

# PTPN ćwiczenie 4. (NF9)

## Badanie widm luminescencji i absorpcji

### 1. Absorpcja i emisja światła

Światło jest falą elektromagnetyczną, rozchodzącą się zgodnie z równaniami Maxwella. W ośrodku materialnym prędkość fali zmniejsza się. Jeżeli ośrodek absorbuje energię, natężenie fali propagującej się wzdłuż osi  $Z$ ,  $I(z)$ , zanika zgodnie ze wzorem (prawo Lamberta-Beera):

$$I(z) = I(0)\exp(-\alpha z), \quad (1)$$

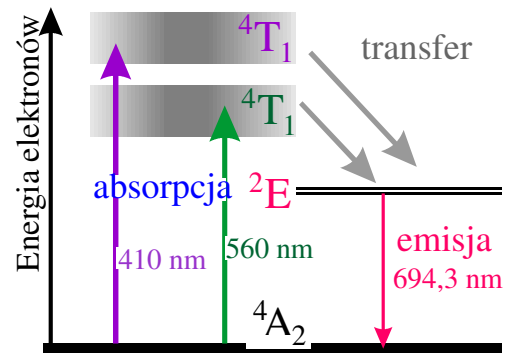
gdzie  $\alpha$  to **współczynnik absorpcji**,  $I(0)$  - natężenie światła po wejściu do ośrodka. Natężenie to pomniejszone jest na ogół przez odbicie.

Absorpcja fotonu może prowadzić do przekazania energii w postaci ciepła lub do przejście elektronu na stan wzbudzony. Wzbudzony elektron może spaść na stan podstawowy emitując światło w sposób spontaniczny (luminescencja) lub wymuszony (np. w laserach). Mamy także inne sposoby wzbudzania, które w ogólności prowadzą do obsadzenia niezgodnego z równowagą termodynamiczną (nietermicznego). Luminescencja jest spontaniczną emisją przy przejściu z nietermicznie wzbudzonego stanu kwantowego.

Istotne przy tym jest oddzielenie procesu absorpcji i emisji.

Jeżeli emisja zachodzi w trakcie działania czynnika pobudzającego (rozpraszanie, generacja wyższych harmonicznych, generacja promieniowania synchrotronowego) to nie mówimy o luminescencji. Oddzielenie procesu absorpcji i emisji (czasem tylko o  $10^{-14}$  s) pozwala wyróżnić stan wzbudzony i stan końcowy. Badając tak wyemitowane fotony możemy poznać stany kwantowe, pomiędzy którymi zachodzą przejścia.

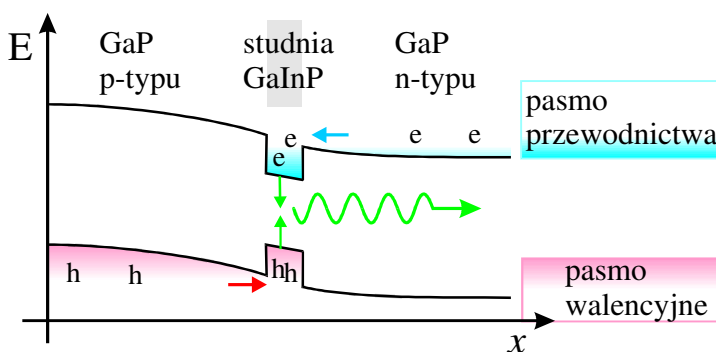
Przykład przejść absorpcyjnych i luminescencyjnych przedstawiony jest na rysunku 1. Diagram obrazujący przejścia pomiędzy stanami kwantowymi nazywamy diagramem Jabłońskiego. Widać, że oprócz przejść optycznych musimy uwzględnić transfer wzbudzenia, który odbywa się na ogół niepromiennie.



Rys. 1. Diagram Jabłońskiego przedstawiający przejścia elektronowe w rubinie.

