



III. Fotospektroskopie

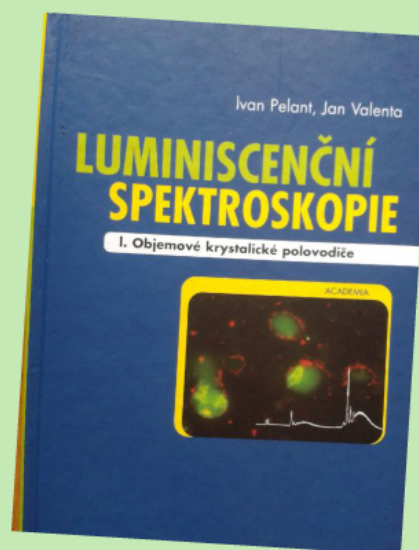
Jan Soubusta



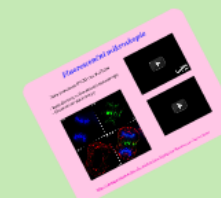
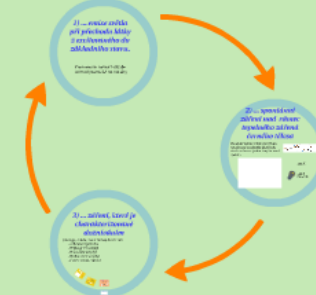
Budeme se bavit o luminiscenci
a o měření spekter luminiscence

Co je to luminiscence?

1: Pokud přivedu látku prostřednictvím nějaké vnější síly do excitovaného stavu a látka část této přebytečné energie vyzáří formou světla (fotonů)



Definice: Luminiscence je ...





III. Fotospektroskopie

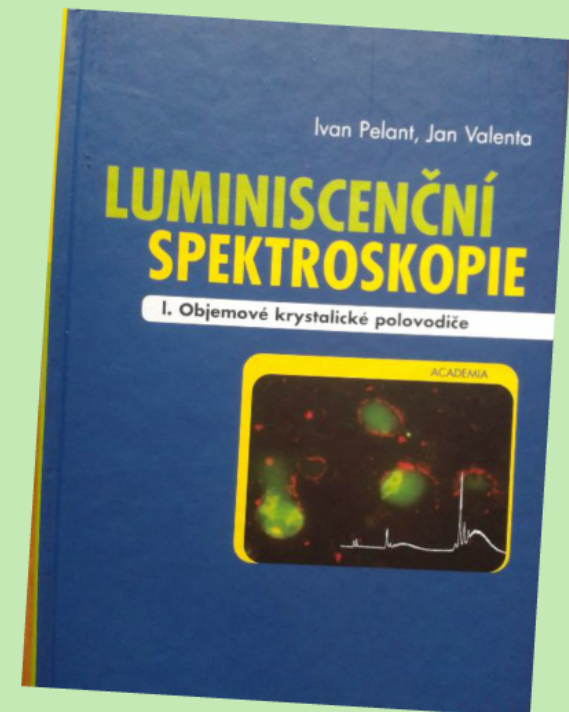
Jan Soubusta



Budeme se bavit o luminiscenci
a o měření spekter luminiscence

Co je to luminiscence?

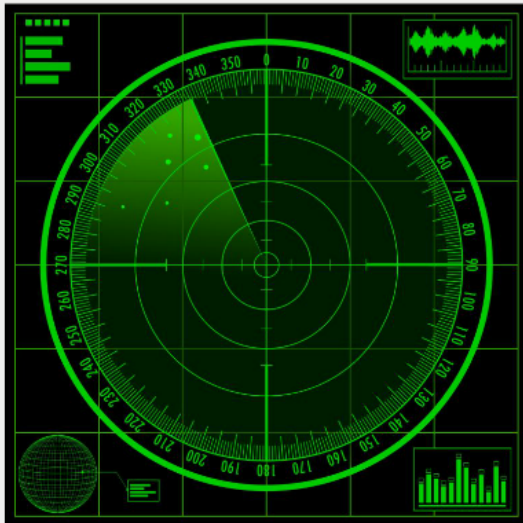
1: Pokud přivedu látku prostřednictvím nějaké vnější síly do excitovaného stavu a látka část této přebytečné energie vyzáří formou světla (fotonů)



Kde se začala luminiscence prvně používat?



- v zářivkách k přeměně UV na VIS
- luminofor do obrazovek radarů
- scintilátory
- bezpečnostní nátěry a nápisy
- barevné displeje
- polovodiče LED + lasery



v tubici zářivky jsou páry rtuti a argonu, které svítí v UV

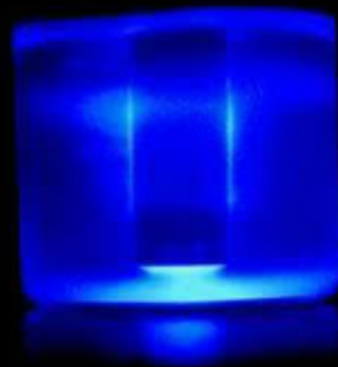


Třídění luminiscence podle způsobu excitace

- fotoluminiscence
 - UV, VIS záření
- rentgenoluminiscence
 - RTG záření
- katodoluminiscence
 - elektronovým svazkem
 - urychlené napětím 100 V – 100 kV
 - záření z povrchu, práškové vzorky
- elektroluminiscence
 - elektrickým proudem
 - LED dioda
- radioluminiscence
 - radioaktivními produkty:
 - α , β , γ zářením – scintilace, scintilátory
- sonoluminiscence
 - ultrazvuk
- triboluminiscence
 - mechanicky
 - deformací, třením, lámáním
- chemiluminiscence
 - chemické reakce
 - ohňostroj
- bioluminiscence
 - okysličování bílkovin organismy



Co je co?



Jak probíhá proces luminiscence?

Luminiscence probíhá ve třech krocích:

1. Excitace

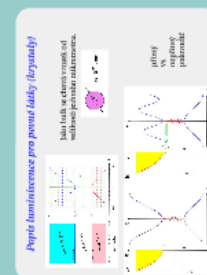
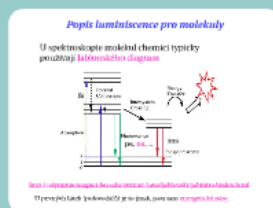
absorpce energie absorpčním centrem látky

