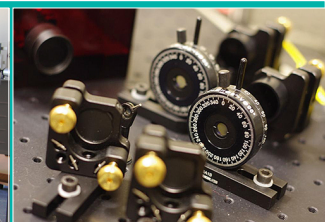


## Ćwiczenie 21

# Badanie właściwości optycznych materiałów domieszkowanych jonami metali przejściowych

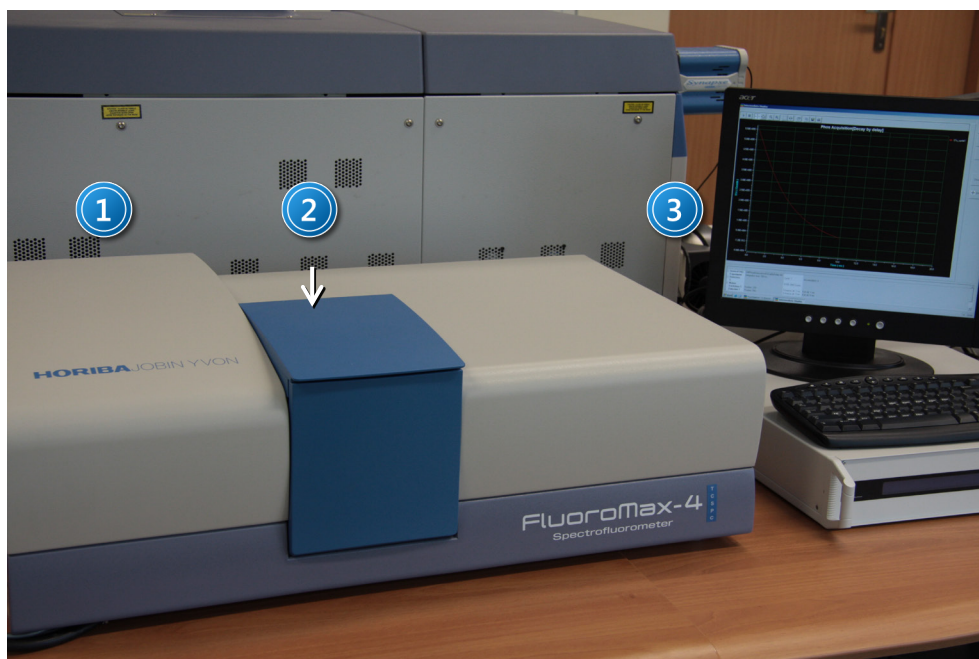


## I. Zagadnienia do opracowania.

1. Budowa krystaliczna ciał stałych:
  - a) sieć krystaliczna;
  - b) komórka elementarna;
  - c) promień jonowy;
  - d) liczba koordynacyjna.
2. Pasmowa struktura energetyczna ciała stałego.
3. Poziomy energetyczne swobodnego atomu i optycznego centrum w kryształ.
4. Teoretyczne podstawy spektroskopii jonów metali przejściowych:
  - a) podstawowe pojęcia teorii pola krystalicznego;
  - b) jon metalu przejściowego w polu krystalicznym;
  - c) diagram konfiguracyjny – klasyczny i kwantowy model współrzędnych konfiguracyjnych w przybliżeniu oscylatora harmonicznego;
  - d) oddziaływanie elektron-sieć;
  - e) energia układu w stanie podstawowym i wzbudzonym;
  - f) przejścia promieniste i bezpromieniste;
  - g) zasada Francka – Condon.
5. Eksperymentalne metody pomiaru:
  - a) widm: absorpcji, wzbudzenia oraz emisji;
  - b) profili czasów zaniku luminescencji.

