

Badanie dynamiki rekombinacji ekscytonów w zawiesinach półprzewodnikowych kropek kwantowych PbS

1. Absorpcja i emisja światła w układzie dwupoziomowym.

Absorpcję światła można opisać jako proces, w którym układ, pochłaniając foton o energii $h\nu$, przechodzi ze stanu początkowego (E_a) do wyższego stanu energetycznego (E_b). Zachodzi tutaj równość $h\nu = E_b - E_a$. Liczba zachodzących przejść jest proporcjonalna do liczby stanów układu (N_a) o energii E_a oraz do gęstości energii promieniowania ρ . Liczbę przejść między dwoma poziomami energetycznymi w jednostce czasu możemy opisać równaniem:

$$\frac{dN}{dt} = B_{ab} N_a \rho \quad (1.1)$$

gdzie B_{ij} jest współczynnikiem proporcjonalności.

Okazuje się, że promieniowanie o energii równej różnicy dwóch poziomów energetycznych ($E_j - E_i$) może wywoływać również przejście ze stanu wyższego do niższego, w wyniku czego następuje emisja fotonu. Zjawisko to nosi nazwę emisji wymuszonej. Liczba przejść w jednostce czasu dla powyżej opisanego procesu jest dana wzorem:

$$\frac{dN}{dt} = B_{ba} N_b \rho \quad (1.2)$$

gdzie B_{ba} jest współczynnikiem proporcjonalności a N_b oznacza liczbę obsadzonych stanów o energii E_b .

Nawet, jeśli składniki układu przebywające w stanie wzbudzonym nie oddziałują z promieniowaniem o odpowiedniej energii fotonów, stan wzbudzony E_b ma tendencję do samorzutnego obniżania swojej energii w wyniku czego emituje foton $h\nu = E_b - E_a$. Dynamikę tego procesu, nazywanego emisją spontaniczną, opisuje równanie:

$$\frac{dN}{dt} = A_{ba} N_b \quad (1.3)$$

Jako, że emisja spontaniczna zachodzi bez udziału zewnętrznego promieniowania, równanie powyższe nie zawiera gęstości fotonów.

Stałe B_{ab} , B_{ba} i A_{ba} zostały wprowadzone po raz pierwszy przez Alberta Einsteina, dlatego też zostały nazwane *współczynnikami Einsteina*. Wszystkie te współczynniki są ze sobą powiązane a zależności między nimi można w prosty sposób wyprowadzić rozważając

zachowanie układu złożonego z N identycznych atomów będących w równowadze termodynamicznej z promieniowaniem. Jako że w stanie równowagi liczba przejść z poziomu niższego musi być równa liczbie przejść odwrotnych, zachodzące procesy można opisać równaniem:

$$B_{ab}N_a\rho = B_{ba}N_b\rho + A_{ba}N_b \quad (1.4)$$

Wzór 1.4 możemy przekształcić uzyskując:

$$\rho = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \cdot \frac{1}{(B_{ab}N_a/B_{ba}N_b)-1} \quad (1.5)$$

Zgodnie z prawem Boltzmanna, stosunek obsadzeń poziomów N_a i N_b układu w temperaturze T można zapisać równaniem:

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{\frac{E_b-E_a}{kT}} \quad (1.6)$$

k - stała Boltzmanna.

Podstawiając wyrażenie 1.6 do 1.5 otrzymujemy:

$$\rho = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{ab} \cdot e^{\frac{E_b-E_a}{kT}}}{B_{ba}} - 1} \quad (1.7)$$

By z równania 1.7 wyznaczyć zależność pomiędzy współczynnikami Einsteina skorzystać można z zależności, która mówi, że gdy temperatura dąży do nieskończoności gęstość promieniowania również staje się nieskończona. W takim wypadku czynnik $e^{\frac{E_b-E_a}{kT}}$ dąży do 1 i równanie 1.7 przybiera postać:

$$\rho(T \rightarrow \infty) = \frac{A_{ba}}{B_{ab}-B_{ba}} \quad (1.7)$$

Powyzsza równość będzie spełniona tylko wtedy, gdy $B_{ab} = B_{ba}$, co oznacza, że współczynniki absorpcji i emisji wymuszonej muszą być sobie równe.

