.

Таблица 2

	x по CdS	x по CdSe	Среднее значение x
Образец 1			
Образец 2			

Химический состав:
образец 1 – CdS Se; ___
образец 2 - CdS Se. ___

Содержание отчета

1. Краткое изложение теоретической части.
2. Оптическая схема и основные блоки спектрометра микро-КР.
3. Спектры КР образцов №1 и №2.
4. Таблица 1 и 2. Вывод о химическом составе анализируемых образцов.

Вопросы для подготовки

1. Общие принципы спектроскопии КР.
2. Особенности техники спектроскопии микро-КР.
3. Применение спектроскопии КР для анализа состава двумодовых смешанных кристаллов.

Литература

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_scattering.
2. Г.Р. Уилкинсон. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. В кн.: *Применение спектров комбинационного рассеяния*. Пер. с англ./Под ред. А. Андерсона. – М.: Мир. 1977, с. 408.
3. А.В. Баранов, Ю.М. Воронин, Г.Н. Виноградова, Г.М. Ермолаева, П.С. Парфенов, В.Б. Шилов. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО., 2008. С. 186.
4. Руководство пользователя спектрометра микро-КР InVia фирмы Renishaw.

Лабораторная работа № 4

ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕН ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ КВАНТОВЫХ НАНОСТРУКТУР

Цели работы:

- ознакомление с функциональной схемой и принципом работы лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime100 с опцией измерения времен релаксации люминесценции с использованием техники коррелированного счета одиночных фотонов;
- проведение измерений времен затухания люминесценции и двухмерной пространственной карты распределения времен релаксации в микроструктурах, образованных из люминесцирующих полупроводниковых квантовых точек.

Краткие теоретические сведения

Люминесцирующие полупроводниковые нанокристаллы размером в несколько нанометров (квантовые точки, КТ) считаются перспективными для создания нового типа люминесцентных сенсоров или материалов с переносом энергии для систем сбора света. Развитие микролюминесцентной техники и создание лазеров с пикосекундными импульсами излучения привело к значительному увеличению чувствительности определений, а также возможности измерения не только спектральных, но и временных параметров оптических откликов КТ, в частности, времен затухания люминесценции, которые позволяют судить о релаксации фотовозбужденных носителей в КТ и о процессах передачи энергии в системах с близко расположенными КТ. Одним из наиболее эффективных механизмов передачи энергии в таких системах является безызлучательный перенос энергии – Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) от КТ-донора к КТ-акцептору. Наличие FRET и его эффективность можно определить, в частности, по изменению времен затухания люминесценции донора и акцептора: времена затухания люминесценции донора уменьшаются, а акцептора увеличиваются. Анализ времен затухания позволят получить более детальную информацию о взаимодействии КТ и о процессах переноса энергии. Особенно это важно в случае исследования относительно протяженных двумерных структур, где параметры FRET могут меняться от точки к точке, т.е. где имеется необходимость создания 2D изображения эффективности процесса переноса энергии.

Квантовые точки [1] являются одним наиболее исследуемых объектов физики низкоразмерных полупроводниковых гетероструктур. Квантовая точка – это нанокристалл полупроводника с характерным размером меньшим или порядка боровского радиуса экситона, R_{ex} (<15 нм) в котором движение электронов, дырок и экситонов пространственно ограничено в трех измерениях. Поэтому нанокристаллы обладают свойствами, отличными от «больших» полупроводниковых кристаллов. Пространственное ограничение движения носителей заряда приводит к квантово-размерному эффекту, выражающемуся в дискретной структуре электронных уровней, из-за чего КТ иногда называют «искусственными атомами».

Особый интерес представляют люминесцирующие квантовые точки, в которых поглощение фотона рождает электрон-дырочные пары, а рекомбинация электронов и дырок вызывает люминесценцию. Одним из уникальных свойств квантовых точек является непрерывное поглощение в широком диапазоне длин волн (рис.1), что позволяет возбуждать разные квантовые точки светом с одной длиной волны. Положение полос поглощения КТ определяется размером нанокристалла, квантовые точки обладают узким и симметричным пиком люминесценции, положение которых также определяется размером КТ (рис. 1 и 2).

