

Na velikosti (někdy) záleží – zejména v nanosvětě

*Průkopníci polovodičových kvantových
teček získali Nobelovu cenu za chemii
v roce 2023*

Jan Valenta

katedra chemické fyziky & optiky, MFF UK

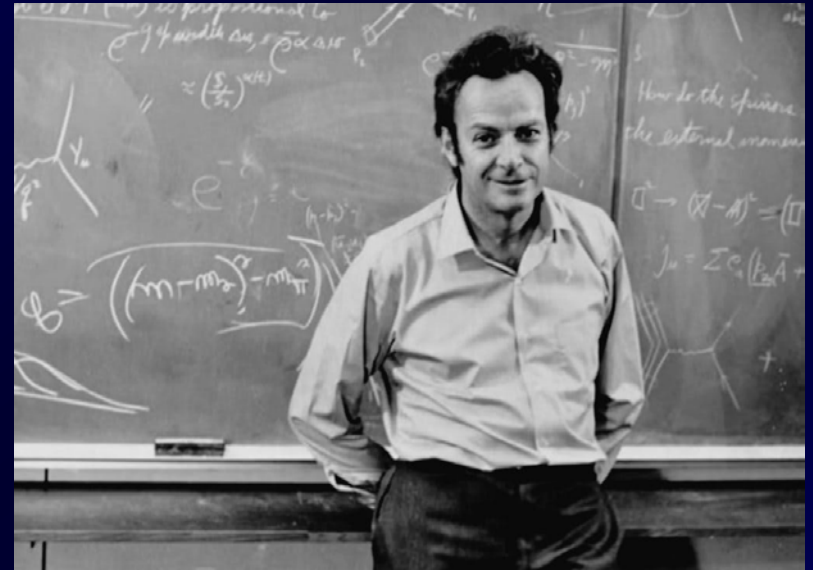


J. Valenta a I. Pelant: *Čs. čas. fyz.* **73**(6), 441–452 (2023).

Nanomateriály a nanotechnologie

Richard Feynman (1918–1988) spekoval 29. 12. 1959 na konferenci APS o jevech vzniklých manipulací malých kousků pevné látky ve slavné přednášce "**There's Plenty of Room at the Bottom**":

"Jen stěží lze pochybovat o tom, že kdybychom měli jistou kontrolu nad uspořádáním věcí ve velmi malém měřítku, získali bychom materiály s mnohem širší paletou vlastností, než mohou přirozeně mít."



Definice nanomateriálu: (např. ISO 80004)

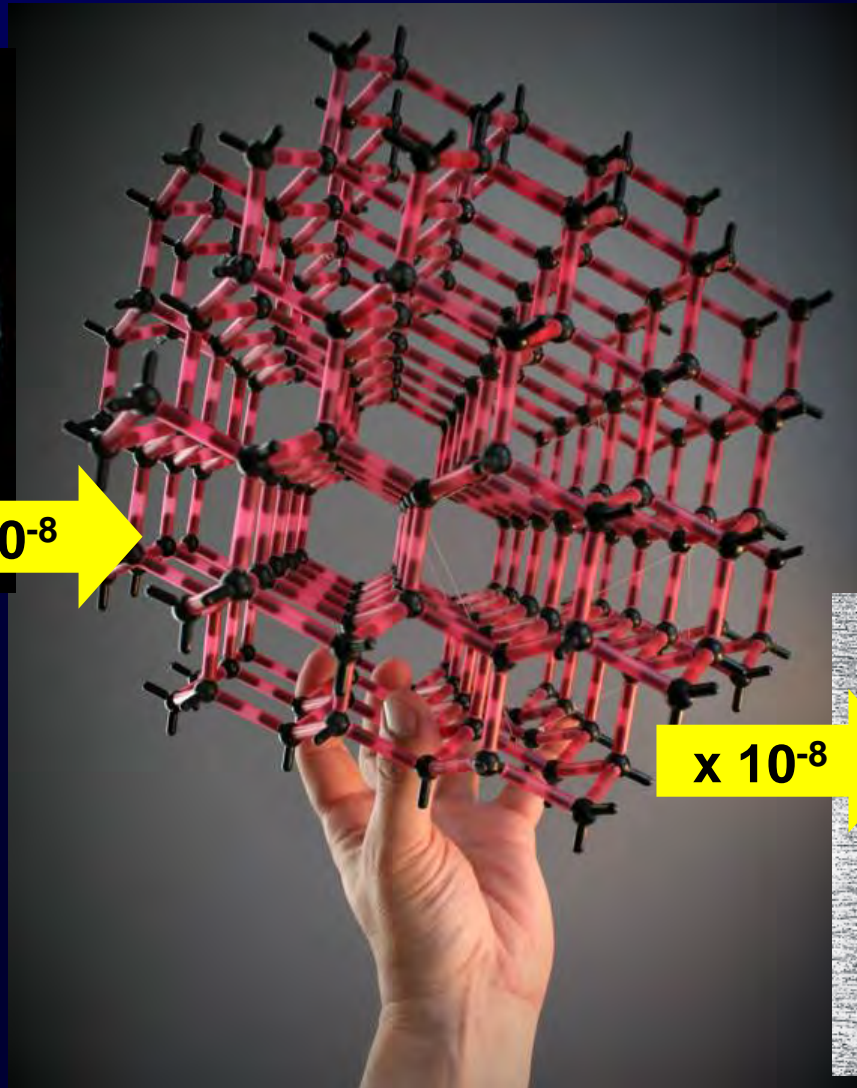
Evropská komise 2011: *Přírodní, náhodný nebo vyrobený materiál obsahující částice v nenavázaném stavu nebo jako agregát nebo jako aglomerát a pro 50 % nebo více částic v distribuci číselné velikosti je jeden nebo více vnějších rozměrů v rozsahu velikostí 1 nm – 100 nm. Ve zvláštních případech a je-li to odůvodněno obavami o životní prostředí, zdraví, bezpečnost nebo konkurenceschopnost, může být prahová hodnota rozdělení počtu 50 % nahrazena prahovou hodnotou mezi 1 % až 50 %.*

Lze si nějak představit nanokrystal?



zeměkoule: $d \sim 10^7$ m

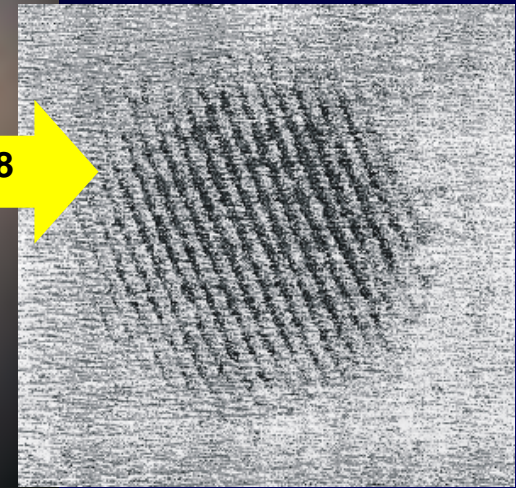
$\times 10^{-8}$



$d \sim 10^{-1}$ m

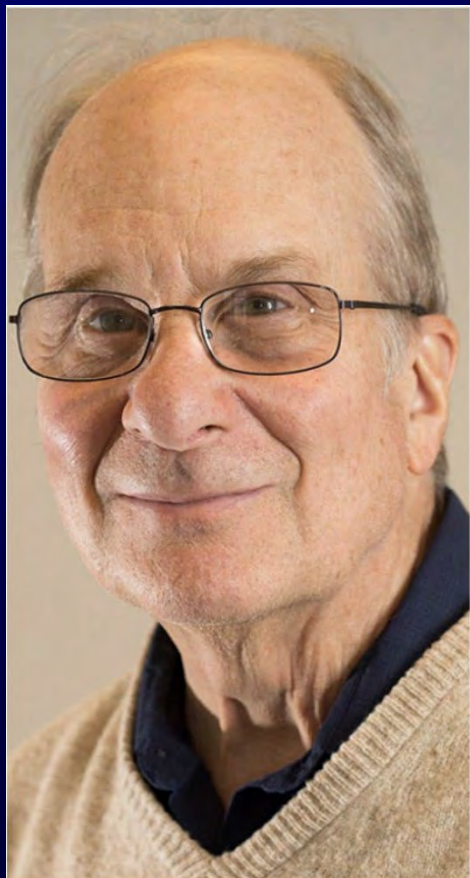
Model diamantové struktury > 200 atomů
(velikost lidské hlavy, fotbal. míče ...)

$\times 10^{-8}$



nanokrystal: $d \sim 10^{-9}$ m

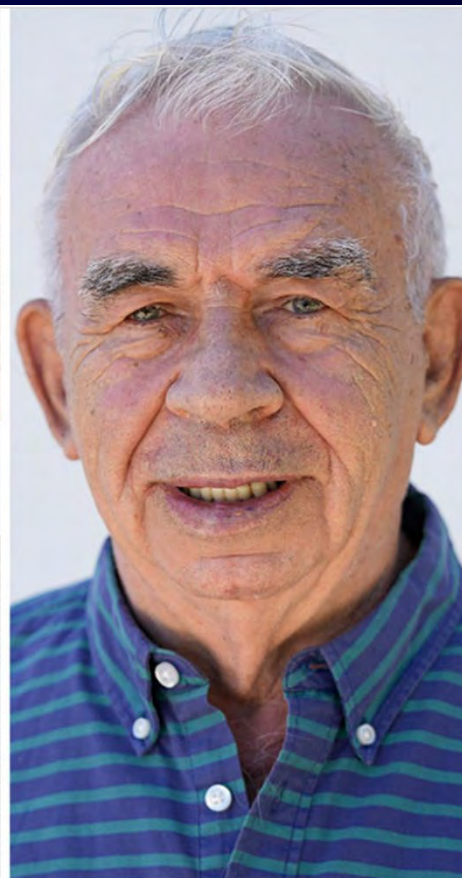
Nobelova cena za chemii 2023 (oznámáno 4. 10. 2023)



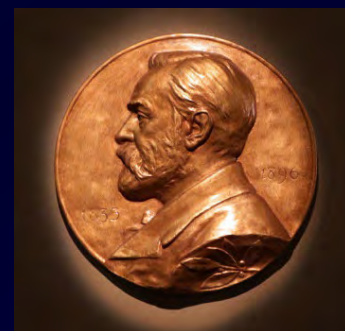
Louis E. Brus (*1943)



Moungi G. Bawendi (*1961)



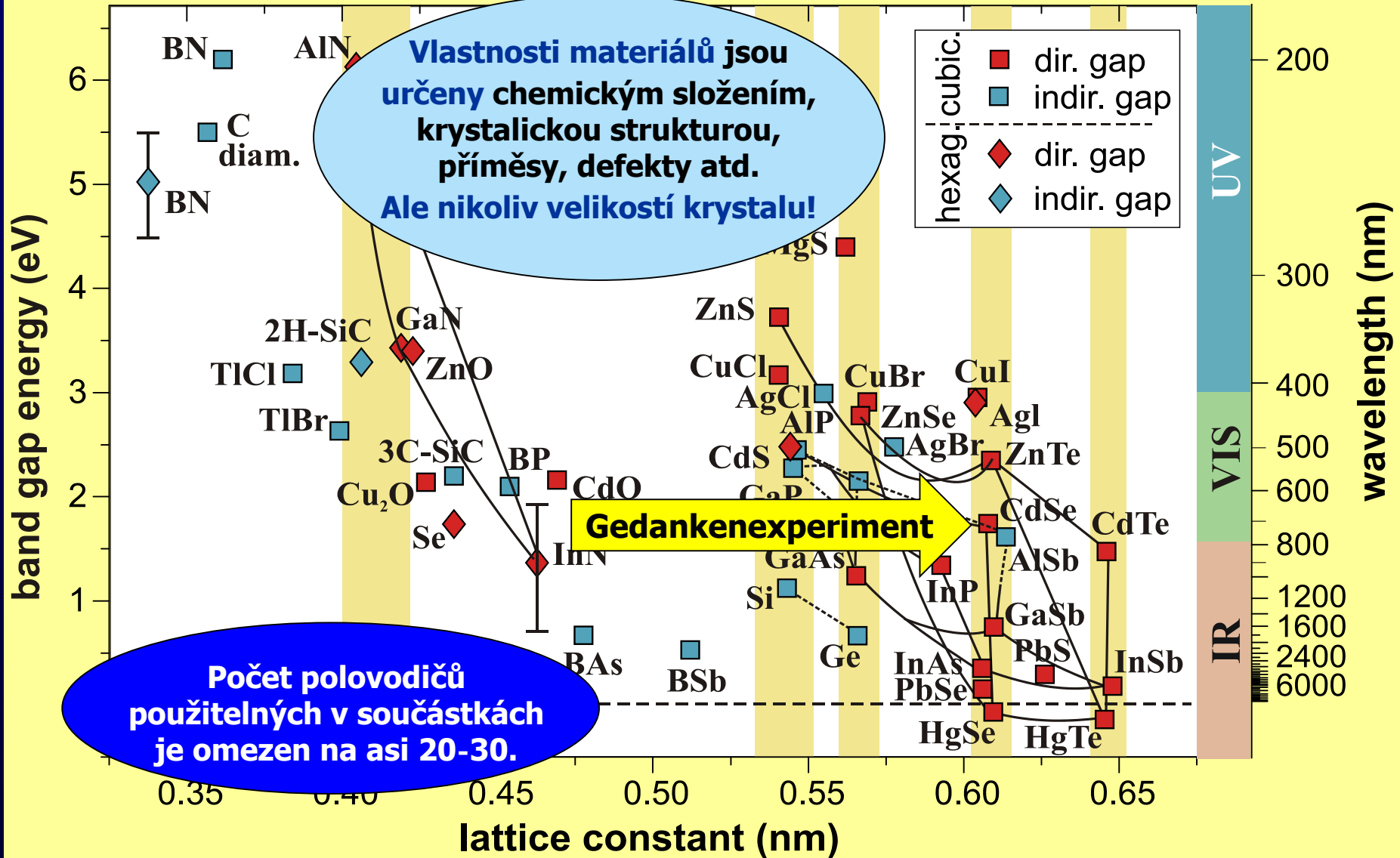
Alexej I. Jekimov (*1945)



"for the discovery and synthesis of quantum dots"

Co je kvantová tečka?
Jak byly QD objeveny?
Jaké jsou aplikace QD?