2. Přenos energie

z absorpčního na rekombinační centrum

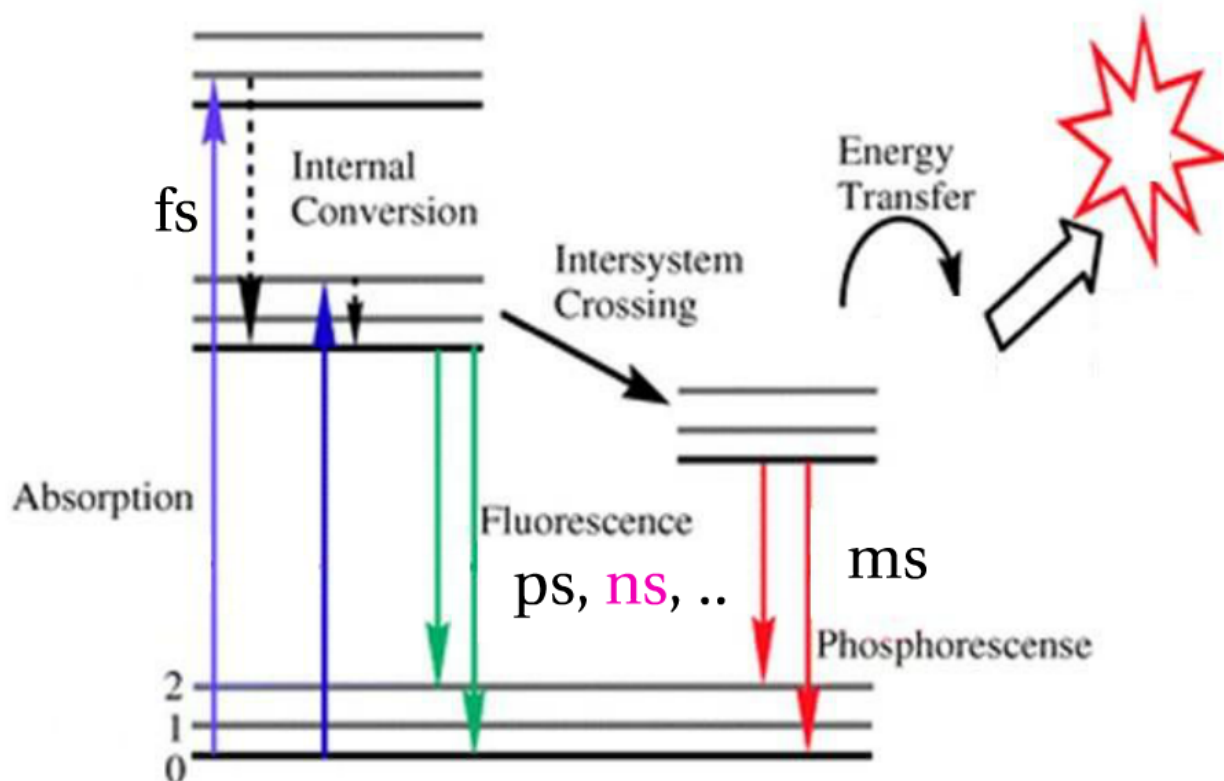
3. Vyzáření energie

rekombinační centrum přejde do základního stavu a rozdílovou energii vysvítí



Popis luminiscence pro molekuly

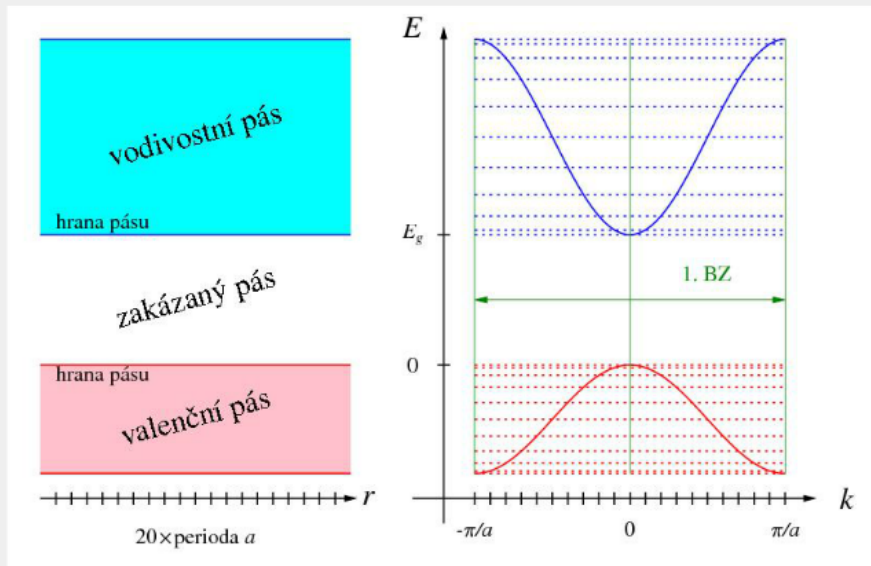
U spektroskopie molekul chemici typicky používají **Jablonského diagram**



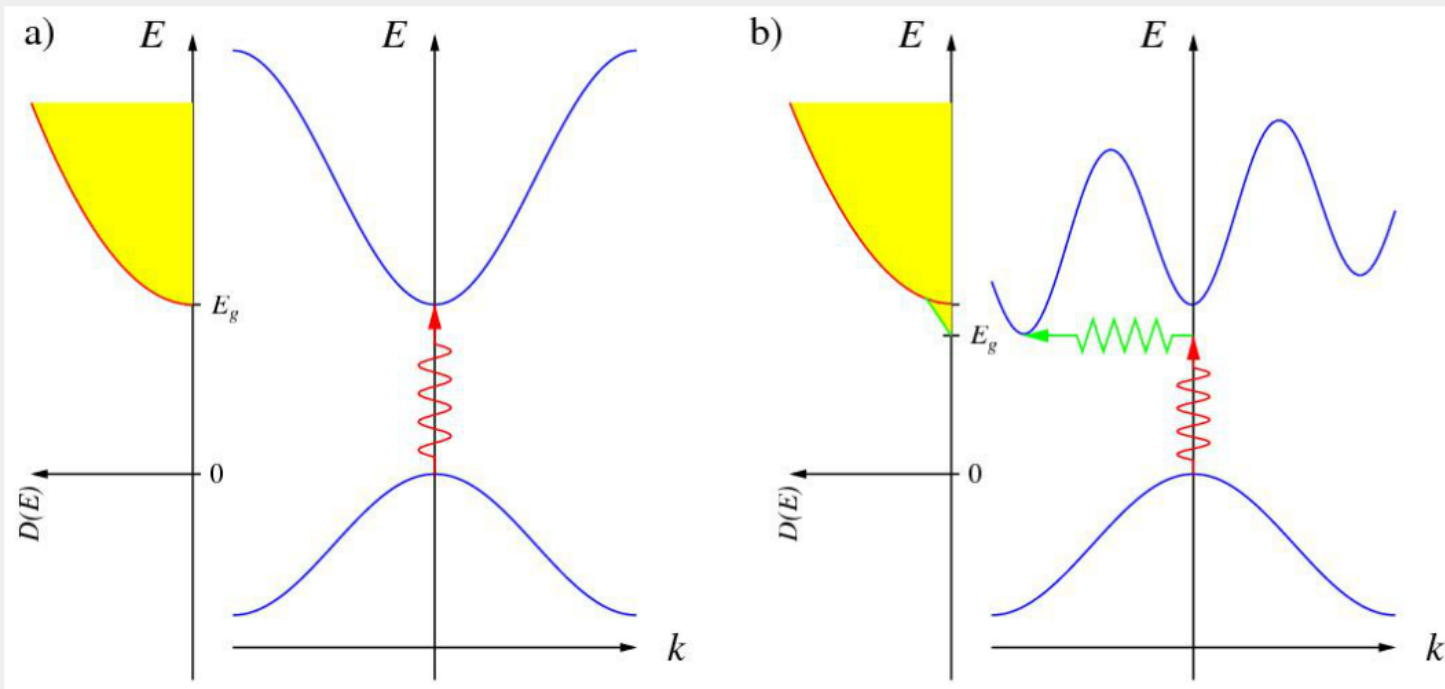
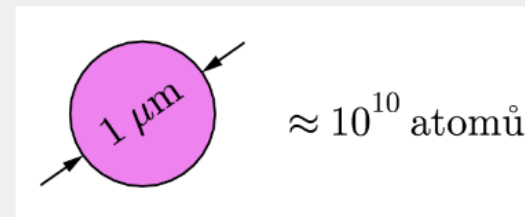
<http://olympus.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/jabintro/index.html>

U pevných látek (polovodičů) je to jinak, jsou tam **energetické pásy**.

