

F7

Badanie fotoluminescencji metodą spektroskopii czasowo rozdzielczej

Celem ćwiczenia jest pomiar absorpcji i dynamiki luminescencji domieszek w kryształach. Na podstawie pomiarów należy zidentyfikować poszczególne przejścia wewnątrzcentrowe i określić ich czasy życia. Z punktu widzenia fizyka, spektroskopia rozdzielona w czasie może dostarczyć cennych informacji o strukturach półprzewodnikowych. Techniki rozdzielone w czasie stanowią też potężne narzędzie do badań procesów zachodzących w układach chemicznych i biologicznych.

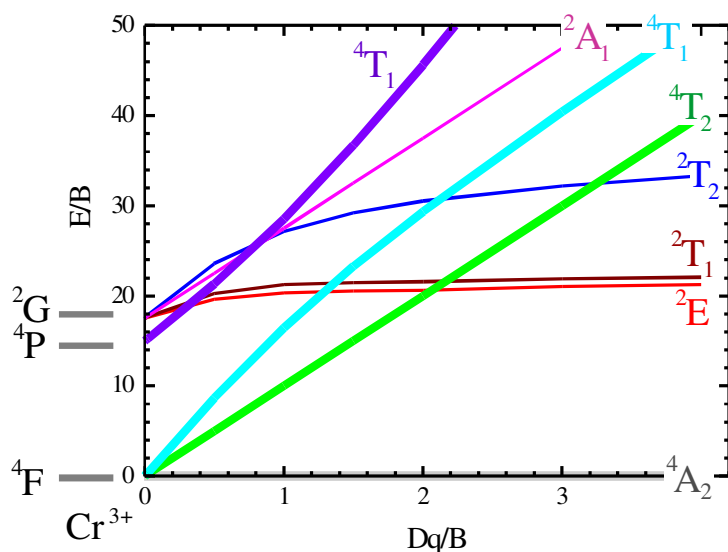
1. Co należy wiedzieć przed przystąpieniem do ćwiczenia?

1. Należy posiadać ogólne wiadomości z fizyki ciała stałego: [1, 2].
 - a) struktura krystaliczna a model pasmowy, struktura pasmowa $E(k)$,
 - b) struktura krystaliczna a drgania sieci, dyspersja fononów.
2. Własności optyczne: [1, 2, 3, 4, 5]
 - a) mechanizmy absorpcji i obszary ich występowania,
 - b) mechanizmy rekombinacji, luminescencja, emisja wymuszona,
 - c) reguły wyboru dla przejść optycznych.
3. Głębokie stany domieszkowe. Teoria pola krystalicznego [1, 6, 7, 9]
4. Podstawowe wiadomości o pomiarach optycznych [10, 11]:
 - a) zasada działania i budowa monochromatora,
 - b) zasada działania oscyloskopu.

Należy przeczytać i zrozumieć poniższy tekst, ze szczególnym uwzględnieniem słów pogrubionych.

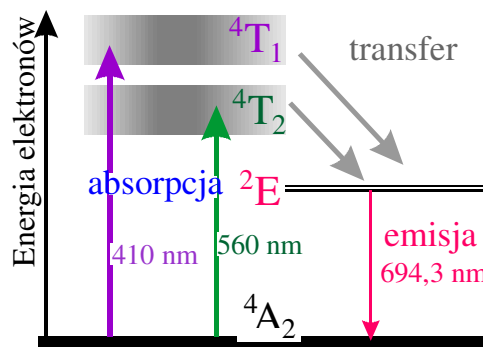
YAG - granat itrowo-glinowy $Y_3Al_5O_{12}$ nie występuje w przyrodzie. Kryształy YAG:Cr będące na pracowni wyhodowano w ITME (Instytut Technologii Materiałów Elektronowych). Kryształy YAG wykorzystywane są w optyce i do produkcji laserów. Czysty kryształ YAG jest bezbarwny, a z chromem- zielony. **Rubin** ($Al_2O_3:Cr$) jest odmianą korundu, Al_2O_3 , zawierającą chrom jako domieszkę. Czysty korund jest przezroczysty dla światła widzialnego i UV do energii 9 eV. Rubin, dzięki domieszce Cr, jest powszechnie stosowany do produkcji laserów. Siarczek cynku (ZnS), który jako minerał nosi nazwę sfaleryt, jest półprzewodnikiem z grupy II-VI o przerwie energetycznej 3.6 eV. Domieszka miedzi sprawia, że emituje dobrze widoczną zieloną luminescencję. ZnS:Cu wykorzystywany jest m. in. jako luminofor w lampach kineskopowych.