## II. Zadania doświadczalne.

1. Zapoznać się z układem pomiarowym przedstawionym na *Zdjęcie 1*.



*Zdjęcie 1. Stanowisko do rejestracji widm wzbudzenia, emisji oraz profili zaniku luminescencji: 1 – spektrofluorometr FluoroMax – 4 TCSPC; 2 – komora próbek; 3 – zestaw komputerowy.*

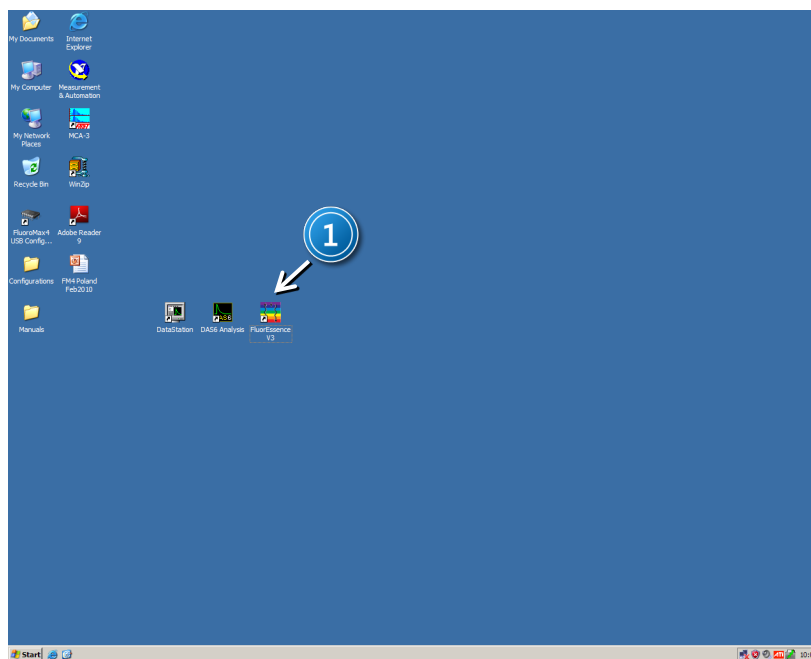
2. Włączyć zasilanie poszczególnych elementów układu:




## UWAGA!

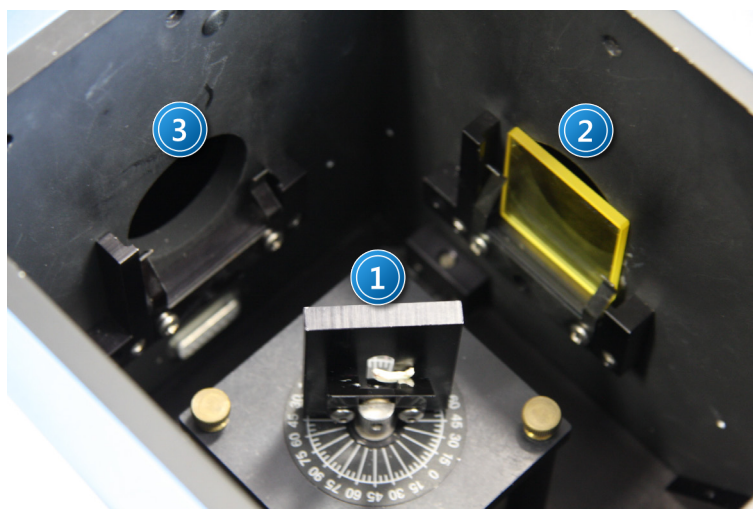
Przed włączeniem zasilania zamknąć komorę próbek 2 na *Zdjęciu 1!!!*  
Wartość liczby zliczeń powinna być niższa od liczby  $6 \cdot 10^5$ .

- włączyć zasilanie spektrofлуorymetru (włącznikiem po prawej stronie obudowy);
  - włączyć komputer (włącznikiem na przedniej płycie obudowy);
3. Sprawdzić czy w porcie USB znajduje się klucz typu *SENTINEL* umożliwiający uruchomienie programu obsługującego spektrofлуorymetr.
  4. Uruchomić główną aplikację pod nazwą *FluorEssence V3* pozwalającą na gromadzenie danych pomiarowych. Jej ikona umieszczona jest na pulpicie 1, *Zdjęcie 2*.