Popis luminiscence pro pevné látky (krystaly)

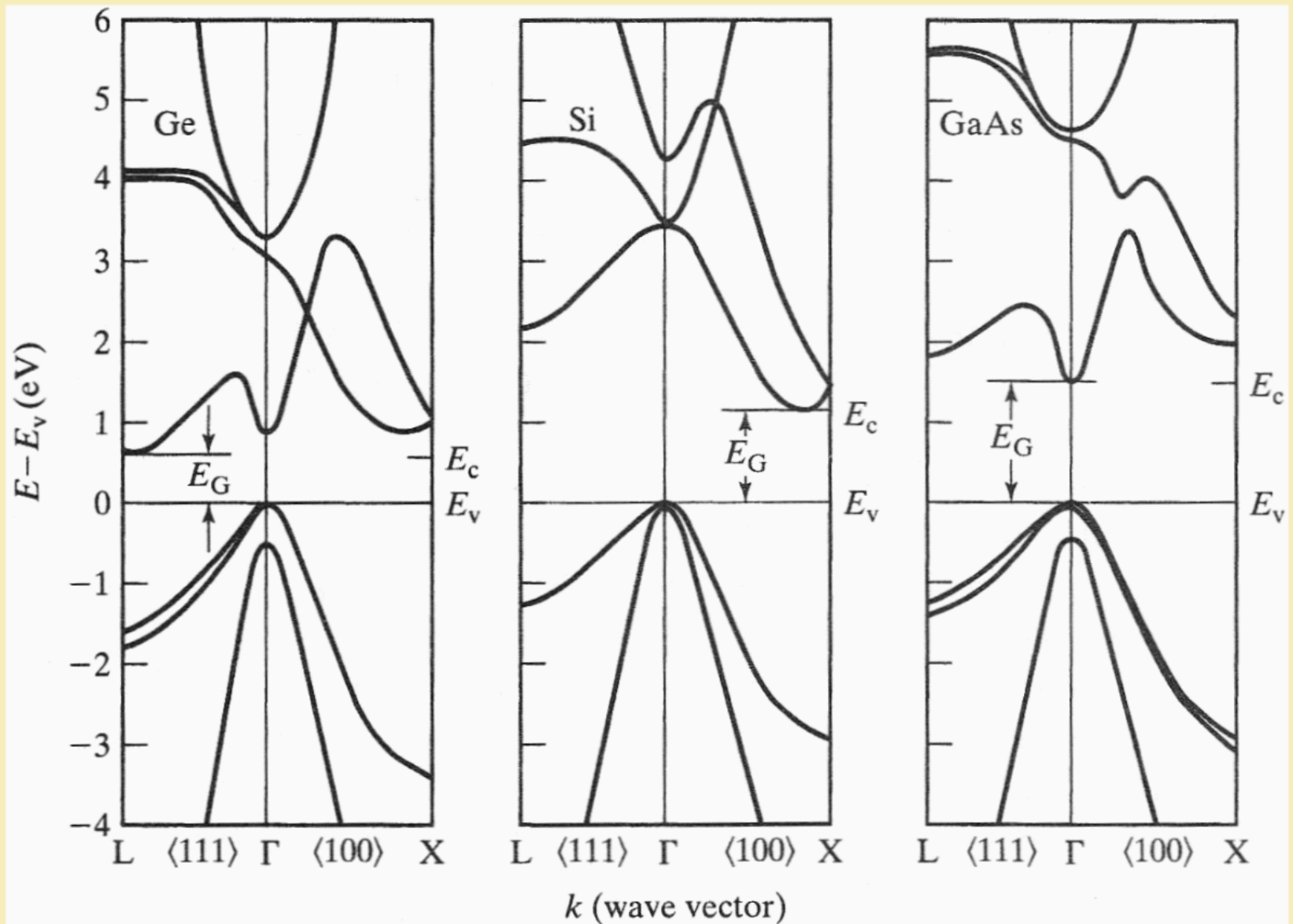


Jako bulk se chová vzorek od velikosti jednoho mikrometru.