Chmura **elektronów walencyjnych** otaczających atom opisywana jest funkcją falową, która może odpowiadać kilku dobrze określonym energiom. W przypadku jonu Cu^{2+} powłoka walencyjna ma konfigurację $3d^9$, a w Cr^{3+} konfigurację $3d^3$.



Rys. 1. Uproszczony diagram Tanabe-Sugano przedstawiający rozszczepienie poziomów w Cr^{3+} .

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



Rys 2. Schemat przepływu energii w laserze rubinowym

Konfiguracja $3d^9$ występuje w stanie 2D , (stosujemy tu **notację spektroskopową**, zapis nX oznacza stan o multipletowości n i symetrii X). Stanem podstawowym dla konfiguracji $3d^3$ jest stan 4F , stanami wzbudzonymi 4P i 2G (patrz rys. 1.). Jony domieszek mają niewielkie średnice (np. Cr^{3+} ma około 1.3 \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**. Dla jonu Cu^{2+} w otoczeniu o **symetrii tetraedrycznej** (T_d) stan 2D rozszczepia się na stan podstawowy $^2T_{2g}$ i wzbudzony 2E_g . Otoczenie chromu w rubinie ma **symetrię oktaedryczną** (O_h), funkcje falowe przyjmą symetrie A_1 , A_2 , E , T_1 lub T_2 . 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 nazywamy **diagramem Tanabe – Sugano** (patrz rys. 1). 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.

Oprócz silnego, ale symetrycznego pola ligandów, na domieszkę może oddziaływać pole elektryczne pochodzące od innych zjonizowanych domieszek. Jeżeli rekombinacja (jak np. w $ZnS:Cu$) zachodzi pomiędzy donorem a akceptorem, będzie ona wrażliwa na pole elektryczne. Pole to jest w zasadzie przypadkowe i powoduje słabsze lub silniejsze obniżanie energii fotonów emitowanych z poszczególnych **par donor-akceptor**. Prowadzi to do powstania szerokiego pasma emisyjnego. Pary o niższej energii znajdują się albo dalej od siebie, albo są w silniejszym polu. W takich parach czasy życia są dłuższe. Obserwując tego typu pasmo emisyjne zauważymy, że ponieważ wysokoenergetyczne pary wyświecą się wcześniej, maksimum pasma będzie przesunęło się w funkcji czasu w stronę niższych energii.

Światło jest falą elektromagnetyczną, rozchodzącą się zgodnie z **równaniami Maxwella**. W trakcie oddziaływania światła z materią mogą zachodzić trzy zjawiska: pochłanianie (absorpcja), emisja spontaniczna oraz emisji wymuszona. Emisja spontaniczna zachodzi przez rekombinację ze stanów wzbudzonych, przy czym w czasie dt zachodzi $dn = r \cdot n \cdot dt$ rekombinacji (r – prędkość rekombinacji). Zakładając sprawność η , spodziewamy się natężenia luminescencji $I = \eta \cdot dn/dt$. W takim wypadku zależność czasowa luminescencji dana będzie wzorem:

$$I(t) = I(0)\exp(-rt) = I(0)\exp(-t/\tau), \quad (1.1)$$

gdzie $\tau = 1/r$ nazywamy **czasem życia** luminescencji.

