

Ćwiczenie A

Pomiary absorbancji kropek kwantowych

wersja V0 w opracowaniu:

zgłaszanie błędów, niejasności i inne

konstruktywne uwagi mile widziane

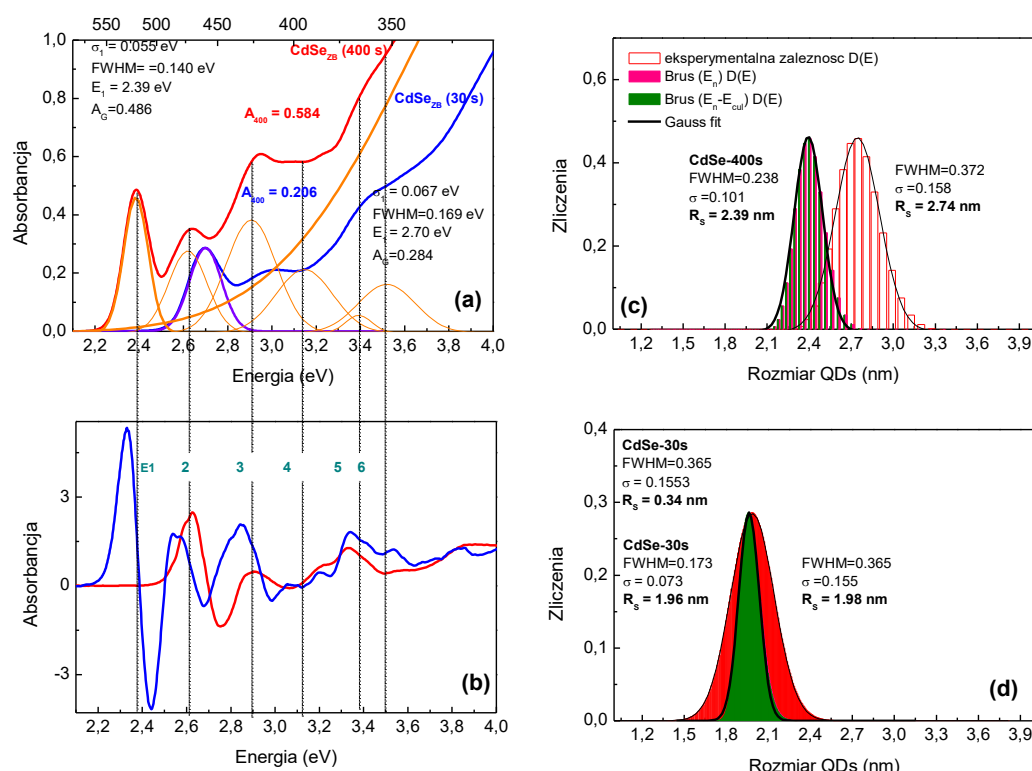
$$\frac{dI}{dz} \approx -\alpha_{abs} \cdot I$$

I. Wprowadzenie

Pomiar absorpcji polega na pomiarze transmisji światła przez kuetę z rozpuszczalnikiem oraz sekwencyjnym lub jednoczesnym pomiarze transmisji światła przez kuetę z rozpuszczalnikiem oraz nanostrukturami w nim rozdyspergowanymi. Ważne jest, aby w obu pomiarach, wszystkie możliwe warunki pomiaru zostały zachowane takie same. Dotyczy to zarówno geometrii próbki, źródła, toru detekcji oraz parametrów detekcji (czas integracji, szerokości szczelin) i parametrów źródła (moc, temperatura źródła, zakres spektralny, rodzaj żarówki itp.). Ważne jest, aby roztwór z kropkami do pomiaru absorpcji był czysty i nie zawierał pozostałości prekursorów (np. PbCl_2), które również mogą absorbować. Należy pamiętać, że kropki często nie są stechiometryczne i zawierać mogą również fragmenty prekursorów na ich powierzchni np. Cl-Pb na powierzchni. Wszystko to może mieć istotne konsekwencje podczas pomiaru absorpcji. Zakłada się ponadto, że:

- $\alpha_{\text{roz}}(z, \lambda) \ll \alpha_{\text{abs}}(z, \lambda)$,
- rozkład kropek jest w roztworze jednorodny tj. $c_m(z) = c_m$,
- zakłada się niskie stężenie kropek,
- brak reabsorpcji tj. $N_i \gg N_f$
- zakłada się również, że gęstość mocy wiązki światła jest mała.

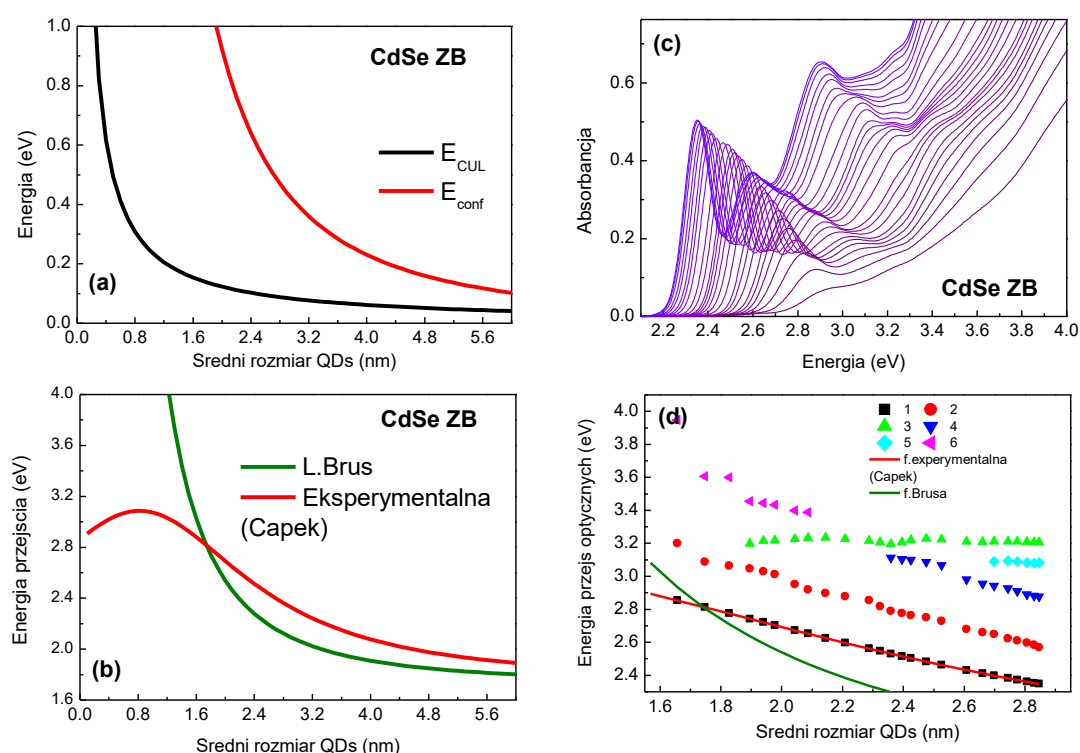
Po wykonaniu obu pomiarów, wliczyć możemy absorpcję spektralną badanego materiału. Korzystnie jest, aby na osi występowała energia [eV] zamiast długości fal [nm]. W tym celu, należy przeliczyć jedne jednostki na drugie, stosując zależność: $E[\text{eV}] = 1239/\lambda [\text{nm}]$. Wynik absorpcji otrzymany dla kropek kwantowych CdSe (struktura blendy cynkowej) przedstawia poniższy rysunek Rys.1 (a):