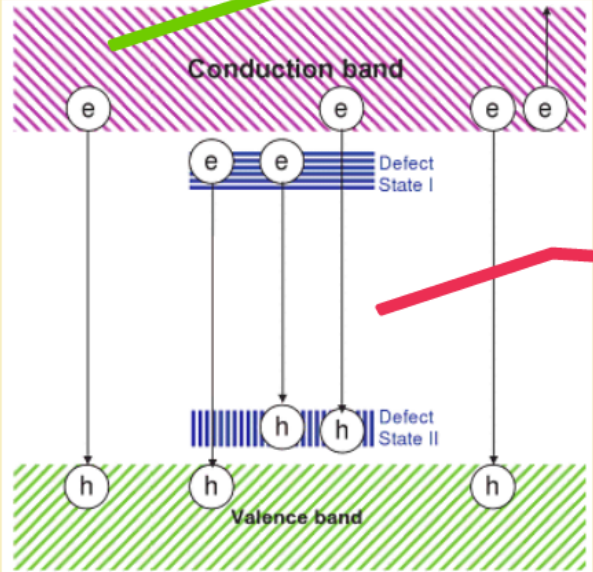


přímý
vs.
nepřímý
polovodič

Energetická pásová struktura reálných krystalů polovodičů

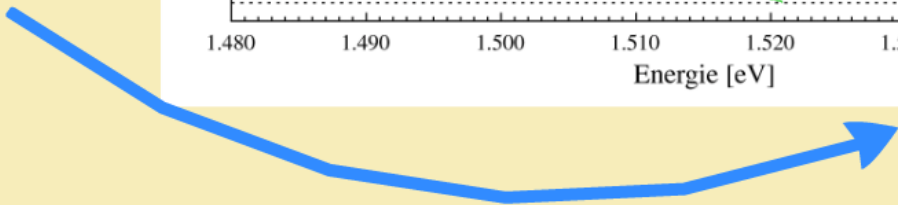
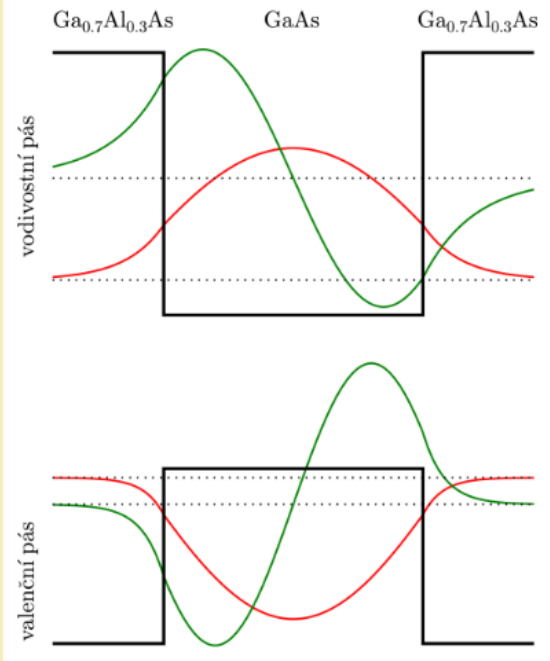
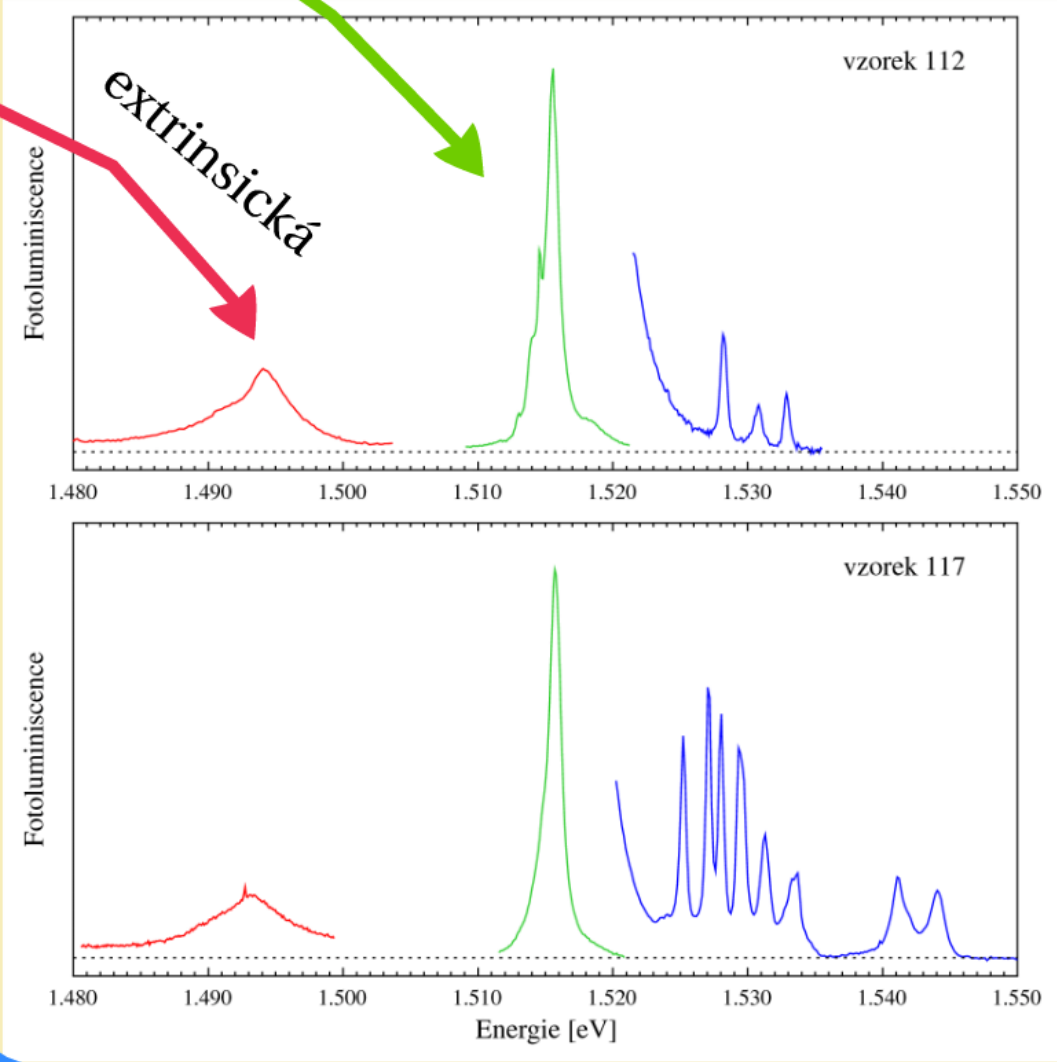


Luminiscence ve vzorku GaAs



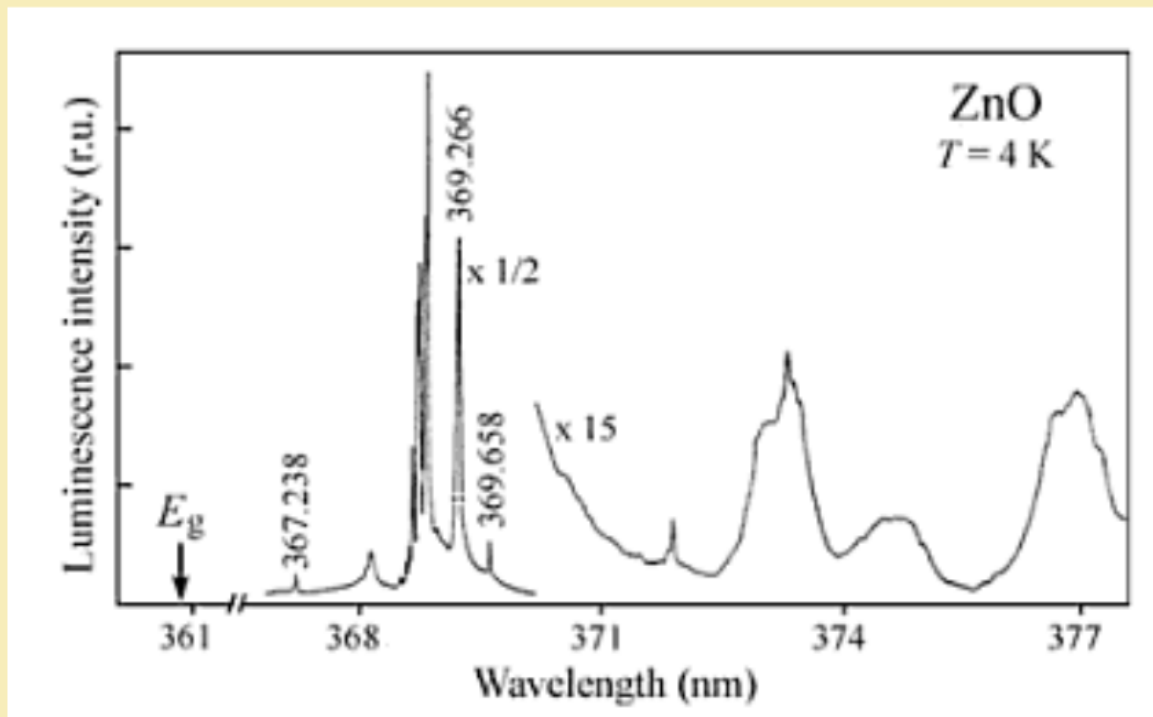
intrinsická

extrinsická



Luminiscenční spektroskopie polovodičů

- Ze spektra se snažíme získat co nejvíce informací o složení a vnitřní struktuře vzorku.
- Převládá-li **excitonová čára**, jde o čistý polovodič bez příměsí.
- **Příměsí** v polovodiči i v malém množství svítí. Matrice, ve které jsou příměsí, slouží jako anténa na absorpci energie. Příměs vytváří zářivé rekombinační centrum.
- Ve spektru nás zajímá oblast kolem **energie zakázaného pásu**, řádově v šířce 100 nm. Typicky stačí rozlišení kolem 0.1 nm.
- Často se měří **za nízkých teplot**, kdy účinnost luminiscence stoupá. Někdy se proto označuje luminiscence jako studené světlo.



Definice: Luminiscence je ...

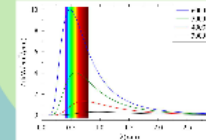
1) ... emise světla při přechodu látky z excitovaného do základního stavu.