Istnieje również zależność pomiędzy absorpcją a emisją spontaniczną, którą można wyprowadzić zakładając, że promieniowanie w układzie jest promieniowaniem ciała doskonale czarnego:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT}-1} \quad (1.8)$$

Korzystając z równości 1.7 można zapisać:

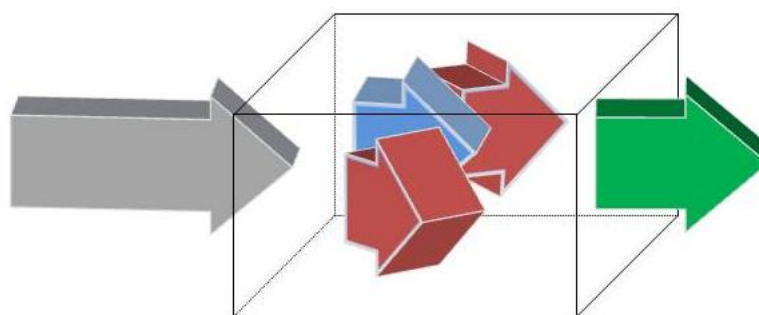
$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E_b-E_a}{kT}}-1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT}-1} \quad (1.9)$$

Skąd wynika, że:

$$A_{ba} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ba} \quad (1.8)$$

2. Prawo Lamberta-Beera

Wiązka światła przechodzącego przez przezroczystą substancję może ulegać procesom zarówno absorpcji jak i rozpraszania (Rys. 2.1).



Światło: ■ dochodzące do próbki, ■ rozpraszane
 ■ zaabsorbowane, ■ przechodzące przez próbkę

Rysunek 2.1. Procesy zachodzące w trakcie przechodzenia promieniowania przez próbkę.

Intensywność wiązki po przejściu przez próbkę jest osłabiona ze względu na procesy absorpcji i rozpraszania światła zachodzące w ośrodku. Obydwa procesy zachodzą w wyniku oddziaływania fotonów z atomami bądź cząsteczkami ośrodka, a prawdopodobieństwo ich jest określone przez, zależną od energii fotonu i powierzchni cząstki, wielkość zwaną przekrojem czynnym (σ).

Jeżeli wiązka światła o intensywności I_0 przechodzi przez próbkę o grubości x i stężeniu C , to po przebyciu drogi dx obniży swoją intensywność o wartość dI_x . Ubytek fotonów z wiązki przechodzącej przez ośrodek opisuje wzór:

$$\frac{dI_x}{dx} = -I_x C \sigma \quad (2.1)$$

Powyższe równanie można zapisać w formie całkowej:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = - \int_0^x C \sigma dx \quad (2.2)$$

Po rozwiązaniu dostajemy:

$$I = I_0 e^{-\sigma C x} = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.3)$$

Powyższe równanie jest znane jako prawo Lamberta-Beera. $\mu = \sigma C$ to liniowy współczynnik osłabienia promieniowania a jego wartość dla danej substancji zależy od długości fali (λ).

Równanie 2.3 można by więc zapisać w formie:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\mu(\lambda)x} \quad (2.3)$$

W praktyce laboratoryjnej prawo Lamberta-Beera przyjęło się zapisywać w innej postaci, która używa pojęcia absorpcji (A):

$$A = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda)e^{-\mu x}}\right) = \log(e^{\mu x}) \quad (2.4)$$

Z powyższego wynika, że:

$$A = \log(e^{\mu x}) = 0.4343 \mu x \quad (2.5)$$

Jako, że wyrażenie 2.5 zawiera zarówno efekty związane z absorpcją jak i rozpraszaniem światła, możemy zdefiniować współczynnik ekstynkcji:

$$\varepsilon = 0.4343 \sigma \quad (2.6)$$

Ostatecznie absorpcję opisuje wzór:

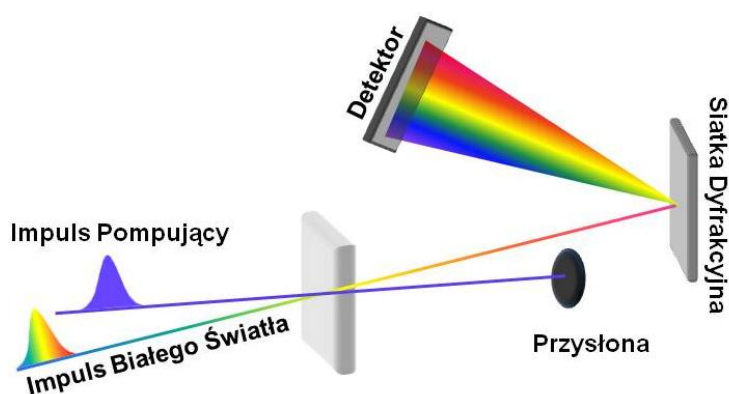
$$A = \varepsilon C x \quad (2.6)$$

3. Czasowo-rozdzielcza spektroskopia absorpcji przejściowej.

Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej (TA) jest czasowo-rozdzielczą techniką typu „pompa-sonda” umożliwiającą badanie ultraszybkich procesów zachodzących w materii, o czasach trwania znacznie krótszych niż nanosekunda (Tabela 1). Pomiar tak

szybkich dynamik wymaga zastosowania impulsowych źródeł światła o czasie trwania o wiele krótszym niż ten, w którym zachodzi proces. Jako że użycie laserów wytwarzających ultrakrótkie impulsy rzędu kilkunastu femtosekund nie stanowi obecnie żadnego problemu, badanie dynamiki nawet najszybszych procesów chemicznych zachodzących w materii nie jest obecnie większym wyzwaniem.

W czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej cząsteczki są wzbudzone do wyższego poziomu elektronowego silnym impulsem światła (impulsem pompującym, pompą). Przez wzbudzony obszar próbki przechodzi, również słaby impuls, nazywany impulsem sondującym (sonda), Rys. 1. Impuls ten jest z femtosekundową dokładnością opóźniany w czasie względem pompy. Sonda niesie ze sobą do detektora informacje na temat zmian w ośrodku wywołanych przez impuls pompujący.

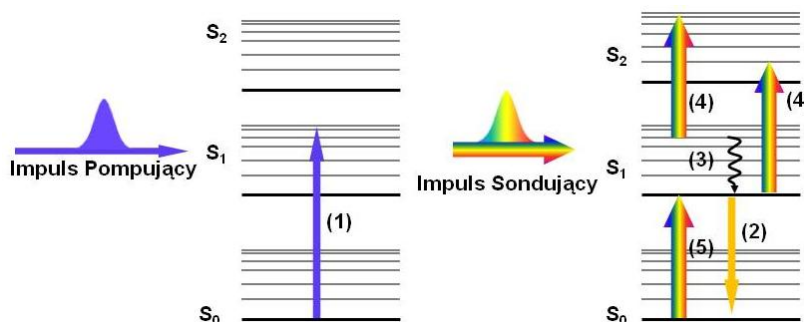


Rys. 3.1. Fragment układu do pomiarów absorpcji przejściowej. Opóźniony w czasie, względem impulsu pompującego, impuls sondujący przechodzi przez wcześniej wzbudzony obszar próbki. Impuls po rozszczepieniu na siatce dyfrakcyjnej pada na matrycę światłoczułą, dając widmo absorpcyjne w pewnym, określonym punkcie czasu.

Bezpośrednio po wzbudzeniu układ badany zaczyna relaksować do stanu podstawowego poprzez układ poziomów charakterystycznych dla danej substancji. Sonda, opóźniona w każdym pomiarze względem pompy o inny odcinek czasu, przechodząc przez próbkę zastaje układ w trochę innym stanie i może go wtórnie wzbudzać do wyższych stanów elektronowych. W takim wypadku intensywność jej będzie się obniżać. Jeżeli we wzbudzonej próbce będzie zachodziła emisja spontaniczna, bądź emisja wymuszona przy długości fali sondy, wtedy wiązka ta zwiększy swoją intensywność. Procesy zachodzące w wyniku oddziaływania sondy ze wzbudzonym układem badany przedstawia schematycznie Rys. 3.2.