Rysunek 1. (a) Absorbancja zmierzona dla kropek CdSe o dwóch różnych rozmiarach. (b) Pochodna absorbancji z Rys.1 (a). Dystrybucja rozmiarów QDs policzona dla pierwszego pasma absorbancji z Rys.1 (a) przy wykorzystaniu funkcji Brusa, Brusa-Culomba oraz przy wykorzystaniu funkcji otrzymanej eksperymentalnie wraz z dopasowaniem funkcją Gaussa do otrzymanego rozkładu dla kropek CdSe oznaczonych jako: (c) CdSe-400s oraz (d) CdSe-30s.

Na powyższym Rys.1(a) zaobserwować możemy wyraźne pasmo absorbancji przy 2.39 eV związane z przejściem elektronu ze stanu podstawowego (i) do pierwszego stanu wzbudzonego (f). Aby z otrzymanego wyniku uzyskać istotne parametry materiałowe, należy dopasować otrzymane pasmo absorbancji funkcją Gaussa. Jako parametry dopasowania, istotne są dla nas: E_0 – położenie energetyczne pików, odpowiadające wartości energii przejścia optycznego w kropce kwantowej, FWHM – poszerzenie pasma absorbancji, odpowiadające (przy kilku założeniach) dystrybucji rozmiarów kropek w próbce, oraz wartość absorbancji w punkcie E_0 tj. A_0 – liczonej jako wartość OY, a odpowiadające stężeniu kropek kwantowych w roztworze o rozmiarze R_0 .

Powyższy Rys.1 (a) przedstawia widma absorpcji zmierzone dla dwóch próbek zawierających kropki CdSe, różniących się średnim rozmiarem kropek. W celu łatwiejszej identyfikacji pasm absorpcji, związanych z przejściami do wyższych stanów energetycznych w kropce CdSe, korzystnie jest policzyć pochodną widma absorpcji (dA/dE), co zostało przedstawione na Rys. 1(b). Otrzymany wynik ułatwia nam określenie wartości energii, przy których zachodzą te przejścia co ułatwia wykonanie dopasowania całego widma absorpcji jedną funkcją złożoną z wielu funkcji Gaussa (Rys.1 (a)).



Rysunek 2. (a) Teoretycznie wyliczone wartości energii wiązania nośników typu: elektrostatycznego E_{CUL} oraz wiązania kwantowego E_n . (b) Wyznaczona na podstawie wzoru Brusa oraz wzoru eksperymentalnego zależność przejścia optycznego od rozmiaru QDs. (c) Widma absorpcji otrzymane dla kropek kwantowych CdSe o różnych rozmiarach. (d) Wartości położenia pasm absorpcji wyznaczonych z Rys.1 (a) w funkcji teoretycznie wyznaczonego rozmiaru kropek policzonego na podstawie pierwszego pasma absorpcji. Rysunek zawiera również dopasowanie modelem teoretycznym opisanym równaniem (33) oraz funkcją Brusa.

II. Analiza otrzymanych wyników

Na podstawie liczb, otrzymanych z dopasowania widma absorbancji na Rys. 1 (a), możliwe staje się policzenie następujących parametrów fizycznych kropek kwantowych:

- **Średni rozmiar kropek kwantowych (D_0), rozrzut rozmiarów kropek kwantowych (FWHM)**

Znajomość wartości energii przejścia optycznego E_{opt} , wyznaczona z dopasowania funkcją Gaussa pierwszego pasma absorbancji pozwala nam na wyznaczenie średniego rozmiaru kropek kwantowych. Informację tą możemy uzyskać stosując proste przybliżenie teoretyczne, otrzymane przez L.Brusa^[1] dla założenia, że kropka kwantowa jest sferą o nieskończonym potencjale wiążącym na zewnątrz oraz zerowym potencjale wewnątrz kropki, gdzie uwięziony jest elektron. Wyrażenie to ma postać:

$$E_{opt} = E_g + E_{conf(e)} + E_{conf(h)} - E_{cul} - E_{exch} - E_{dielectric} = E_g + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{lh}^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{R} - \left(0.248 \cdot Ry^* + \frac{e^2}{R} \sum \alpha_n \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} \right) [J] \quad (1)$$

W powyższym wzorze, R-promień kropki, więc $2R=D$. W naszych rozważaniach, w równaniu (1) można pominąć człon odpowiedzialny za energię oddziaływania wymiany ($E_{exch.}$) oraz energię wiązania dielektrycznego (E_{diel}). Dla CdSe $1Ry^*$ (CdSe) = 0.016, co daje znikomo mały wkład od oddziaływań wymiany w kropkach CdSe i można ten człon pominąć (lecz nie podczas analizy oddziaływań subtelných). Do wyznaczenia średniego rozmiaru kropek, można wykorzystać również eksperymentalnie wyznaczoną zależność optycznej energii przejścia od średnicy kropki:

$$E_{opt}(\text{CdSe-ZB}) = 1.74 + [1/(0.89 - 0.36d + 0.22d^2)] [eV]^{[2]} \quad (2)$$