Znamená to návrat látky do termodynamické rovnováhy

2) ... spontánní záření nad rámec tepelného záření černého tělesa

Planckův zákon (1900) pro výkon vyzařovaný z jednotky plochy do všech směrů na jednotkový interval spektra.

$$M_{\lambda} = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda k T} - 1}$$



3) ... záření, které je charakterizované dozníváním

Jiné typy světla, které nemají doznívání

- reflexe od povrchu
- Rayleighův rozptyl
- Ramanův rozptyl
- Brillouinův rozptyl
- Čerenkovovo záření



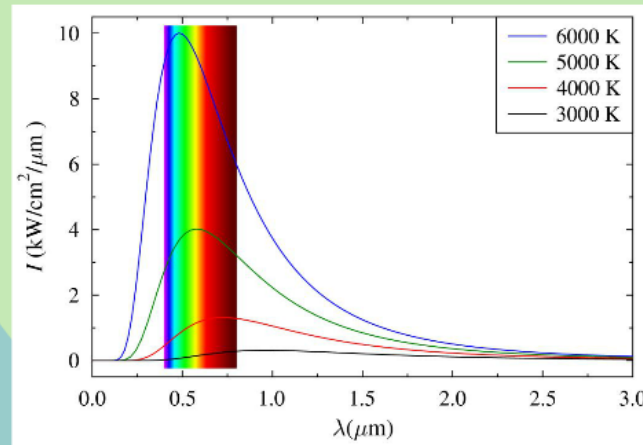
*1) ... emise světla
při přechodu látky
z excitovaného do
základního stavu.*

Znamená to návrat látky do
termodynamické rovnováhy

2) ... spontánní záření nad rámec tepelného záření černého tělesa

Planckův zákon (1900) pro výkon vyzařovaný z jednotky plochy do všech směrů na jednotkový interval spektra.

$$M_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}$$



5800 K



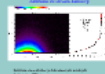
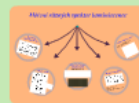
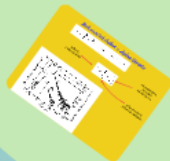
2500 K

2% ve VIS

3) ... záření, které je charakterizované dozníváním

Jiné typy světla, které nemají doznívání

- reflexe od povrchu
- Rayleighův rozptyl
- Ramanův rozptyl
- Brillouinův rozptyl
- Čerenkovovo záření



Relaxační doba = doba života

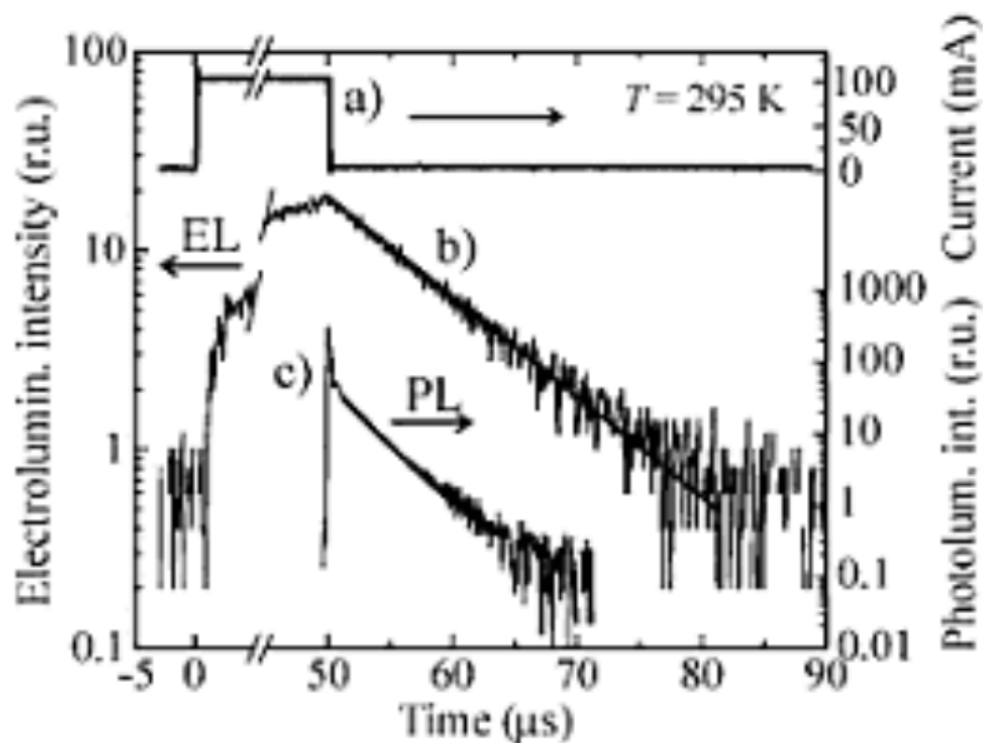
$$I = -\frac{dN}{dt} = \frac{N}{\tau} \quad \Rightarrow \quad I = I_0 e^{-t/\tau}$$

relaxační doba
nezářivé
rekombinace

měřená
relaxační doba

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

relaxační doba
zářivé rekombinace



Limitní případy

$$\tau_r \gg \tau_{nr}$$



dosvit s dobou pro
neradiační přechody

$$\tau_r \ll \tau_{nr}$$



pomalý dosvit porézního
křemíku s pasivovanými
povrchovými stavy

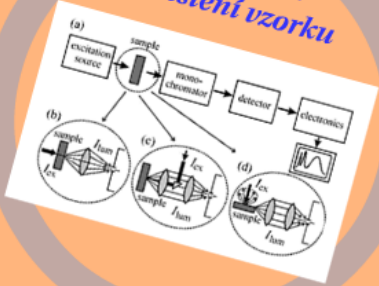
Kvantový výtěžek = účinnost luminiscence

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau} \leq 1$$

Silně luminiskující materiály mají
kvantovou účinnost $0.1 = 10\%$.

Měření různých spekter luminiscence

Emisní PL umístění vzorku

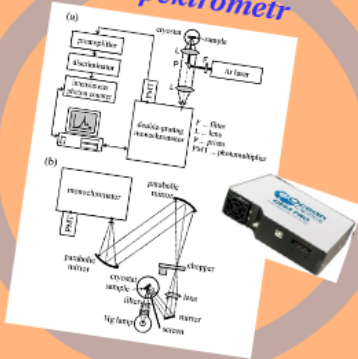


Mikroluminiscence

S pomocí mikroskopové sestavy
máme i prostorové rozlišení.