Atomy w stanie podstawowym pochłaniają światło. Aby mogło dojść do emisji wymuszonej musimy uzyskać inwersję obsadzeń. Występuje ona, gdy w ośrodku jest więcej atomów w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym. Uzyskanie takiego stanu, utrudnia także zjawisko emisji spontanicznej powodujące, że atomy w stanie wzbudzonym przechodzą szybko do stanu podstawowego. Ze względu na **reguły wyboru**, niektóre poziomy energetyczne są metatrwałe - elektron pozostaje na nich znacznie dłużej (kilkaset μs , kilka ms), ale w takiej sytuacji przejście ze stanu podstawowego do wzbudzonego jest też utrudnione. Problem ten możemy ominąć, w układzie, w którym występują trzy poziomy energii: silnie absorbujący i krótko-żyjący poziom pobudzany, metatrwały poziom, na który w sposób bezpromienisty przechodzi elektron z poziomu pobudzanego i poziom podstawowy, na który następuje rekombinacja promienista. Taki zestaw poziomów (patrz rys. 2) występuje między innymi w rubinie. Ze względu na reguły wyboru (przejścia $^4T \rightarrow ^4A$ są dozwolone), czas życia τ , stanów 4T jest stosunkowo krótki, wynosi około 50 ns . Natomiast stan 2E ma długi czas życia i dzięki temu łatwo jest osiągnąć inwersję obsadzeń. Laser rubinowy był pierwszym działającym typem lasera. Został skonstruowany w 1960 roku przez Theodora Maimana.

Prawdopodobieństwo przejścia w jednostce czasu układu ze stanu początkowego $|j\rangle$ do końcowego $|i\rangle$ pod wpływem zależnego od czasu zaburzenia opisuje tzw. złota reguła Fermiego:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{DOS}{h} H_{ij} H_{ji}, \quad (1.2)$$

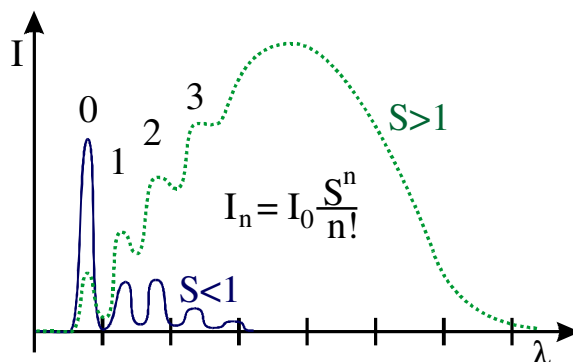
gdzie: $H_{ij} = \langle i | x | j \rangle$ jest elementem macierzowym przejścia, τ jest **czasem życia** stanu $|j\rangle$ ze względu na przejście do $|i\rangle$, a DOS jest gęstością stanów na jednostkę energii. W przypadku oddziaływania między stanami o wysokiej symetrii elementy macierzowe mogą być praktycznie równe zero. Oznacza to, że czasy życia będą bardzo długie. **Przejścia** takie nazywamy **wzbronionymi**.

W szczególności zabronione są przejścia:

- pomiędzy dwoma stanami o symetrii parzystej lub dwoma o nieparzystej - ze względu na nieparzystość operatora x ;
- pomiędzy stanami o różnej multipletowości (operator x nie zmienia spinu).

Z tej ostatniej przyczyny, w jonie chromu w zasadzie nie powinno być przejścia $^2E \rightarrow ^4A_2$. Przejście takie może być udozwalane dzięki oddziaływaniom z innymi elektronami w kryształach.

Przejścia elektronowe mogą sprzęgać się z drganiami jonu lub kryształu. 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.



Rys. 3. Widma emisji z uwzględnieniem powtórzeń fononowych (S – czynnik Huang-Rhys).

2. Przebieg ćwiczenia

- A. Przygotowanie układu pomiarowego: zapisanie kalibracji, pomiar widm i przebiegów czasowych diod świecących.
- B. Pomiar czasowo-rozdzielonych widm fotoluminescencji próbek w zakresie $0.35 - 0.85 \mu\text{m}$ rubinu, granatu i nano-krystalicznego ZnS:Cu zatopionego w polimerze.
- C. Pomiar czasowo-rozdzielonych widm fotoluminescencji próbek rubinu i granatu w zakresie $0.6 - 0.8 \mu\text{m}$.
- D. Pomiar widm z punktu C w ciekłym azocie.
- E. Analiza otrzymanych widm.

3. Przygotowanie opisu

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. 3. Przy opisie układu należy zamieścić wyniki kalibracji monochromatora oraz porównanie widm i czasów zaniku świecenia dla diod świecących.