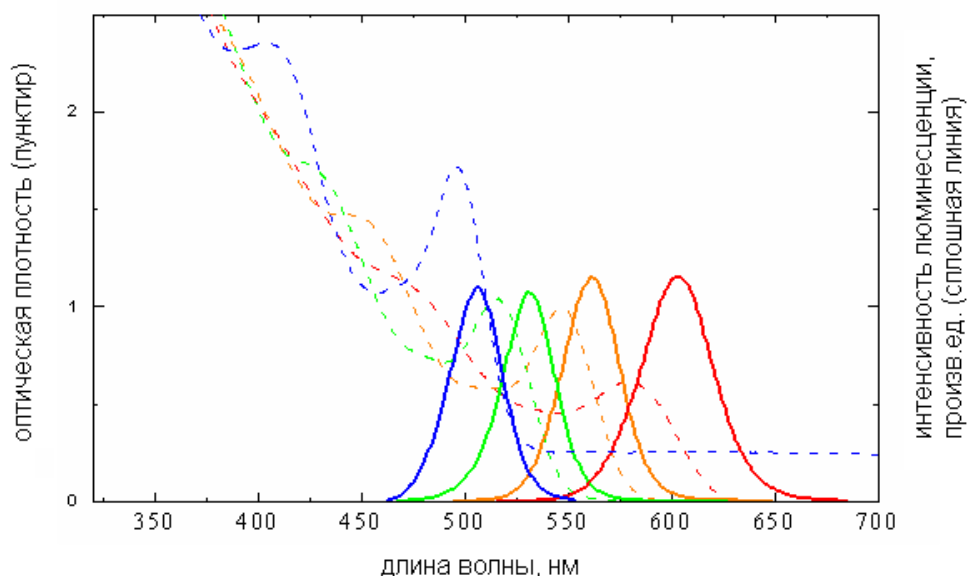


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктир) и люминесценции (непрерывные линии) квантовых точек CdSe разного размера.

Чем больше размер квантовой точки, тем больше длина волны люминесценции, что иллюстрируется на рисунке 2. Таким образом, квантовые точки разных размеров будут излучать люминесценцию разного цвета при облучении источником света с одной длиной волны (см. рис. 3).

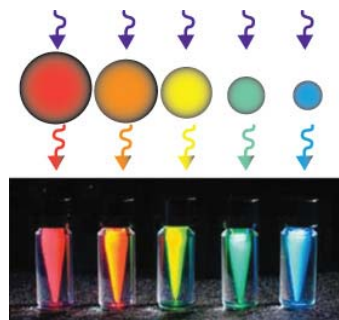


Рис. 3. Зависимость цвета люминесценции КТ от их размера

В энергию люминесценции превращается не вся поглощенная энергия возбуждающего света. Эффективность процесса преобразования возбуждаемой энергии в энергию люминесценции характеризуется энергетическим выходом люминесценции: отношением энергии, испускаемой в виде люминесценции, к поглощенной энергии: $\xi = E/A$, где ξ - энергетический выход, E - энергия люминесценции, A - поглощенная энергия. Более часто используется понятие квантового выхода люминесценции - отношения числа (n_l) испускаемых при люминесценции фотонов к числу (n_a) поглощенных фотонов: $\varphi = n_l/n_a$.

В простейшем случае, если выключить возбуждающий свет, то люминесценция затухает по экспоненциальному закону со временем затухания τ :

$$I(t) = I_0 \times e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где $I(t)$ - интенсивность люминесценции через время t , I_0 - первоначальная интенсивность люминесценции. Время затухания или время жизни люминесцирующего состояния определяется как время, за которое интенсивность люминесценции уменьшается в e раз. Отметим, что на практике часто встречаются ситуации, когда затухание люминесценции описывается несколькими экспоненциальными зависимостями с разными характерными временами, что связано с наличием нескольких каналов уменьшения населенности возбужденного состояния.