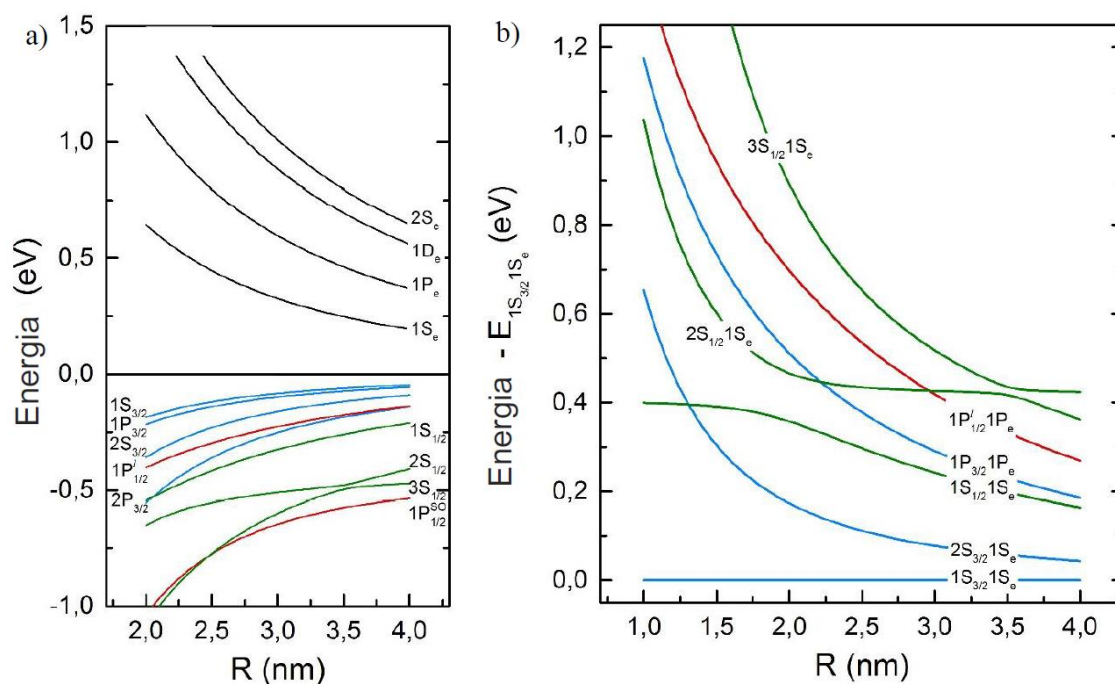
¹ J. Chem. Phys. 80, 4403, 1984

² J. Phys. Chem. C 114, 6371, 2010

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

$$E_{\text{opt}}(\text{PbS}) = 0.41 + [1/(0.283d + 0.0252d^2)] \text{ [eV]}^{[3]}$$

$$E_{\text{opt}}(\text{PbSe}) = 0.278 + [1/(0.45+0.209d + 0.016d^2)] \text{ [eV]}^{[4]}$$



Rysunek. 3 (a) Poziomy elektronowe i dziurowe w kropce kwantowej CdSe w funkcji jej promienia obliczone na podstawie referencji [36]. (b) Energie przejść optycznych liczone względem pierwszego poziomu 1S_{3/2}/1S_e.

Powyższe wzory, pozwalają również na wyliczenie dystrybucji rozmiarów kropek w badanym układzie, przy założeniu, że poszerzenie energetyczne pasma absorpcji zależy jedynie od rozmiaru kropek oraz, że przejścia optyczne mają charakter funkcji typu delta Diraca. Wówczas, można dokonać przekształcenia funkcji Gaussa $G_m(E)$ otrzymanej z dopasowania pierwszego pasma absorpcji na funkcję $I(R)$, opisującą dystrybucję rozmiarów kropek kwantowych w roztworze. Przykład takiej operacji, przedstawia Rysunek 1(c), a wzór (2) opisuje wynik przekształcenia równania (1).

³ ACS Nano. 3, 3023, 2009

⁴ Chem.Mat.19, 6101, 2007

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

$$R = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 + 4(E_{opt} - E_g) \cdot C}}{2(E_{opt} - E_g)} \quad C = \left(\frac{5.48 \cdot 10^{-68}}{m_e + m_h} \right), B = \left(\frac{41.87 \cdot 10^{-29}}{\epsilon_r} \right), \text{ gdzie } E_{opt} - E_g [J] \quad (2)$$

Podobne zależności opisujące rozkład rozmiaru kropek, można otrzymać z podanych w literaturze eksperymentalnych zależności $E_{opt}(R)$ [5]. Poniżej przykłady takich zależności:

$$D(\text{CdSe}, \text{ZB}) = \frac{0.36 \pm \sqrt{0.1296 + 0.88 \cdot \left(\frac{1}{E_{opt}(\text{eV}) - 1.74} - 0.89 \right)}}{0.44} [m] \quad (3)$$

$$D(\text{CdSe}, \text{WZ}) = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda_0^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda_0^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda_0^2 - 0.4277 \lambda_0 + 41.57$$

$$D(\text{CdTe}, \text{WZ}) = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda_0^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda_0^2 + 1.0064 \lambda_0 - 194.84$$

$$D(\text{CdS}, \text{WZ}) = (-6.6521 \times 10^{-8})\lambda_0^3 + (1.9557 \times 10^{-4})\lambda_0^2 - (9.2352 \times 10^{-2}) \lambda_0 + 13.29$$

Przykłady obliczeń rozkładu rozmiarów kropek, wykorzystując wzoru (2) oraz (3) przedstawia Rys. 1 (c, d). Z Rys. 1 widać, że teoretycznie wzór L.Brusa daje nieco zaniżone wartości w stosunku do rozkładu policzonego względem eksperymentalnych wzorów.

- **Liczba atomów w kropce**

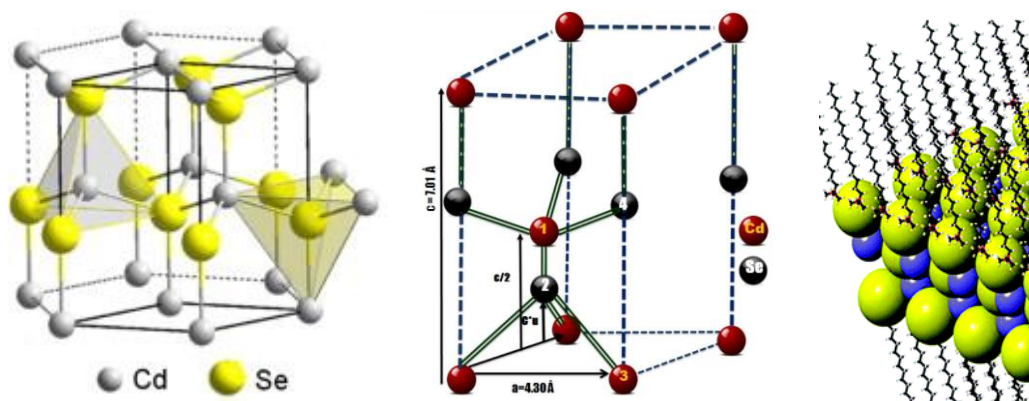
Mając obliczony średni rozmiar kropek kwantowych, możemy również policzyć **średnią liczbę atomów w kropce**, przy założeniu jej sferycznego kształtu:

$$N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{a} \right)^3 \quad (4)$$

Dla przykładu, dla kropek o rozmiarze $D = 2.74$ oraz 1.98 nm, liczba atomów w kropce wynosi odpowiednio: ok. **80** oraz ok. **40** atomów.