Prosta obserwacja diagramu prowadzi do wniosku, że w przypadku emisji energia fotonów będzie na ogół niższa, niż w przypadku absorpcji (reguła Stokesa). Zarówno prawdopodobieństwo absorpcji, jak i natężenie luminescencji zależą od siły oscylatora dla danego przejścia. Siła oscylatora natomiast jest proporcjonalna do kwadratu momentu przejścia pomiędzy stanami. Możemy ją oszacować znając **kwantowe reguły wyboru** (omawiane na wykładzie "Mechanika i chemia kwantowa" na II roku).

W zależności od sposobu wzbudzenia luminescencję możemy podzielić na fotoluminescencję (wzbudzenie światłem), elektroluminescencję (wzbudzenie przepływem ładunku), chemoluminescencję, bioluminescencję itp.



Rys.2. Schemat działania diody elektroluminescencyjnej.

Aby uzyskać elektroluminescencję, potrzebujemy wprowadzić do tego samego obszaru elektrony i dziury. Można to uzyskać w złączu p-n, na przykład, w przedstawionej na rys. 2. diodzie półprzewodnikowej. Ze względu na czas pomiędzy wzbudzeniem a emisją wprowadza się podział na szybką fluorescencję (gdy czas życia  $\tau < 1 \mu\text{s}$ ) i powolną fosforescencję ( $\tau > 1 \mu\text{s}$ ).

## 2. Materiały badane w trakcie ćwiczenia

Elektroluminescencje badać będziemy na przykładzie diody świecącej wykonanej z fosorku galu (GaP) ze studnią kwantową AlGaInP [1].

W ciałach krystalicznych elektrony przebywają w potencjale mającym charakter okresowy. Na skutek tego ich funkcje falowe mają postać **funkcji Blocha**. Postać ta dopuszcza możliwość ruchu elektronów, aczkolwiek cząsteczki przez nią opisywane mają nieoczekiwane własności – ich **masy** różnią się od masy elektronu w próżni, a ich ładunki mogą być dodatnie. Zależność ich energii,  $E$ , od pseudopędu,  $p = \hbar k$ , także jest inna niż dla elektronu w próżni.

Zależność  $E(k)$  nazywamy **strukturą pasmową** (patrz rys. 3). Rozróżniamy **pasmo walencyjne**, zawierające cząsteczki o ładunku dodatnim – **dziury** i pasmo przewodnictwa, w którym znajdują się ujemnie naładowane elektrony (poprawnie kwazi-elektrony). Jeżeli pasma te oddzielone są przerwą energetyczną, to materiał jest półprzewodnikiem.

Szerokość **przerwy energetycznej** w półprzewodniku mieści się w granicach od 0 eV (CdHgTe) do ponad 5 eV (AlN, diament). Półprzewodniki różnią się od metali tym, że w zerowej temperaturze, mają całkowicie zapełnione pasmo walencyjne i całkowicie puste pasmo przewodnictwa.

Przerwa energetyczna w półprzewodnikach może być **prosta lub skośna** (patrz rys. 3).