Po przejściu przez próbkę, impuls próbkujący pada na detektor, którym może być fotodioda lub jednowymiarowa matryca światłoczuła, i zostaje zarejestrowany. Żeby możliwe było obserwacja zmian widma sondy w wyniku oddziaływania ze wzbudzonym układem,

wiązka światła, przed przejściem przez próbkę, dzielona jest na dwie, z których jedna stanowi sondę a druga referencję. Zarejestrowany na jednym detektorze sygnał sondy jest porównywany z sygnałem referencyjnym co daje w konsekwencji krzywe zaniku absorpcji przejściowej w czasie dla danej długości fali (w przypadku fotodiody). Gdy detektorem jest matryca rejestruje się absorpcję przejściową w funkcji długości fali i czasu.



Rys. 3.2. Ewolucja układu po wzbudzeniu impulsem pompującym, (b) słaby impuls sondujący, osiągający próbkę po pewnym czasie od wzbudzenia, zastaje molekuly w różnych stanach elektronowych i może wzbudzić część z nich do wyższych stanów. (1) absorpcja impulsu pompującego, (2) emisja, (3) relaksacja oscylacyjna, (4) i (5) absorpcja impulsu sondującego w stanie wzbudzonym i podstawowym.

W pomiarach czasowo-rozdzielczej absorpcji przejściowej mierzy się absorbancję próbki z udziałem pompy (A_{exc}) i bez jej udziału (A_{noexc}) w funkcji czasu i długości fali:

$$A_{exc} = \log \left(\frac{I_0}{I_{exc}} \right) \quad (3.1)$$

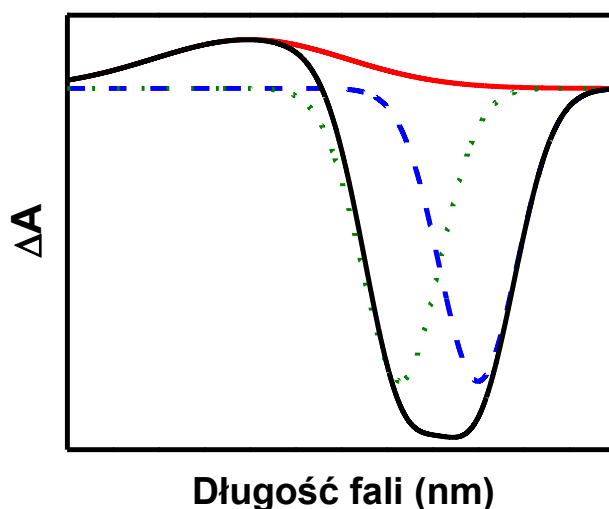
$$A_{noexc} = \log \left(\frac{I_0}{I_{noexc}} \right) \quad (3.2)$$

Różnica wartości tych sygnałów dostarcza informacji o sygnale absorpcji przejściowej:

$$\Delta A = A_{exc} - A_{noexc} = \log \frac{I_{noexc}}{I_{exc}} \quad (3.3)$$

Z powyższego równania wynika, że do pomiarów sygnału absorpcji przejściowej znajomość początkowej intensywności wiązki nie jest potrzebna.

Ze względu na liczne procesy zachodzące we wzbudzonym układzie, widmo absorpcji przejściowe może być dość skomplikowane. Rys. 3.3 przedstawia przykładowy sygnał (TA) w funkcji długości fali będący wynikiem trzech procesów: depopulacji stanu podstawowego, absorpcji w stanie wzbudzonym i emisji ze stanu wzbudzonego.



Rys. 3.3. Widmo absorpcji przejściowej: pasmo wybielania stanu podstawowego (zielona linia kropkowana), pasmo emisji wymuszonej (niebieska linia przerywana) oraz pasmo absorpcji przejściowej (czerwona linia). Czarna linia jest wynikiem wszystkich procesów zachodzących w próbce.