Время затухания люминесценции КТ является одним из важных параметров, определяющих оптические свойства КТ и возможности их использования в приложениях, что требует необходимость его измерения. Одним из таких приложений является создания наноструктурированных материалов с пространственным переносом энергии. Перенос энергии - это способность одной компоненты системы (донора) передать энергию возбуждения другой компоненте (акцептору). Одним из механизмов переноса энергии является FRET. Для его реализации должны выполняться определенные условия, одним из которых является наличие резонанса между донором и акцептором - спектральное перекрытие полосы люминесценции донора с полосой

поглощения акцептора. Вторым условием является близость донора и акцептора [3]. Указанные выше условия переноса энергии могут быть реализованы в системах плотно упакованных полупроводниковых нанокристаллов – квантовых точек, разного размера. Действительно, малость расстояния между донором и акцептором обеспечивается контактом КТ разного размера, а условия резонанса (спектральное перекрытие полосы люминесценции донора с полосой поглощения акцептора) могут быть легко реализованы подбором размеров КТ. Поэтому можно ожидать переноса энергии от КТ малого размера к КТ большого размера (Рис. 3).

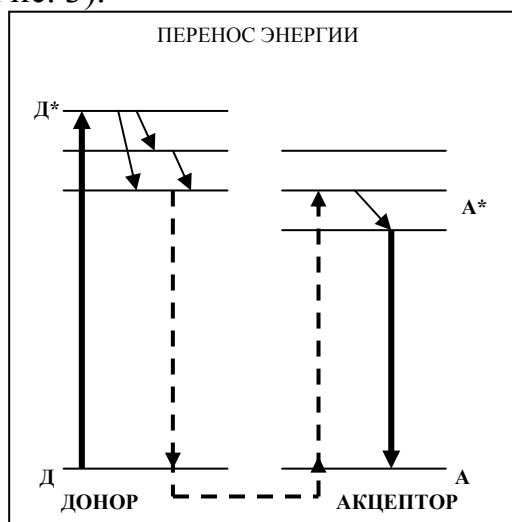


Рис. 4. Схема передачи энергии от донора к акцептору.

Схематично процесс FRET иллюстрируется на рисунке 4: а) поглощение донором фотона с переходом в возбуждённое электронное состояние ($D \rightarrow D^*$); б) колебательная релаксация в нижнее возбуждённое электронное состояние донора; в) передача возбуждения от донора к акцептору (A^*); г) колебательная релаксация в молекуле акцептора; д) рекомбинация электрон-дырочной пары в акцепторе с испусканием света.

Процесс переноса энергии сопровождается тушением люминесценции донора и увеличением интенсивности люминесценции акцептора, а также уменьшению (увеличению) времени затухания люминесценции донора (акцептора).

Эффективность FRET определяется по изменению, как интенсивности, так и времени затухания люминесценции донора в присутствии акцептора:

$$Q_{FRET} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} \quad \text{и} \quad Q_{FRET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D},$$

где I_{DA} , I_D , τ_{DA} , τ_D – интенсивность и времена затухания люминесценции донора в присутствии и отсутствии акцептора, соответственно.

Во многих случаях, особенно в структурах с квантовыми точками, использование методов измерения люминесценции затруднено, и

информация о процессах переноса энергии можно более точно получить при помощи временного анализа затухания люминесценции.

Основы техники коррелированного счета одиночных фотонов

Область измерения времен – 0,1–1000 нс. Люминесценция возбуждается последовательностью коротких импульсов излучения со строго фиксированным периодом следования. Вероятность детектирования люминесценции поддерживается на уровне ниже одного фотона при возбуждении объекта одним импульсом, а частота повторения возбуждающих импульсов делается как можно большей. Используется методика счета отдельных фотонов. При этом измеряется временное распределение вероятности $P(t) dt$ того, что после импульса возбуждения (момент времени $t=0$) фотон люминесценции испущен в интервале времени от t до $t+dt$.