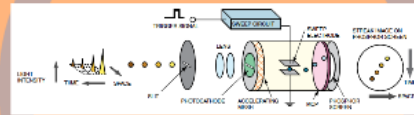


Spektrometr

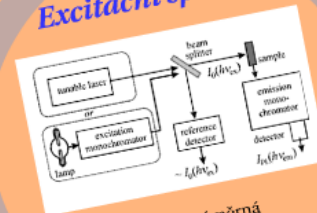


Rozmítací kamera (streak camera)

HAMAMATSU 1970-



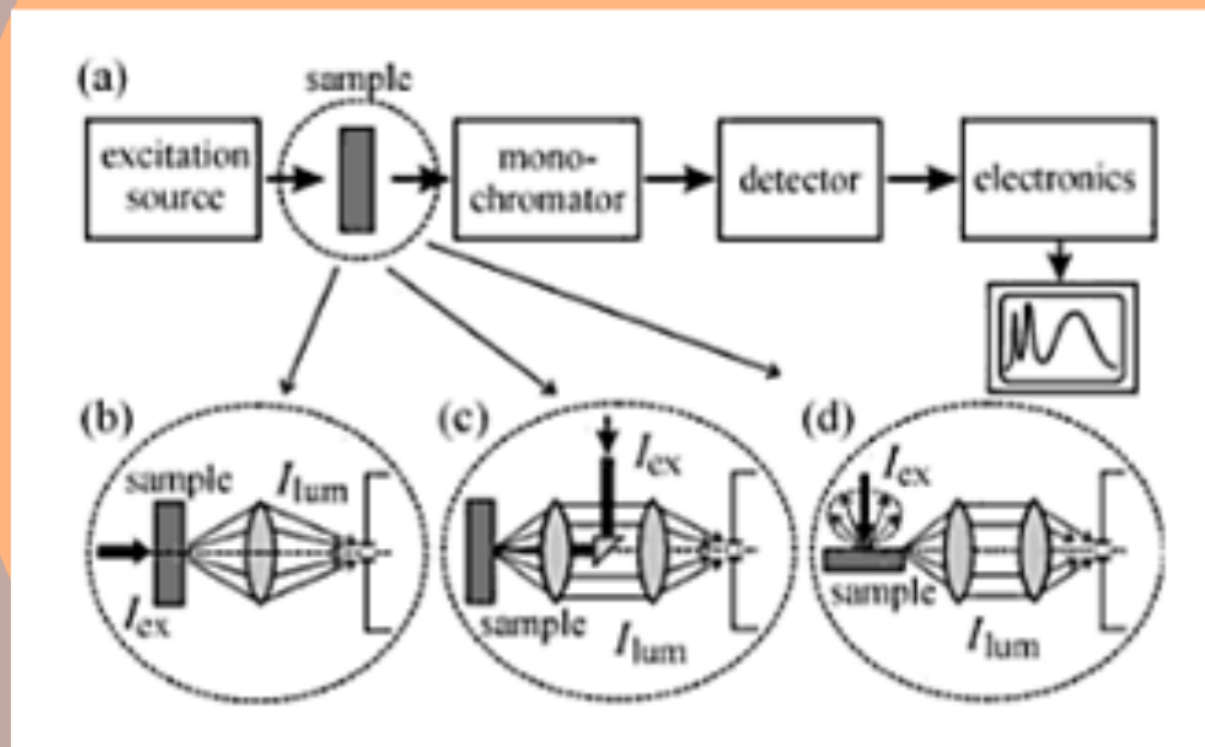
Excitační spektra



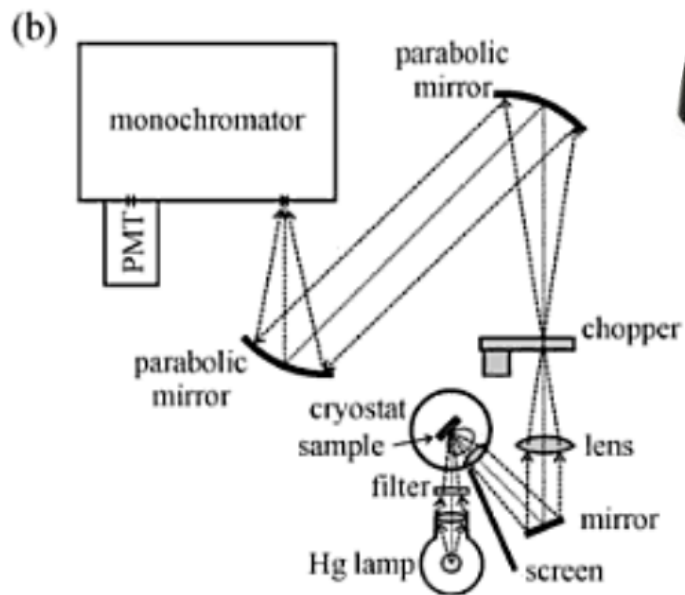
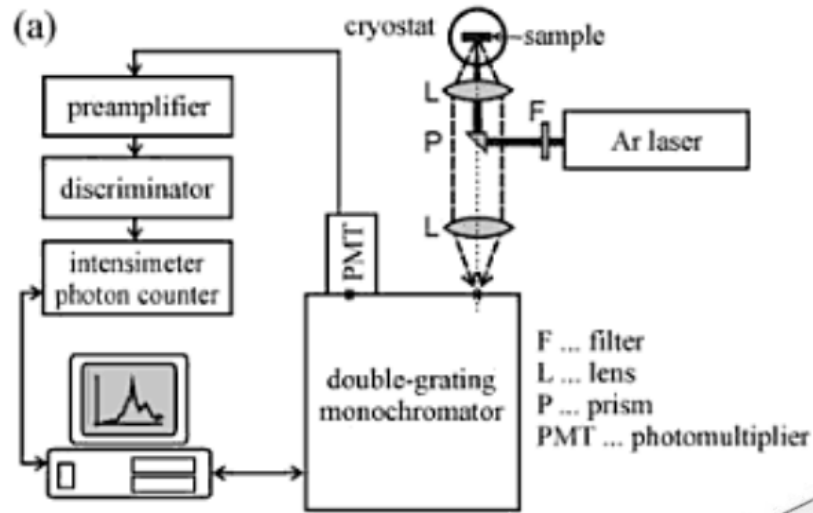
Měřená intenzita je úměrná
absorpci vzorku.
Jsou vidět vyšší energetické hladiny.

Emisní PL

umístění vzorku

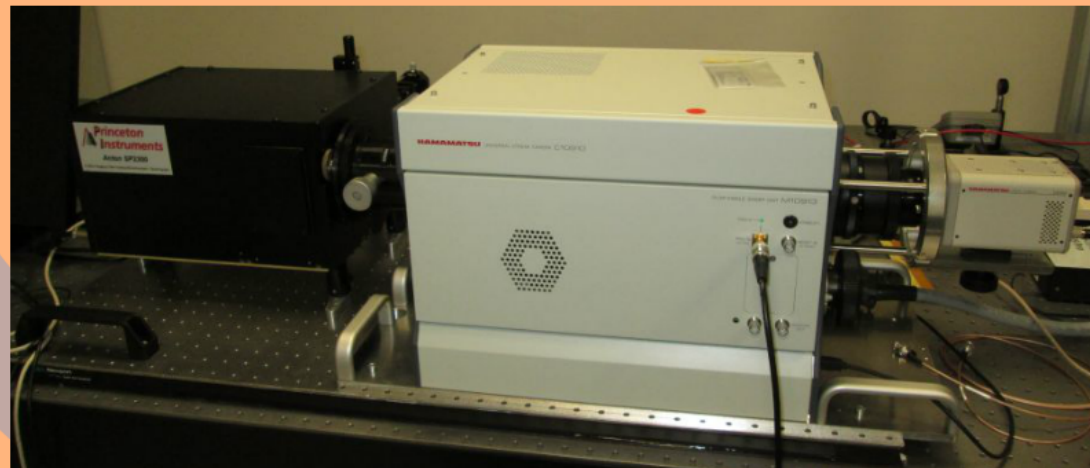
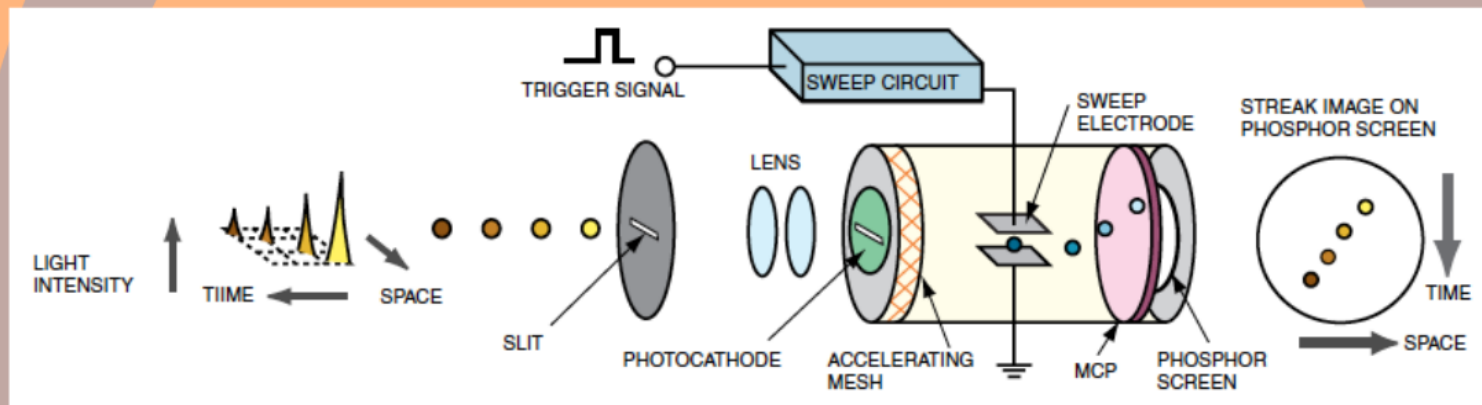


