

# Ćwiczenie 2

## Pomiary widm wzbudzenia emisji półprzewodnikowych kropek kwantowych

wersja w opracowaniu:

zgłaszanie błędów, niejasności i inne

konstruktywne uwagi mile widziane

$$\frac{dI_{PL}}{d\lambda} \approx \alpha_{PLE}$$

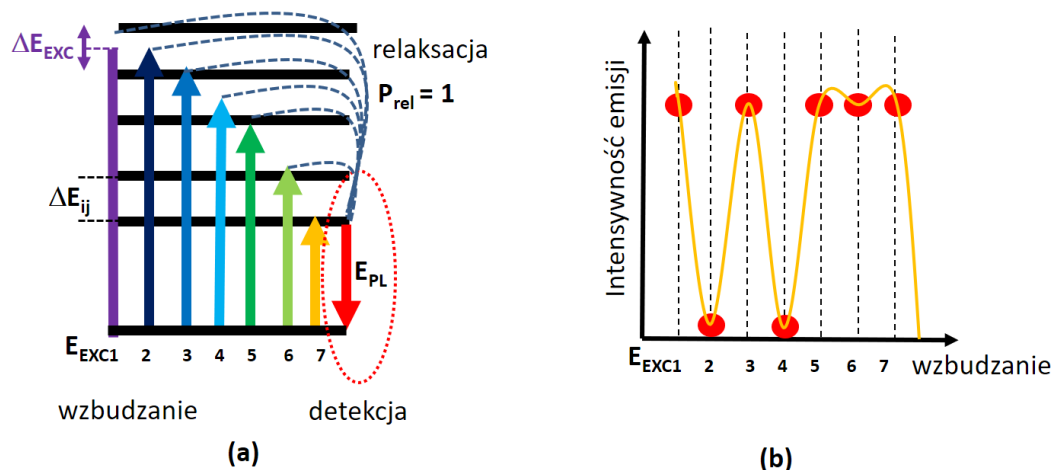
### Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z różnicami pomiędzy pomiarem widm wzbudzenia emisji, a pomiarem absorpcji. Dodatkowo, celem ćwiczenia jest zapoznanie się z możliwymi artefaktami obecnymi w tego rodzaju pomiarach. Celem ćwiczenia jest także praktyczne wykorzystanie umiejętności analizy danych przy wykorzystaniu pakietów matematycznych np. *Origin*.

### Niezbędna wiedza:

- reguły wyboru, Złota reguła Fermiego,
- procesy relaksacji w nanostrukturach,
- struktura energetyczna kropek kwantowych,
- procesy transferu energii.
-

## 1. Wstęp teoretyczny



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie podstawowego mechanizmu wykorzystywanego podczas pomiaru widma wzbudzenia emisji (PLE). Na jakość eksperymentu PLE ma wpływ relacja pomiędzy  $\Delta E_{\text{EXC}} \ll \Delta E_{ij}$ .

W wielu przypadkach, pomiar współczynnika absorpcji jest bardzo trudny lub wręcz niemożliwy. W większości przypadków, spowodowane jest to nieprzeźroczystym podłożem badanego materiału. W takich przypadkach, metodą alternatywną do pomiaru absorpcji jest pomiar widm wzbudzenia emisji (*ang. Photoluminescence Excitation, PLE*). Metoda ta, w sposób pośredni, pozwala uzyskać informacje nt. absorpcji badanego materiału oraz pozwala badać bardziej złożone zjawiska np. zjawisko transferu energii (*ang. Energy Transfer*) od jednego układu (donora) do drugiego (akceptora). Rysunek 1 przedstawia podstawową zasadę fizyczną wykorzystywaną w tego rodzaju eksperymencie. Detektor ustawiony jest spektralnie na energię emisji z danego centrum optycznego, natomiast długość fali wzbudzania jest zmieniana, przy zachowaniu stałego natężenia (gęstość mocy) dla każdej długości fali. W ten sposób, detektor rejestruje intensywność emisji w funkcji długości fali wzbudzania centrum optycznego. Jeżeli energia wiązki pobudzania, odpowiada energii pomiędzy stanem podstawowym, a dowolnym stanem wzbudzonym ( $E_{\text{EXC}} = \Delta E_{0j} \pm \Delta E_{\text{EXC}}$ ), gdzie  $\Delta E_{\text{EXC}}$  – to szerokość energetyczna linii pobudzającej, to zachodzi wówczas absorpcja fotonu, wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego do wzbudzonego, jego relaksacja do stanu najniższego stanu wzbudzonego oraz rekombinacja promienista elektronu i dziury (tj. emisja fotonu) – rejestrowany jest foton i sygnał na detektorze wzrasta. Jeżeli energia wiązki pobudzania nie jest równa różnicy energii pomiędzy stanem

podstawowym, a stanem wzbudzonym tj.  $E_{\text{EXC}} \neq \Delta E_{ij} \pm \Delta E_{\text{EXC}}$  nie zachodzi wówczas absorpcja fotonu, zatem brak jest sygnału emisji – sygnał na detektorze spada.

Poniżej przedstawiono wyrażenie, opisujące prawdopodobieństwo detekcji fotonu ( $P_{\text{PL}}$ ) wyemitowanego po wzbudzeniu emitera [1]:

$$P_{\text{PL}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}}; E_{\text{PL}}, \Theta_{\text{PL}}) = I_{\text{EXC}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}}) \cdot T_{\text{EXC}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}}) \cdot P_{\text{abs}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}}) \cdot P_{\text{rel}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}}; E_{\text{PL}}, \Theta_{\text{L}}) \cdot P_{\text{em}}(E_{\text{L}}, \Theta_{\text{L}}) \cdot T_{\text{em}}(E_{\text{L}}, \Theta_{\text{L}}) \quad (1)$$