Dokładniejsze obliczenia w tym zakresie wykonać można wychodząc od komórki elementarnej dla CdSe. Poniżej zamieszczono przykładową strukturę kryształu CdSe.

⁵ Chem.Mat. 15, 2854, 2003



Rysunek 4. Komórka elementarna CdSe (Cd^{2+} , Se^{2-}) w strukturze heksagonalnej (wurcyt). Przykład pasywacji powierzchni naokryształu ligandami. Niebieskie kule – jony Cd.

Poniższa tabela zawiera dane materiałowe niezbędne do wykonania powyższych obliczeń.

	m_e	m_{lh}	ϵ_r [N/A]	E_g [eV]	n	a [nm]	a_{exc} [nm]	g
CdSe (ZB)	0.13 m_0	0.45 m_0	10.6	1.74	2.5	0.608		8
CdSe (WZ)	0.13 m_0	0.45 m_0		1.69		a=0.430, c=0.702		8
CdS (ZB)	0.14 m_0	0.51 m_0		2.55	2.5	0.582		8
CdS (WZ)						a=0.413, c=0.674		8
ZnS (ZB)	0.39 m_0	1.76 m_0	8.9	3.83	2.36	0.541		
ZnS (WZ)	0.19 m_0	1.20 m_0	9.6	3.91	2.35	a=0.381, c=0.623		
ZnSe (ZB)	0.16 m_0	0.75 m_0		2.72	2.67	0.567		
ZnSe (WZ)						a=0.398, c=0.653		
PbS [6] (RS)	0.080	0.075	18	0.41	0.41	5.936	18	64
PbSe			25	0.28 (d-L)	2.55			64

$m_0 = 9.11 \times 10^{-31}$ [kg], $\epsilon_0 = 8.8541 \cdot 10^{-12}$ [F/m = $\text{s}^4 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$], $h = 6.626 \times 10^{-34}$ [J·s] = 4.135×10^{-15} [eV·s],
 $N_A = 6,022140857 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$, $n_s = 1.43$ (cyklohexan), $n_s = 1.52$ (C2Cl4, Tetrachloroethene), $n_s = 1.39$ (C6H14, Hexane), $n_s = 1.52$ (C7H8, Toluene), $n_s = 1.48$ (CHCl3, Chloroform), $n_s = 1.41$ (EtOH, Etanol),
 Tabela 1. Parametry materiałowe [7].

⁶ Chem. Mater. 6, 1534, 1994

⁷ AIP Advances. 7, 045309, 2017.

- **Stężenie kropek kwantowych.**

Ponieważ $c_m = \frac{1}{L} \cdot \frac{A_m(\lambda)}{\epsilon_m(\lambda)} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$ stężenie kropek w roztworze nie zależy powinno od długości fali emisji. Zatem iloczyn: $\frac{A_m(\lambda)}{\epsilon_m(\lambda)}$ powinien być stały dla różnych długości fali. Aby zatem policzyć stężenie kropek kwantowych w roztworze, potrzebna jest nam wartość ϵ_m dla materiału CdSe, dla teoretycznie dowolnej długości fali (energii) oraz eksperymentalnie zmierzona wartość absorbancji, przy tej długości fali. Niestety, w przypadku kropek kwantowych, współczynnik ϵ_m zależy od rozmiaru kropek kwantowych (dla reżimu energii bliskich przerwie wzbronionej kropki). Zależność ta, wyznaczona eksperymentalnie [8] dla kropek CdSe krystalizujących w strukturze blendy cynkowej (ZB) tj. strukturze kubicznej, w chloroformie ma następującą postać:

$$\epsilon_m(\text{CdSe}, \text{ZB}, D[\text{nm}], 300\text{nm}) = 31700 \cdot D^3 \quad [\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}] \quad (5)$$

$$\epsilon_m(\text{CdSe}, \text{ZB}, D, 320\text{nm}) = 23800 \cdot D^3$$

$$\epsilon_m(\text{CdSe}, \text{ZB}, D, 340\text{nm}) = 19300 \cdot D^3$$

$$\epsilon_m(\text{PbS}, \text{RS}, D, 400 \text{ nm}) = (0.0233 \pm 0.0001) \cdot D^3 \quad [\text{cm}^{-1} / \text{M}] \quad [9]$$

$$\epsilon_m(\text{PbSe}, \text{RS}, D, 400 \text{ nm}) = (0.0277 \pm 0.0005) \cdot D^3 \quad [\text{cm}^{-1} / \text{M}] \quad [10]$$

Poniżej, zamieszczono również inne wyrażenia otrzymane eksperymentalnie dla kropek CdSe krystalizujących w strukturze wurcytu [11]:

$$\epsilon(\text{CdSe}, \text{WZ}, D) = 1600 \cdot \Delta E \cdot D^3 \quad (6)$$

$$\epsilon(\text{CdS}, \text{WZ}, D) = 5500 \cdot \Delta E \cdot D^{2.5}$$

$$\epsilon(\text{CdTe}, \text{WZ}, D) = 3450 \cdot \Delta E \cdot D^{2.4}$$

Z powyższych funkcji, wyeliminować można wartość przerwy wzbronionej. Dostajemy wówczas następujące funkcje:

$$\epsilon(\text{CdSe}, \text{WZ}, D) = 5857 \cdot D^3 \quad (7)$$

⁸ J. Phys. Chem. C 114, 6371 (2010)

⁹ ACS Nano. 3, 3023, 2009

¹⁰ Chem. Mat. 19, 6101 (2007)

¹¹ Chem. Mat. 15, 2854 (2003)

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

$$\epsilon(CdS, WZ, D) = 21536 \cdot D^{2.5}$$

$$\epsilon(CdTe, WZ, D) = 10043 \cdot D^{2.4}$$

Korzystając ze wcześniej wyznaczonego rozmiaru kropek kwantowych, możemy zatem wybrać odpowiednią wartość ϵ_m (CdSe, R₀, \mathbb{Q}_0) tak, aby wyznaczyć stężenie kropek w roztworze, mierząc dla niego wartość absorbancji $A_m(\lambda_0)$.