Makroskopické (masivní) polovodičové krystaly



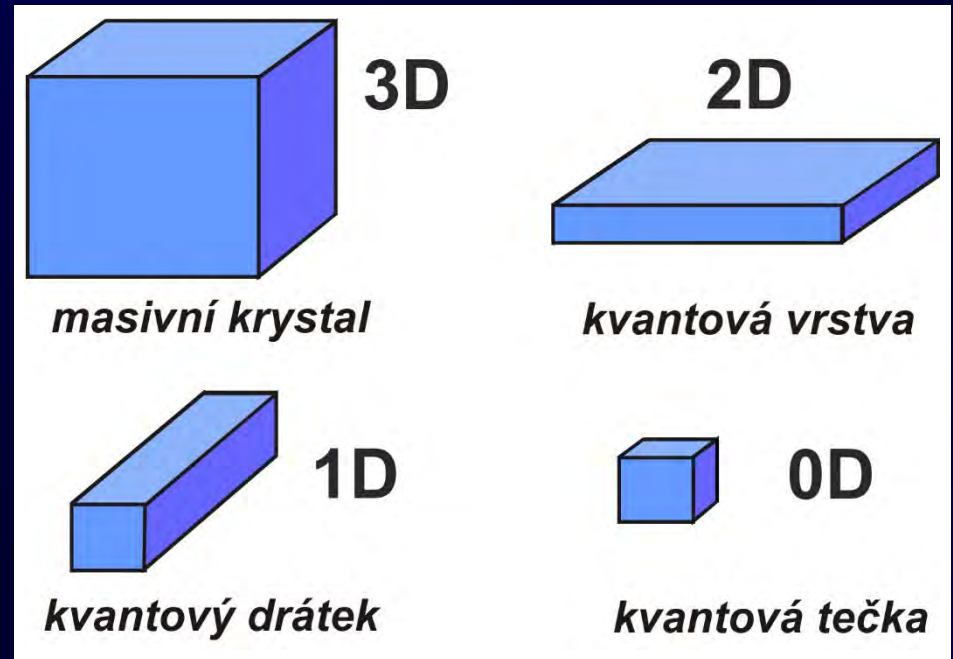
Nízko-dimenzionální struktury - Nanomateriály

= *alespoň jeden rozměr je redukován na jednotky nanometrů*

Potenciální energetická jáma s velikostí srovnatelnou s *Bohrovým poloměrem excitonu* - kvantování kinetické energie kvazičástic = tzv. *kvantový rozměrový jev*

Mřížková konstanta $\sim 1/2$ nm, t.j. *krystalová struktura je ustavena podobně jako v masivním krystalu* (až na tenkou povrchní vrstvu)

Motivace *ladění elektronických a optických vlastností* (kvantové inženýrství) → optoelektronické součástky, luminofory aj.
- *nové jevy*, které *neexistují v masivních krystalech* (např. kvantový Hallův jev, blikání, neklasic. tok fotonů atd.)



Metody výroby (nanotechnologie):

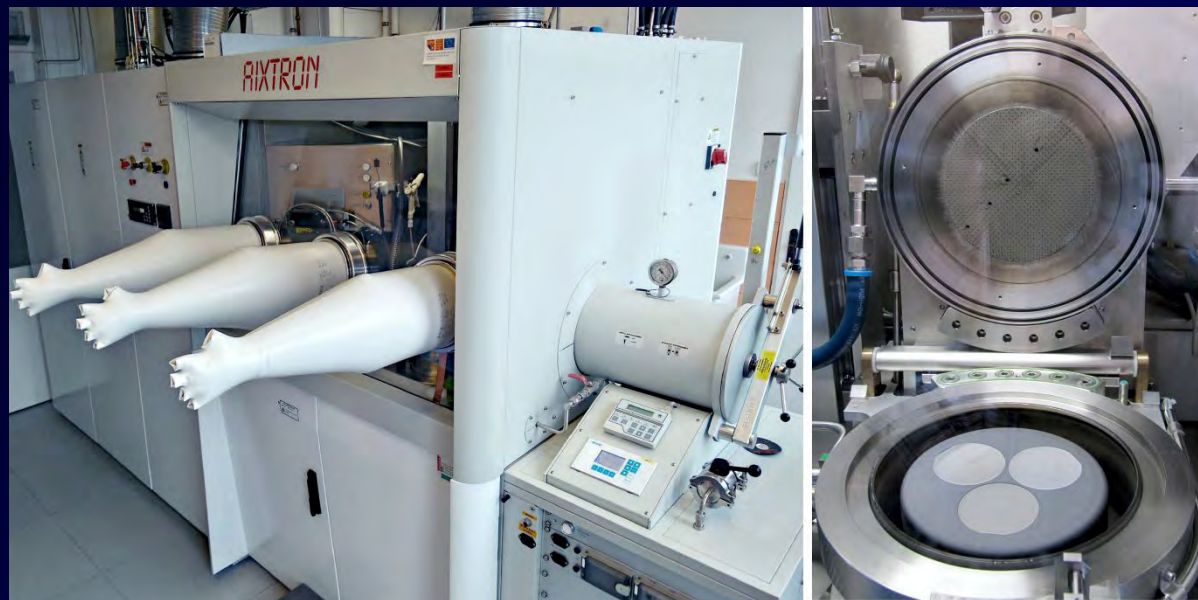
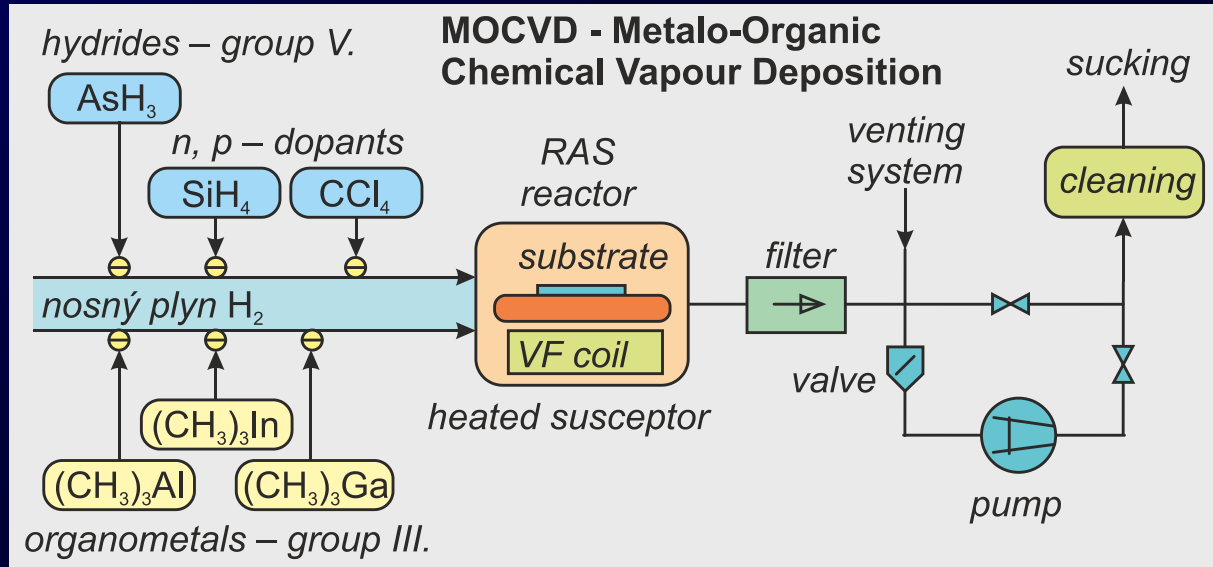
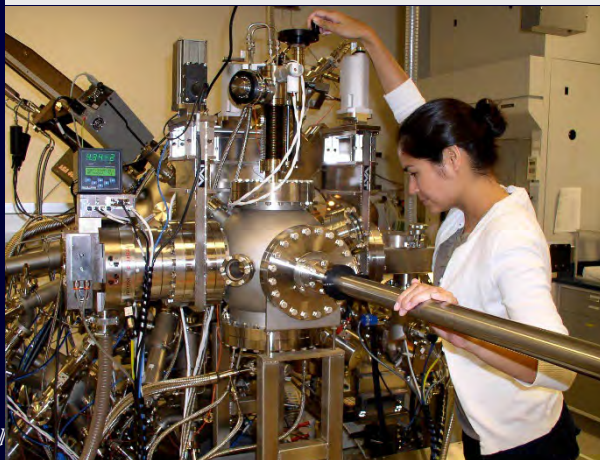
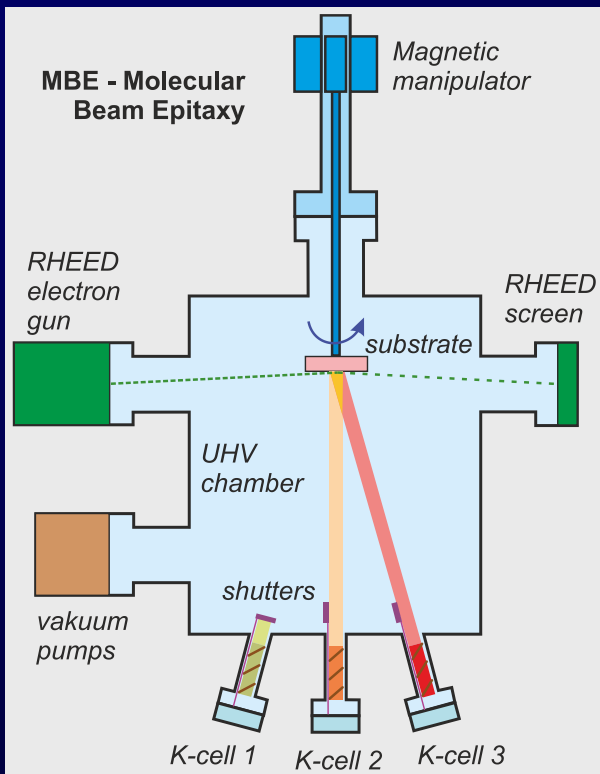
TOP-DOWN

- *depozice tenk. vrstev – epitaxie* (homo- či hetero-epitaxie, MBE, MOCVD)
- *litografie, leptání, samoorganizace* (self-assembly)

BOTTOM-UP

- *chemická syntéza*, např. růst nanodrátků z kovové tečky (katalýza)

Epitaxní metody MOCVD, MBE

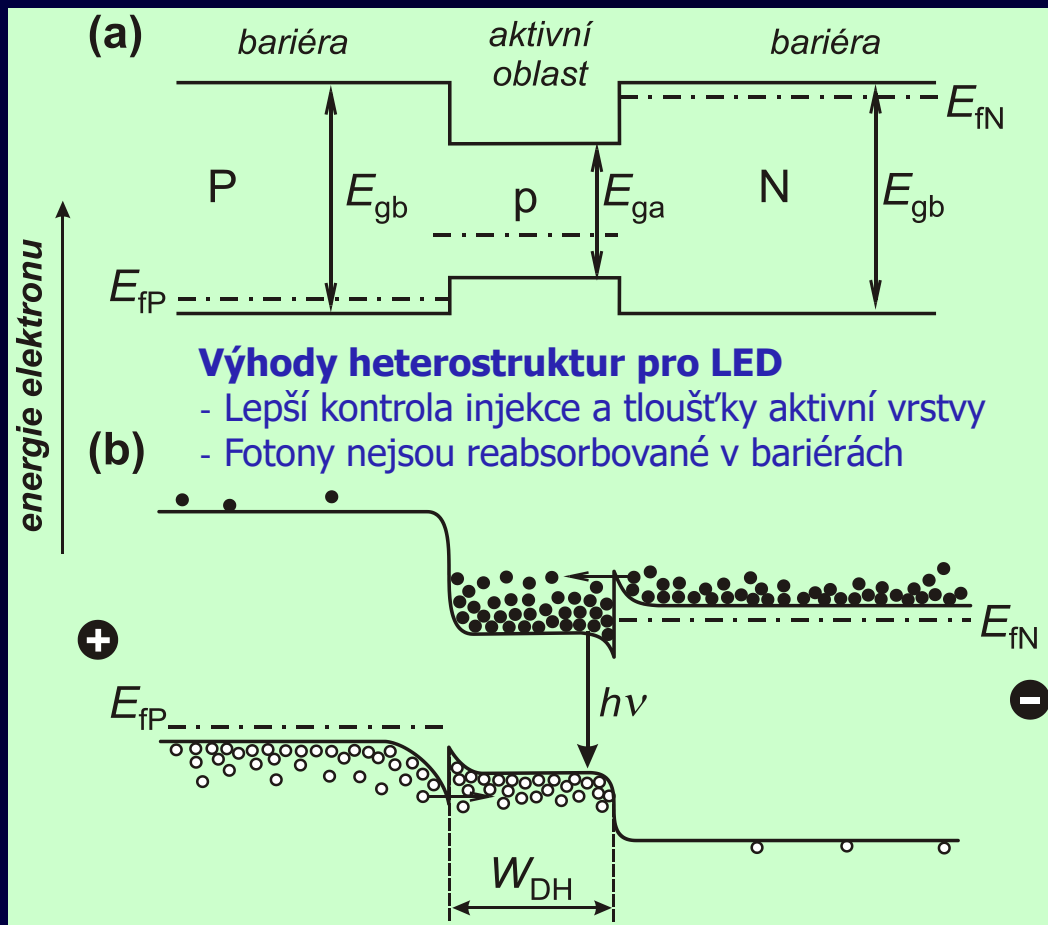
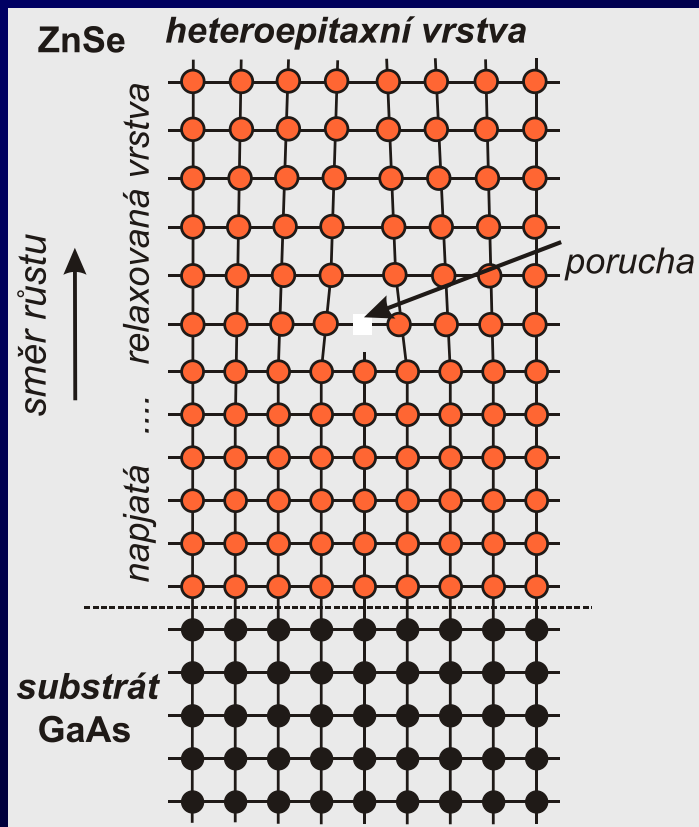