gdzie  $E_{\text{EXC}}$  oraz  $\Theta_{\text{EXC}}$  opisują energię oraz kąt padającego promieniowania (fotonów) wiązki wzbudzającej,  $E_{\text{PL}}$  oraz  $\Theta_{\text{PL}}$  opisują energię oraz kąt emitowanego fotonu (emisja). Wyrażenie  $I_{\text{EXC}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}}) \cdot T_{\text{EXC}}(E_{\text{EXC}}, \Theta_{\text{EXC}})$  opisuje energię dostarczoną do emitera,  $P_{\text{abs}}(E_{\text{EXC}})$  opisuje prawdopodobieństwo absorpcji emitera przy wzbudzeniu  $E_{\text{EXC}}$ ,  $P_{\text{rel}}(E_{\text{EXC}})$  opisuje prawdopodobieństwo relaksacji elektronu oraz dziury do najniższego stanu energetycznego  $E_{\text{L}}$ , z którego zachodzi emisja z prawdopodobieństwem  $P_{\text{em}}(E_{\text{L}}, \Theta_{\text{L}}) \cdot T_{\text{em}}(E_{\text{L}}, \Theta_{\text{L}})$ , co opisuje prawdopodobieństwo, że wyemitowany foton opóści próbę i dotrze do detektora.

W ogólności, większość wyrażeń w równaniu (1) nie zależy od  $\Theta_{\text{EXC}}$ , ponieważ cały eksperyment jest przeprowadzany w tej samej konfiguracji (nie zmienia się kąt padania wiązki). Ponadto, możemy również założyć, że wszystkie wyrażenia w (1) nie zależą również od  $\Theta_{\text{PL}}$  (nie zmienia się kąt detekcji podczas pomiaru). Ponadto, zakładając, że emisja zależy liniowo od intensywności (mocy, natężenia) wiązki pompującej (co jest prawdą dla małych mocy), możemy założyć, że wyrażenia z równania (1) nie zależą również od  $I_{\text{EXC}}$ . Możemy również założyć, że  $P_{\text{em}}$  jest stałe podczas eksperymentu (brak emisji wymuszonej, efektów nieliniowych itp.). Przy wszystkich powyższych założeniach, możemy zapisać równanie (1) w znacznie prostszej formie:

---

<sup>1</sup> G. Bastard, Wave mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures (Le edition le physique, 1997), P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties (Springer-Verlag, Berlin 1996) p. 357

$$P_{PL}(E_{EXC}; E_{PL}=\text{const}) = P_{PLE}(E_{EXC}) \propto P_{abs}(E_{EXC}) \cdot P_{rel}(E_{EXC}; E_{PL}) \quad (2)$$

Powyższe równanie pokazuje, że poprzez detekcję sygnału emisji, przy energii  $E_{PL}$  dla różnych wartości energii pobudzenia  $E_{EXC}$ , jesteśmy w stanie otrzymać informację nt. prawdopodobieństwa absorpcji fotonu przy energii  $E_{EXC}$ .

Jednocześnie, z równania (2) wynika, że prawdopodobieństwo detekcji sygnału emisji przy zadanym wzbudzeniu jest nadal związane z prawdopodobieństwem relaksacji nośników. Dokładna korelacja pomiędzy otrzymanym eksperymentalnie sygnałem emisji  $P_{PL}(E_{EXC})$  oraz samą absorpcją  $P_{abs}$  jest nadal niemożliwa. Aby dostać bezpośrednią informację nt. absorpcji z widma wzbudzenia, konieczna jest dodatkowa informacja na temat relaksacji nośników w badanym centrum optycznym. Informacje nt. jakie są mechanizmy relaksacji, jakie mają czasy, jakie jest sprzężenie elektron-fonon itp. pozwala uprościć powyższe wyrażenie. Praktycznym rozwiązaniem powyższego problemu może być wykonanie eksperymentów PLE w niskich temperaturach (10-4K). W tym przypadku możemy założyć, że wzbudzone nośniki relaksują niemal natychmiastowo (fs-ps) z wyższych stanów i zaraz po wzbudzeniu do wyższych stanów wszystkie nośniki relaksują do stanu najniższego stanu wzbudzonego  $E_{PL}$ . W tym przypadku, możemy założyć, że  $P_{rel} = 1$  dla każdej energii wzbudzenia, co doprowadza nas do użytecznego wzoru, łączącego prawdopodobieństwo detekcji emisji  $P_{PL}(E_{EXC})$  z prawdopodobieństwem absorpcji  $P_{abs}$ :

$$P_{PL}(E_{EXC}; E_{PL}=\text{const}) = P_{PLE}(E_{EXC}) \propto P_{abs}(E_{EXC}) \quad (3)$$

Rozpatrzmy teraz przypadek materiałów charakteryzujących się dystrybucją poziomów rekombinacyjnych w przestrzeni energii np. kropki kwantowe o różnym rozmiarze. W tym przypadku, mamy do czynienia z niejednorodnym poszerzeniem spektralnym pasma absorpcji ( $\Gamma_{size}$ ). W tej sytuacji, detekcja sygnału PLE przy wybranej energii  $E_{PL}$ , będzie odpowiadać detekcji sygnału dokładnie z jednej frakcji kropek o rozmiarze  $R(E_{PL})$ . Niestety, każda frakcja rozmiaru kropek w próbce ma swoje poszerzenie jednorodne ( $\Gamma_h$ ) oraz dodatkowe poszerzenia niejednorodne ( $\Gamma_{ih}$ ). W konsekwencji, detekcja sygnału PLE przy ostro określonej energii  $E_{PL}$  powoduje, że detektujemy sygnał z kilku frakcji kropek o różnych rozmiarach.

Biorąc ten fakt pod uwagę możemy zapisać (3) w bardziej realistycznej formie [2]:

$$P_{PL}(E_{EXC}) \propto P_{PLE} \int dR \left( g(R, E_{EXC}) F(R) \frac{\Gamma_{PL}}{(E_1(R) - E_{PL} - \Delta(R))^2 + \Gamma_{PL}^2} \right) \quad (4)$$

$\Gamma_{PL}$  to jednorodne poszerzenie linii emisyjnej,  $\Delta(R)$  definiuje funkcję dystrybucji rozmiarów kropek kwantowych,  $R$  jest rozmiarem kropki, gdzie:

$$g(R, E_{EXC}) \propto \sum_n \frac{B_n}{(E_n(R) - E_{EXC})^2 + \Gamma^2} \quad (5)$$

opisuje prawdopodobieństwo wzbudzenia kropki o rozmiarze  $R$  oraz energii  $\gg$  niż przerwa kropki. Tak otrzymana funkcja, dopasowana do otrzymanego sygnału PLE opisywać będzie częściową gęstość stanów dla kropek o rozmiarze  $R$ .