Innym sposobem na wyznaczenie stężenia kropek w roztworze, jest określenie ich stężenia innymi metodami pomiarowymi (np. ICP-OES). Taka metodologia w połączeniu z pomiarami absorbancji pozwala na otrzymanie relacji (68-70). Należy wówczas wykorzystać otrzymane dane eksperymentalne do wyznaczenia atomowej koncentracji:

$$A_{at} = \epsilon_{at} c_{at} L \quad (8)$$

ϵ_{at} - współczynnik ekstynkcji na atom

$$\epsilon_{at} = \frac{f}{\ln(10) \cdot c_{at}} \alpha_{abs} \quad (9)$$

$$\epsilon_m = \epsilon_{at} \cdot N \quad (10)$$

N – liczba atomów w kropce kwantowej. To daje nam możliwość policzenia współczynnika ekstynkcji dla jednej kropki kwantowej.

Przykładowe obliczenia stężenia kropek CdSe:

$$\epsilon_m(CdSe, ZB, D, 340 \text{ nm}) = 19300 \cdot D^3 \text{ [cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L]}$$

$$c_m(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{\epsilon_m L} \text{ [mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{]}$$

- **Pomiar współczynnika absorpcji (α_{abs})**

Mając obliczone ϵ_m możemy również wyznaczyć współczynnik absorpcji α_{abs} :

$$\alpha_{abs}(CdSe - ZB, D, \lambda = 340 \text{ nm}) = \frac{6}{\pi D^3} \cdot \frac{\ln(10) \cdot \epsilon_m(\lambda=340 \text{ nm})}{N_A} \quad (11)$$

$$[cm^{-1} \cdot mol^{-1} L \cdot cm^{-3} \cdot mol] = [cm^{-4} \cdot cm^3] = [cm^{-1}]$$

Widać, że wartość współczynnika absorpcji dla kropek CdSe (również dla PbS i PbSe) nie zależy od rozmiaru przy dużych energiach (340 nm = 3.64 eV)

Przykładowe obliczenia współczynnika absorpcji dla kropek CdSe przy 340 nm:

$$\alpha_{abs}(CdSe = ZB, D, \lambda = 340 \text{ nm}) = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{\ln(10) \cdot 19300}{N_A} [cm^{-1}]$$

- **Pomiar przekroju na absorpcję (σ_{abs})**

Z obliczeń teoretycznych [12] wynika, że przekrój na absorpcję dla sferycznych kropek kwantowych w matrycy dielektrycznej można wyrazić, jako:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{2\pi}{n_s \lambda} \cdot |F_{LF}|^2 \cdot 2n\epsilon \frac{\pi D^3}{6} \quad (12)$$

gdzie zachodzi relacja:

$$\alpha_{abs}(\lambda) = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (13)$$

Pozwala to na obliczenie przekroju na absorpcję dla kropek CdSe o różnych rozmiarach.

Przykładowe obliczenia przekroju na absorpcję dla kropek CdSe:

$$\sigma_{abs}(CdSe, \lambda = 340) = 1.4 \cdot 10^{-19} [cm^{-1}] \cdot 4.18 \cdot (2.74)^3 \cdot 10^{-21} [cm^3]$$

$$\sigma_{abs}(CdSe, \lambda = 340, R = 2.74) = 120 \cdot 10^{-40} [cm^2]$$

¹² Opt. Comm. 108, 311 (1994)

	F_{LF}	$\epsilon_1(400)$	$\epsilon_2(400)$	n_s C_6H_{12}	$\alpha_{abs}(400)$ [cm^{-1}]	f_{if} $\times 10^{-10}$	n_s C_2Cl_4	$\alpha_{abs}(400)$ [$10^5 cm^{-1}$]	f_{if}	τ [ns]
CdSe	0.286	7	3	1.43		2.3				
CdS				1.43						
PbS		4.53	26.4	1.43			1.53	1.71 T		
PbSe		-10.67	20.54	1.43			1.53	1.93 T 2.06 E		

Tabela 2. Parametry materiałowe.

Wstawiając wartość teoretyczną współczynnika absorpcji do równania (39) otrzymać można **teoretyczną zależność współczynnika ekstynkcji od rozmiaru kropek kwantowych:**

$$\epsilon_m(\mathbf{PbS}, D, 400 \text{ nm}) = 0.0234 \cdot D^3 [\text{cm}^{-1}/\mu\text{M}] \quad (14)$$

$$\epsilon_m(\mathbf{PbSe}, D, 400 \text{ nm}) = 0.0311 \cdot D^3 [\text{cm}^{-1}/\mu\text{M}]^{[13]} \quad (15)$$

Kolejną ważną wielkością, jaką możemy policzyć z widma absorpcji jest wartość współczynnika ekstynkcji przy energii odpowiadającej energii optycznej danej kropki:

$$\epsilon(\mathbf{PbS}, D, E_{opt}) = \frac{A_{opt}}{A_{400}} \cdot \epsilon(\mathbf{PbS}, D, 400 \text{ nm}) [\text{cm}^{-1}/\mu\text{M}] \quad (16)$$

$$\epsilon(\mathbf{PbS}, D, E_{opt}) = 1.8 \cdot D^3 [\text{meV}/\mu\text{M}] \quad (17)$$

$$\epsilon(\mathbf{PbSe}, D, E_{opt}) = 3.1 \cdot D^{0.9} [\text{meV}/\text{cm}] \quad (18)$$

gdzie A_{opt} to całka pod głównym pikiem absorpcji, a A_{400} wartość absorpcji przy długości fali 400 nm.

$$\alpha_{abs}(eV, E_{opt}) = 1.85 \cdot 10^7 / D^2 [\text{cm}^{-1} \text{meV}] [14] \quad (19)$$

¹³ ACS Nano. 3, 3023, 2009

¹⁴ Chem.Mat.19, 6101, 2007

- **Pomiar siły oscylatora przejścia (f_{if})**

Otrzymane wielkości pozwalają nam na wyliczenia siły oscylatora przejścia w kropce kwantowej:

$$f_{if} = \frac{2\varepsilon_0 \cdot c \cdot m_e \cdot n_s}{\pi N_A \hbar e} \cdot \frac{1}{|F_{LF}|^2} \ln(10) \epsilon(E_{opt}) \quad (20)$$

$$f_{if} = \frac{2\varepsilon_0 \cdot c \cdot m_e \cdot n_s}{\pi \hbar e} \cdot \frac{1}{|F_{LF}|^2} \frac{\pi D^3}{6} \alpha_{abs}(eV, E_{opt}) \quad (21)$$

Porównywanie próbek przy wykorzystaniu siły oscylatora przejścia jest znacznie bardziej wiarygodne, ponieważ parametr ten zależy jedynie od właściwości kropek. Przeciwnie, współczynnik ekstynkcji zależy np. od F_{LF} .