Heterostruktury, epitaxe, kvantové jámy (NC 2000/14)

[1/2 Nob. ceny za fyziku 2000 pro Kroemera a Alfjorova za první heterostrukturní součástky GaAlAs/AlAs lasery]

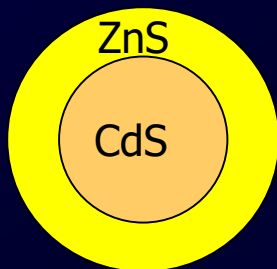
Depozice vrstev pomocí (hetero)epitaxe

- lze kombinovat polovodiče s různými vlastnostmi



Výhody heterostruktur pro LED

- Lepší kontrola injekce a tloušťky aktivní vrstvy
- Fotony nejsou reabsorbované v bariérách

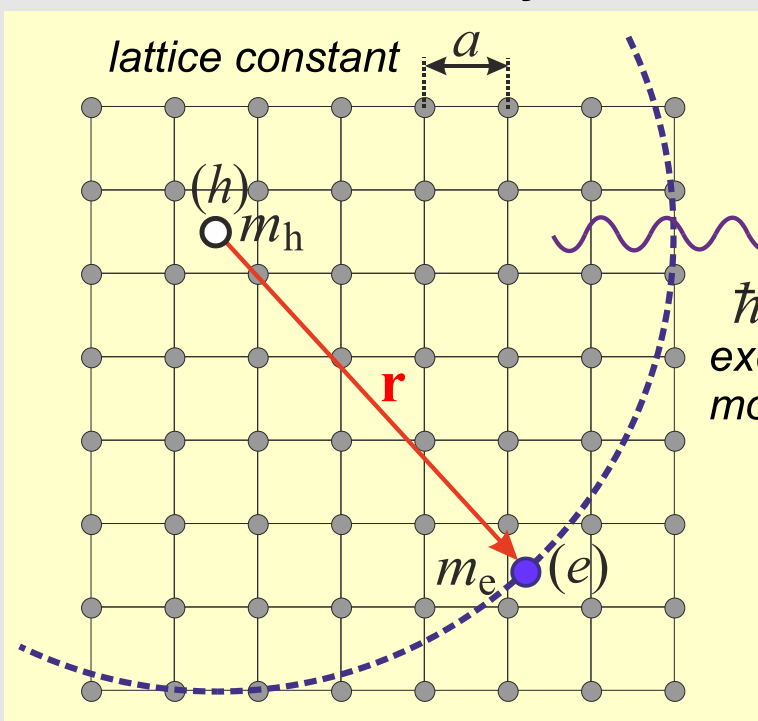


Heterostrukturní nanokrystaly, typu jádro/slupka (core/shell)

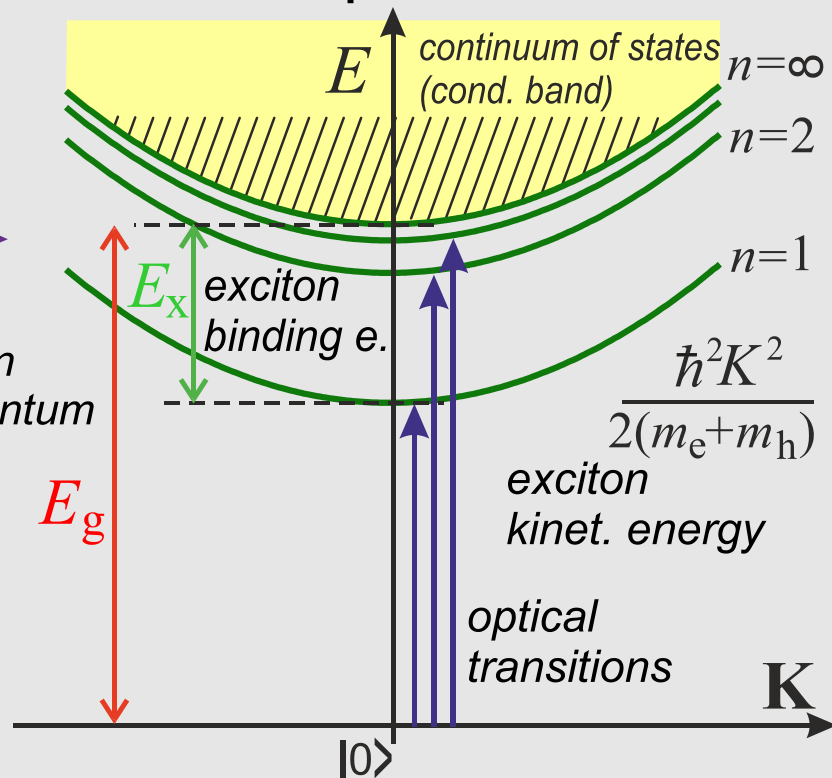
Nejnižší excitovaný stav polovodiče - exciton

- Exciton** (Wannierův / Frenkelův) je excitovaný pár elektron-díra coulombicky vázaný
 Je to kvazičástice představující **nejnižší elektronický vybuzený stav** polovodiče
- rozměr excitonu v polovodiči je velký (násobky mřížkové konstanty) – označuje se jako **Wannierův exciton** – **vodíku-podobná série stavů** pod **vodivostním pásem**
 - $E = E_g - E_x/n^2$ (E_x vazební. en. ~ 10 meV lze tedy pozorovat jen za nízkých teplot)

Wannier exciton in 2D crystal lattice

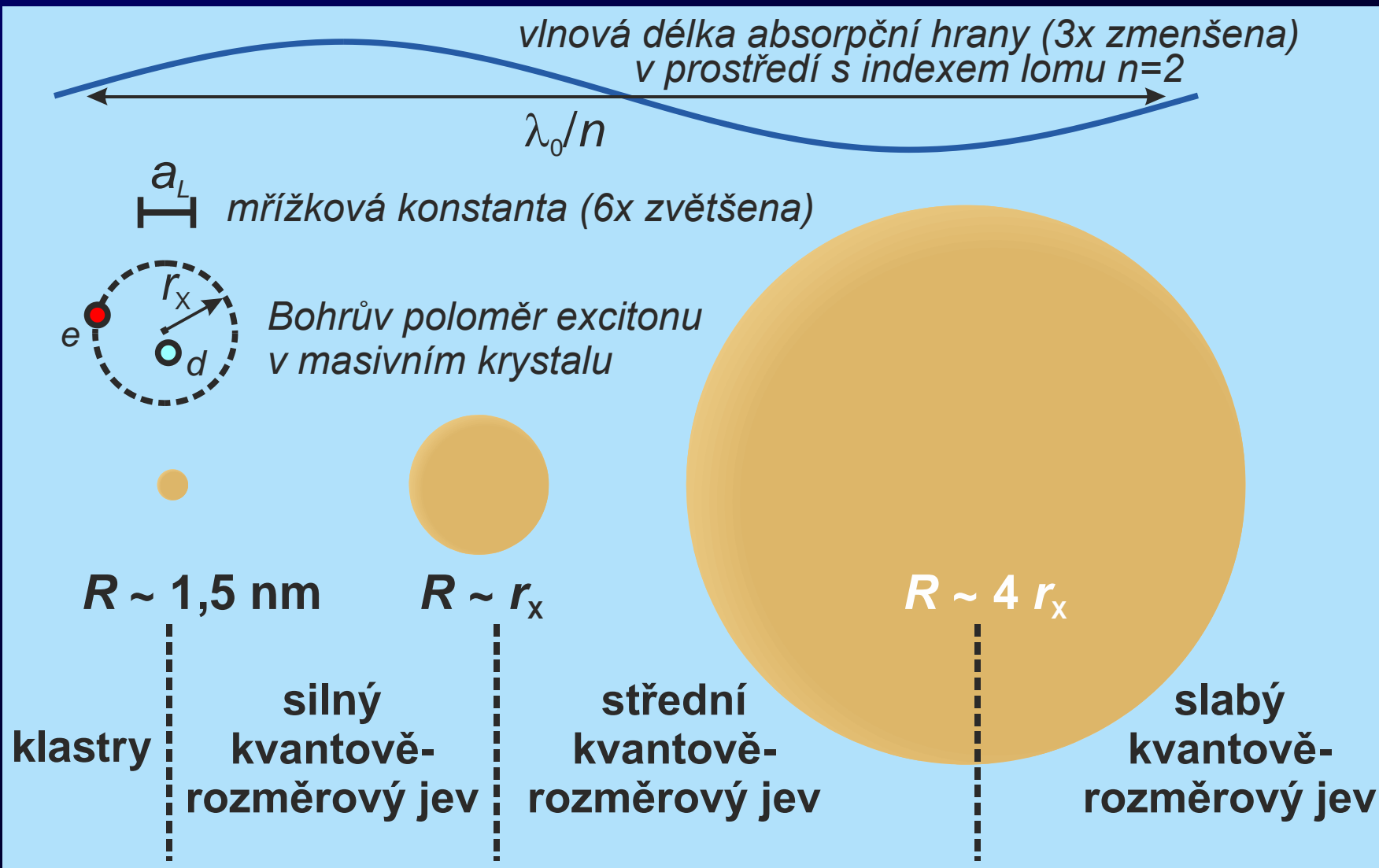


Exciton dispersion relations



Jiné formy excitonu: Frenkelův ex. (malý rozměr, molekulární krystaly),
 "charge transfer excitons" (materiály s iontovými vazbami)

Rozměrové proporce a kvantový rozměrový jev



Nanokrystaly – ladění energ. stavů velikostí

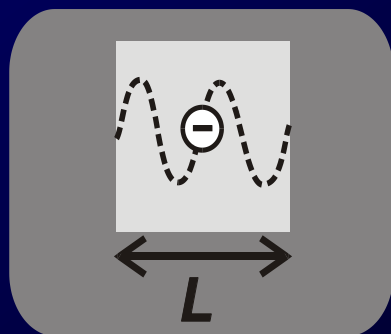
Velikost polovodičových nanokrystalů = několik nm až desítky nm

- malý krystalek obsahující *stovky až tisíce atomů*

⇒ struktura je blízká masivnímu krystalu

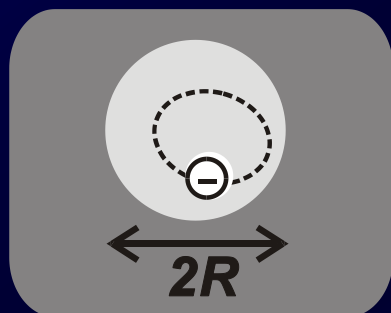
- velikost musí být menší než *několikanásobek Bohr. poloměru excitonu kv. rozměrový jev*

⇒ *kinetická energie kvazičástic je kvantovaná*



Kubický nanokrystal – "částice v krabici"

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{j_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{j_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{j_z}{L_z} \right)^2 \right], \quad j_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots$$



Sférický nanokrystal – "umělý atom" (pozitronium)

$$E_i = \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\alpha_{nl}}{R} \right)^2 \quad \alpha_{n,l} \dots n\text{-tý kořen sférické Bessel. funkce } l\text{-tého řádu}$$

To je **nejjednodušší přiblížení efektivní hmotnosti: Jekimov / Brus**

Unikátní vlastnost nanokrystalů = elektronické a optické vlastnosti závisí silně na velikosti a tvaru nanokrystalu – široká laditelnost vlastností

Elektron. stavy v kv. jámě nekoneč./koneč. hloubky

Nekonečná bariéra (tvrdá stěna)

nejnižší (základní) stav

$$j_e = 1, \quad E_{1z}^+ = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L_z^2}, \quad \zeta^+(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \cos\left(\frac{\pi \cdot z}{L_z}\right)$$

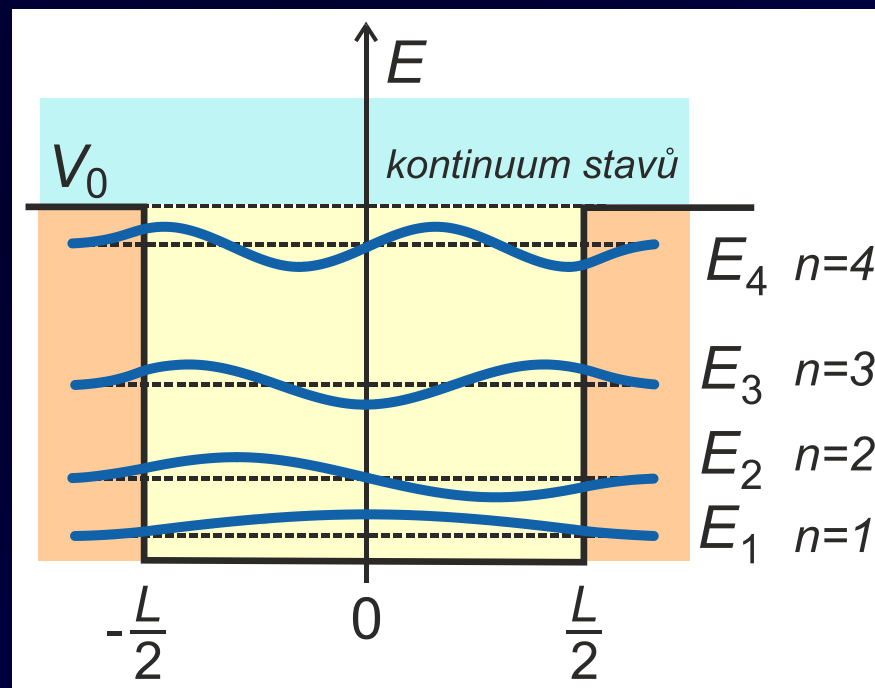
první vybuzený stav

$$j_o = 1, \quad E_{2z}^- = 4 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L_z^2}, \quad \zeta^-(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{2\pi \cdot z}{L_z}\right)$$

druhý vybuzený stav

$$j_e = 2, \quad E_{3z}^+ = 9 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L_z^2}, \quad \zeta^+(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \cos\left(\frac{3\pi \cdot z}{L_z}\right)$$

Konečná bariéra (měkká stěna)



vlnové funkce přesahují do bariéry –
evanescentní vlny – umožňují **tunelování**
tenkou bariérou

Louis de Broglie – 100 let od přelomové disertace

(1892–1987) vévoda de Broglie

doktorská disertační práce 1924
"Recherches sur la théorie des
quanta", NC za fyziku 1929

Spojení vlnového charakteru i s
hmotnými částicemi (vlnově-částicový
dualizmus)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$