Spektrometr

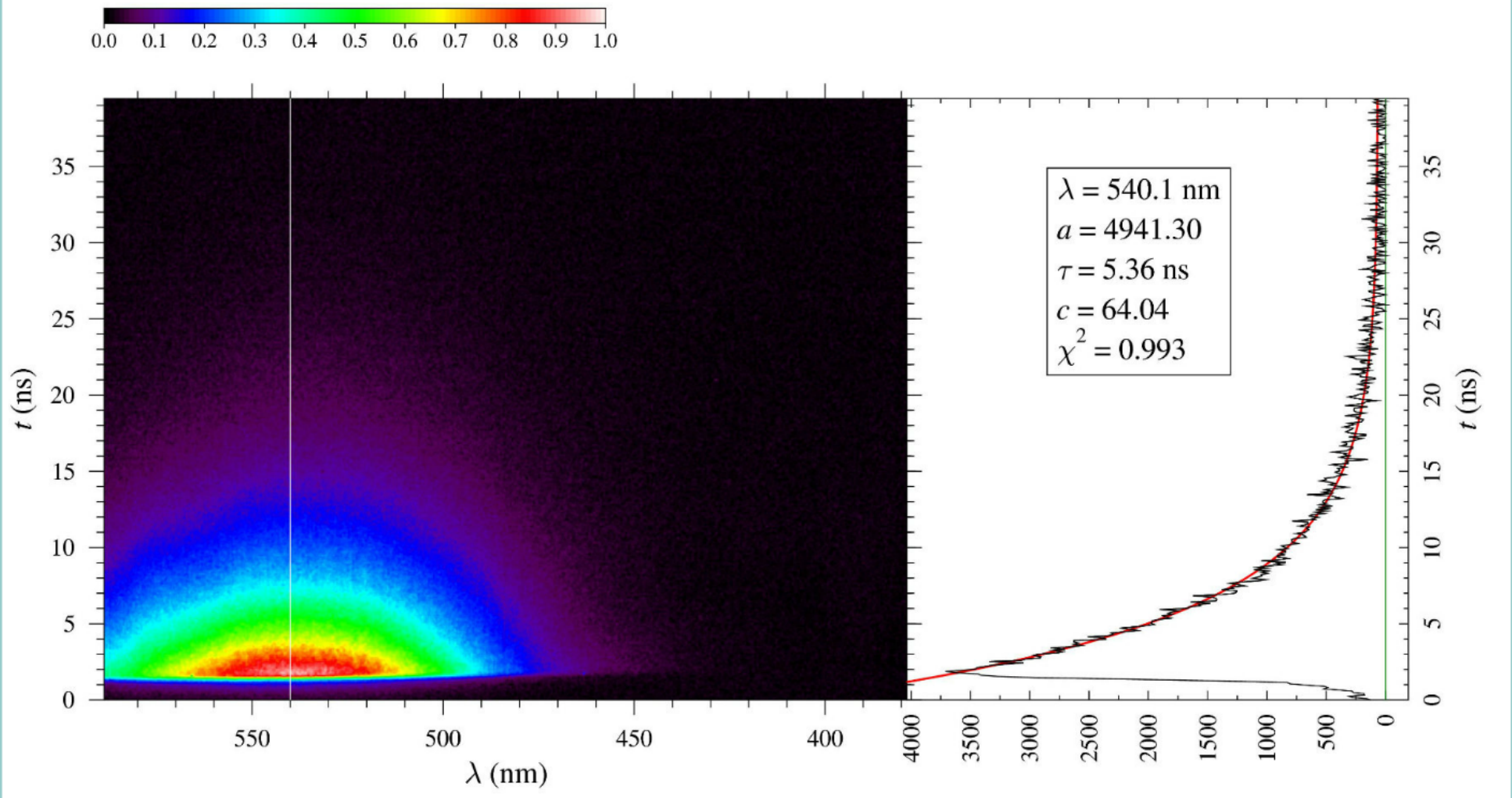


Rozmítací kamera (streak camera)

HAMAMATSU 1970-

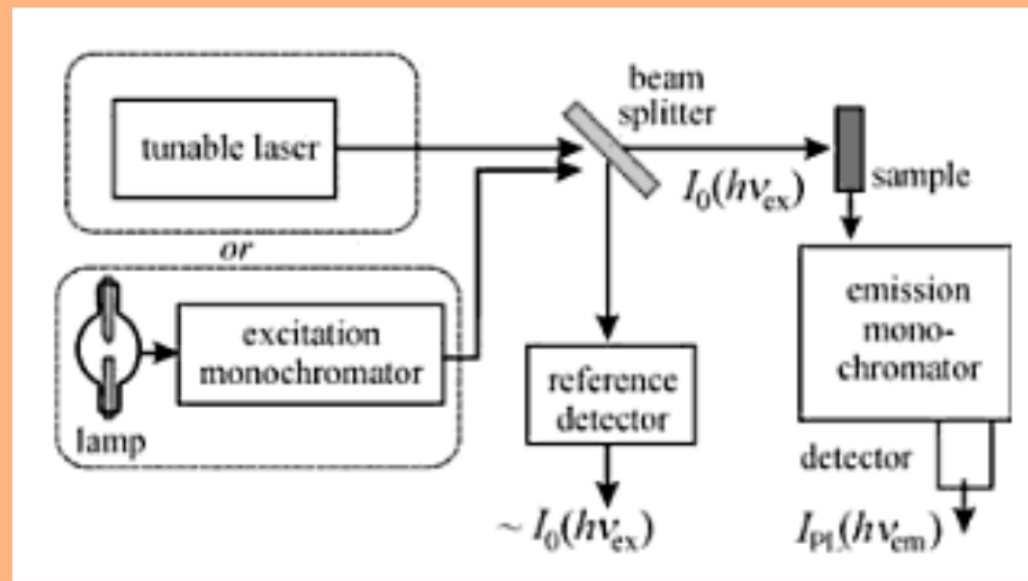


Záznam ze streak kamery



luminescence uhlíkových kvantových teček při čerpání na 400 nm.