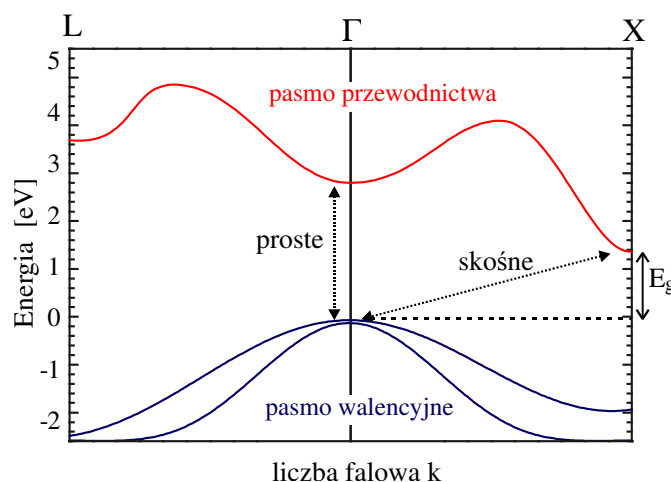
O przerwie prostej mówimy wtedy, gdy minimum pasma przewodnictwa znajduje się nad wierzchołkiem pasma walencyjnego. Przerwę skośną mamy, gdy minimum pasma przewodnictwa odpowiada wartości  $k$  różnej od zera. Ponieważ fotony mają mały pęd, przejścia skośne są wzbronione ze względu na zasadę zachowania pędu. Przejścia takie mogą jednak zachodzić z równoczesną emisją lub absorpcją fononu (fonony mają duży pęd), ale mają znacznie mniejszą wydajność. Dlatego materiał aktywny (materiał studni) powinien mieć prostą przerwę. Fosforek galu, GaP, ma przerwę skośną ( $E_g = 2.26 \text{ eV}$ , przejścia proste są do 2.78 eV), fosforek indu ma przerwę prostą (1.34 eV). Rodzaj przerwy fosorku glinu, AlN, oraz związku mieszanego AlGaInP zależy od składu. Nawet w przypadku przejść prostych pęd elektronu może być na tyle duży, że utrudnia emisję. Studnia kwantowa unieruchamia elektrony zwiększając prawdopodobieństwo rekombinacji.

Szerokość przerwy energetycznej,  $E_g$ , w półprzewodnikach maleje z temperaturą. Dzieje się tak, ponieważ ogrzewany materiał rozszerza się, a więc średnie odległości pomiędzy atomami zwiększają się. Powoduje to zmniejszenie energii oddziaływania i w rezultacie spadek wartości  $E_g$ . W przypadku GaP zależność ta dana jest wzorem [2]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{6 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 460 \text{ K}} \text{ eV} \quad (2)$$

Temperatura,  $T$ , podana jest w kelwinach.

Fotoluminescencję i absorpcję będziemy badać na przykładzie jonów chromu  $\text{Cr}^{3+}$  umieszczonych w sieci krystalicznej korundu lub granatu. Czysty korund,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jest bezbarwny, Odmianę korundu, zawierającą chrom jako domieszkę  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  nazywamy rubinem. Rubin, dzięki absorpcji zawartego w nim Cr, posiada czerwoną barwę, natomiast emisję z  $\text{Cr}^{3+}$  wykorzystuje do produkcji laserów.



Rys. 3. Przykład struktury pasmowej kryształu

Granat itrowo-glinowy, YAG,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  nie występuje w przyrodzie. Kryształy YAG:Cr będące na pracowni wyhodowano w ITME (Instytut Technologii Materiałów Elektronowych). Kryształy YAG wykorzystywane są między innymi do produkcji laserów. Czysty kryształ YAG jest bezbarwny, a z chromem – zielony.

W przypadku swobodnego jonu  $\text{Cr}^{3+}$  powłoka walencyjna ma konfigurację  $3d^3$ . Stanem podstawowym jest stan  $^4\text{F}$ , stanami wzbudzonymi  $^4\text{P}$  i  $^2\text{G}$  (stosujemy tu notację spektroskopową, zapis  $^n\text{X}$  oznacza stan o multipletowości  $n$  i symetrii  $\text{X}$ ). Warto zapamiętać podstawową regułę wyboru obowiązującą dla takich stanów: przejścia są dozwolone dla stanów o tej samej multipletowości.

Jony domieszek mają niewielkie średnice (np.  $\text{Cr}^{3+}$  ma około  $1.3 \text{ \AA}$ ) i gdy znajdują się wewnątrz kryształu, pole pochodzące od otaczających ich jonów (ligandów) możemy traktować jako zaburzenie. Zaburzenie to będzie prowadziło do rozszczepienia poziomów przez tzw. pole krystaliczne. Ponieważ otoczenie chromu w rubinie ma symetrię oktaedryczną ( $\text{O}_h$ ), funkcje falowe przyjmą symetrie  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{E}$ ,  $\text{T}_1$  lub  $\text{T}_2$ . Stosujemy tu notację wywodzącą się z teorii grup. Analiza symetrii (na bazie teorii grup) pozwala nam określić, które przejścia są dozwolone, a które wzbronione.