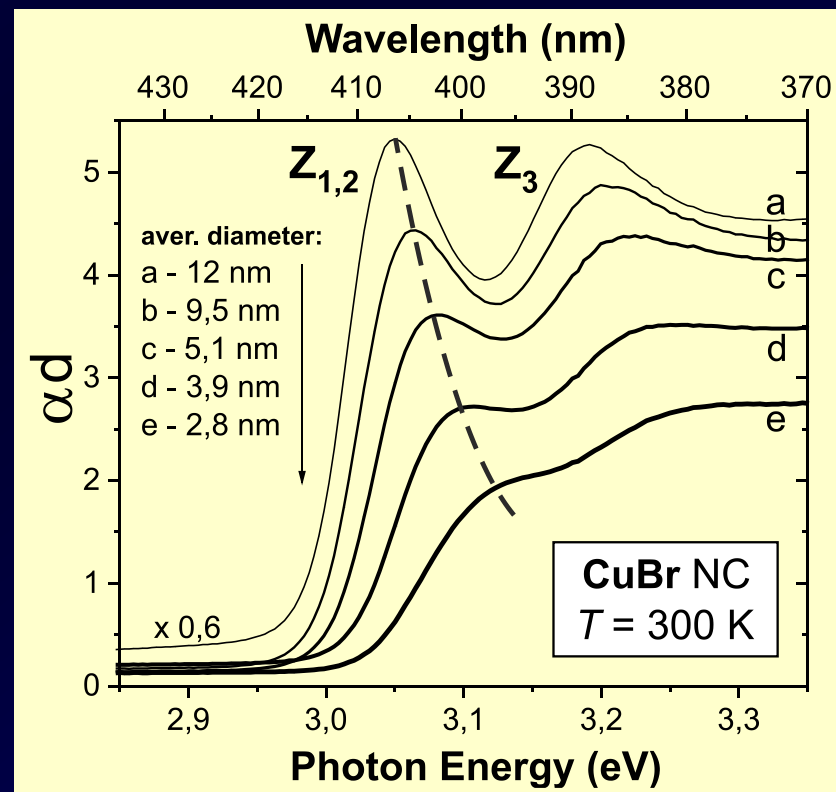
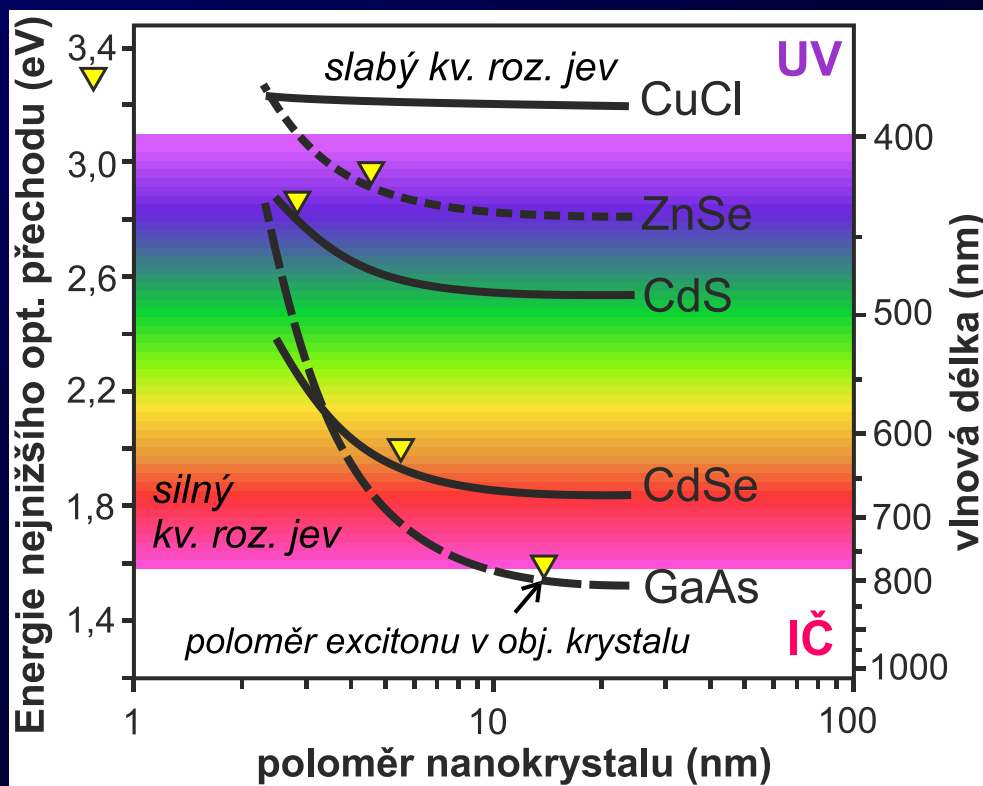
Silný kv. rozměr. jev – proměny barvy - klíč k objevu

excitonový příspěvek

Nejnižší optický přechod

$$E_{1s,1s} = E_g(\text{nano}) - 1,786 \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)\epsilon R}$$

Prostorové omezení silně zvyšuje coulomb. interakci e-d – exciton.pásy pozorovatelné za pokoj.T



**Jiné vlastnosti jsou také laditelné,
např. teplota tání (silně klesá)**



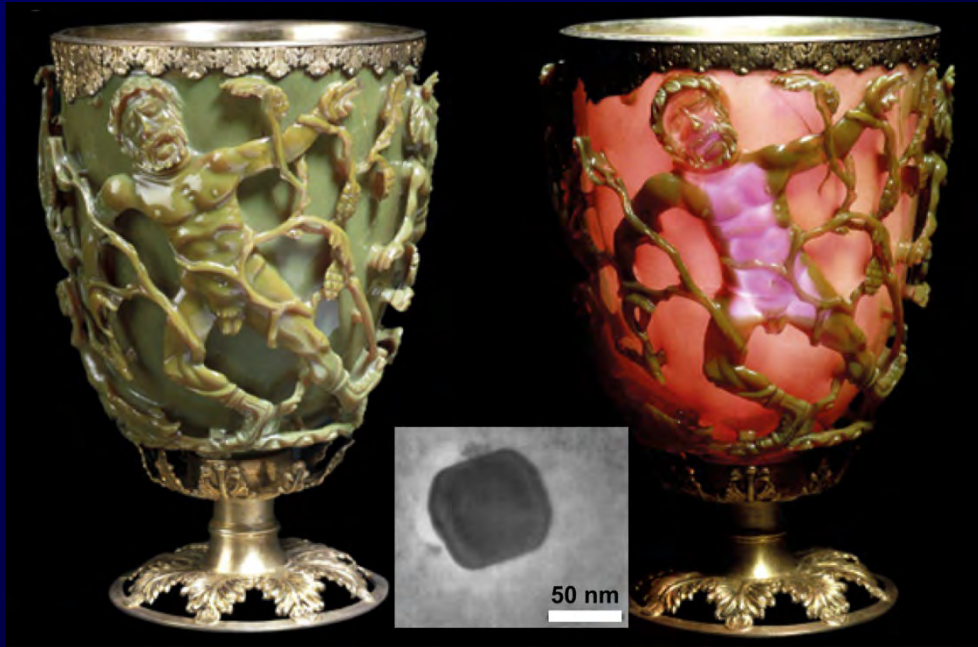
Jedny z prvních komerčních kv. teček pro fluorescenční značení – založené na CdS/CdSe (~2005)



fotoluminiscence při UV excitaci



Historie nanokrystalických materiálů



Je mnoho studií prokazujících přítomnost nanostruktur ve sarých artefaktech zejména skleněných a keramických – byl to však jen nevědomý vedlejší produkt řemeslných postupů

Lycurgův pohár (British Museum) z doby Římské říše – dichroická barva díky nanočásticím slitiny Ag/Au.

M. Faraday (1791–1867) Roku 1857 navrhnul, že změny barvy zlatých kolidů, které připravil souvisí se změnou velikosti částiček „pouhá změna velikosti jeho částic dává vzniknout různým výsledným barvám“. A spekuloval, že jsou mnohem menší než vlnová délka světla

Koncem 19. stol.: fy Schott Glass v Jeně – vyvinuli červená, oranžová, žlutá barevná skla s CdSe/CdS a jejich slitinami

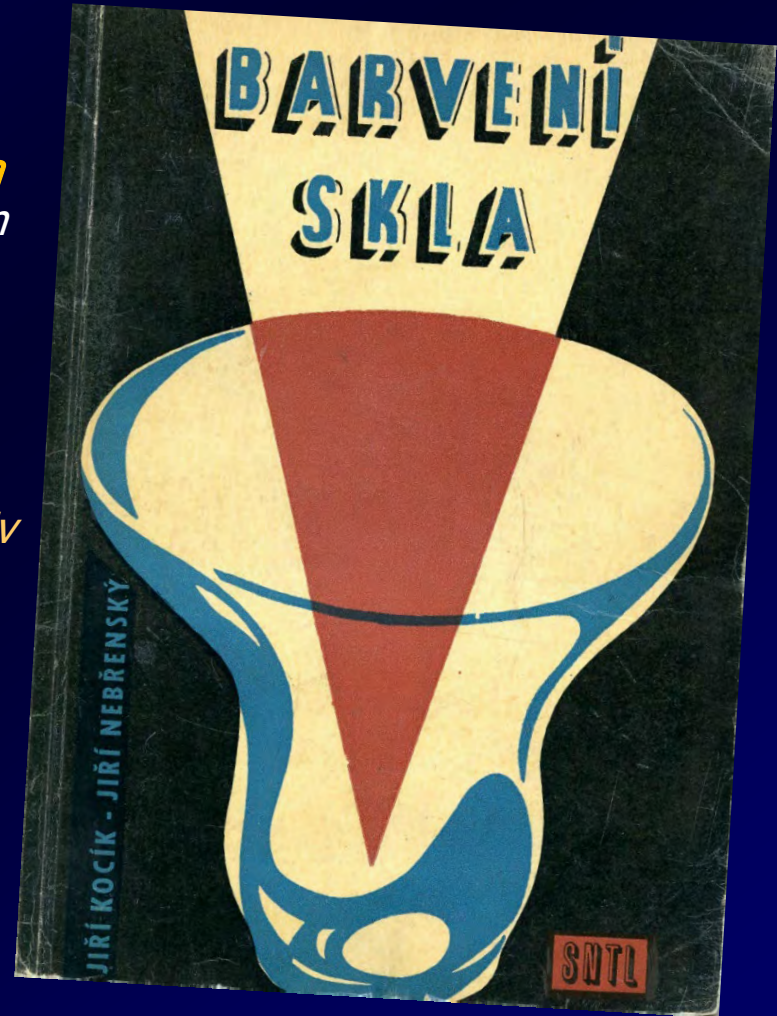
velmi ostrá absorpční hrana vhodná pro použití ve filtrech (fotografie, signální světla – železnice atd.)



Dobové vysvětlení CdS/CdSe barevných skel

Vysvětlení předložil H. P. Rooksby r.1932 a bylo přijímáno až do zveřejnění výsledků Jekimova

"Kadmiová žlut': Zabarvení skel molekulami sirníku kademnatého CdS dává brilantní žlutý odstín... žlutá barva skel zbarvených CdS se zahříváním výrazně posunuje k červeným odstínům ... **Selenové oranže a rubíny**: Stoupající přísadou selenu nebo jeho sloučenin do kmene pro kadmiovou žlut' přechází původně čistě žlutý odstín přes zabarvení oranžová až k červeným rubínům. Podstatou těchto zabarvení jsou **ultramikroskopické směsné krystaly siroselenidu kademnatého Cd(S,Se)**. Barevný odstín závisí na chemickém složení těchto subkoloidních krystalů, nikoliv na jejich velikosti; tím se selenový rubín ostře odlišuje od barevných skel obsahujících částice barvicí fáze koloidní velikosti (např. zlatý nebo měděný rubín)."



Alexej Ivanovič Jekimov (*1945, Leningrad)

Письма в ЖЭТФ, том 34, вып. 6, стр. 363 – 366

20 сентября 1981 г.

КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТРЕХМЕРНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.И.Екимов, А.А.Онущенко

Исследованы спектры экситонного поглощения микрокристаллов CuCl , выращенных в прозрачной диэлектрической матрице. Размер микрокристаллов направленно варьировался от нескольких десятков до сотен ангстрем. Обнаружен коротковолновый сдвиг (до 0,1 эВ) линий экситонного поглощения, обусловленный квантовым размерным эффектом.

В последние годы большой интерес привлекают исследования размерных эффектов в полупроводниках. В качестве объектов при этом используются главным образом квазидвумерные структуры, выращи-

Vavilovův Státní ústav optiky, Leningrad:
Jekimov začal (~1978) studovat velikost a strukturu polovod. částíček dispergovaných ve skle: Vybrané polovodiče byly CuCl , CuBr , CdS , CdSe .

Spolupráce s teoretiky z Joffeho ústavu:
Aleksem a Alexandrem Efrosem

V tomto ústavu r.1984 Ž. Alfjorov s kol. vyrobil první heterostrukturní kvant. jámy $\text{AlGaAs}/\text{AlAs}$ – Nobelova cena za fyz. 2000



Louis Eugene Brus (*1943, Cleveland, Ohio)

Bell Labs, Murray Hill: Začátek 80. let: L. E. Brus se zabýval otázkami organické fotochemie na povrchu koloidních polovodičových částic (suspenze).

Všiml si změny absorpce (barvy) suspenzí v čase – našel souvislost s velikostí a vysvětlil pomocí kvantového rozměrového jevu 1983 (core-shell strukt. 1986, Alivisatos)

O práci Jekimova a kol. se dozvěděl až r.1984 (stejně tak Jekimov – dopis od Bruse)!

Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state

L. E. Brus

Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974

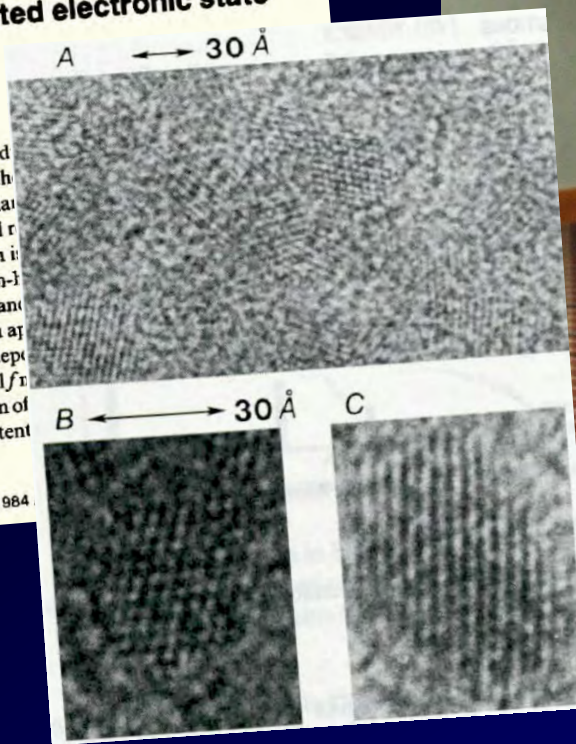
(Received 26 October 1983; accepted 25 January 1984)

We model, in an elementary way, the excited electronic states of semiconductors sufficiently small ($\sim 50 \text{ \AA}$ diam) that the electronic properties differ from the bulk. In this limit the excited states and ionization processes assume a molecular character. However, diffraction of bonding electrons by the periodic lattice potential is of importance in the crystallite electronic structure. Schrödinger's equation is solved at a level of approximation as used in the analysis of bulk crystalline electron-hole pairs (excitons). Kinetic energy is treated by the effective mass approximation, and the potential energy is due to high frequency dielectric solvation by atomic core electrons. An expression is given for the lowest excited electronic state energy. This expression is dependent on the size of the crystallite, and contains no adjustable parameters. The optical absorption and emission is also considered. The same model is applied to the problem of electron-electron interactions in a small crystallite, in order to understand how the redox potential depends upon crystallite size.

J. Chem. Phys. 80 (9), 1 May 1984

0021-9606/84/094403-07\$02.10

© 1984



Moungi Gabriel Bawendi (*1961, Paris)

Byl postdokem u Bruse v Bell Labs 1989–91. Vypracoval *inovativní metody syntézy QD*. Stal se prof. na MIT, kde rozvinul výzkum QD. Jeho skupina získala mnoho přelomových výsledků

8706

J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 8706–8715

Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites

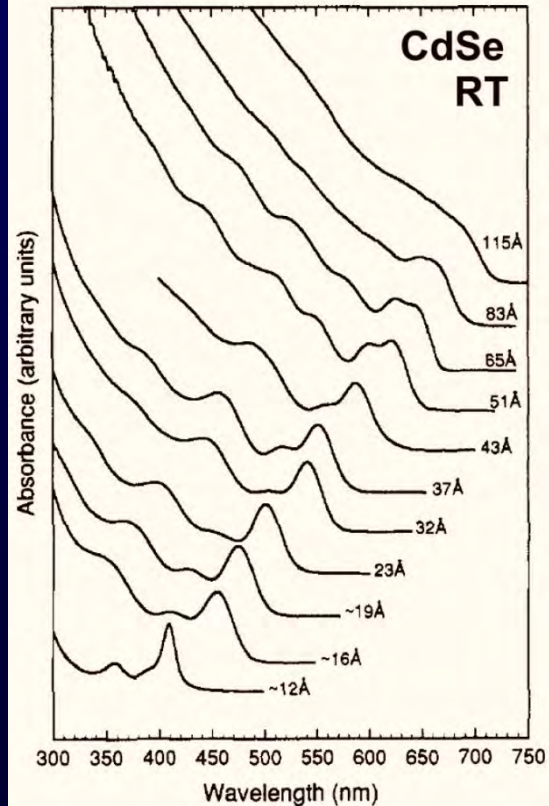
C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi*

Contribution from the Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

Received March 22, 1993

Abstract: A simple route to the production of high-quality CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites is presented. Crystallites from ~12 Å to ~115 Å in diameter with a high degree of monodispersity are synthesized from organometallic reagents in a nonaqueous medium. This permits controlled synthesis of nanocrystallites in various portions of the growth range.

J. Am. Chem. Soc., Vol. 115, No. 19, 1993



Cost/Toxicity Analysis



A. Henglein, Hahn-Meitner Inst. Berlin ... a první české stopy

Hengleinova skupina pracovala na *fotokatalýze s využitím koloidních částic*, objevili kv. rozměr. jev o něco později než Brus (zavedli označení Q-type, Q-state, Q-particle)

Photo-Chemistry of Colloidal Metal Sulfides 8. Photo-Physics of Extremely Small CdS Particles: Q-State CdS and Magic Agglomeration Numbers

A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, and A. Henglein

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Bereich Strahlenchemie, D-1000 Berlin 39, Federal Republic of Germany

Catalysis / Colloides / Fluorescence / Photochemistry / Semiconductors

Extremely small CdS particles were prepared in propanol-2 solution at -78°C and in aqueous solution in the presence of sodium hexametaphosphate at room temperature. These colloids are colorless. Their UV absorption spectra exhibit several maxima. Aging of the colloids is accompanied by intensity variations in the absorption maxima and by a shift of the onset of absorption to longer wavelengths. These small CdS particles hardly possess semiconductor properties (Q-state CdS). A semi-classical treatment of the energies of an electron-hole pair in these particles yielded the wavelengths of their absorption spectra. At the small particle sizes used, the first excited state was reached by photon-absorption in the UV, and the second excited state was generally not reached at all. The various maxima in the absorption spectra are explained in terms of a size distribution of the colloids with preferential agglomeration numbers. Reasons for the formation of such a structured size distribution are given. The fluorescence and fluorescence excitation spectra of the small particles were also investigated. Particles below a certain size have only one broad fluorescence band at a much longer wavelengths than the onset of absorption. As the particle size increases, this band is shifted towards longer wavelengths, and finally an additional rather sharp band appears at the threshold of absorption. CdS colloids in the Q-state can be made which fluoresce as desired anywhere between the red and the blue. Also reported are the first experiments in which the preparation of Q-type CdS in the solid state is achieved by evaporating the solvent from the colloidal solutions.

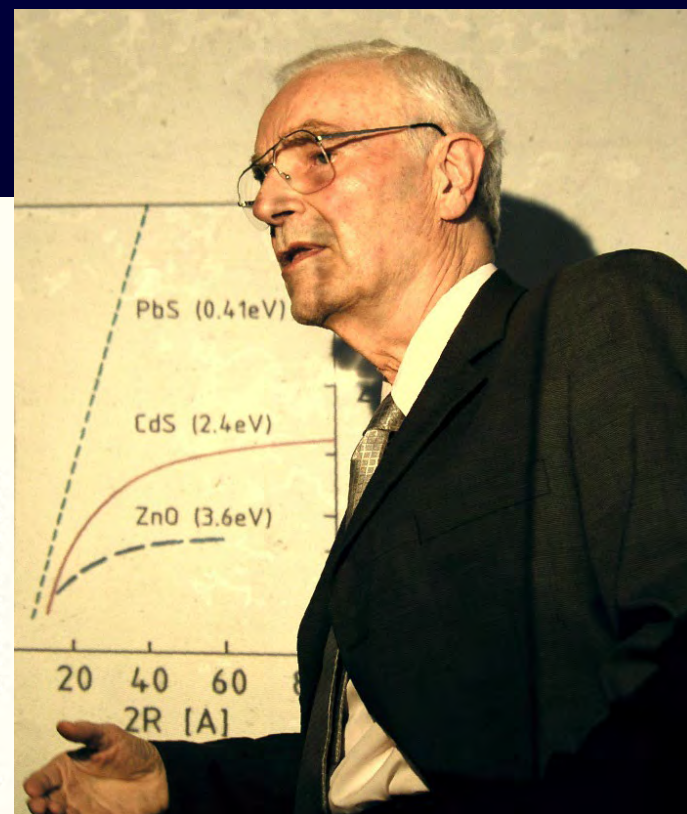
Introduction

In the previous papers of this series, CdS and ZnS were found to fluoresce in the colloidal state, and it was further observed that these fluorescences could be quenched by solutes at low concentration, and that these colloids can act as catalysts for various photochemical reactions. In the last paper attention was drawn to the photo-physics of extremely small ZnS particles and it was pointed out that the particles lose their semiconductor properties as they become smaller and smaller [1]. Brus and coworkers [2–4] have made similar observations on CdS,

where significant changes in the optical absorption spectrum occurred at particle sizes below 5 nm.

In the present paper, various methods are reported for the preparation of extremely small and fairly stable CdS particles in solution and even in the solid state. The optical absorption spectra, the fluorescence spectra, and the fluorescence excitation spectra of these colloids are reported. A difficulty in the preparation of colloidal CdS by precipitation of Cd^{2+} by added H_2S consists of the fact that a certain size distribution will always be produced instead of a monodisperse system. A sur-

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 969–977 (1984) – © Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984.
0005–9021/84/1010–0969 \$ 02.50/0



Arnim Henglein (1926–2012)
Foto JV: na FJFI ČVUT 2005

Anton Fojtík (*1948)

[R. Zahradník: Laboratorní deník. Academia, Praha 2008] str. 198-200

"Úmrtím prof. R. Brdičky ztratil Fojtík školitele. Vedení ústavu uvažovalo dva možné nástupce ve školitelství, V. Čermáka a mne. Proč se ocitnul právě u mne, nevím. ... v 80. letech se stal vedoucím oddělení a byl také mým nadřízeným ... Fojtík obratně po léta těžil politicky z toho, že měl příjmení shodné s velmi mocným bossem z politbyra KSČ, Janem Fojtíkem [*1928-?]. Na nezastřené i jemně zastřené dotazy, zda je příbuným, nikdy neřekl ani ano, ani ne, tvářil se však tajemně. ... O podivuhodnosti a tajemnosti Fojtíkově svědčily návštěvy členů aparátu ÚV KSČ, spojené s popíjením v jeho pracovně."

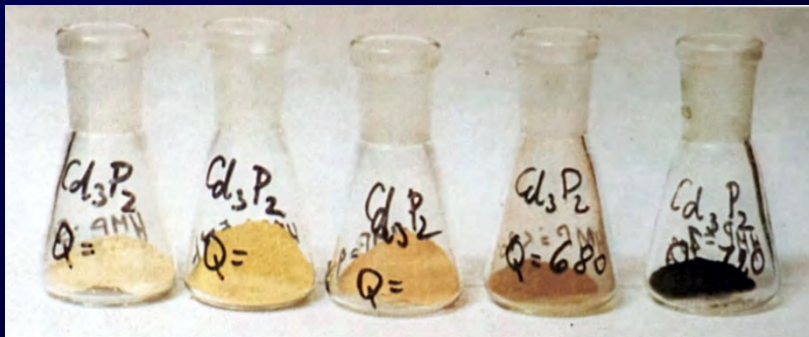


foto JV: Anton Fojtík (*1948)

Objev porézního křemíku 1990

Leigh Canham (*1958)

Ulrich Gösele (1949–2009)



WORLD NEWS

OPTICAL MATERIALS

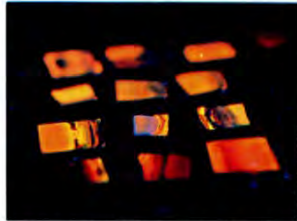
Porous silicon patent awarded to Duke professor

The US Patent Office has decided to award a patent that covers applications of visible-light-emitting porous silicon to Professor Ulrich Gösele of Duke University (Durham, NC). Although the patent has not yet been published (or assigned a patent number), Gösele has received the Patent Office's notice of allowance, which means that it intends to issue the patent.

Porous silicon has been used as a precursor to passivation layers in electronics for decades, therefore the material itself cannot be patented, Gösele explains. His semiconductor application of microporous silicon depends on the material's increased bandgap compared to nonporous silicon. Because visible-light generation of porous silicon depends on this bandgap, most active optical devices that could be made with this new material will be covered (see photo). Crystalline silicon has an indirect bandgap in the infrared (about 11.1 eV) and is a very inefficient light source.

Applications
Many potential optical uses of porous silicon depend on compatibility with nonporous silicon used in microelectronics. Materials problems of integrated electro-optics would be eased considerably if optical sources could be fabricated on the same silicon substrate as electronic circuits. Optical on-chip communications and optical computing could benefit.

If porous silicon could be made to emit green and blue light reliably, it



could be used to make flat-panel displays. Porous silicon could also be used in photovoltaic solar cells. Whereas the peak absorption for crystalline silicon is in the infrared, the increased bandgap of porous silicon moves the peak absorption into the visible region. Solar cells using both porous and crystalline silicon could convert a variety of wavelengths, increasing the potential efficiency of these devices.

Patent matters
In Europe, Leigh Canham of the Royal Signals and Radar Establishment (Malvern, England) has a patent which eventually may be a competing patent in the USA. Both Canham and Gösele published papers in *Applied Physics Letters* in 1990 and 1991 on the light-emitting properties and increased bandgap of porous silicon.

Yvonne A. Carts

>7000 citací

Appl. Phys. Lett. články: Leigh Canham (received 3 May, acc. 4 July, pub. 3 Sep. 90), Gösele+Lehmann (received 13 March, acc. 25 Nov. 90, pub. 25 Feb. 91)

~1600 citací

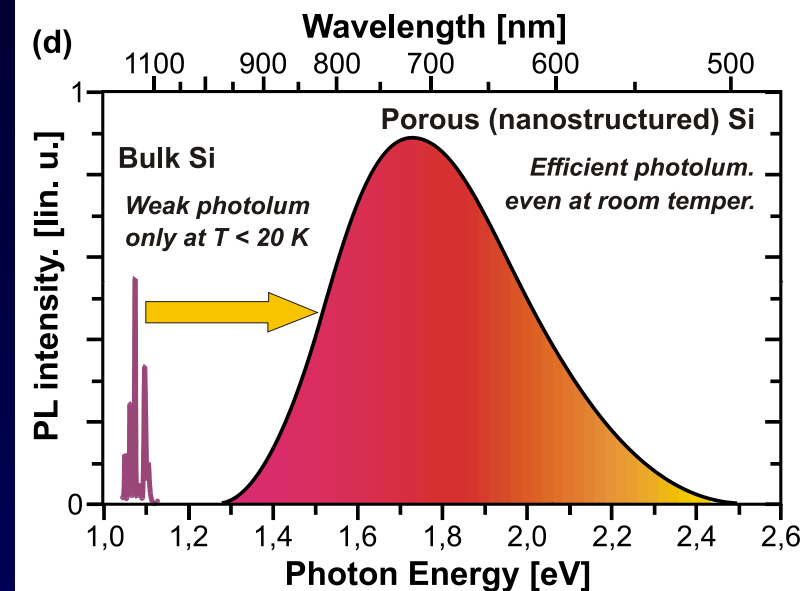
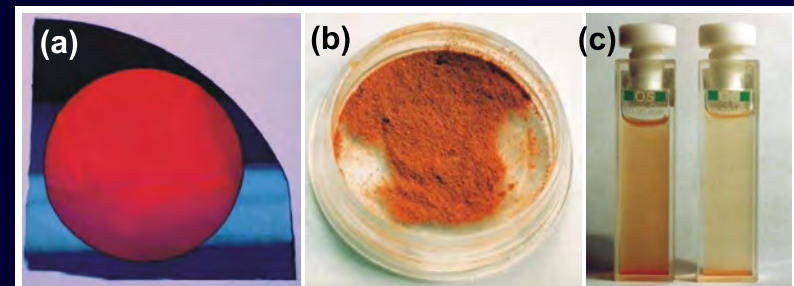
Počátky výzkumu polovodičových QD v ČR

spojeny především s objevem porézního křemíku r.1990 Leigh Canham (UK) a V.Lehmann + U.Gösele (Duke U., NC, USA)