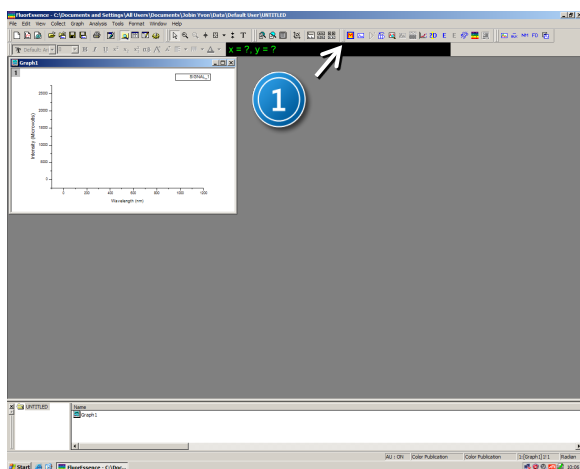
*Zdjęcie 2. Widok ekranu po uruchomieniu systemu: 1 – ikona programu FluorEssence V3.*

5. W oparciu o widma absorpcji próbki  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  (*Rysunek 14*) oraz  $\text{YAlO}_3:\text{Ti}^{3+}$  (*Rysunek 15*) umieszczone w *Dodatku* ustalić obszary długości fal wzbudzenia oraz luminescencji obu próbek.
6. W komorze próbek 2, *Zdjęcie 1* zamontować wybraną próbkę w specjalnym uchwycie przeznaczonym do montowania próbek objętościowych 1, *Zdjęcie 3*.
7. Kąt położenia uchwytu próbek ustalić na około 45 stopni.
8. Z paska przycisków przy pomocy ikony  1, *Zdjęcie 4* lub poprzez wybór *Experiment Setup* w menu *Collect* uruchomić program pozwalający na wybór jednego z trybów pracy urządzenia.

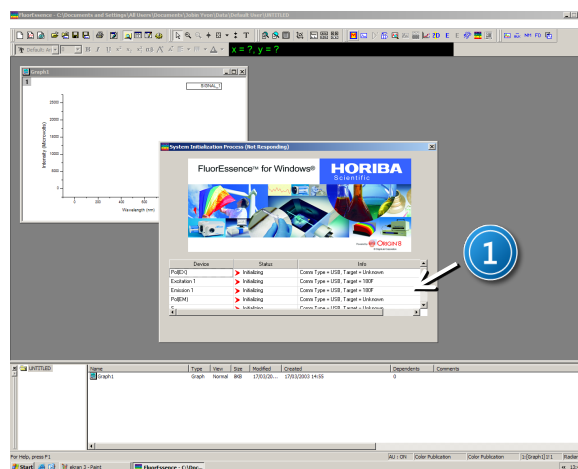



Zdjęcie 3. Widok wnętrza komory pomiarowej: 1 – uchwyt do próbek objętościowych; 2 – miejsce na filtr w torze emisyjnym; 3 – miejsce na filtr w torze wzbudzenia.

9. Skonfigurować spektrofluorymetr do pomiaru widm emisji poprzez następujące kroki: z menu *Main Experimental Menu*, należy wybrać kolejno: *Spectra 1* (Zdjęcie 6), a następnie *Emission 1* (Zdjęcie 7).
10. Ustawić konfigurację układu wzbudzającego i detekcyjnego w zakładce *Monos* (1, Zdjęcie 8). W obszarze *Excitation 1* (2, Zdjęcie 8), wpisać długość fali wzbudzającej, określoną na podstawie maksimów pasm absorpcji: dla  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  - 488 nm, dla  $\text{YAlO}_3:\text{Ti}^{3+}$  - 425 nm natomiast w obszarze *Emission 1* (3, Zdjęcie 8) wpisać zakres długości fal skanowania emisji tj. dla  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{YAlO}_3:\text{Ti}^{3+}$  od 500 nm do 850 nm.
11. Dobrać filtr krawędziowy lub pasmowy do obserwowanego zakresu długości fal i wstawić go w tor detekcji w miejsce 2 na Zdjęciu 3.
12. Ustawić parametry detektora w zakładce *Detectors* (1, Zdjęcie 9). W obszarze *Select* (2, Zdjęcie 9) włączyć detektor *S1* z korekcją widmową *Correction*. *Integration time* ustawić na 1 ms, włączyć korekcję tła *Dark Offset*, zaś w obszarze *Signal Algebra* (3, Zdjęcie 9) klikając na



Zdjęcie 4. Widok ekranu programu po uruchomieniu ikony programu FluorEssence V3 znajdującej się na pulpicie: 1 – ikona uruchamiająca program pomiarowy.




Zdjęcie 5. Widok ekranu po uruchomieniu ikony : 1 – widok statusu urządzeń uruchamianych podczas programu.