Więc jedyny sensowny sposób, aby dyskutować właściwości takiego złożonego systemu, jakim jest zbiór kropek kwantowych, jest zamiast pomiaru intensywności emisji przy ściśle określonej energii  $I_{PL}(E_{PL})$  dla różnych  $E_{EXC}$ , wykonanie całkowania po energii każdego otrzymanego widma  $I_{PL}(E)$  dla każdej energii pobudzania  $E_{EXC}$  [3]. W tym przypadku, wyrażenie opisujące taką procedurę ma postać:

$$\int P_{PL}(E_{EXC}, E) dE \propto P_{PLE} \int g(R, E_{EXC}) F(R) dR \quad (6)$$

Tak wykonany eksperyment nazywa się 2-wymiarowym wzbudzeniem luminescencji (2D-PLE) lub całkowitym pomiarem luminescencji (TPLE) (*ang. Total Photoluminescence Excitation*

<sup>2</sup> C.F. Klingshirn, Semiconductors Optics, Springer, Berlin, p.403 (1997).

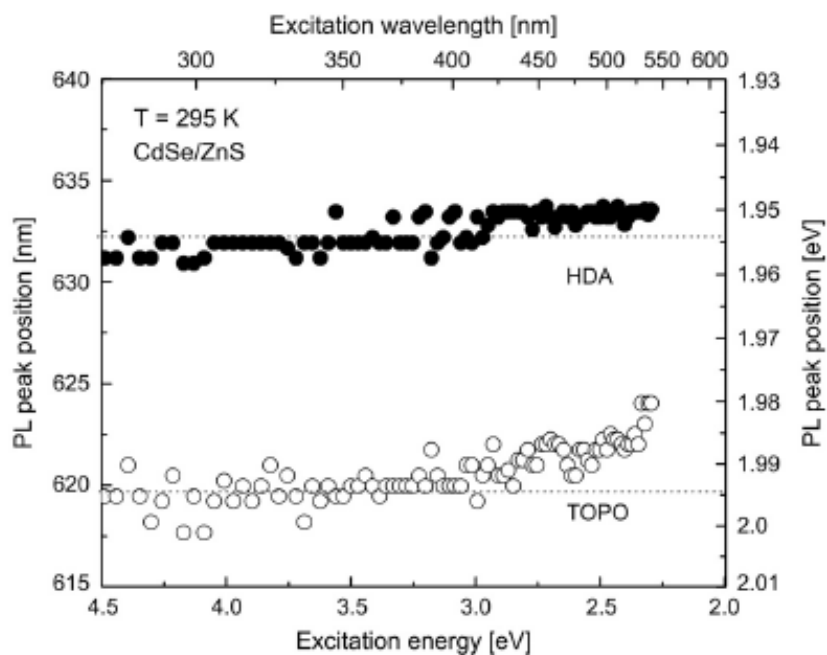
<sup>3</sup> S. A. Filonovich, Y. P. Rakovich, M. I. Vasilevskiy, M. V. Artmyev, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. G. Rolo, M. J. M. Gomes, Chemical Monthly 133, 909 (2002).

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

*Spectroscopy*). Taka metodologia, pozwala nam również na badania statystycznych cech badanego układu.

Dla przykładu, dla układów z dużym rozrzutem rozmiarów kropek, analizując położenie pasma emisji  $\langle E_0 \rangle$  w funkcji energii pobudzenia, możliwe jest oszacowanie dystrybucji rozmiarów. Wynika to z faktu, że pobudzenie układu kropek przy dużych energiach, wzbudza całą dystrybucję rozmiarów kropek. Dla pobudzenia w pobliżu  $\langle E_0 \rangle$  pobudzana jest już jedynie część populacji kropek. W efekcie, obserwujemy przesunięcie średniego położenia pasma emisji:  $\langle E_1 \rangle = \langle E_0 + \Delta E \rangle$ .

Poniżej przedstawiono przykład jak wygląda taka analiza dla kropek kwantowych CdSe/ZnS pokrytych różnego rodzaju ligandami – co może mieć wpływ na dystrybucję rozmiarów kropek.



Rysunek 2. Położenie piku emisji w funkcji energii pobudzenia dla dwóch rodzajów kropek kwantowych CdSe/ZnS pokrytych TOPO oraz HDA [4].

