

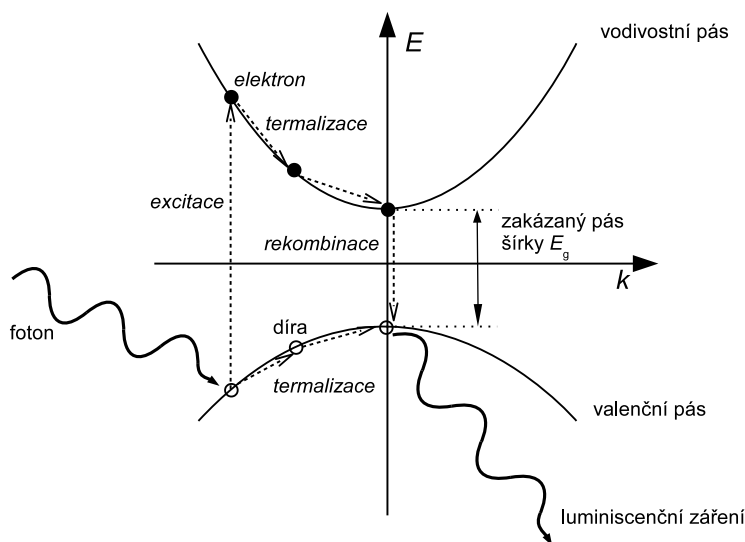
1 Luminiscence kvantových teček

1.1 Úvod

Luminiscence je jev, kdy látka, typicky polovodič nebo izolant, emituje záření. V luminiscenčním procesu musí být neprve elektron excitovaný přes zakázaný pás s šířkou E_g , viz obr.1. K této excitaci může dojít různým způsobem, např. osvitěm světla s energií fotonů větší než E_g , elektricky, termální excitací apod. V důsledku excitace vzniká elektron ve vodivostním pásu a díra ve valenčním pásu. Jak elektron tak díra postupně ztrácí energii typicky díky emisi fononů (neradiativní přechody), nebo díky emisi fotonů s velmi malou energií. Tento proces, který se nazývá termalizace, pokračuje až do stavu kdy elektron dosáhne dna vodivostního pásu a díra vrchu valenčního pásu. Z tohoto stavu se látka může vrátit do základního stavu rekombinací elektronu a díry při které vzniká foton — luminiscenční záření. Rekombinace může proběhnout také nezářivě, např. pomocí příměsových stavů uvnitř pásu, pomocí Augerovy rekombinace atd. Popsaná rekombinace takto probíhá v případě polovodičů s přímým přechodem, tzn., kdy minimum vodivostního pásu a maximum valenčního pásu leží ve stejném bodě reciprokého prostoru. V opačném případě, tzv. nepřímého přechodu (např. v Si nebo Ge), vznik fotonu musí navíc doprovázet vznik fononu, aby byl splněn zákon zachování kvazi-impulzu. Jedná se o proces vyššího řádu a tedy je mnohem méně pravděpodobný a luminiscence řádově slabší.

Významnou oblastí v doméně luminiscence polovodičů představují nízkodimenzionální struktury. Jsou to struktury, kdy jeden materiál je prostorově ohraničen jiným materiálem buď v jedné dimenzi (jámy), dvou dimenzích (dráty) a nebo ve všech třech dimenzích (tečky). Pokud rozměry takového ohraničení jsou řádově srovnatelné s de Broglievovou délkou, uplatňují se zde významně kvantové efekty, proto hovoříme např. o kvantových tečkách. V případě kvantových teček, se kterými se setkáte v tomto praktiku a na které se tedy soustředíme v následujícím textu, je elektronové spektrum podobné elektronovým hladinám v atomu: jedná se o diskrétní energiové spektrum.

Obrovské uplatnění našla tzv. elektro-luminiscence, kdy k excitaci dochází elektricky. Na tomto jevu jsou založeny např. diody emitující světlo (LED z anglického Light Emitting Diodes), polovodičové lasery a v neposlední řadě celá řada displejů.



Obrázek 1: Luminiscenční proces v objemovém polovodiči

1.2 Elektronové stavy kvantové tečky se sféricky symetrickým potenciálem

Sféricky symetrickou kvantovou tečku o poloměru R nejjednodušeji popíšeme pomocí symetrické potenciální jámy [1]

$$\begin{aligned} V(r) &= 0 \quad \text{pro } r < R \\ V(r) &= V_0 \quad \text{pro } r > R, \end{aligned} \quad (1)$$

kde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Vzhledem k symetrii problému je vhodné provést transformaci z kartézských do sférických souřadnic

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \quad (2)$$

Hamiltonián

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (3)$$

bude mít po transformaci tvar

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - \frac{\hbar^2 \Lambda}{2mr^2}, \quad \text{kde } \Lambda = \frac{1}{\sin \vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (4)$$

Vlnovou funkci je možné separovat na funkce jednotlivých proměnných $\psi = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$. Řešení lze najít ve tvaru

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (5)$$

kde Y_{lm} je sférická Besselova funkce a radiální funkce $u(r)$ splňuje rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \right] u(r) = E u(r), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Až do tohoto bodu byl postup identický s velmi známým případem řešení atomu vodíku, až na to, že uvažujeme místo Coulombovského potenciálu potenciál schodový.