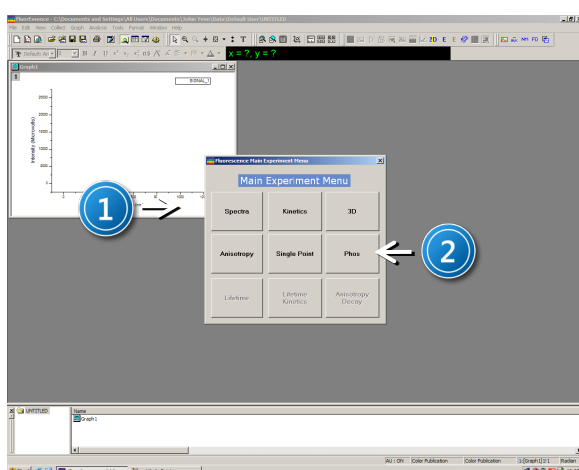
sygnał  $S1c$  i dalej przy pomocy przycisku *Add* umieść go w oknie *Formulas*.




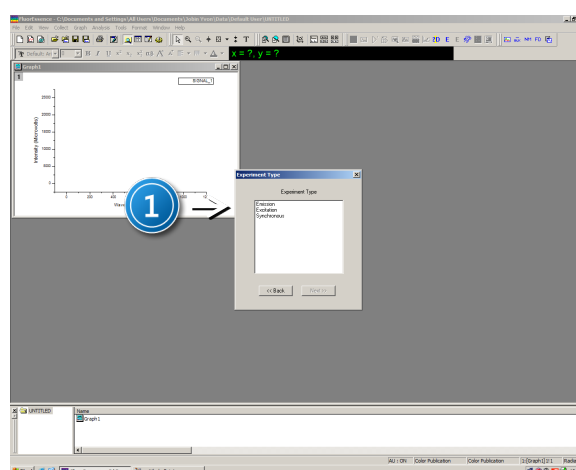
## Wskazówka

W trakcie pomiarów widm emisji szerokość szczeliny monochromatora wzbudzającego ustawić na 5 nm, szerokość szczeliny monochromatora detekcyjnego na 0,5 nm, krok skanowania na 0,25 nm natomiast w pomiarze widm wzbudzenia szerokości szczelin ustawić odwrotnie. Zdolność spektralna urządzenia wynosi 4,25 nm/1 mm.

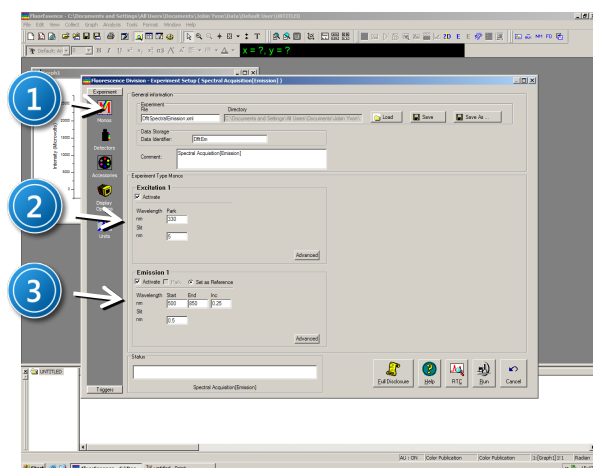
13. Uruchomić pomiar poprzez naciśnięcie klawisza *Run* (4, Zdjęcie 9). Po zakończeniu pomiaru dane zostaną automatycznie przesłane do programu *Origin*.
14. Na podstawie zmierzonego widma emisji wyznaczyć maksimum luminescencji, dobrać filtr krawędziowy lub pasmowy przepuszczający wyznaczoną długość fali oraz wstawić go w tor detekcji (2, Zdjęcie 3).
15. Zmierzyć widmo wzbudzenia wykonując kolejno następujące kroki: z paska menu przy pomocy ikony  1, Zdjęcie 4 lub poprzez wybór *Experiment Setup* w menu *Collect* a następnie z menu *Main Experimental Menu*, wybrać kolejno: *Spectra* (1, Zdjęcie 6), *Excitation* (1, Zdjęcie 7). W zakładce *Monos* (1, Zdjęcie 9) w obszarze *Excitation 1* (2, Zdjęcie 9) wpisać zakres długości fal wzbudzających próbkę: Start 250 nm, End 550 nm zaś w obszarze *Emission 1* (3, Zdjęcie 9) w pozycji *Wavelength peak* należy wpisać wyznaczoną wielkość maksimum pasma.
16. Ustawić parametry detektora w zakładce *Detectors* (1, Zdjęcia 9 i 11). W obszarze *Select* (2, Zdjęcie 9) włączyć detektory  $S1$  z korekcją widmową *Correction* i  $R1$ . *Integration time* ustawić na 1 ms, włączyć korektę tła *Dark Offset*, zaś w obszarze *Signal Algebra* (3, Zdjęcie 9) klikając kolejno na sygnał  $S1c$  podzielony przez sygnał  $R1c$  i dalej przy pomocy przycisku *Add* iloraz umieść w oknie *Formulas*.