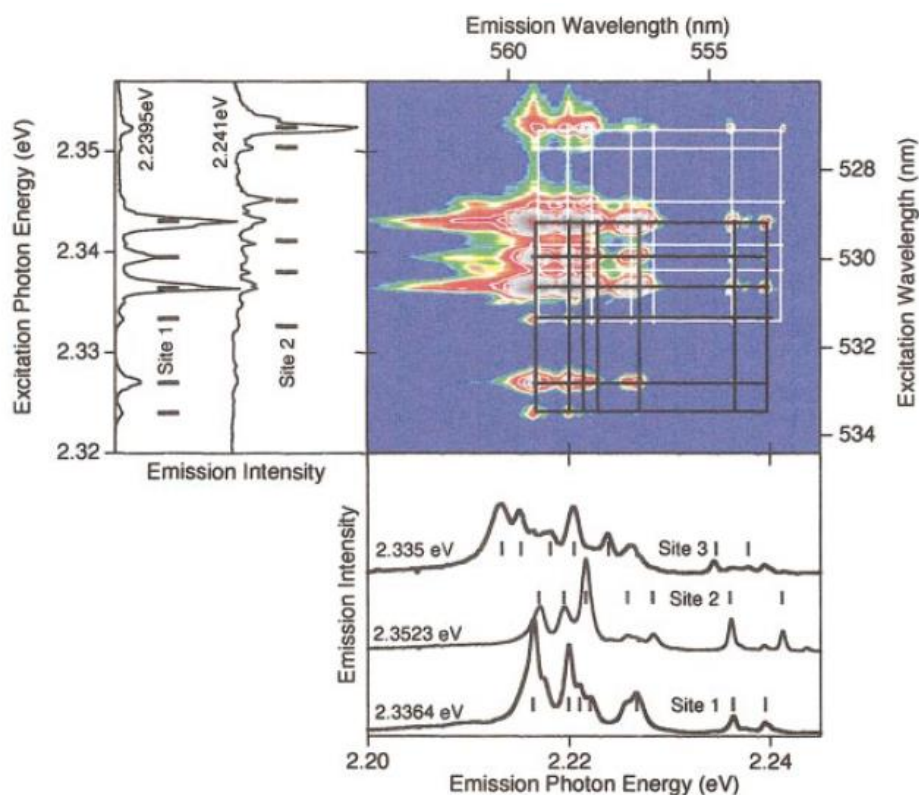
Z powyższego rysunku widać, że kropki pokrywane HDA charakteryzują się mniejszą dystrybucją rozmiarów.

Podobny eksperyment, przeprowadzony z wysoką rozdzielczością energetyczną pozwala na uzyskanie znacznie większej ilości informacji. Taki wariant TPLE nazywamy selektywną spektroskopią

<sup>4</sup> G. Zatryb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, K. Nauka, *Optica Applicata* 37, 459 (2007)

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

wzbudzeniową (*ang. Site Selective Spectroscopy*). Taki eksperyment dostarcza np. informacji nt. lokalnej struktury (symetrii, wartości lokalnego pola elektrycznego) wokół centrum emitującego. Przykład takiego eksperymentu przedstawia Rys.3.



Rysunek 3. 2D-PLE otrzymane dla emisji z jonów Er wprowadzonych do kryształu GaN. Wynik pokazuje istnienie kilku lokalnych symetrii Er [5].

W przypadku układów, dla których zachodzi transfer energii spektroskopia PLE dostarcza także bardzo interesujących informacji. W tym przypadku, równanie:

$$P_{PL}(E_{EXC}; E_{PL}=\text{const}) = P_{PLE}(E_{EXC}) \propto P_{abs}(E_{EXC}) \quad (3)$$

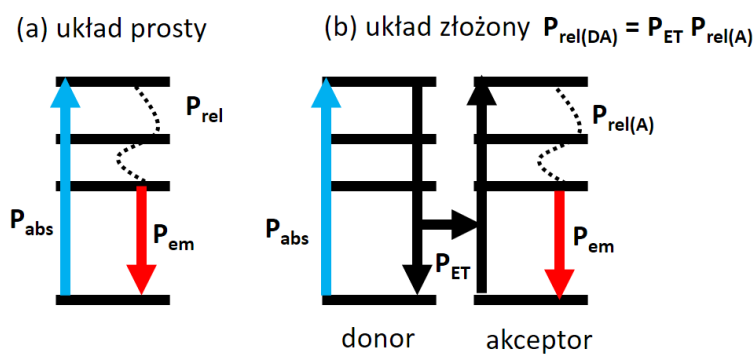
nie jest spełnione, ponieważ nie można pominąć w tym przypadku członu opisującego relaksację:  $P_{rel}(E_{EXC}; E_{PL})$ . Tego rodzaju wynik, staje się jednak bardzo interesujący, gdy możliwe jest porównanie

<sup>5</sup> V. Dierolf i inni, *Journal of Applied Physics* 95, 5464 (2004)

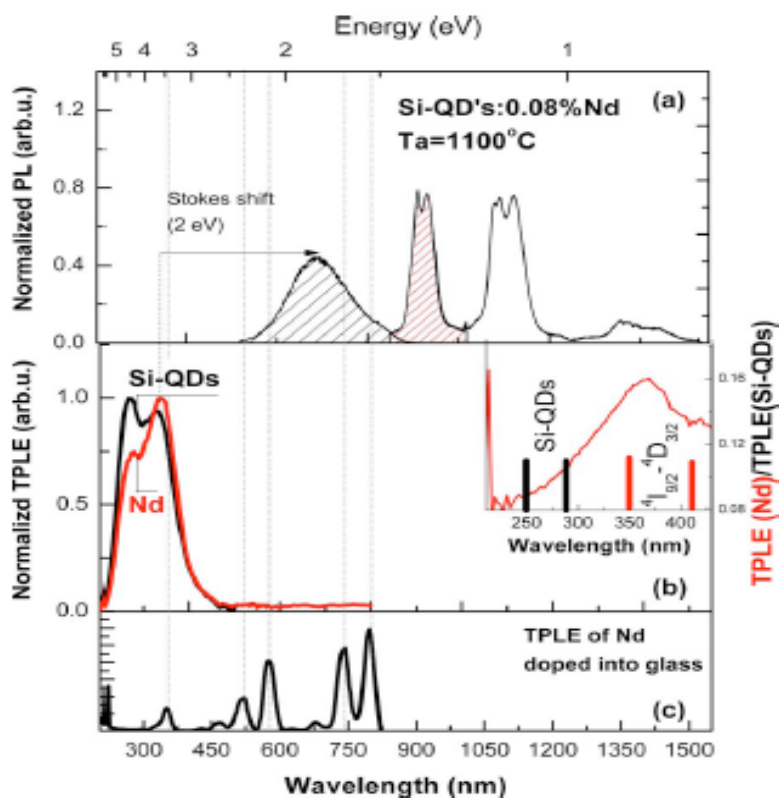
takiego widma z bezpośrednio zmierzoną absorpcją. Różnica pomiędzy oboma eksperymentami świadczy wówczas o zachodzeniu skomplikowanej relaksacji np. transferze energii. Dla układów oddziaływujących (donor-akceptor) możliwa jest również detekcja widma wzbudzenia emisji z donora oraz osobno akceptora. Podzielenie jednego widma przez drugie, dostarcza nam informacji o samym mechanizmie transferu energii i jego wydajności w funkcji energii wzbudzenia (tj. przy jakiej energii transfer energii zachodzi najwydajniej). Schematycznie, sytuacja taka została przedstawiona na Rys.4, a omówiona powyżej procedura matematyczna została opisana poniżej:

$$P_{\text{trans.}}(E_{\text{EXC}}) \propto P_{\text{PLE}}(E_{\text{EXC}})/P_{\text{abs}}(E_{\text{EXC}}). \quad (7)$$

$$P_{\text{trans.}}(E_{\text{EXC}}) \propto P_{\text{PLE}}(\text{akceptor}, E_{\text{EXC}})/P_{\text{abs}}(\text{donor}, E_{\text{EXC}}). \quad (8)$$







Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie mechanizmu wzbudzenia luminescencji dla układu w którym zachodzi transfer energii od donora (kropki kwantowe Si) do akceptora (jony  $Nd^{3+}$ ) [6].

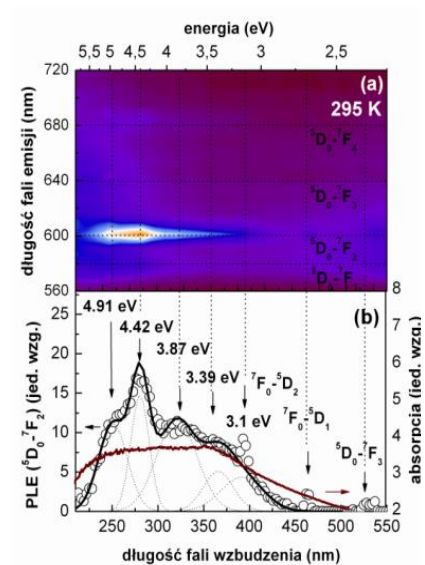
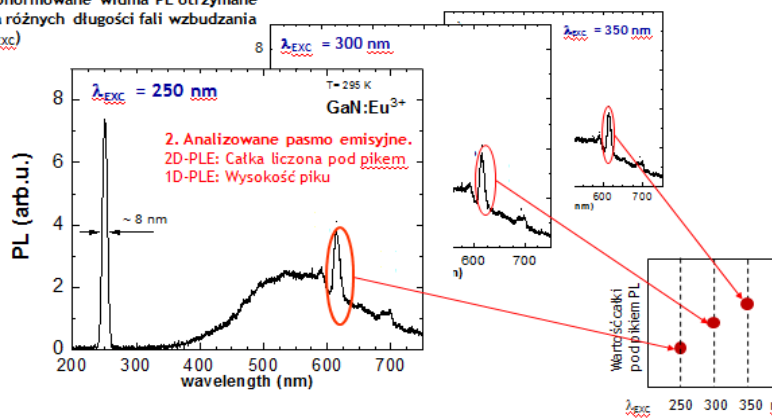
## 2. Pomiar widm wzbudzenia emisji

Poniżej przedstawiono schematycznie metodologię postępowania podczas pomiaru widm 2D wzbudzenia emisji. Dodatkowo, poniższe wyniki pokazują bardzo ważną zaletę pomiarów 2DPLE względem PLE. W wielu układach materiałowych, mamy sytuację gdzie przy jednej energii zachodzi emisja z dwóch centrów emisyjnych zawartych w materiale (poniżej przykład emisji z jonów  $Eu^{3+}$  oraz z defektów GaN). W przypadku PLE, mamy wówczas do czynienia z rejestracją sygnału będącego superpozycją dwóch sygnałów (jony + defekty). Uniemożliwia to wyciągnięcie wiarygodnych wniosków. Pomiar 2DPLE pozwala na numeryczną analizę każdego z widm emisji oraz usunięcie tła pochodzącego od defektów.

<sup>6</sup> A.Podhorodecki i inni, *Electrochemical Solid State Letters* 13, K26 (2010)

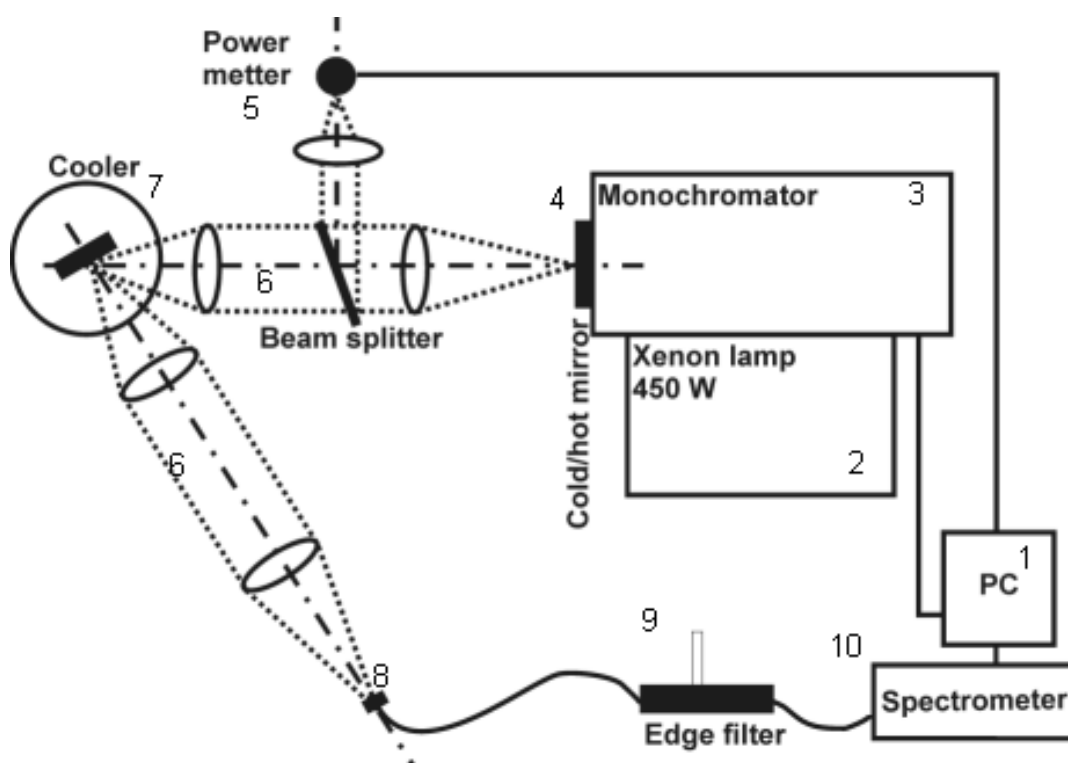
Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