Przykładowe obliczenia siły oscylatora przejścia dla kropek CdSe:

$$f_{if} = \frac{2\varepsilon_0 \cdot c \cdot m_e \cdot n_s}{\pi \hbar e} \cdot \frac{1}{|F_{LF}|^2} \frac{\pi D^3}{6} \alpha_{abs}(eV, E_{opt})$$

- Wyznaczenie wartości elementu przejścia macierzowego:

$$|\langle f | \vec{p} | i \rangle|^2 = \frac{3\hbar m_e \omega}{2} f_{fi} \quad (22)$$

Przykładowe obliczenia wartości elementu przejścia macierzowego dla kropek CdSe:

- Pomiar promienistego czasu życia elektronu w stanie wzbudzonym (τ_R)

$$\tau^{-1} = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 c^3 m_e} n_s |F_{LF}|^2 \omega^2 \frac{f_{if}}{g_f} \quad (23)$$

Podstawiając do (89) wcześniej otrzymane wyrażenia otrzymujemy wyrażenie postaci:

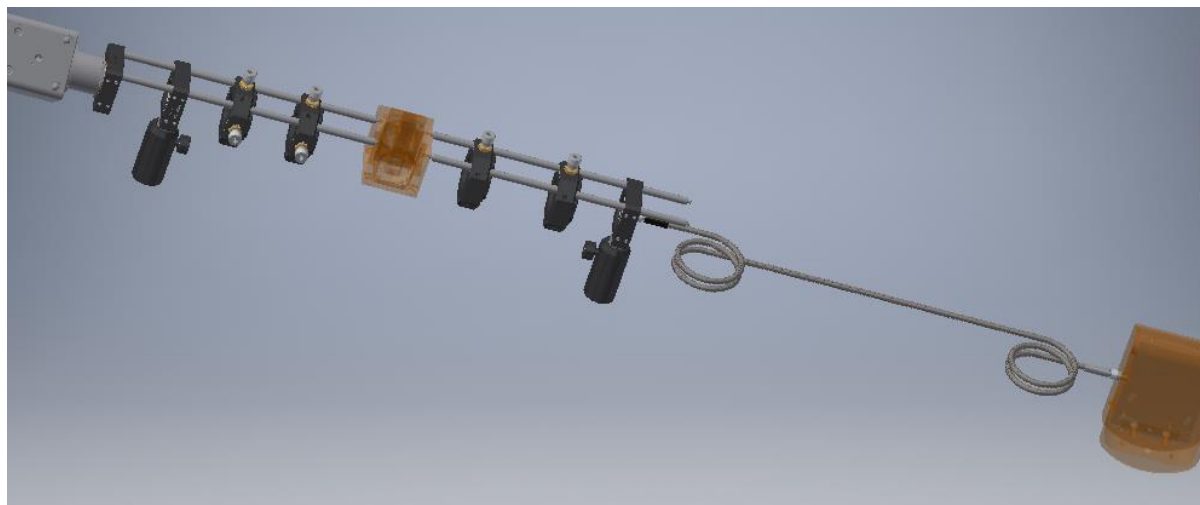
$$\tau^{-1} = \frac{e^2}{\pi^2 N_A c^2 \hbar} n_s^2 \omega^2 \frac{\ln(10)\epsilon(E_{opt})}{g_f} \quad (24)$$

Dla większych kropek kwantowych ($PbS > 5$ nm) powyższe wyrażenie daje liniową zależność wzrostu czasu rekombinacji promienistej ze wzrostem rozmiaru. Wynika to głównie z braku zależności elementów macierzowych przejścia optycznego od rozmiaru kropek.

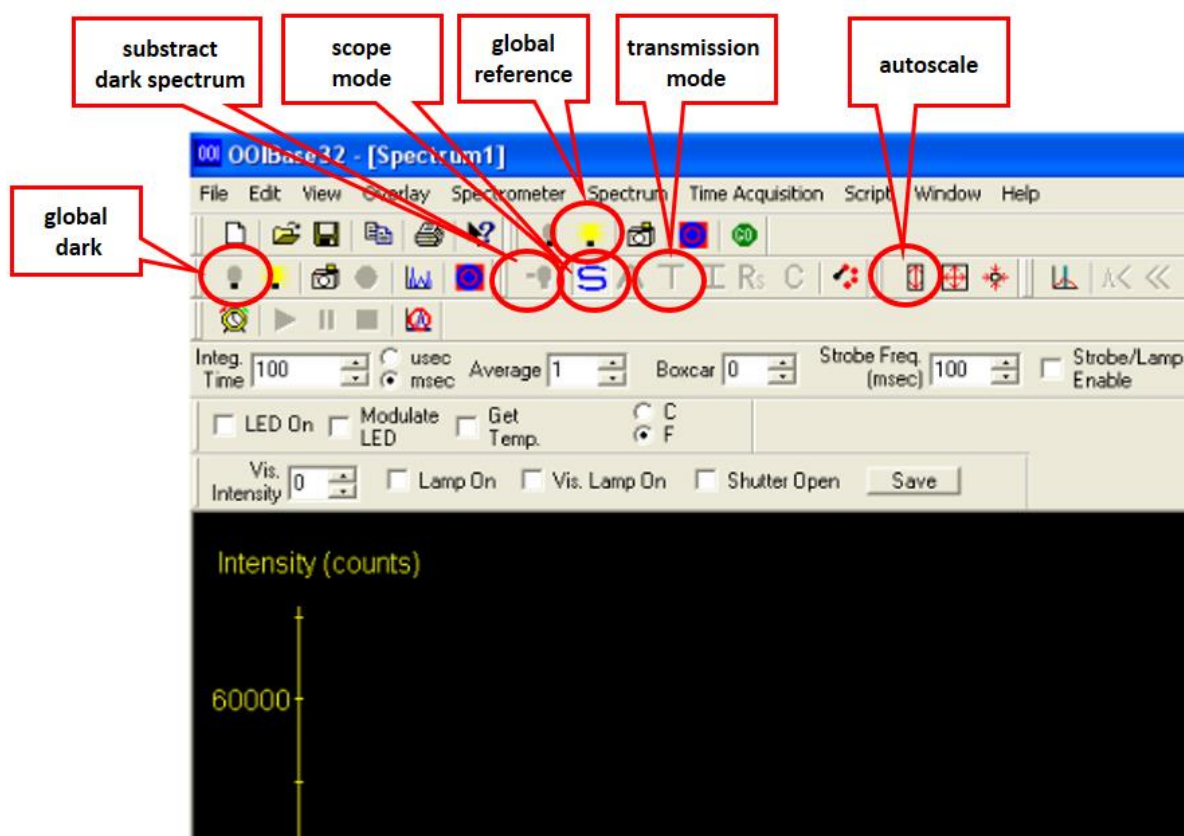
Przykładowe obliczenia promienistego czasu życia dla kropek CdSe:

$$\tau^{-1} = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 c^3 m_e} n_s |F_{LF}|^2 \omega^2 \frac{f_{if}}{g_f}$$

III. Zadania do wykonania



Rysunek 5. Uproszczony układ do pomiarów absorpcji, pracujący w modzie wiązki skupionej.



Rysunek 6. Wygląd panelu sterującego programu OOIbase32.

Zadania do wykonania w ćwiczeniu:

I. Wykonanie pomiaru

1. Uruchomić komputer oraz program sterujący spektrofotometrem (na pulpicie OOIBase32).

2. Uruchomić halogen ($U = 9V$, $I = 4A$)

Uwaga! Nie należy samodzielnie uruchamiać zasilacza lampy. Podczas włączania zasilania uważać należy aby nie przekroczyć $P = I \cdot U = 150 W$.

3. Wstawić w miejsce pomiaru kuwetę z rozpuszczalnikiem.

4. Ustawić parametry programu tak, aby wartości widma spektralnego lampy nie przekraczała zakresu spektrofotometru ale aby była bliska jego wysycenia np.

Integration time: 1ms; Averages: 50

5. Zapisać otrzymane widmo jako referencję (żółta lampka).

6. Zastonić lampę przysłoną oraz zapisać ciemne tło (szara lampka).

7. Odślonić wiązkę światła wychodzącego z lampy i sprawdzić czy wartość transmisji jest na poziomie 100%.

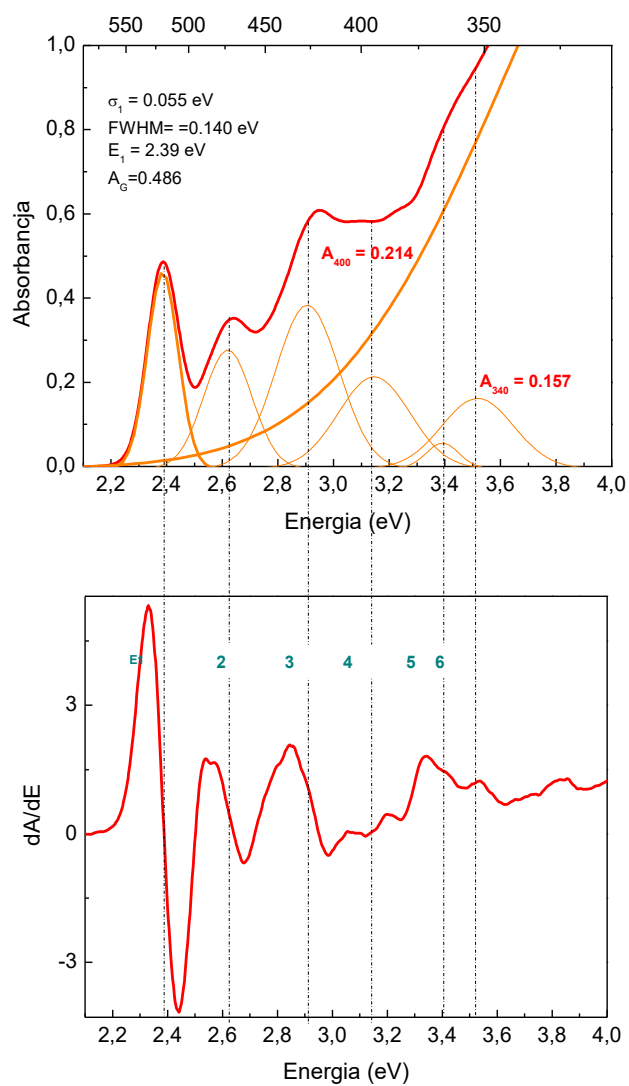
8. Wymienić kuwetę z rozpuszczalnikiem i wstawić w jej miejsce kuwetę z kropkami kwantowymi.

9. Skorygować własnoręcznie wartość sygnału transmitancji tak, aby dla wartości energii poniżej przerwy wzbronionej wartość transmitancji była na poziomie 100%.

10. Zapisać widmo (ikona dyskietki) we własnym katalogu.

Pomiar absorpcji dla próbki, należy wykonać **6-razy**. Po każdym pomiarze, należy wyjąć kuwetę z kropkami ze stojaka i ponownie wstawić kuwetę z rozpuszczalnikiem. Każdorazowo, należy również zapisać „ciemne tło” oraz „referencję”. W tym celu, należy powtórzyć dla każdej próbki procedurę opisaną powyżej: kroki 3-10.

IV. Opracowanie wyników eksperymentalnych.



Rysunek 7. Przykładowe widmo absorpcji dla kropek kwantowych.

1. Wyrysować widmo absorpcji w skali energii [eV] ($1239/[\lambda] = [\text{eV}]$). (Rys.7 a).
2. Wyliczyć pochodną widma absorpcji (Rys.7 b). Wyznaczyć główne przejścia optyczne w kropce.