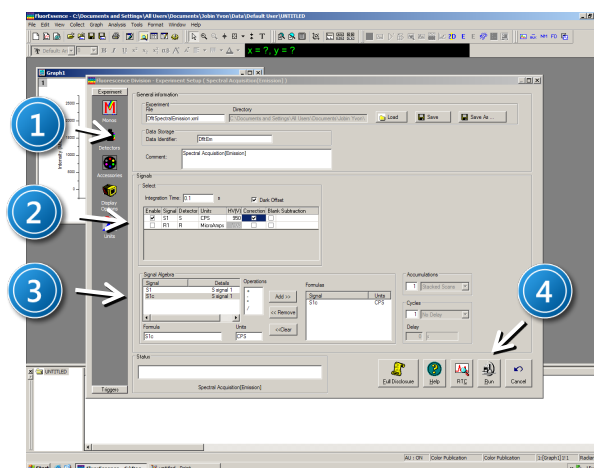
Zdjęcie 6. Widok ekranu po uruchomieniu ikony  1 – menu wyboru sprzętowej konfiguracji urządzenia do pomiarów widm wzbudzenia oraz emisji; 2 – menu wyboru sprzętowej konfiguracji do pomiarów profili zaniku luminescencji.



Zdjęcie 7. Widok ekranu po wybraniu z menu *Main Experimental Menu*, *Spectra*: 1 – menu wyboru typu eksperymentu.




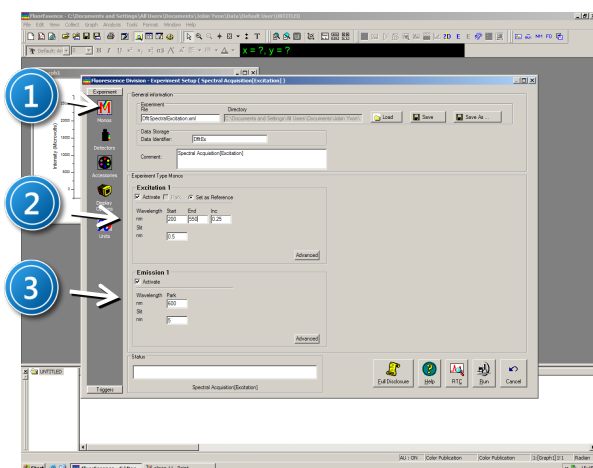
Zdjęcie 8. Widok okna eksperymentalnego pozwalającego na ustawienie parametrów eksperymentu do pomiaru widm emisji: 1 – konfiguracja układu wzbudzącego i detekcyjnego; 2 – ustawienie długości fali wzbudzającej oraz szerokości szczeliny monochromatora wzbudzającego; 3 – konfiguracja układu emisyjnego: początku i końca skanowania, kroku skanowania oraz szerokości szczeliny monochromatora emisyjnego.