Экспериментально метод реализуется следующим образом. Часть возбуждающего излучения подается на опорный фотоприемник, формируя импульс запуска электронной схемы генератора пилообразного напряжения (преобразователя время-амплитуда). Принцип время-амплитудного преобразования, применяемого при измерении времен затухания методом коррелированного счета одиночных фотонов, показан на рисунке 3. Световой импульс одновременно с возбуждением люминесценции образца включает нарастающее напряжение $U = at$, где a – амплитуда, которое отключается первым зарегистрированным после возбуждающего импульса фотоном люминесценции. Зафиксированное в этот момент напряжение генератора пилообразного напряжения соответствует определенному каналу многоканального анализатора, где регистрируется событие прихода фотона люминесценции через время t после возбуждения. Если вероятность P обнаружения фотона люминесценции, возбужденной одним импульсом много меньше единицы, то вероятность того, что за один цикл на приемник попадут два фотона, будет пренебрежимо мала, и метод линеен по интенсивности люминесценции. В результате, распределение числа событий по номерам каналов многоканальном анализаторе показывает зависимость интенсивности люминесценции от времени, то есть, кривую распада. Этот метод особенно удобен при использовании непрерывных лазеров с синхронизацией мод с большой частотой повторения импульсов ω_{Π} , что обеспечивает регистрацию достаточно большого числа фотонов люминесценции за время счета ΔT :

$$N(t) = P(t) \omega_{\Pi} \Delta T$$

В то же время, частота следования импульсов не должна быть слишком большой, поскольку необходимо, чтобы временной интервал

между импульсами был, по крайней мере, в 5–10 раз больше, чем

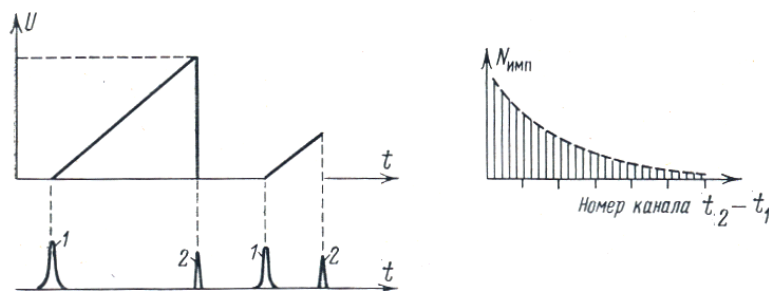


Рис. 5. Иллюстрация принципа время амплитудного преобразования, которое применяется при измерении времен затухания методом коррелированного счета одиночных фотонов: 1 – лазерные импульсы, 2 – фотоны люминесценции. регистрируемое время затухания люминесценции.

При использовании лазеров с частотой повторения более чем 40 МГц для запуска системы преобразования временных сигналов в импульсы напряжения используют сами фотоны люминесценции. Напряжение же сбрасывают с помощью следующего лазерного импульса. Такой способ соответствует обращению времени и дает распределение вероятности $P(T-t)$, где T – промежуток времени между соседними лазерными импульсами. Именно такой способ используется в MicroTime100.

Описание лабораторной установки

Блок-схема лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime100 приведена на рисунке 6 слева.