Uvažujme nejjednodušší případ nekonečně hluboké potenciálové jámy $V_0 \rightarrow \infty$. Energie lokalizovaných stavů pak lze obdržet ve formě jednoduché rovnice

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\chi_{n,l}}{R} \right)^2, \quad (7)$$

kde $\chi_{n,l}$ značí n -tý kořen l -tého řádu sférické Besselovy funkce. Tato energie vzniká díky kvantově-rozměrovému jevu. Při $R \rightarrow \infty$ přirozeně mizí. Pro $l = 0$ jsou hodnoty $\chi_{n,0}$ rovny $\pi, 2\pi, 3\pi, \dots$

V případě rekombinace základního stavu v kvantové tečce bude energie přechodu dána jako

$$E_{1s,1s}^{\text{lumi}} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2, \quad (8)$$

tedy energií zakázaného pásu E_g navýšenou o energii elektronového stavu v kvantové tečce a o energii děrového stavu v kvantové tečce. U posledních dvou členů je třeba vzít v úvahu vždy odpovídající hmotnosti, tzn. efektivní hmotnost elektronu m_e respektive efektivní hmotnost díry m_h . V praxi se setkáte s koloidními kvantovými tečkami CdSe s ochrannou vrstvou ZnSe. Efektivní hmotnosti v CdSe jsou $m_e = 0.13m$, $m_h = 0.45m$, kde m je hmotnost volného elektronu. Zatím ve výpočtu nebyla zahrnuta Coulombovská interakce mezi elektrony. Započtení tohoto příspěvku je již nutno udělat numericky; odpovídající výpočet přidává navíc k rovnici (8) člen $-1.786e^2/(8\pi\epsilon_0\epsilon R)$, kde $\epsilon = 10.16$ je dielektrická konstanta CdSe [1].

Proces luminiscence s fázemi excitace-termalizace-rekombinace probíhá zde kvalitativně podobně jako luminiscence v objemovém polovodiči. Díky diskretizaci spektra je zde navíc možno detekovat přechody z vyšších excitovaných hladin, ale toto se děje jen za poměrně speciálních podmínek intenzivního osvětlení a nízkých teplot.

Luminiscence v kvantových tečkách (nebo v nízkodimenzionálních strukturách obecně) má pro aplikace mnoho výhodných vlastností oproti luminiscenci v objemovém materiálu: a) energie excitace je laditelná velikostí tečky, b) díky diskretní elektronové struktuře je možno docílit užších spektrálních linií c) elektrony a díry jsou lokalizované blízko sebe, což významně zvyšuje pravděpodobnost zářivé rekombinace, zvláště za vysokých teplot.

1.3 Luminiscenční experiment

Základní schéma luminiscenčního experimentu je poměrně jednoduché. Silným zdrojem záření se provede excitace, luminiscenční záření se pomocí optických komponent přivede do spektrometru, kde se naměří závislost intenzity na energii. Návrh a sestavení tohoto experimentu je první část praktika. Student bude mít k dispozici následující komponenty:

- laser 405 nm, výkon 5 mW. ND filter snižující intenzitu laseru 4 x
- sadu čoček s fokální vzdáleností 60 mm (2x), 100 mm (1x), 175 mm (1x),
- justovatelné zrcadlo
- multikanálový mřížkový spektrometr Avantes EDU, rozsah 1.1-5.5 eV. Optická vlákna 100 μm a 800 μm .
- standardní optický stůl pro mechanické upevnění optických komponent a stojánky pro optické komponenty (Thorlabs)

Student bude mít k dispozici pro excitaci 5mW laser o vlnové délce 405 nm. U 5 mW laseru je již třeba určité opatrnosti, stálý osvit oka může vést k nízkému stupni zranění. Proto je k dispozici spektrálně neutrální (ND) filtr, který utlumí intenzitu faktorem 4. Tento filtr se vždy používá při sestavování aparatury a vyjímá se pouze v případech, kdy je již experiment hotový a není nebezpečí náhodného osvitů oka např. odrazem od kovových předmětů.

Mřížkový spektrometr Avantes EDU je multikanálový, tzn. že za jednu difrakční mřížkou je lineární CCD detektor, který paralelně detekuje intenzitu difraktovaného světla. Výhodou takové detekce je velká rychlost měření celého spektra, které může být obdrženo v časech od 1ms. Při nízkých hladinách intenzity se prodlužuje doba akumulace na jednotky až desítky sekund. Záření do tohoto spektrometru je přivedeno pomocí optického vlákna, na které musí být fokusováno. Vlákno slouží také jako štěrbina před difrakční mřížkou, tedy jeho velikost ovlivňuje rozlišení spektrometru.

1.4 Úkoly pro měření

1. Proveďte návrh a sestavení luminiscenčního experimentu. Dbejte prosím toho, aby byl z bezpečnostních důvodů ND filtr vždy při sestavování hned za laserem. Návrh optimalizujte tak, aby bylo možno záření dostatečně přesně nasměrovat do optického vlákna.
2. Naměřte spektra luminiscence různě velkých kvantových teček CdSe. Ověřte, jak mnoho ovlivňuje výsledek okolní světlo a případně proveďte adekvátní korekci.
3. Naměřte spektrum luminiscence objemového CdSe. Intenzita tohoto záření je řádově slabší než od kvantových teček. Odhadněte, o kolik řádů.
4. Naměřte spektrum kalibrovaného intenzitního zdroje AVALIGHT-HAL-CAL a proveďte kalibraci na spektrální odezvu sestavy.
5. Naměřte spektrum zdroje helium argonové výbojky a určete rozlišení spektrometru. Toto rozlišení závisí na šířce použitého vlákna, které slouží jako štěrbina před monochromátorem.

1.5 Úkoly pro zpracování

1. Zakraslete do protokolu schéma luminiscenční aparatury.
2. Nakreslete do jednoho grafu luminiscenční spektra všech kvantových teček a objemového CdSe. Normujte intenzitu spekter aby maximum luminiscencí bylo stejné. Odečtete energii maxima luminiscence. Na základě vztahu (8) určete velikost kvantových teček.

Reference

- [1] I. Pelant, J. Valenta, Luminiscenční spektroskopie II., Academia Praha 2010., kapitola 4.