Wzbudzenie próbki powoduje zmniejszenie ilości cząsteczek w stanie podstawowym. W związku z tym, na długościach fal, przy których następuje absorpcja ze tego stanu, sygnał TA staje się ujemny (zielona, kropkowana linia na wykresie). Opisany powyżej proces został nazwany wybielaniem pasma podstawowego (ground state bleaching). Kształt spektralny sygnału uzyskanego w wyniku tego procesu jest identyczny z widmem stacjonarnej absorpcji.

Kolejnym procesem skutkującym pojawieniem się ujemnego sygnału absorpcji przejściowej jest emisja wymuszona zachodząca na długościach fal impulsu sondującego (niebieska, przerywana linia). W tym przypadku, zgodnie z równaniem 3.3, I_{exc} będzie większa niż I_{noexc} a więc, wartość uzyskanego sygnału musi być mniejsza od zera.

Trzecim komponentem widma TA jest absorpcja ze stanu wzbudzonego do jeszcze wyższych poziomów elektronowych, zachodząca w wyniku pochłaniania fotonów impulsu sondującego. W wyniku tego procesu na pewnych długościach fal w próbce pojawia się dodatkowa absorpcja, w związku z czym sygnał ΔA jest większy od zera (czerwona linia na Rys. 3.3).

Proces	Skala czasu (ps)
Ruchy oscylacje	0.001 - 0.5
Relaksacja wibracyjna	0.1 - 100
Procesy rekombinacji	0.01 - 10^6
Fotojonizacja	0.01 - 1
Rotacja cząsteczek	1 - 1000
Międzycząsteczkowe przeniesienie protonu	1 - 100
Międzycząsteczkowe przeniesienie elektronu	0.5 - 10^6

Table 1. Orientacyjne skale fotoindukowanych procesów zachodzących w materii.

4. Przebieg ćwiczenia

1. Przygotowanie zawiesin kropek kwantowych PbS w heksanie, cykloheksanie i toluenie.
2. Pomiary widm absorpcji i emisji przygotowanych zawiesin.
3. Prezentacja układu femtosekundowej spektroskopii absorpcji przejściowej.
4. Rejestracja widm absorpcji przejściowej (od 400 do 800 nm) w funkcji czasu.
5. Dyskusja ultraszybkich procesów kształtujących optyczne właściwości półprzewodnikowych kropek kwantowych.

5. Opracowanie wyników:

1. Charakterystyka widm absorpcyjnych i emisyjnych zawiesin kropek kwantowych PbS.
2. Wskazanie przyczyn różnic między widmami absorpcji oraz emisji kropek kwantowych PbS zawieszonych w różnych rozpuszczalnikach.
3. Scharakteryzowanie ewolucji widma absorpcji przejściowej w funkcji czasu.
4. Dopasowanie krzywych zaniku sygnału absorpcji przejściowej dla kilku długości fal (wskazanych przez prowadzącego).
5. Przyporządkowanie stałych czasowych do procesów zachodzących w badanych układach.

6. Wymagania kolokwialne:

1. Procesy absorpcji i emisji. Absorpcja i emisja w układzie dwupoziomym - współczynniki Einsteina.
2. Prawo Lamberta Bera.
3. Czasowo-rozdzielcze pomiary metodą pompa-sonda.
4. Pomiar sygnału w czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej.
5. Skale czasowe ultraszybkich procesów zachodzących w materii.
6. Wzbudzenia elektronowe w cząsteczkach.

7. Podstawy teorii pasmowej ciała stałego (pasmo walencyjne i przewodnictwa, dziura elektronowa, ekscyton).

7. Literatura

1. Ryszard Naskręcki "Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej" Wydawnictwo Naukowe UAM.
2. Wolfgang Demtröder "Spektroskopia Laserowa" Wydawnictwo Naukowe PWN.
3. Zbigniew Kęcki "Podstawy spektroskopii molekularnej" Wydawnictwo Naukowe PWN.
4. Joanna Sadlej "Spektroskopia molekularna" Wydawnictwo Naukowo Techniczne.