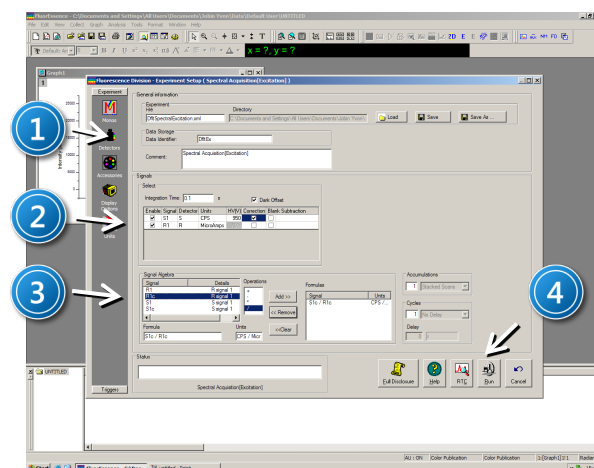
Zdjęcie 9. Widok okna eksperymentalnego pozwalającego na ustawienie parametrów detektora w trakcie pomiarów widm emisji: 1 – konfiguracja detektora; 2 – ustawienie parametrów czasu ekspozycji detektora oraz wyboru sygnałów; 3 – okno algebraicznych operacji na mierzonym sygnale; 4 – przycisk Run uruchamiający pomiar.

17. Uruchomić pomiar poprzez naciśnięcie klawisza Run (4, Zdjęcia 9 i 11). Po zakończeniu pomiaru dane zostaną automatycznie przesłane do programu Origin.

18. Zmierzyć profil czasu zaniku luminescencji dla wyznaczonego maksimum luminescencji wykonując kolejne kroki: z paska menu przy pomocy ikony  1, Zdjęcie 4 lub poprzez wybór *Experiment Setup* w menu *Collect* a następnie z menu *Main Experimental Menu* wybrać



Zdjęcie 10. Widok okna eksperymentalnego pozwalającego na ustawienie parametrów eksperymentu do pomiaru widm wzbudzenia: 1 – konfiguracja układu wzbudzącego i detekcyjnego; 2 – ustawienie zakresu długości fal monochromatora wzbudzającego: początku i końca skanowania oraz szerokości szczeliny monochromatora wzbudzającego; 3 – ustawienie długości fali emisyjnej oraz szerokości szczeliny monochromatora emisyjnego.



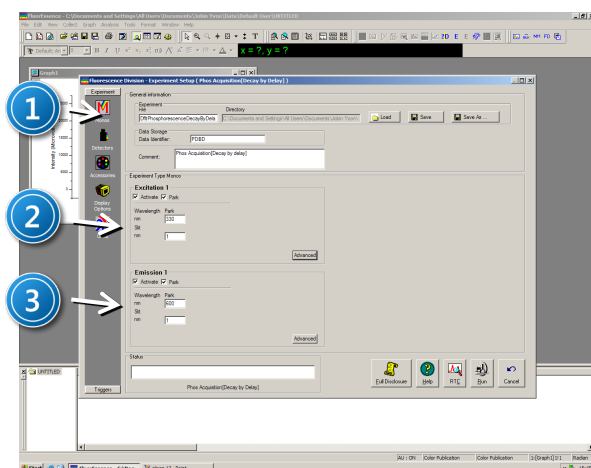
Zdjęcie 11. Widok okna eksperymentalnego pozwalającego na ustawienie parametrów detektora w trakcie pomiarów widm wzbudzenia: 1 – konfiguracja detektora; 2 – ustawienie parametrów czasu ekspozycji detektora oraz wyboru sygnałów; 3 – okno algebraicznych operacji na mierzonym sygnale; 4 – przycisk Run uruchamiający pomiar.

kolejno: *Phos* (2, Zdjęcie 6), *Decay by Delay*. W zakładce *Monos* (1, Zdjęcie 12) w obszarze *Excitation 1* (2, Zdjęcie 12), w pozycji *Wavelength Peak* wpisać długość fali wzbudzającej określoną na podstawie widma absorpcji próbki zaś szerokość szczeliny *Slits* ustawić na 1 nm, natomiast w obszarze *Emission 1* (3, Zdjęcie 9) w pozycji *Wavelength Peak* wpisać wielkość wyznaczoną z maksimum pasma, a szerokość szczeliny *Slits* ustawić na 1 nm.