Oddziaływanie pochodzące od pola krystalicznego możemy sparametryzować poprzez stosunek  $Dq/B$  ( $Dq$  – rozszczepienie od pola krystalicznego,  $B$  – energia oddziaływania elektronów). Wykres energii poszczególnych poziomów funkcji pola krystalicznego (patrz rys. 4.) nazywamy diagramem Tanabe-Sugano. Natężenie pola krystalicznego zależy oczywiście od kryształu, w którym zanurzony jest jon  $\text{Cr}^{3+}$ . W naszym przypadku najprostszy związek obserwujemy pomiędzy parametrem rozszczepienia  $Dq$ , a energią rozszczepienia pomiędzy stanami  $^4\text{T}_2$  i  $^4\text{A}_2$ :

$$E(^4\text{T}_2) = 10 Dq. \quad (3)$$

Energię najniższego stanu ( $^4\text{A}_2$ ) przyjmujemy jako zero.

Diagram pozwala porównywać linie pochodzące od tych samych stanów w różnych kryształach, ale także dla danego kryształu w różnych temperaturach. Jeżeli kryształ schładzamy, to odległości międzyatomowe maleją, wpływ pola krystalicznego staje się silniejszy i w efekcie przesuwamy się na diagramie w prawo.

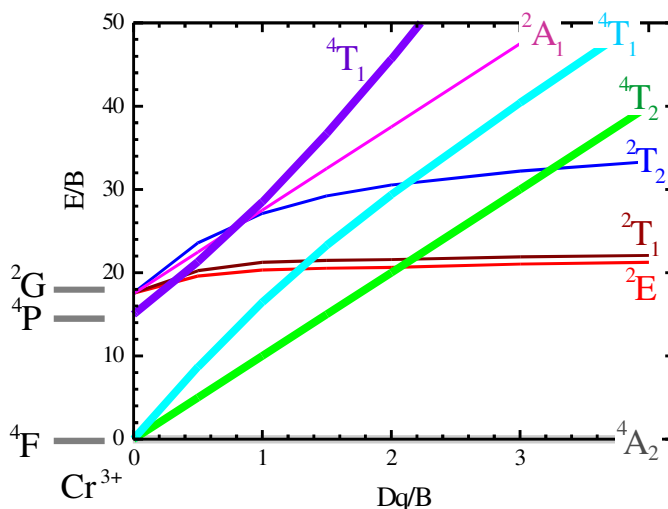
Przejścia elektronowe mogą sprzęgać się z drganiami jonu (oscylacje) lub kryształu (fonony). Obserwujemy wtedy linie oscylacyjne lub powtórzenia fononowe. Jeżeli przejściu elektronowemu towarzyszy emisja fononu (lub przejście na wyższy poziom oscylacyjny), emitowany foton będzie miał mniejszą energię i oprócz głównej linii emisyjnej zaobserwujemy ciąg pików lub pasmo emisyjne o niższej energii. W wysokich temperaturach, przejściu elektronowemu towarzyszy czasem pochłonięcie fononu (lub przejście na niższy poziom oscylacyjny). Wtedy emitowany foton ma wyższą energię.

### 3. Pomiary

Podstawowym przyrządem do pomiaru widma jest **spektrometr**. Spektrometr umożliwia rozszczepienie wiązki światła na strumień fotonów o różnych długościach fali (czyli różnych energiach), a następnie na pomiar natężenia dla poszczególnych długości fali. Spektrometr optyczny składa się z:

- układu kolimującego (szczelina wejściowa umieszczona w ognisku soczewki lub zwierciadła skupiającego),
- elementu dyspersyjnego (pryzmat lub siatka dyfrakcyjna). Dla pryzmatu, kąt odchylenia zmienia się na skutek zależności współczynnika załamania od długości fali. Dla siatki, kąt  $\alpha$  zależy od długości fali zgodnie z równaniem:  $\alpha = \arcsin(g\lambda)$ , gdzie  $g$  – gęstość siatki.
- układu skupiającego (soczewka lub zwierciadło skupiające światło na szczeliny wyjściowej).