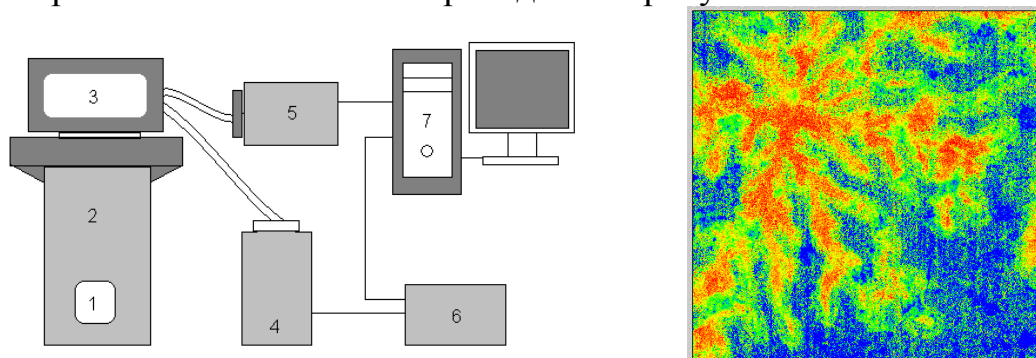


Рис. 6. Слева - схема установки MicroTime100 (PicoQuant, Германия): 1 – исследуемый образец, 2 – люминесцентный микроскоп (BX-51), 3 – устройство сканирования объекта лазерным излучением, 4 – диодный пикосекундный импульсный лазер (LDH-P-C-405-B), 5 – приемник излучения (PMA 185-P-M), 6 – блок питания и контроля лазера (PDL 800-B), 7 – персональный компьютер со встроенной платой для проведения временных измерений TimeHarp 200 и программным обеспечением для обработки данных SPT-2 «SymPhoTime». Справа – пример двумерной (XY) карты времен затухания люминесценции дендритной структуры, образованной из люминесцирующих нанокристаллов CdSe/ZnS.

Она построена на базе «прямого» люминесцентного микроскопа. Для возбуждения люминесценции используется полупроводниковый импульсный лазер с длиной волны 405 нм, максимальной частотой следования импульсов 40 МГц, длительностью импульсов ~70 пс. Частоту следования импульсов, а также интенсивность излучения можно регулировать. Излучение от диодного лазера (4) с помощью оптоволоконного кабеля вводится в микроскоп (2) через специальное устройство, с помощью которого лазерный луч осуществляет XY-сканирование объекта с заданным временем накопления t , позволяя фиксировать кинетику люминесценции в каждой точке объекта с пространственным разрешением 2 мкм. Излучение от образца проходит через дихроичный фильтр и с помощью оптоволоконна заводится в приемник излучения (5), ФЭУ с областью спектральной чувствительности в 300–820 нм. Далее сигналы с устройств (5) и (6) подаются в компьютер, где производится анализ данных, который позволяет получать люминесцентные изображения области сканирования.


Помимо люминесцентных изображений прибор может измерять времена затухания люминесценции в области наноструктуры, освещаемой сфокусированным пучком лазера с использованием техники коррелированного счета одиночных фотонов [2]. При использовании пошагового сканирования образца лазерным лучом, прибор позволяет получать двумерные карты времен затухания люминесценции (Рис.6, справа).


Описание алгоритма работы с программным обеспечением SymPhoTime

Анализ данных осуществляется с помощью программы SymPhoTime. В данной программе можно строить двумерные изображения времен затухания люминесценции, а также двумерные изображения распределения интенсивности люминесценции по области сканирования.





Приведено описание некоторых опций данного программного обеспечения.


Настройка параметров сканирования (перед началом измерений):



 (data acquisition) – можно задавать размер сканируемой области, разрешение скана (количество пикселей), время сбора света с каждого пикселя;


 (oscilloscope): с помощью данной опции можно производить настройку фокуса на образце (нужно получить максимум интенсивности сигнала);


Анализ полученных данных:

, , ,  – с помощью данных кнопок можно выделить некоторую область на изображении;

 – позволяет добавить кривую затухания люминесценции (всего скана либо выбранной области);


 – аппроксимирует полученную кривую затухания люминесценции, с помощью кнопки  можно устанавливать параметры аппроксимации;


 – позволяет добавить гистограмму времен релаксации люминесценции (всего скана либо выбранной области);

 – позволяет получить распределение интенсивности люминесценции и распределение времен релаксации люминесценции вдоль произвольно проведенной линии;

Сохранение полученных данных:

 – сохраняет все файлы в рабочем пространстве;

 – позволяет сохранить люминесцентное изображение образца в виде файла с расширением *.bmp;

 – позволяет сохранить результат сканирования в виде таблицы значений интенсивности и времени затухания от координат с расширением *.dat.