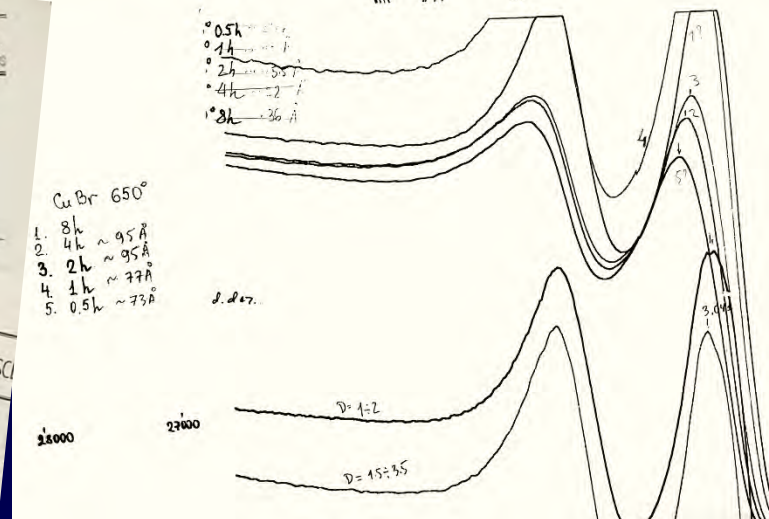
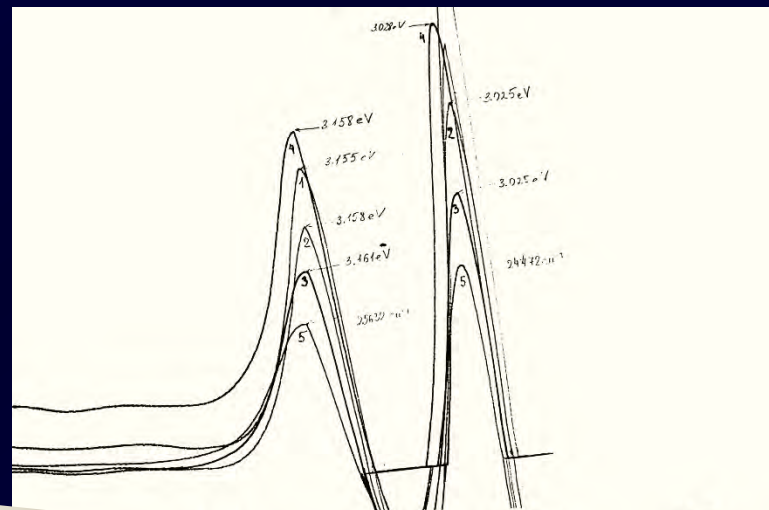
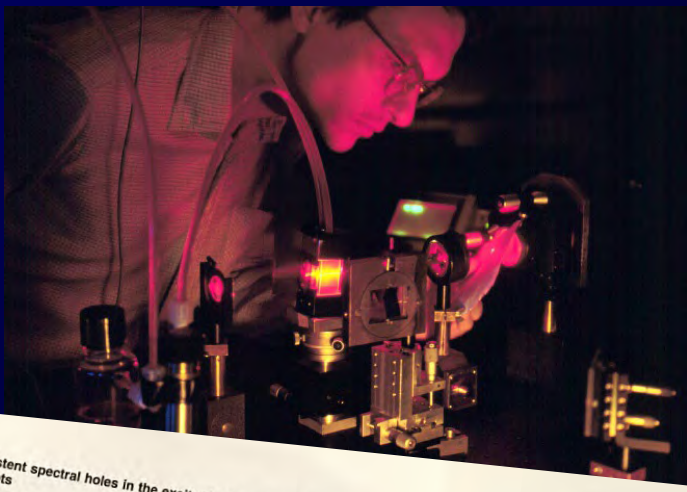
Podzim 1990, školitel I.Pelant po příchodu z knihovny: „*Tak my se tady trápíme s měřením slabounké luminiscence krystalického křemíku při chlazení kapalným heliem, a zatím v Anglii získali viditelnou luminiscenci křemíku při pokojové teplotě v jakýchsi vyleptaných tenkých drátcích.*“

první P*Si* vzorky, 1992 Rožnov (Trimex s.r.o.), FZU AV ČR



Osobní vzpomínky na spolupráci s Jekimovem

První postdok v IPCMS (GONLO) Strasbourg 1995/96. Prof. Grun mi dal sadu vzorků skel dopovaných CuBr QDs vyrobených Jekimovem ke studiu optickou spektr. excitace-sondování – objevily se krásné efekty při rezonanční excitaci za níz. teplot – *hole-burning spectroscopy*



Hole-filling of persistent spectral holes in the excitonic absorption band of CuBr quantum dots

J. Valenta,^a J. Moniatte, P. Gilliot, R. Levy, and B. Hönerlage
 Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UM 8006, CNRS-ULP-EWCS), Groupe d'Optique Nonlinéaire et d'Optoélectronique, 23 rue de Lovers, 67037 Strasbourg Cedex 02, France
 A. I. Ekimov
 A. F. Joffe Physico-Technical Institute, Polytexchelskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russia
 (Received 3 September 1996; accepted for publication 2 December 1996)

Dynamics of excitons in CuBr nanocrystals: Spectral-hole burning and transient four-wave-mixing measurements

J. Valenta,^a J. Moniatte, P. Gilliot, B. Hönerlage, J. B. Grun, and R. Levy
 Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UM 8006, CNRS-ULP-EWCS), Groupe d'Optique Nonlinéaire et d'Optoélectronique, 23 rue de Lovers, 67037 Strasbourg Cedex 02, France
 A. I. Ekimov
 A. F. Joffe Physico-Technical Institute, 194021 St. Petersburg, Russia
 (Received 26 March 1997; revised manuscript received 30 June 1997)

CuBr nanocrystals (NCs) embedded in a borosilicate glass matrix have been studied by transmission pump-and-probe experiments with both spectral and temporal resolution. Transient as well as persistent spectral-hole-burning phenomena are observed in the excitonic absorption of small NCs (mean radius less than 4 nm) when picosecond and nanosecond dye-laser pulses excite selectively NCs of a specific size at low temperatures. The holes consist of a zero-phonon line (at the photon energy of the excitation) and marked phonon sidebands. This structure is explained by a strong exciton-optical-phonon interaction. A value of about 1 of the Huang-Rhys factor S is obtained from the Stokes shifts between absorption and photoluminescence spectra. From the width of zero-phonon holes, a lower limit of 2.3 ps of the exciton dephasing time T_2 is deduced. This value is compared to the one obtained by transient four-wave-mixing measurement (6.4 ps) at low excitation intensities. When the radii of NCs decrease, both types of spectral holes become broader and the persistent spectral-hole burning is more efficient. [S0161-182X/98/07913-X]

1 INTRODUCTION

Transient spectral-hole burning (SHB) was initially observed in low-dimensional semiconductors (nanocrystals) at the end of the 1980s. This phenomenon generally has been explained by the selective saturation of the electronic transitions of a part of the semiconductor nanocrystallites (NCs), within the spectrally inhomogeneous broadening that results from their size distribution. Decay times ranging from

Exciton dephasing time in CuBr quantum dots

J. Moniatte,^a P. Gilliot,^a Jan Valenta,^a A. I. Ekimov,^b
 IPCMS-GONLO, 23, rue de Lovers, 67037 Strasbourg Cedex, France
^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 23, rue de Lovers, 67037 Strasbourg, France
^b Polytexchelskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation

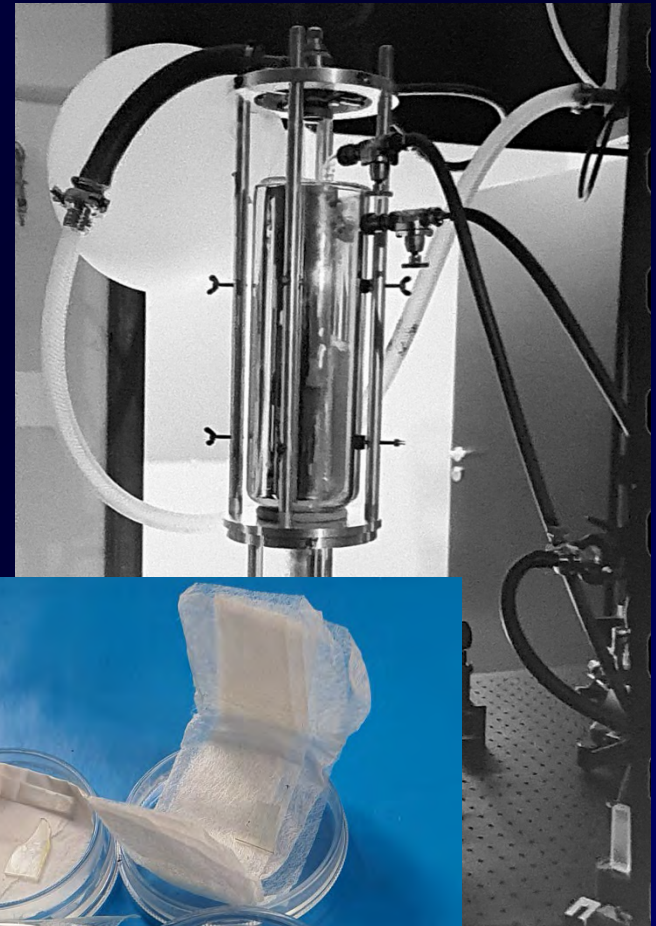
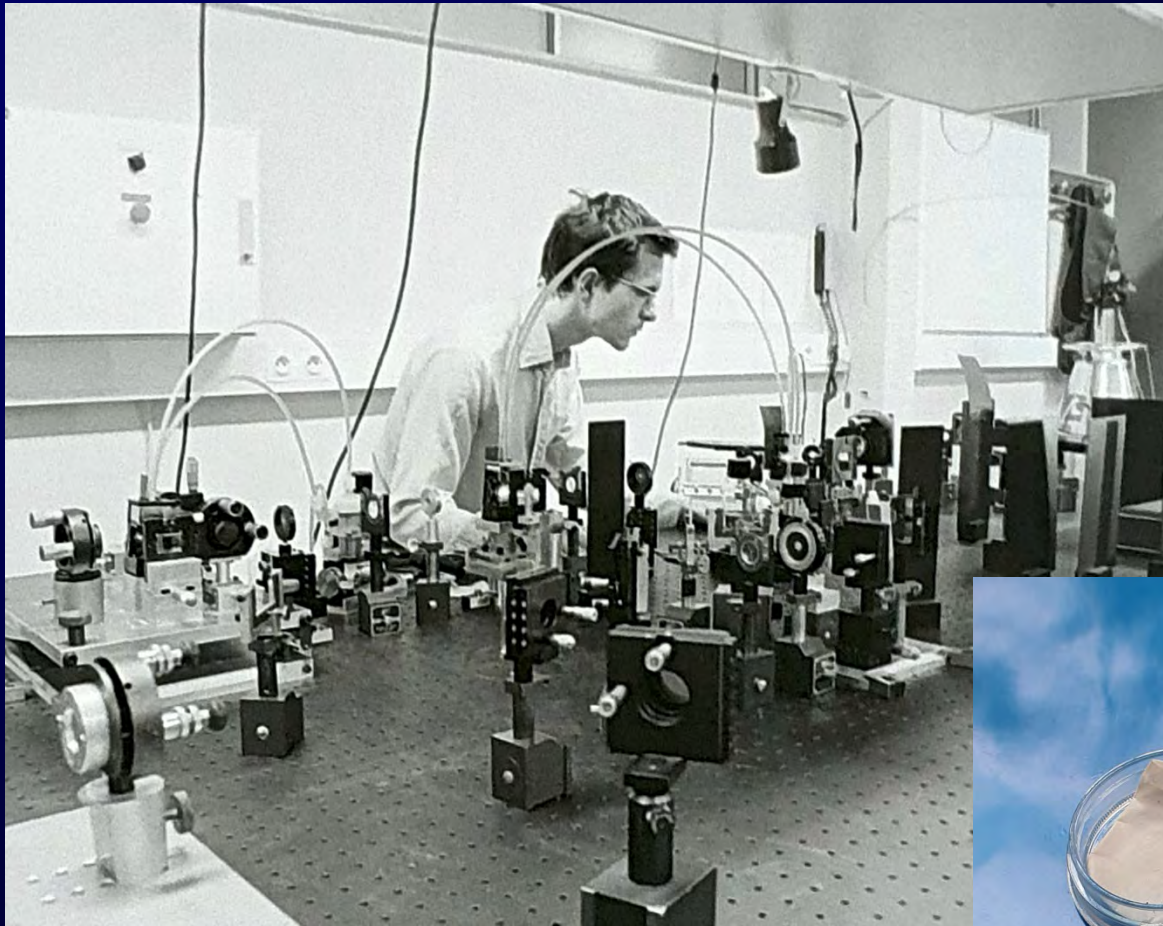
Journal of Luminescence 72-74 (1997) 466-467

Spectral hole-burning and hole-filling in CuBr nanocrystals

J. Valenta,^a A. I. Ekimov,^b P. Gilliot,^a B. Hönerlage,^a R. Levy,^a
 Groupe d'Optique Nonlinéaire et d'Optoélectronique, Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg,
 23, rue de Lovers, 67037 Strasbourg, France
 A. F. Joffe Physico-Technical Institute, St. Petersburg, Russian Federation

and persistent spectral hole-burning (SHB) and hole-filling phenomena are studied in nanometer-sized excitonic absorption bands at low temperatures. While large nanocrystals are used to measure SHB in the absence of SHB, SHB is studied at different photon energies or under excitation at different photon energies. The hole-filling (HF), thermally induced hole-filling (THF), and SHB mechanisms are discussed.