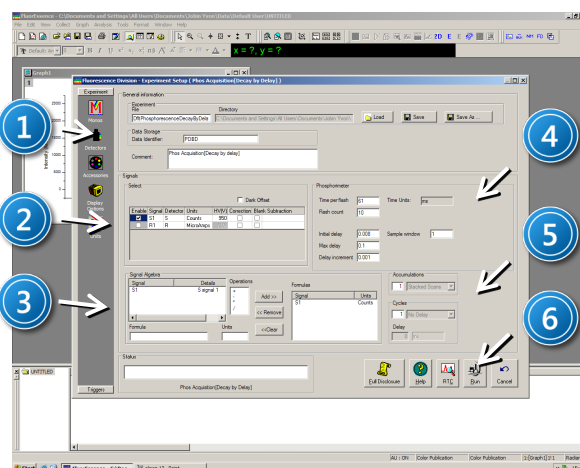
19. Parametry detektora w zakładce *Detectors* (1, Zdjęcie 13) ustawić w następujący sposób:

w obszarze *Select* (2, Zdjęcie 9) włączyć detektory *S1* z korektą tła *Dark Offset*, zaś w obszarze *Signal Algebra* (3, Zdjęcie 13) klikając na sygnał *S1c* i dalej poprzez przycisk *Add* umieścić w oknie *Formulas*.

Obszar *Phosphorimeter* powinien zawierać niniejsze parametry: *Time per flash*: 61 ms; *Flash Count*: 10; *Initial delay*: 0,001 ms; *Max delay*: 0,1 ms dla próbki  $Al_2O_3$ , a 0,3 ms dla próbki  $YAIO_3$ ; *Delay increment*: 0,001 ms dla próbki  $Al_2O_3$ , a 0,003 ms dla próbki  $YAIO_3$ ; w obszarze *Accumulations* ustawić na 10 z opcją uśrednia sygnału *Average Scans*.



Zdjęcie 12. Widok okna eksperymentalnego pozwalającego na ustawienie parametrów eksperymentu do pomiarów profilu zaniku luminescencji: 1 – ikona konfiguracja układu wzbudzającego i detekcyjnego; 2 – konfiguracja układu emisyjnego; 3 – konfiguracja układu wzbudzającego.



Zdjęcie 13. Widok okna eksperymentalnego pozwalającego na ustawienie parametrów ekspozycji detektora w trakcie pomiarów profilu zaniku luminescencji: 1 – konfiguracja detektora; 2 – ustawienie parametrów czasu ekspozycji detektora oraz wyboru sygnałów; 3 – okno algebraicznych operacji na mierzonym sygnale; 4 – obszar ustawienia parametrów profilu zaniku luminescencji; 5 – obszar pozwalający na uśrednianie mierzonego sygnału; 6 – przycisk *Run* uruchamiający pomiar.

20. Uruchomić pomiar poprzez naciśnięcie klawisza *Run* (6, Zdjęcia 9 i 13).

Po zakończeniu pomiaru dane zostaną automatycznie przesłane do programu *Origin*.

21. Pomiary od II.6. do II.19. wykonać dla obu otrzymanych próbek domieszkowanych jodem  $Ti^{3+}$ .

22. Na podstawie zarejestrowanych widm wzbudzenia oraz luminescencji obu próbek wyznaczyć parametr pola krystalicznego  $Dq$ .

23. Dopasować krzywą jedno-eksponencjalną do profili czasów zaniku.

24. Wytłumaczyć różnice pomiędzy otrzymanymi wynikami dla zmierzonych próbek.

### III. Zestaw przyrządów.

1. Spektrofluorymetr firmy *Horiba Jobin Yvon*, model *FluoroMax -4 TCSPC*.
2. Zestaw komputerowy.

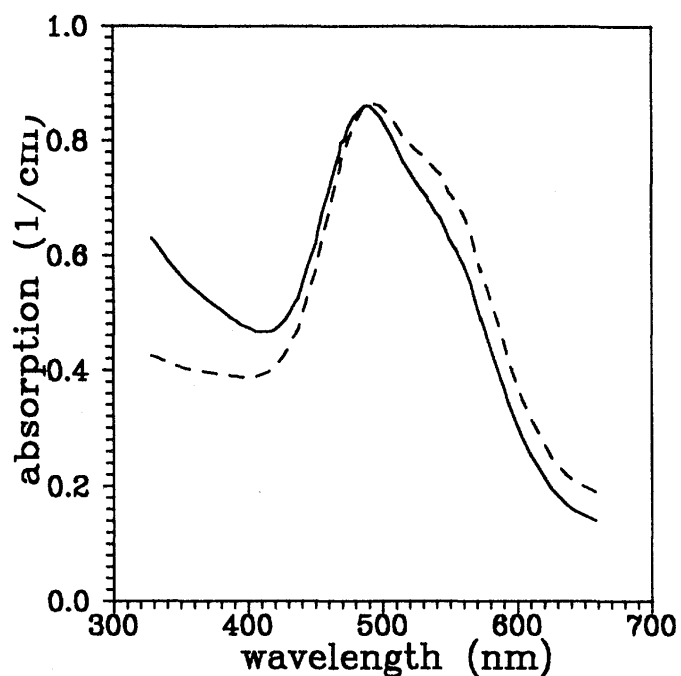
### IV. Literatura.

1. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec – „*Krystalografia*”, PWN, Warszawa 2007.
2. D. Kunisz – „*Fizyczne podstawy emisyjnej analizy widmowej*”, PWN, Warszawa 1973.
3. N.W. Ashcroft – „*Fizyka ciała stałego*”, PWN, Warszawa 1986.
4. W. Demtröder – „*Spektroskopia laserowa*”, PWN, Warszawa 1993.
5. Ch. Kittel – „*Fizyka ciała stałego*”, PWN, Warszawa 1999.
6. J. Dereń – „*Chemia ciała stałego*”, PWN 1975.
7. B. Henderson, G.F. Imbusch – „*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”, Oxford University Press, Oxford 1989.
8. A.P. Arya – “*Fundamentals of Atomic Physics*”, Allyn & Bacon, Inc., Boston 1971.
9. N.W. Ashcroft – “*Solid State Physics*”, Saunders College, Philadelphia 1976.
10. W. Demtröder – “*Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation*”, Springer, 1988.
11. I.B. Bersuker – “*Electronic structure and properties of transition metal compounds: introduction to the theory*”, John Wiley & Sons Inc., New York 1996.
12. F. Mayinger, O. Feldmann – “*Optical Measurements*”, Springer, 2001.
13. J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque – “*An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*”, John Wiley & Sons Inc., Chichester 2005.
14. S. Kasap, P. Capper – “*Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*”, Springer 2006.
15. T. Wegner, K. Petermann – “*Appl. Phys.*” B 49, 275 – 278 (1989).
16. S. Shinoya, W.M. Yen – “*Phosphor Handbook*”, CRS Press, Boston 1998.
17. Ch. Kittel – “*Introduction to Solid State Physics*”, Wiley, 2004.
18. Ch. Hammond – “*The Basic of Crystallography and Diffraction*”, Oxford Science Publications, Oxford 2009.

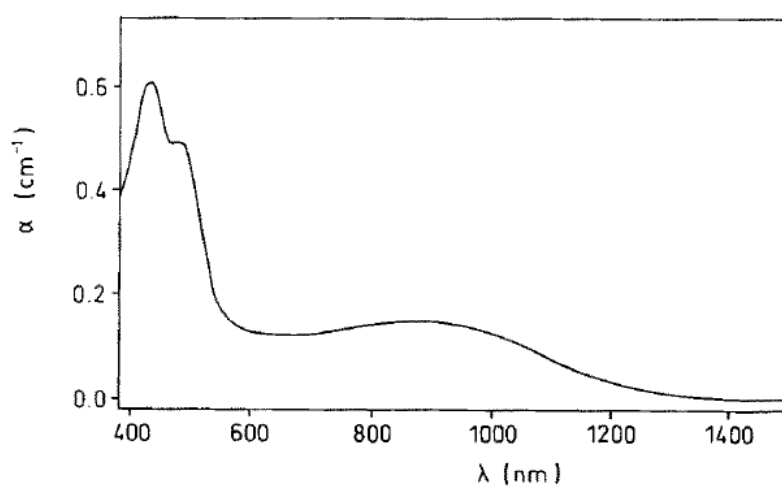


## Dodatek

Widma absorpcji jonu  $Ti^{3+}$  w różnych matrycach



Rysunek 14. Widmo absorpcji  $Al_2O_3$  domieszkowanego  $Ti^{3+}$  (*Physical Review Letters* 48, 1993, 5922-5934).



Rysunek 15. Widmo absorpcji  $YAlO_3$  domieszkowanego  $Ti^{3+}$  (*Appl. Phys. B* 49, 1989, 275 – 278).