Порядок выполнения работы


I. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проведения измерений используется образец, представляющий собой наноструктурированные дендриты, приготовленные методом самоорганизации CdTe или CdSe квантовых точек при испарении их водного раствора на поверхности стеклянного микроскопного слайда.

Включение прибора, установка необходимых параметров измерений, измерения


1. Включить лазер (блок питания PDL-800 B) – повернуть ключ в положение on, включить устройство сканирования образца (Piezo Controller), компьютер, запустить программу SymPhoTime operate.

2. Создать новое рабочее окно программы: нажмите на кнопку  (new workspace).

3. Чтобы настроить параметры процесса измерений, нажмите кнопку  на верхней панели. Появится диалоговое окно, в котором можно менять настройки сканирования образца.

Рекомендуемые настройки прибора:

- размер сканируемой области: $80 \times 80 \text{ мкм}^2$;
- количество пикселей: 400×400 ;

- частота повторения импульсов лазера: 40 МГц;
 - интенсивность лазерного излучения: 2.75 усл.ед.
4. Образец помещается на предметный столик микроскопа.
 5. Сфокусироваться на образец. Для этого нажать кнопку , в диалоговом окне нажать кнопку start, с помощью фокусировки на микроскопе выставить максимальную интенсивность сигнала.
 6. Для начала измерений нажать кнопку record в окне Data Acquisition. Появится новое окно, которое показывает процесс сканирования выбранной области образца.
 7. Полученный скан сохраняется в заданное рабочее пространство в виде двух файлов: информационная карточка и двумерное люминесцентное изображение выбранной области образца.

II. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью программного обеспечения прибора MicroTime 100 получить:

- двумерное изображение времен затухания люминесценции КТ в дендритоподобной структуре;
- кривую затухания люминесценции в произвольно выбранной области структуры;
- гистограмму распределения количества фотонов по времени затухания люминесценции;
- гистограмму распределения времен затухания люминесценции вдоль произвольного X(Y) сечения структуры;
- гистограмму распределения интенсивности люминесценции вдоль произвольного X(Y) сечения структуры.

Содержание отчета

1. Теоретическая часть (краткие сведения).
2. Функциональная схема лабораторной установки и ее описание.
3. Параметры проведения измерений.
4. Материалы, иллюстрирующие результаты проведенных измерений:
 - двумерное люминесцентное изображение дендритной структуры из КТ;
 - двумерная карта времен затухания люминесценции КТ в дендритной структуре;
 - кривая распада люминесценции в произвольно выбранной области структуры;
 - гистограмма распределения количества фотонов по времени затухания люминесценции;
 - распределение времен затухания люминесценции вдоль произвольного X(Y) сечения структуры;

- распределение интенсивности люминесценции вдоль произвольного $X(Y)$ сечения структуры.

5. Выводы по работе.

Вопросы для подготовки

1. Каковы особенности электронного спектра полупроводниковых квантовых точек?
2. Что такое безызлучательный резонансный перенос энергии и методы его экспериментального наблюдения?
3. Каковы основы техники коррелированного счета одиночных фотонов и его реализация в приборе MicroTime 100?

Литература

1. А.В. Баранов, Ю.М. Воронин, Г.Н. Виноградова, П.С. Парфенов, В.Б. Шилов. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО., 2008. С.
2. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квант точек. В кн.: *Оптика наноструктур*. /Под ред. А.В. Федорова: СПб. Недра. 2005, с. 181.
3. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.И., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. – Л.: Наука, 1977. 311 с.
4. Инструкция по эксплуатации MicroTime 100.
<http://www.picoquant.com/getfs.htm?products/microtime100/microtime100.htm>.