3. Bazując na danych z Rys.7b dokonać dopasowania widma absorbancji krzywą złożoną z funkcji Gaussa (Rys.7a). Wyrysować również tzw. *cumulative curve* opisującą wypadkową krzywą dopasowania.
4. Zapisać podstawowe wartości z fitu w tabelce:

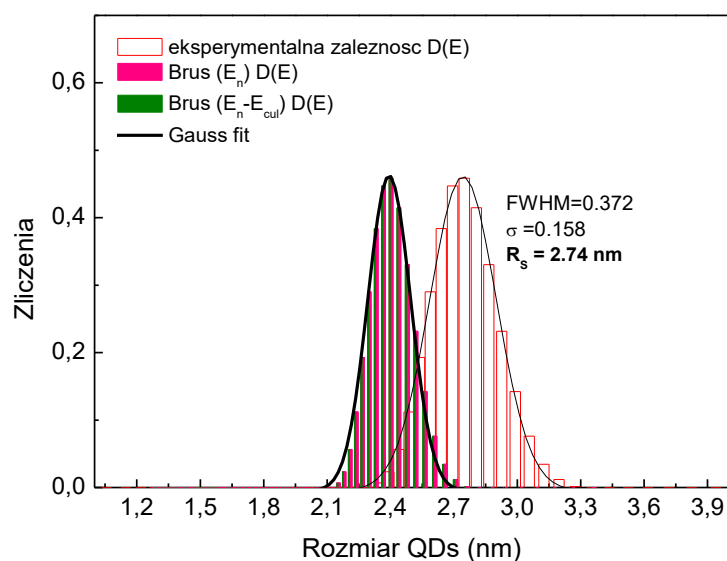
	Pasma przy E_g					Pasma przy ok. 400 nm					Pasma przy ok. 340 nm				
	E_0 [eV]	FWHM [eV]	σ [eV]	Area	A_m	E_0 [eV]	FWHM [eV]	σ [eV]	Area	A_m	E_0 [eV]	FWHM [eV]	σ [eV]	Area	A_m
1															
2															
3															
4															
5															
6															
\bar{X}															
$\bar{\sigma}$															

5. Wykonać dopasowanie dla pozostałych 5 widm (kroki:1-4).
6. Wyliczyć wartości średnie dla otrzymanych parametrów oraz ich błędy statystyczne i zapisać w powyższej tabelce.

V. Obliczenia

1. Średni rozmiar oraz dystrybucja rozmiarów kropek

- (a) Wyliczyć rozkłady rozmiarów kropek kwantowych na podstawie funkcji Gaussa dopasowującej pierwsze pasmo absorpcyjności oraz wzoru L.Brusa oraz na podstawie wyrażenia empirycznego ($E(D)$).
- (b) Wrysować otrzymane wyniki, jak na rysunku poniżej:



Rysunek 8. Rozkłady rozmiarów kropek w roztworze wyznaczone kilkoma metodami.

- (c) Dopasować otrzymaną ze wzoru empirycznego dystrybucję funkcją Gaussa oraz określić średni rozmiar kropek oraz poszerzenie rozkładu.

2. Stężenie kropek w roztworze

- (a) Wyznaczyć stężenie kropek w roztworze.

3. Wartość współczynnika absorpcji

- (a) Wyznaczyć wartość współczynnika absorpcji dla badanych kropek.

4. Wartość siły oscylatora przejścia

- (a) Wyznaczyć wartość siły oscylatora przejścia dla podstawowego przejścia optycznego.

5. Wartość promienistego czasu życia

- (a) Wyznaczyć wartość promienistego czasu życia dla podstawowego przejścia optycznego.

6. Wartość elementu macierzowego przejścia optycznego

- (a) Wyznaczyć wartość elementu macierzowego przejścia optycznego dla podstawowego przejścia optycznego.

VI. Wnioski

1. Narysować strukturę energetyczną badanych kropek kwantowych.
2. Narysować otrzymane widmo absorbancji na jednym rysunku z widmem dla badanych kropek kwantowych zapisanym na wysokorozdzielczym spektrofotometrze (plik pobrać należy od prowadzącego).
3. Przedyskutować otrzymane wyniki.

Tabela 3. Stałe materiałowe dla różnych półprzewodników [15].

	m^*e (Γ)	m^*h	ϵ_{hf}	n	E_g [eV]	Phase	μ [cm ² /Vs]
CdSe [16]	0.13	0.44 (m \perp A) 1.17 (m \parallel A)	8.2	2.5	1.75	Wurtzite	$m_e^* = 0.12 \times m_0$ $= 1.09 \times 10^{-31}$ and $m_h^* = 2.14 \times m_0$ $= 1.95 \times 10^{-31}$ (m_0 $= 9.11 \times 10^{-31}$) [17]
		0.72 (m \perp B) 0.38 (m \parallel B)					
		0.57 (m \perp C) 0.52 (m \parallel C)				Zinc blende [6.05Å]	
ZnS	0.19	1.2	9.6	2.35	3.91	Wurtzite [a=3.82 Å] [c=6.26 Å]	
			8.9	2.36	3.68	Zinc blende	
InAs	0.02 6	0.05 (l/X)			1.43	Zinc blende [6.05Å]	
GaAs	0.06 7	1.3(l/X) 0.23(t/X)	13.1		1.42	Zinc blende [5..65Å]	8500 (e) 400 (h)
GaN	0.20				3.50	Wurtzite [a=3.189 Å] [c=5.185 Å]	
	0.15	0.5 (l/X) 0.3 (t/X)			3.29	Zinc blende	
TiO ₂ [18]	30	0.01				Anatase Rutile Brookite	
PbS [19]	0.08 0	0.075	18		0.41	Rock Salt [5.93Å]	
PbSe	0.113		25	2.55	0.28 (d-L)		
Si	0.98(l) 0.19(t)	0.16 (lh) 0.49 (hh)	11.9		1.12	Diamond [5.43Å]	1500 (e) 450 (h)
SiO ₂			3.9	1.46	9	Quartz ...	

¹⁵ I. Vurgaftman and J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, J.Appl.Phys. 89, 5815 (2001)

¹⁶ P.P. Horley, V.V. Gorley, P.M. Gorley, J. Gonzalez-Hernandez and Yu. V. Vorobiev, On correlation of CdS and CdSe valence band parameters, Thin Solid Films 480 373 (2005).

¹⁷ http://www.pveducation.org/pvc/drom/materials/CdSe#footnote2_k1tzyk9

¹⁸ J. J. Kasinski, L. A. Gomez-Jahn, K. J. Farn, S. M. Gracewski, and R. J. Dwayne Miller, Picosecond dynamics of surface electron transfer processes: Surface restricted transient grating studies of the n-TiO₂/H₂O interface, J. Chem. Phys. **90**, 1253 (1989)

¹⁹ H. S. Zhou, H. Sasahara, I. Honma, and H. Komiyama, Coated Semiconductor Nanoparticles: The CdS/PbS System's Photoluminescence Properties, Chem. Mater. **6**, 1534 (1994).