Vzpomínky na kapalné hélium a nanokrystaly



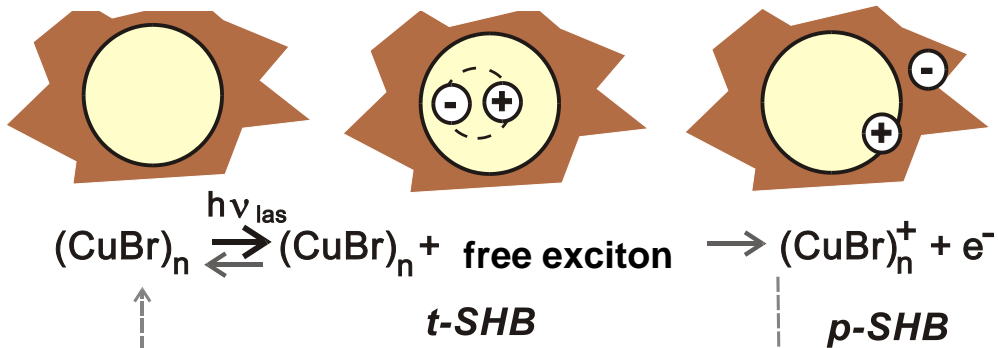
Group d'optique nonlinéaire et d'optoélectronique
Institut de physique et chimie des matériaux de
Strasbourg (unité mixte U. L. Pasteur – CNRS)



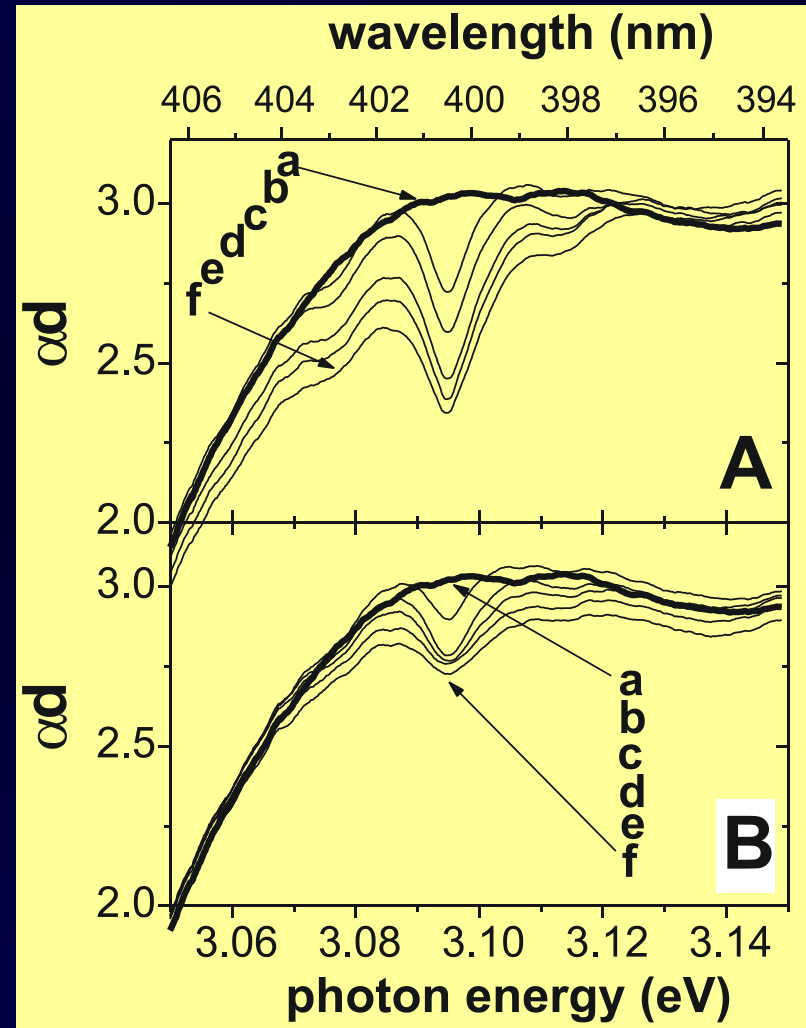
Vypalování persistentních spektrálních děr CuBr QD

- CuBr nanokrystaly ve skleněné matici (Jekimov)
- Z_{12} excitonický abs. pás, $T = 2$ K (supratekuté He)
- Excitace laditelným barvivovým-laserem (čerpaný XeCl excimerovým laserem)
- Sondovací paprsek zesílená fluorescence barviva (bez rezonátoru)

Mechanism of the spectral-hole formation photochemical – NC ionization



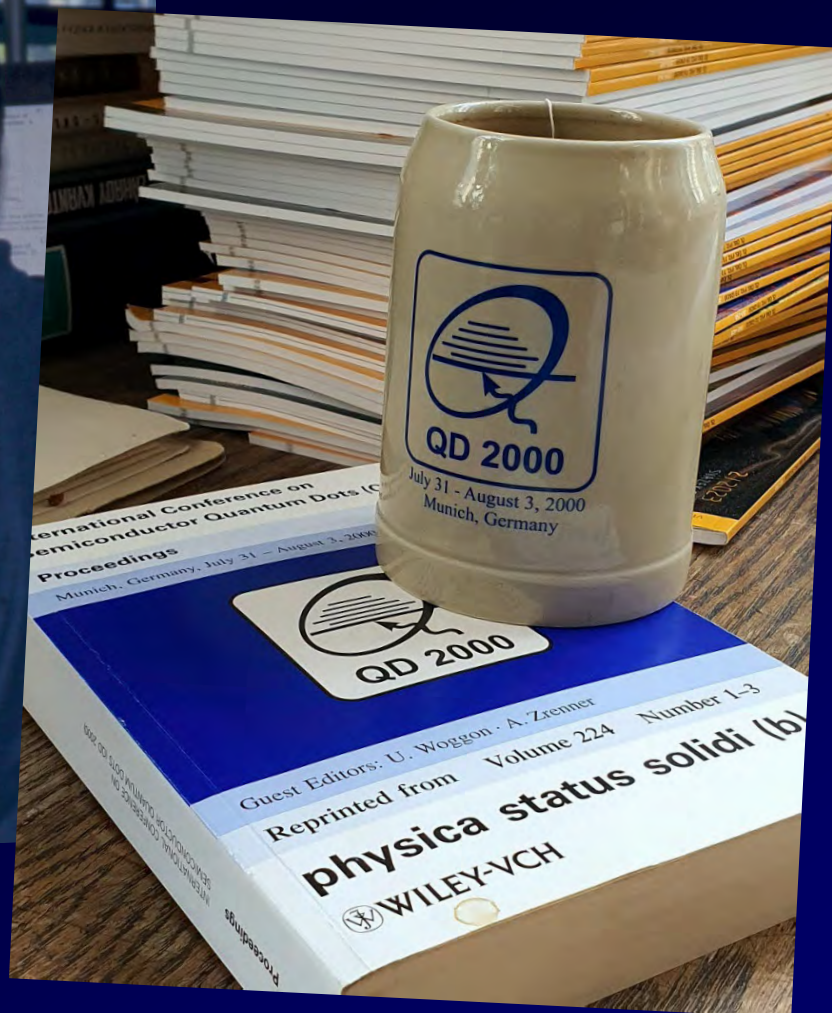
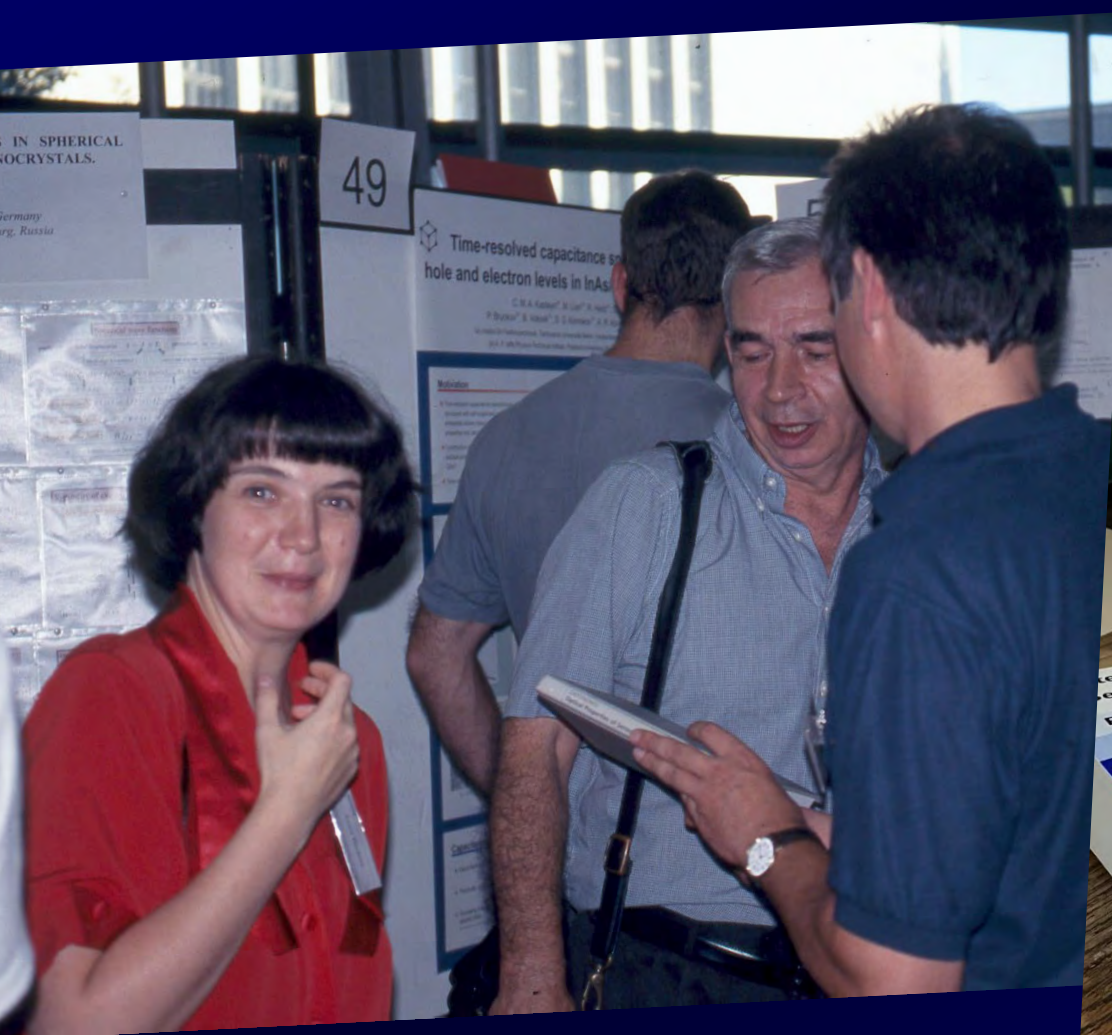
Hole-filling (spontaneous, therm.-activated or light-induced)



Rezonanční excitace umožňuje excitovat "sub-ensemble" ale ne „individuální“ QD.
K tomu je nutné využít techniky měření jednotlivých nanokrystalů

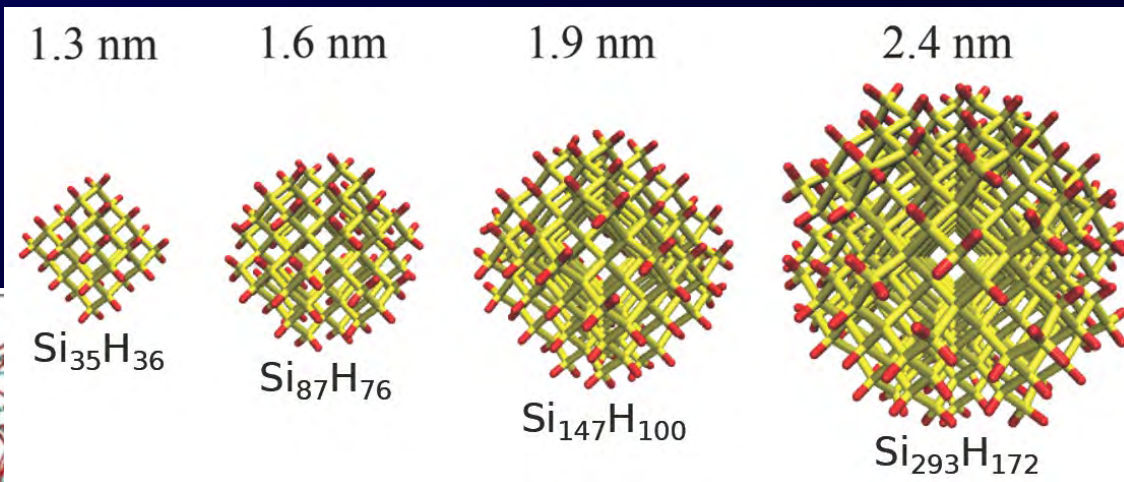
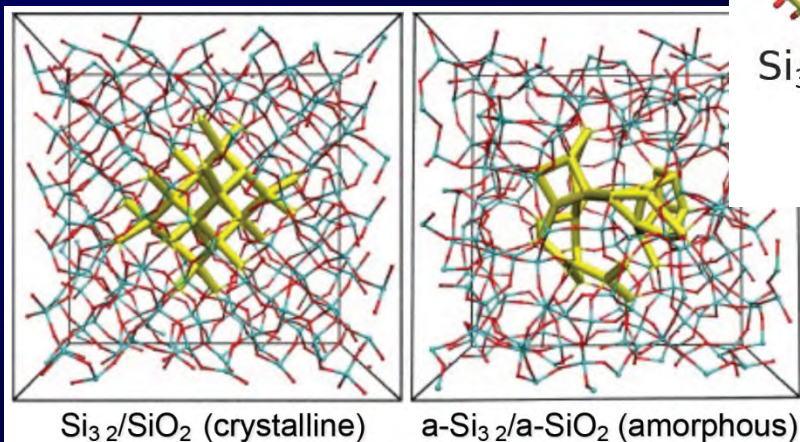
První QD 2000 konference – poslední setkání s A.I.J.

Munich, July 31 – August 3,
2000



Reálné QD nejsou dokonalé – mají svou individualitu

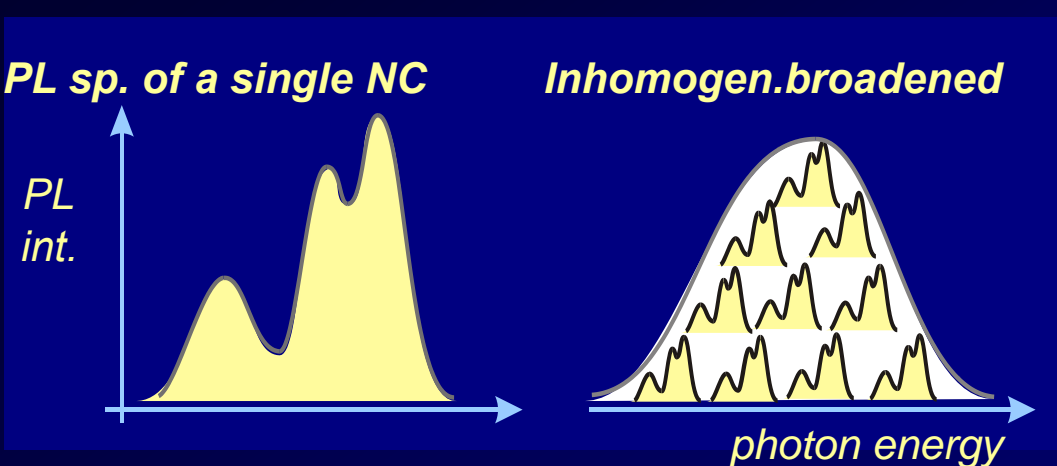
Běžné metody výroby (bottom-up a top-down) nemohou produkovat identické objekty: distribuce velikostí, tvarů, defektů, povrch. stavů, napětí ...