1. Unormowane widma PL otrzymane dla różnych długości fali wzbudzenia ( $\lambda_{EXC}$ )



Rysunek 5. (a) Schematyczna prezentacja metodologii postępowania podczas pomiarów 2D-PL-EX (TPLE), (b) typowa prezentacja otrzymanych wyników (tutaj dla nanokryształów GaN:Eu<sup>3+</sup>) [A.Podhorodecki i inni, *Electrochemical Solid State Letter*10, H88 (2007)].

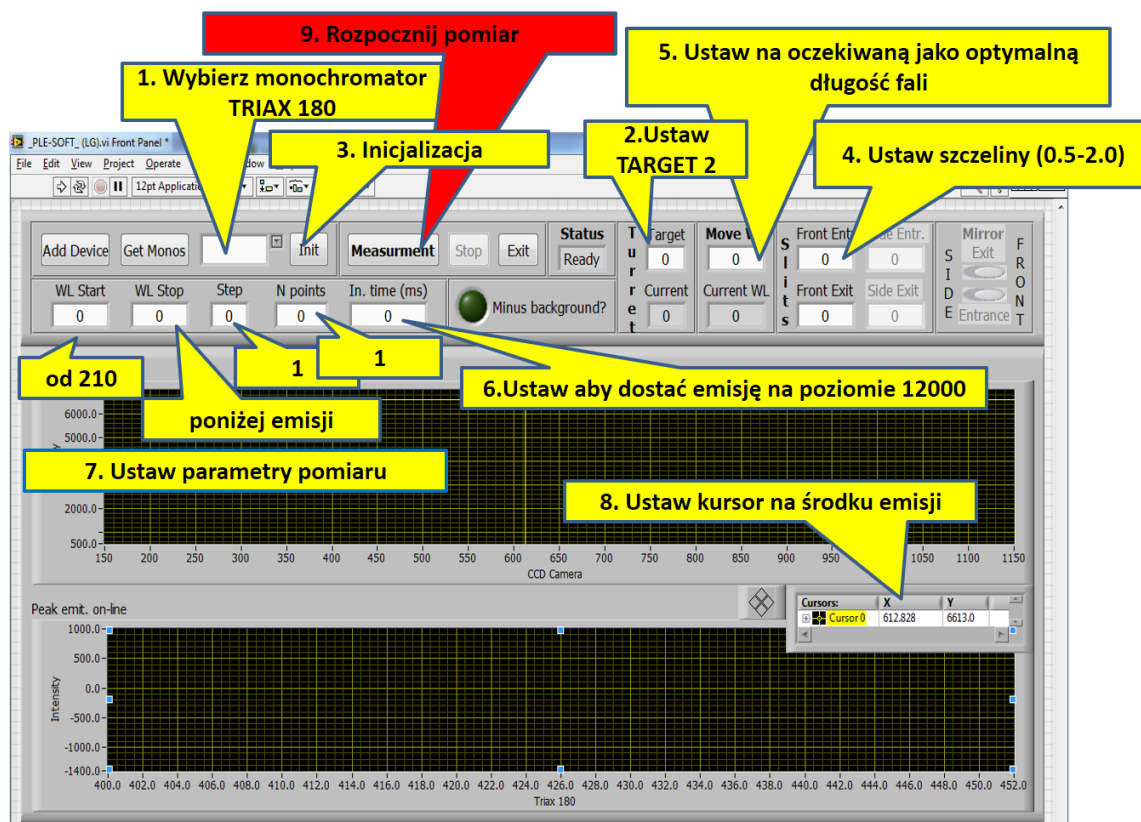
### 3. Układ pomiarowy



Rysunek 6. Schemat układu pomiarowego do pomiarów widm: 1.PC, 2. Lampa Xenonowa (450W), 3.Monochromator Triax 180, 4.Cold/hot mirror, 5. Miernik mocy, 6. Soczewki, 7. Próbką, 8. Światłowód, 9. Filtr krawędziowy, 10. Spektrofotometr CCD HR4000 firmy Ocean Optics.

#### 4. Zadania do wykonania:

##### 1. Wykonać pomiar 2D-PLE dla dwóch różnych szczelin na monochromatorze wzbudzeniowym.



Poniżej opisano kolejne etapy eksperymentu, które należy wykonać, aby uzyskać odpowiednie wyniki:

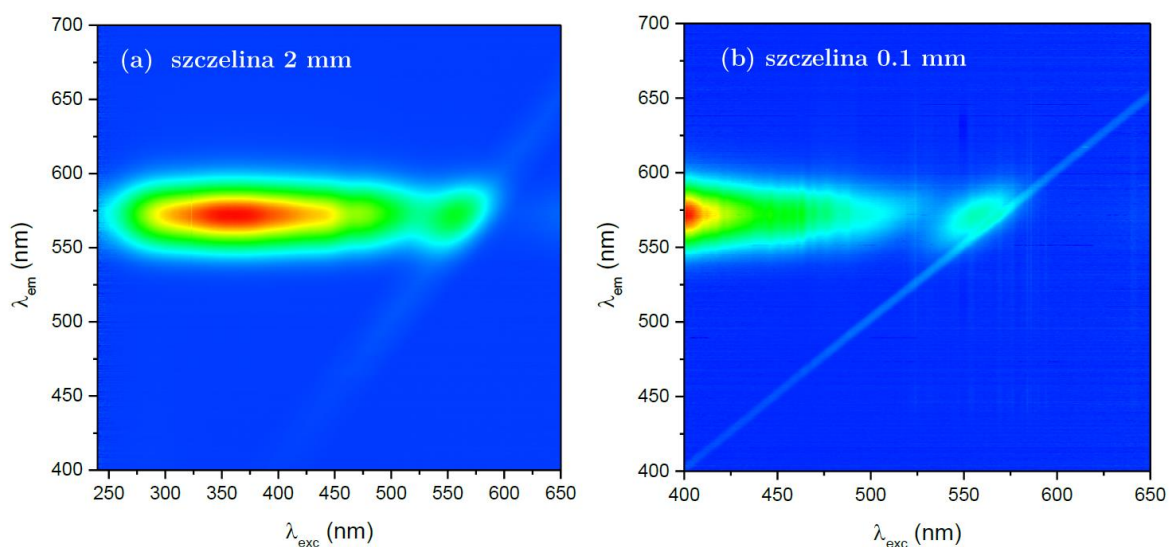
- W pierwszym kroku** należy wprowadzić wyjściowe parametry pomiaru jak pokazano na rysunku powyżej.
- W drugim kroku**, parametry eksperymentalne muszą być odpowiednio dobrane przy ustawieniu optymalnej dla danej próbki długości fali wzbudzenia. Parametry te (głównie czas integracji) powinny być tak dobrane, aby uzyskać maksymalną intensywność emisji, ale przy założeniu, że intensywność emisji nie będzie większa niż około 15 000 zliczeń (12 000 optymalnych). Jeżeli sygnał jest zbyt silny widmo ulega saturacji i natychmiast należy zamknąć monochromator i zmniejszyć czas integracji. Obie szczeliny monochromatora należy ustawić wyjściowo, jako  $s = 2.0 \text{ mm}$ , a czas całkowania spektrofotometru można ustawić wyjściowo

jako **T=500 ms**. W ogólności czas ten nie powinien być dłuższy niż  $T = 5\ 000$  ms. Optymalizację należy przeprowadzić dla optymalnej długości fali wzbudzenia. Oznacza to, że przed procesem optymalizacji, próbka powinna być wzbudzona przez różne długości fal wzbudzenia z krokiem  $\sim 20$  nm, aby znaleźć długość fali, przy której emisja jest najsilniejsza.

- (c) **W trzecim kroku** sygnał emisji musi być zarejestrowany bez filtra krawędziowego, przy długości fali wzbudzenia o długości około 250, 300 oraz 350 nm. Ma to na celu oszacowanie FWHM długości fali wzbudzenia (patrz rys. 3a). Jeżeli sygnał jest zbyt słaby należy w miejsce próbki wstawić element rozpraszający, o który należy poprosić prowadzącego.
- (d) **W czwartym kroku** należy zebrać i zarejestrować sygnał emisji dla różnych długości fal wzbudzenia od 210 nm do wartości określonej spektralną krawędzią filtra, który w tym przypadku musi zostać ponownie wprowadzony do układu, aby odciąć falę wzbudzenia. Długość fali wzbudzenia powinna zostać zmieniona z krokiem 1 nm.
- (e) **W piątym kroku** należy powtórzyć procedurę (b-d) ustawiając szczeliny  $s = 0.8$  lub poniżej.

## 5. Analiza wyników:

1. Dopasowanie funkcją Gaussa do zarejestrowanych linii wzbudzających otrzymanych dla różnych szerokości szczelin oraz dla różnych wartości długości fali wzbudzenia: 250, 300, 350 nm.
2. Wyrysowanie i porównanie map wzbudzenia emisji otrzymanych dla dwóch różnych szczelin.

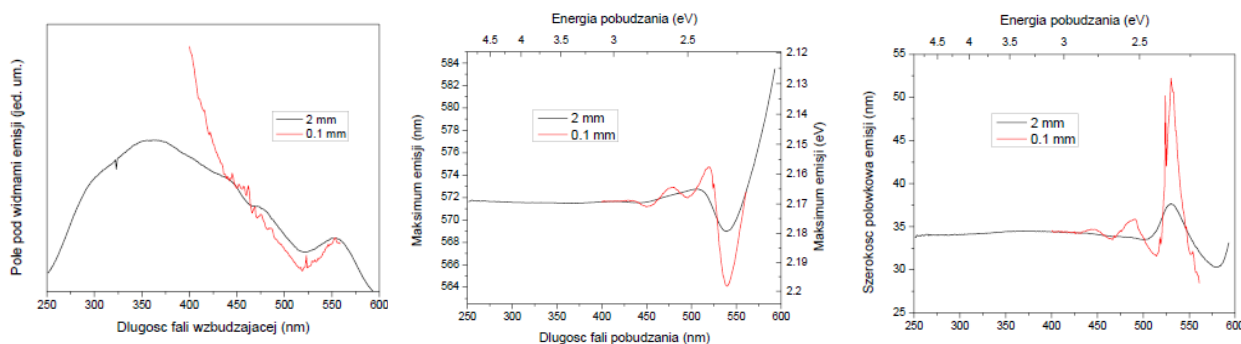


**Rysunek 1 do raportu.**

3. Obliczenie parametrów układu z danych otrzymanych dla dwóch szczelin.
  - a. Konwersja widm emisji do skali energetycznej ( $E[\text{eV}] = 1239/\lambda[\text{nm}]$ )
  - b. Dla każdego widma emisji, należy policzyć następujące parametry:
    - $E_0$  [eV]
    - FWHM [eV]
    - Intensywność [#]
    - Całka pod pasmem A [#]