Ad. 4. Wynikami pomiarów są czasowo-rozdzielone widma luminescencji, które można przedstawić jako serie widm dla różnych czasów i serie zaników dla różnych długości fali. Ponieważ mamy do czynienia z funkcjami wykładniczymi, należy używać w skali logarytmicznej. Można też przedstawić wykres dwóch zmiennych: czasu i długości fali.

Analizujemy widmo luminescencji ZnS:Cu, rubinu i granatu i identyfikujemy poszczególne linie. W rubinie i granacie uwzględniamy przejścia elektronowe wynikające z diagramu Tanabe-Sugano i przejścia oscylacyjne (fononowe). Należy podać liczbowo stosunki natężeń linii z udziałem fononów względem linii zerofononowej. W rubinie i granacie, wyznaczamy czas życia linii R i linii oscylacyjnych. Porównujemy wyniki w różnych temperaturach. W przypadku sfalerytu wyznaczamy czasy zaniku przejść donor-akceptor dla różnych energii wewnątrz pasma emisyjnego.

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 [1], a na końcu podać spis cytowanych źródeł (autor, tytuł, adres strony itp.).

4. Polecane podręczniki

1. J. Ginter - „Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego.” rozdz. I, III i IV
2. K. W. Szalimowa - „Fizyka półprzewodników”
3. C. Kittel - „Wstęp do fizyki ciała stałego.”
4. T. S. Moss - „Optical properties of semiconductors”
5. J. I. Pankove - „Zjawiska optyczne w półprzewodnikach.”
6. F. A. Cotton - „Teoria grup. Zastosowanie w chemii.”
7. A. Gołębiowski - „Chemia kwantowa związków nieorganicznych.”
8. J. Houghton, S. D. Smith - „Fizyka podczerwieni.”
9. G. F. Imbush - „Energy levels and transitions of transition metal ions in solids”
10. T. Stacewicz, A. Kotlicki - „Elektronika w laboratorium naukowym”
11. Encyklopedia fizyki, Wikipedia - hasła monochromator, oscyloskop.

KK, RS, 18 VII 2022

Dodatek LabView

LabVIEW (akronim nazwy ang. *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) to graficzne środowisko programowania stworzone przez firmę National Instruments. Tworzenie programu polega w nim na łączeniu różnych graficznych ikon, z których każda odpowiada za wykonywanie różnych funkcji. Każda funkcja (w postaci odpowiedniej ikony) posiada odpowiednie połączenia na wejściu odpowiadające za wprowadzanie danych wejściowych do funkcji oraz połączenia na wyjściu, którymi są wyprowadzane dane wyjściowe z funkcji. Wykonywanie programu determinuje przepływ danych pomiędzy tymi ikonami.

Programy przygotowane pod LabVIEW zapamiętywane są w postaci skryptów VI (Virtual Instrument).

Używany w ćwiczeniu układ doświadczalny obsługiwany jest przez program pomiarowy Rubin.vi Skrypt ten uruchamiamy przy pomocy ikony Rubin.vi znajdującej się na pulpicie. Po wywołaniu skryptu ukaże nam się konsola pomiarowa. Pomiar uruchamiamy kombinacją klawiszy Ctrl+R lub przyciskiem RUN w pasku zadań.

Program czyta sygnał z pierwszego kanału oscyloskopu i porusza monochromatorem za pomocą silnika krokowego.

Obsługa programu:

1. Obserwując okno "podgląd sygnału przed pomiarem" na panelu kontrolnym skryptu, dobrać odpowiednią skalę czasu i napięcia na oscyloskopie.
2. W oknie "Parametry pomiaru" wybrać początek oraz długość próbki, z której sygnał zostanie zapisany. Jednostki odczytujemy z wykresu "podgląd sygnału przed pomiarem".
3. Określić ilość skoków silnika, pozycje startową, oraz wielkość pojedynczego skoku (liczbę kroków).
4. Po skontrolowaniu ustawień można zacząć przełącznikiem "Zaczynij Pomiar".
5. Skrypt poprosi o podanie nazwy pliku, w którym mają zostać zapisane pomiary, oraz o włączenie zasilacza silnika krokowego.