Szczegółowy opis konstrukcji spektrometrów można znaleźć w Encyklopedii Fizyki lub w Wikipedii w wersji angielskiej (hasła: spectrometer, monochromator).



Rys. 4. Uproszczony diagram Tanabe-Sugano przedstawiający rozszczepienie poziomów w  $\text{Cr}^{3+}$ .

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/TanSugd3.html>

Strumień światła wydzielony w bardzo wąskim zakresie długości fal ma często bardzo małe natężenie. Czasem mierzymy pojedyncze fotony. Aby polepszyć sygnał dokonujemy wielu odczytów detektora. Jeżeli dokonamy  $m$  uśrednień pojedynczego rejestru, to otrzymamy średnią liczbę zliczeń  $n_s \pm \delta n_s$ , gdzie:

$$n_s = \sum n_i / m, \quad (4)$$

$$\delta n_s = \frac{\sqrt{\sum n_i}}{m} = \sqrt{\frac{n_s}{m}}. \quad (5)$$

Jak widać ze wzrostem liczby uśrednień maleje niepewność średniej.

Ponieważ pomiar dużej liczby zliczeń dla każdej długości fali zajmuje dużo czasu, stosujemy kamerę złożoną z wielu detektorów. Ze względu na sposób rejestracji sygnału nazywa się ona kamerą o sprzężeniu ładunkowym (charge coupled device - CCD). Wygenerowany światłem ładunek zliczany jest w rejestrach kamery CCD. W aparatach fotograficznych rejestry są na ogół 8-bitowe (liczą od 0 do 255). W urządzeniach pomiarowych spotykamy rejestry od 10 do 16 bitów (16 bitów odpowiada 0-65535). Dobierając czas naświetlania należy upewnić się, ilu bitowym rejestrem dysponujemy i pamiętać, aby nie przekroczyć maksymalnej wartości rejestru.

#### 4. Przebieg ćwiczenia

- A. Kartkówka sprawdzająca przygotowanie studentów do ćwiczenia.
- B. Przygotowanie układu spektrometru komputerowego: wczytanie widma tła. Należy przy tym tak dobrać czas naświetlania, aby w pełni wykorzystać rejestry kamery CCD. Czynności te powtarzamy przed każdym następnym pomiarem.
- C. Pomiar widma elektroluminescencji diody świecącej w funkcji napięcia.
- D. Pomiar widma fotoluminescencji rubinu i granatu. Studenci samodzielnie powinni ustawić układ zbierający światło.
- E. Pomiar widma absorpcji optycznej rubinu i granatu. Studenci samodzielnie powinni ustawić układ mierzący natężenie światła przechodzącego przez próbkę.
- F. Punkty C, D i E powtarzamy na próbce umieszczonej w kriostacie, w ciekłym azocie.

#### 5. Przygotowanie opisu

Grupa pisze jeden wspólny opis.

Opis powinien składać się z następujących części:

1. Streszczenia,
2. Wstępu teoretycznego,
3. Opisu układu pomiarowego i próbek,
4. Wyników i ich analizy,
5. Podsumowania zawierającego wnioski.

Ad. 1. Streszczenie powinno być krótkie (kilka zdań), ale powinno zawierać opis doświadczeń oraz najważniejsze wyniki i wnioski.

Ad. 2. Należy zamieścić uzasadnienie stosowanych wzorów.

Ad. 4. Wynikami pomiarów są widma elektroluminescencji, fotoluminescencji i transmisji (absorpcji). Dla elektroluminescencji wyznaczamy zależność natężenia światła od napięcia. Absorpcję przedstawiamy w postaci wykresy  $\alpha(\lambda)$ . Współczynnik  $\alpha$  wyliczamy biorąc pod uwagę, że grubości próbek wynoszą dla rubinu 1,1 cm, a dla granatu 0,5 cm.