Excitační spektra



Měřená intenzita je úměrná absorpci vzorku.
Jsou vidět vyšší energetické hladiny.

Mikroluminiscence

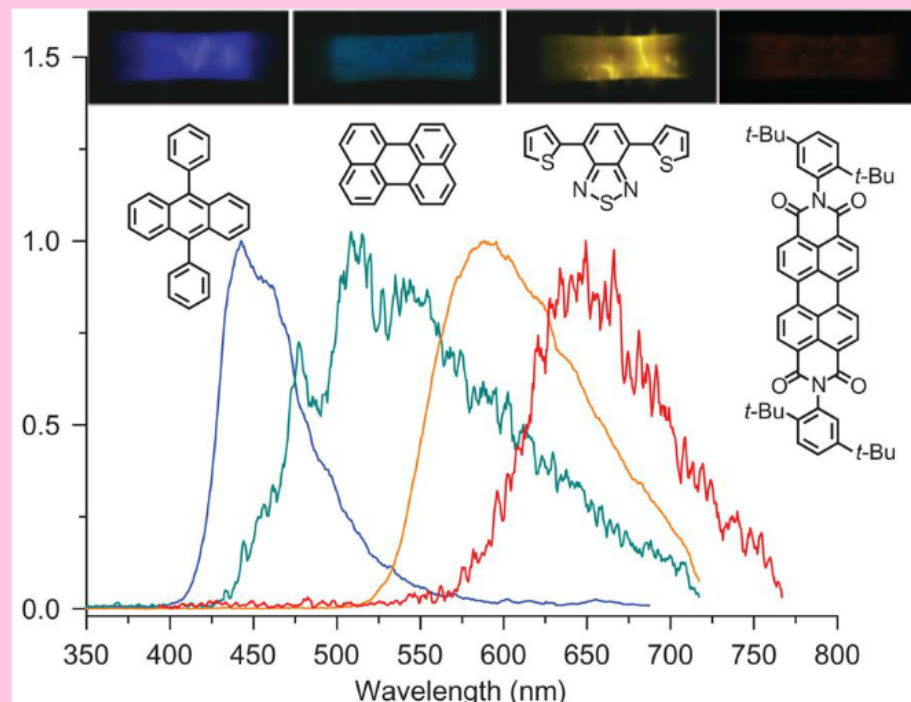
S pomocí mikroskopové sestavy máme i prostorové rozlišení.



Hledání nových luminiscenčních látek

Nové aplikace luminiscence

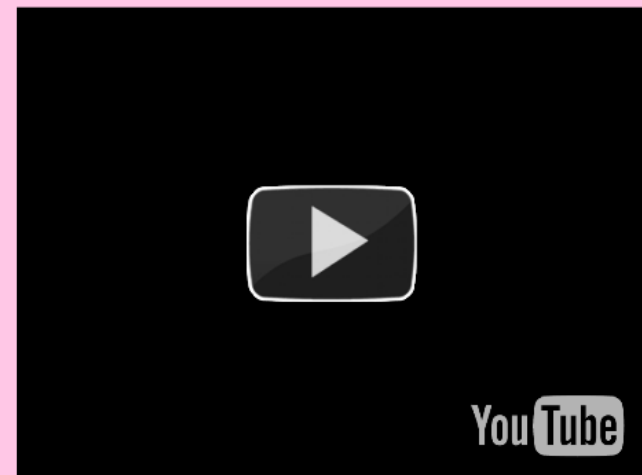
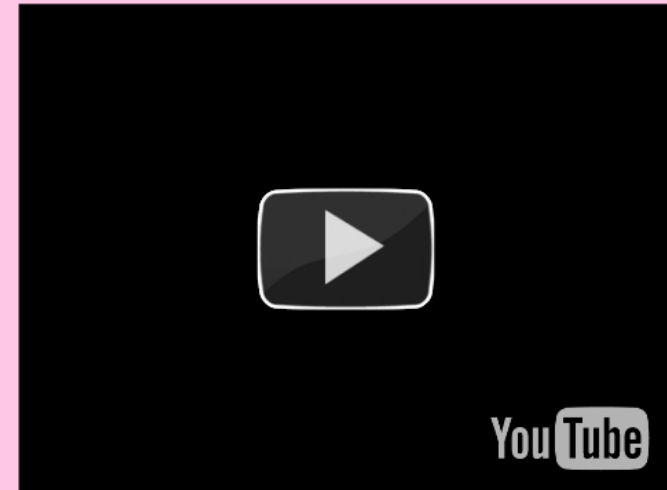
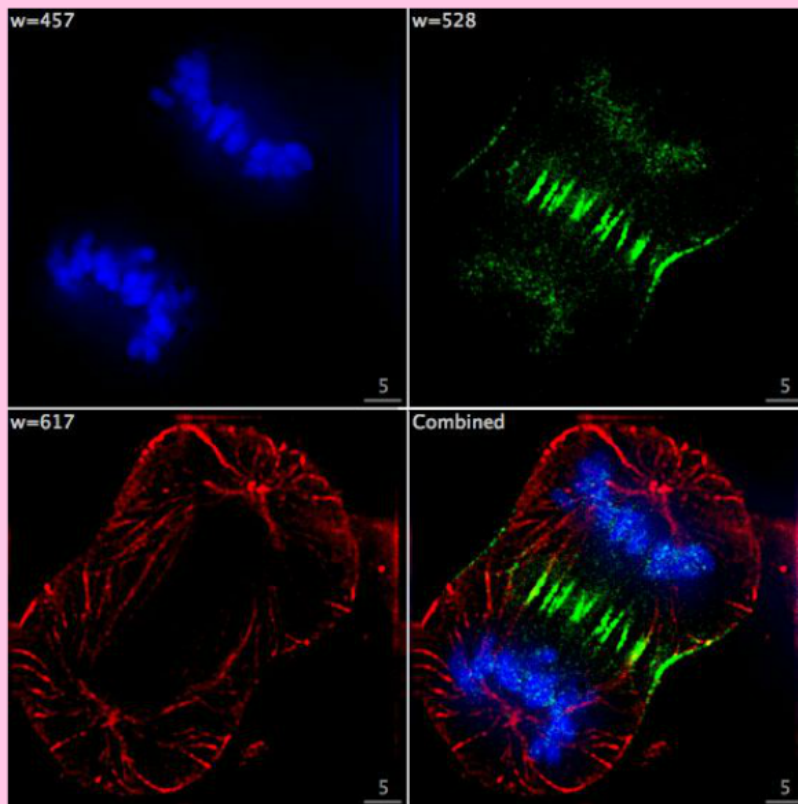
- zvýrazňovače
- prací prášky
- mikroskopie



Fluorescenční mikroskopie

Nico Stuurman (UCSF) na YouTube

- Introduction to fluorescent microscopy
- Fluorescent microscopy



<http://olympus.magnet.fsu.edu/primer/java/lightpaths/fluorescence/index.html>

KONEC