#### 4. Wyrysować otrzymane parametry w funkcji energii pobudzenia dla dwóch szczelin.

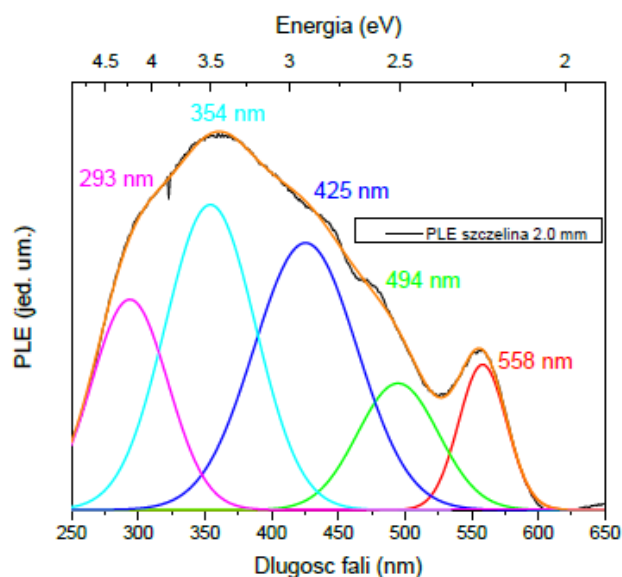
Przykład wyniku takiej procedury pokazano na rysunku poniżej:



Rysunek 2 do raportu

#### 5. Dokonać dopasowania widma wzbudzenia (liczonego, jako pole pod pasmem emisji) funkcją n-Gauss (jedynie dla wyników dla szczeliny 2 mm).

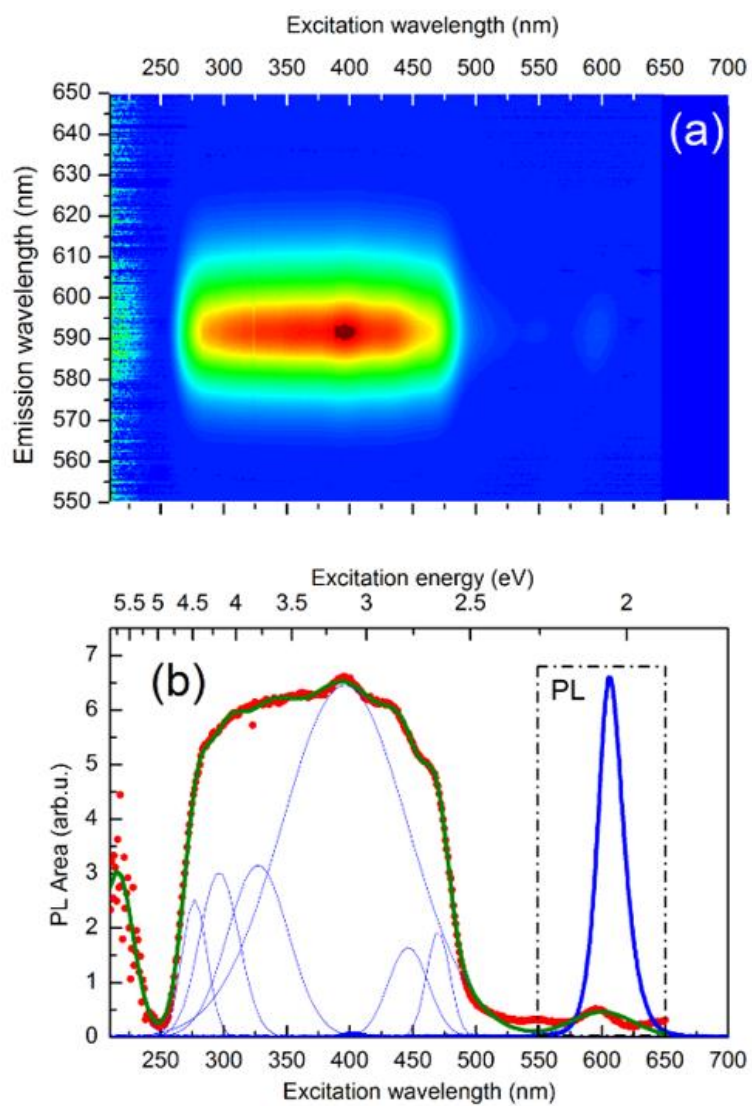
Na otrzymanym rysunku umieścić funkcje składowe dopasowania oraz ich wypadkową.



Rysunek 3 do raportu

**6. Wykonać rysunek końcowy.**

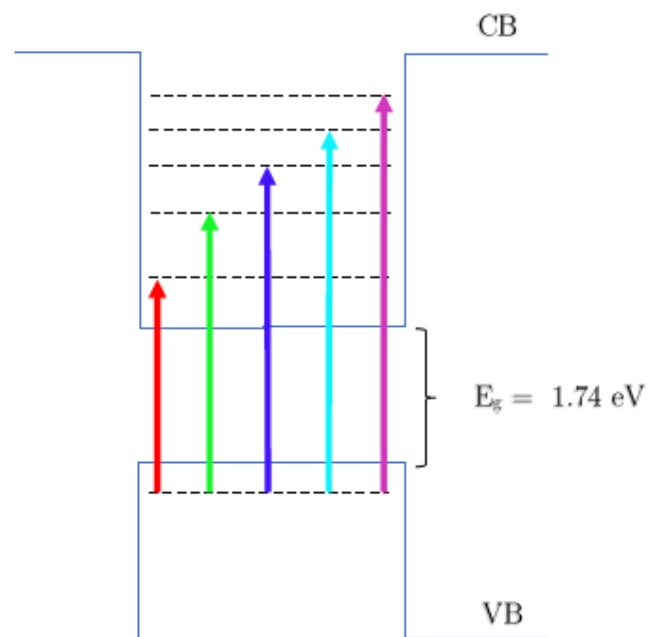
Jeżeli to możliwe, na Rys. (b) nanieść również widmo emisji oraz widmo absorpcji.



**Rysunek 4 do raportu**



7. Wrysować schemat struktury energetycznej w kropce. Obliczyć przesunięcie Stokesa.



Rysunek 5 do raportu

8. Na podstawie otrzymanej energii pierwszego pasma wzbudzenia, wyliczyć rozmiar kropek kwantowych wykorzystując wyrażenie Brusa.
9. Opis wyników oraz wnioski.