Następnie należy zidentyfikować i opisać linie absorpcyjne i luminescencyjne. Porównując widma zmierzone w temperaturze ciekłego azotu i pokojowej można wyznaczyć przesunięcie pików z temperaturą. Dokładne wyznaczenie położenia linii R (przejścia  $^2E \rightarrow ^4A_2$ ) wymaga dopasowania krzywej Lorentza:

$$I(E) = \frac{\beta \Gamma / 2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2}, \quad (6)$$

gdzie:  $E_0$  – położenie,  $\Gamma$  – szerokość a  $\beta$  – wysokość pik. Dopasowując krzywe Lorentza należy określić położenia i szerokości pików absorpcyjnych i luminescencyjnych.

Przedyskutować zmiany wywołane temperaturą w oparciu wzór na zależność  $E_g(T)$  (w przypadku diody) i diagram Tanabe-Sugano (kryształy). Podać, jak linie z udziałem fononów zmieniają natężenie.

Ad. 5. Przedstawić należy fizyczne (naukowe) znaczenie własnych wyników.

Przygotowując opis, należy pamiętać o numeracji wzorów (1) i rysunków (patrz rys. 1.). Przy korzystaniu z materiałów (teksty, rysunki, programy) pochodzących od innych autorów należy w tekście umieścić odnośnik np. [1], a na końcu podać spis cytowanych źródeł (autor, tytuł, adres strony itp.).

## 6. Przykładowe pytania na kartkówkę

1. Ciało o grubości 1,5 cm pochłania 80% światła. Oblicz współczynnik absorpcji  $\alpha$  dla tego ciała.
2. Na ciało o współczynniku absorpcji  $\alpha = 3 \text{ cm}^{-1}$  i grubości 0,5 cm pada wiązka światła o mocy  $P_0 = 3 \text{ W}$ . Jaka moc pochłania to ciało. Pomijamy odbicie.
3. Z materiału o współczynniku absorpcji  $\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}$  chcemy zrobić filtr przepuszczający 1/4 światła. Jak grubą płytkę należy wyciąć z tego materiału. Pomijamy odbicie.

Uwaga do zadań 1-3:

Na kartkówce będą podane inne liczby.

4. Elektroluminescencja i fotoluminescencja – podobieństwa i różnice.
5. Czy energia emisji jest na ogół większa, czy mniejsza od energii absorbowanego światła? Jakie zjawisko może spowodować, że energia emitowanego fotonu będzie większa niż energia przejścia elektronowego.
6. Które z poniższych przejść emisyjnych jest dozwolone?  
na przykład:  $2p \rightarrow 1s$ ,  $3d \rightarrow 2p$ ,  $^4F \rightarrow ^4A_2$ ,  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .
7. Czy spin elektronu w stanie początkowym i końcowym może decydować o sile oscylatora (regułach wyboru) dla danego przejścia?
8. Porównaj pęd elektronu mającego prędkość wynikającą z energii termicznej z pędem fotonu z zakresu światła widzialnego.
9. Jak zależy energia stanów kwantowych w kryształach od temperatury?
10. Wymień co najmniej 3 elementy składowe monochromatora.
11. Jaka jest zależność dyspersyjna (pomiędzy długością fali a kątem odchylenia) dla siatki dyfrakcyjnej?
12. Co zyskujemy zmniejszając szczelinę wejściową monochromatora? Co wpływa na zdolność rozdzielczą spektrometru?
13. Jak można poprawić stosunek sygnału do szumu w pomiarze.  
Przykładowe odpowiedzi:  
Zwiększając czas naświetlania detektora. Zwiększając liczbę uśrednień. Przy pomocy techniki modulacyjnej.
14. Co znaczy skrót CCD (przy opisie fotodetektorów)?
15. Jaka największą liczbę można zapisać w 12-bitowym rejestrze?

## Ref.

- [1] M. R. Krames *et al*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2365 (1999)  
[2] H. B. Panish and H. C. Casey, J. Appl. Phys. **40**, 163-167 (1969)

K.K. 22 XI 2016