[S. Ossicini et al. U.Modena]

proto každý NK má odlišné energet. stavy, lum. spektrum, kinetiku, účinnost, polarizaci a statistiku emit. světla

- běžné optické experimenty měří velké soubory nanočástic – část informace se ztratí v nehomog. rozšíření spektra = nehomogenní rozšíření
- lze nějak odhařit skrytou informaci?



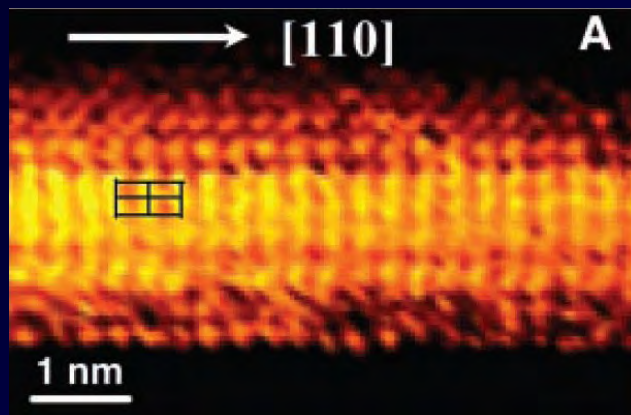
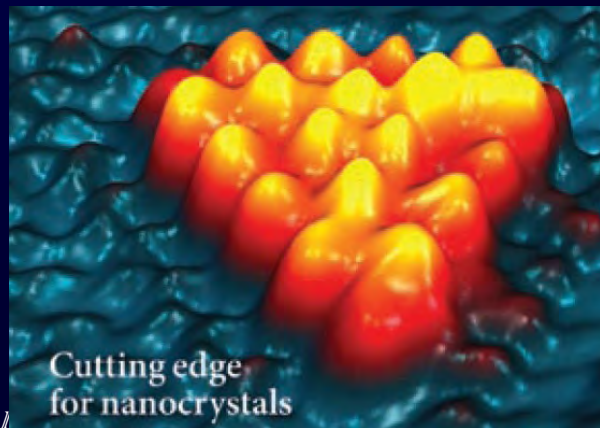
Individualita nanokrystalů v souboru



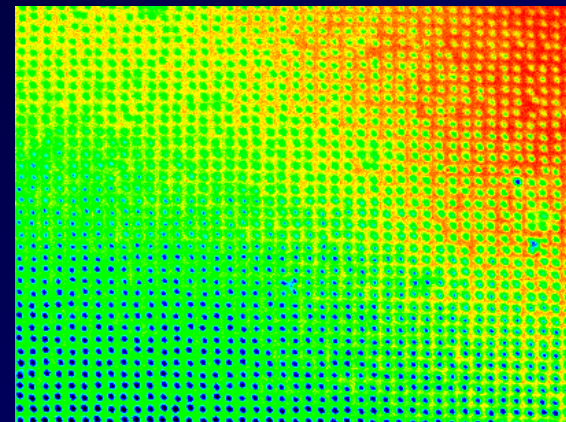
*Děkuji kolegům za přípravu krásného
křídového modelu souboru nanočástic v naší
katedrální posluchárně*

Historie nahlížení do nanosvěta (několik Nobel. cen)

- **Ultramikroskopie** = rozptyl světla, Zsigmondy a Siedentopf 1903, NC chemie 1924
- **Elektronový mikroskop** (později dosáhl atom. rozlišení) E. Ruska, NC fyzika 1986
- **Jednotlivé ionty/atomy v elmg. pastech ve vakuu** (spekt., manipulace atd.) NC fyz. 1989 H.G.Dehmelt, W. Paul. **laser. pasti**; NC fyz. 1997 BEC Chu, Cohen-Tannoudji, Philips; NC fyz. 2012 S. Haroche, D.J. Wineland – interakce atomů a fotonů na úrovni jednotlivých kvant
- **STM** (scanning tunneling microscopy, AFM) umožnila zobrazení jednotl. atomů a molekul NC fyz. 1986 G. Binnig, H. Rohrer
- **Absorpční spektroskopie** jednotlivých molekul (pentacen při nízkých T) = technika dvojí modulace [Moerner and Kador 1989, IBM Almaden] NC chemie 2014
- **Fluorescenční mikro- a spektro-skopie** (pentacen, nízké T) Orrit and Bernard, 1990.
- **Skenovací optická mikroskopie v blízkém poli** – 1. fluor. spektra za pokoj. T - Betzig et al. 1993 (vyvíjené od r.1986) NC chemie 2014.



Ma et al. Science 299 (2003) 1974.



Fluorescenční mikroskopie s tzv. super-rozlišením

+ detekce a spektroskopie jednotlivých molekul (nanokrystalů) ...

Nobelova cena za chemii 2014



Eric Betzig (*1960), Stefan Hell (*1962), William E. Moerner (*1953)

Jan Valenta - Charles University, Prague

8. prosince 2014, Stockholm (foto J. Valenta)

Optická spektroskopie individuálních nano-objektů

zásadní problém: nesoulad měřítek

Rozlišení optického zobrazení – omezeno ohybem světla (Rayleighovo kr.):
min. vzdálen. 2 bodů, aby byly rozlišeny = 1. minimum ohybového kroužku (Airy)

minimal distance of two emitting points
to be resolved

~ 500 nm

luminescing
impurity



luminescing
nanocrystal
~ 5 nm

non-luminescing
nanocrystal



Abbeho vztah

$$d \geq 1.22 \cdot \lambda \frac{f}{D} = \frac{1.22 \cdot \lambda}{2 \cdot n \cdot \sin(\alpha/2)} = \frac{1.22 \cdot \lambda}{2 \cdot NA}$$

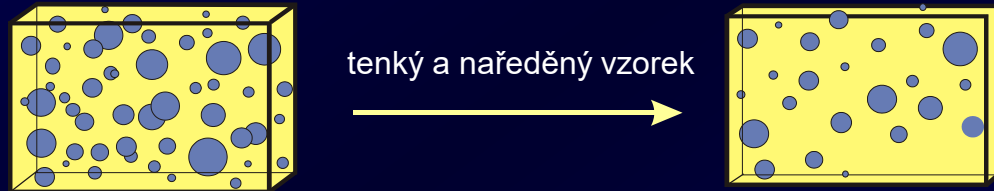
[Pelant & Valenta: Luminescence Spectroscopy of Semiconductors, OUP 2012]

Luminiskující objekty musí být **nařaděny**, aby v detekované oblasti (prostorové i spektrální) nebyl **žádný zdroj signálu narušující detekci ze zkoum. objektu**

Principy spektroskopie jednotlivých nanokrystalů

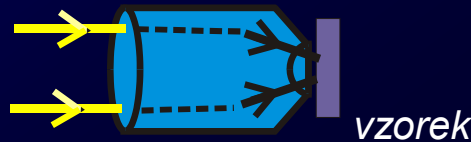
1 – Příprava speciálních vzorků

- naředěná koncentrace nanokrys.
- dobrá stabilita
- nízká emise v pozadí (rozptyl)

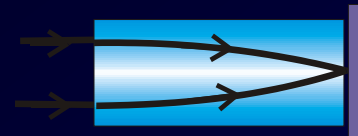


2 - Prostorová (spektrální) selektivita

- mikroskop. excitace / detekce – ve vzdáleném opt. poli lze studovat objem $\sim 1\mu\text{m}^3$



- velká NA objektivu



- čočka s gradient-index

3 – Vysoká účinnost sběru emisních fotonů a detektoru

- velká numerická apertura sběrné optiky (zrcadla, mikroskop. obj. ...)
- velká kvant. účinnost detektorů

Jednokanálové detektory: fotonásobiče nebo lavinové fotodiody

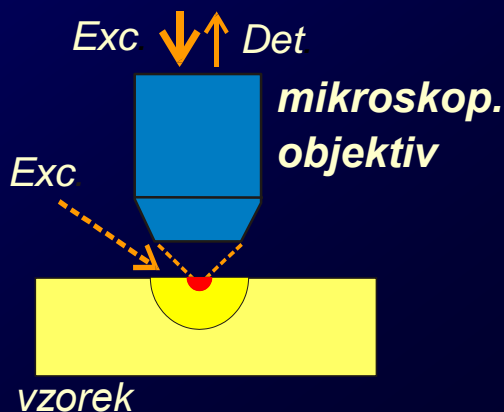
2D detektory: CCD kamery (chlazené, back-illuminated - nejvyšší QE)

Luminiscenční techniky s lokální detekcí

Excitace světlem (laserem)

Mikro-PL

fokusace / maskování



difrakčně omezené rozlišení

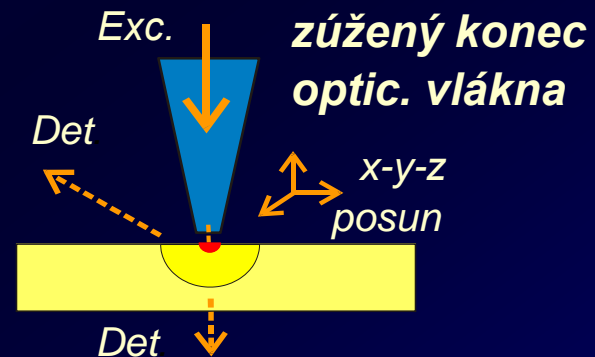
$$d \sim 1.22 \lambda / (2 NA), \text{ kde } NA = n \cdot \sin(\alpha/2)$$

Výhoda:

Vynikající citlivost při nízkých úrovních signálu

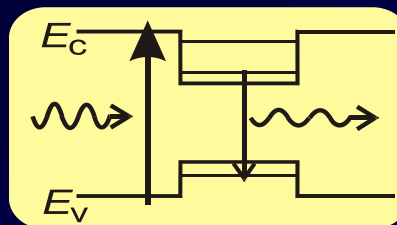
SNOM

skenovací mikroskop blízkého opt. pole
(sběrný nebo osvětlující mód)



rozlišení určené velikostí apertury
typicky $\lambda/4$, demonstrováno $\lambda/40$ i více

Schéma pásové strukt.



Výhody:

Lepší rozlišení + současné měření morfologie

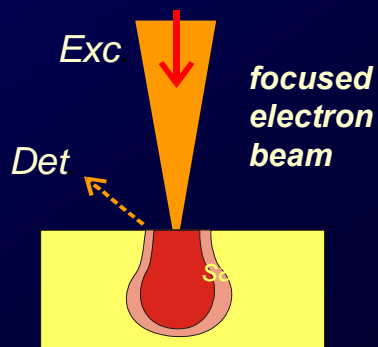
Luminiscenční techniky s lokální detekcí

Excitace elektrony

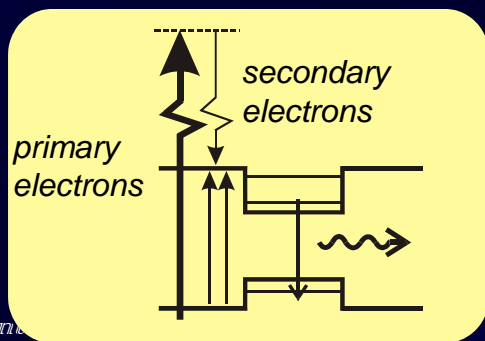
Energetické elektrony

katodoluminiscence

*scan. electr. microscope
+ optical det.*



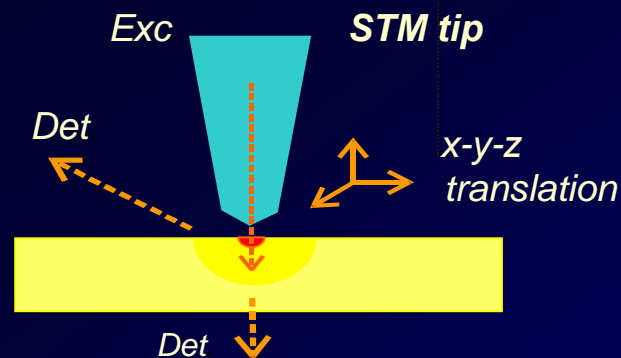
resolution may be $< 0.1 \mu\text{m}$
in special samples



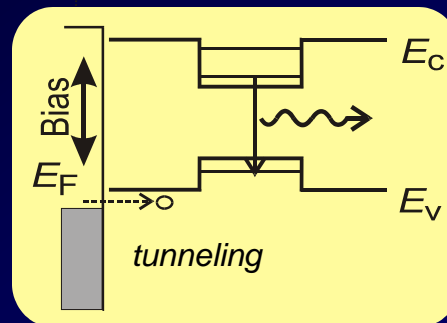
Nízkoenergetické elektrony

injekční elektroluminiscence

Injection of carriers from STM tip
- typical energies of inj. carriers 0.1 - 10 eV
- tunability = possible resonant injection to different states



resolution is limited mainly by diffusion



Cesta ke zkoumání jednotlivých nanokrystalů Si

KTH Stockholm: **Robert Juhasz**: výroba SiNCs: (e-beam lithography + etching + self-limiting oxidation)
Augustinas Galeckas: pomoc s návrhem a tech. detaily

Jan Valenta, 99-10-05

Some Considerations about Electroluminescence Microscopy and Spectroscopy of Nanocrystalline Si LEDs

1. CCD Detection Efficiency

1.1. **Camera Specifications** (Instruction Manual p.54-56 and Hamamatsu Prospect)

Effective No. of pixels: 1000 (H) * 1018 (V)

Pixel size: $12 \times 12 \mu\text{m}^2$

Amp gain conversion: **5.5 electron/ADcount** (in high-gain regime)
 (1.3 electron/ADcount (in super high-gain regime))

Typical mean readout noise: 9 electrons r.m.s.

Mean dark current: 0.001 electron/pixel/s (for -100°C , 0.1 electron/pix/s at -40°C)

Max. sensitivity (illuminance on the camera faceplate): 10^{-8} lux

Optimum imaging range: 10^{-4} to 10^{-7} lux

Quant. efficiency of CCD (Spectral response): decreases from 50 to 10 % between 750 – 950 nm
 (I'll use mean value of 30%, which should takes place at 870 nm)

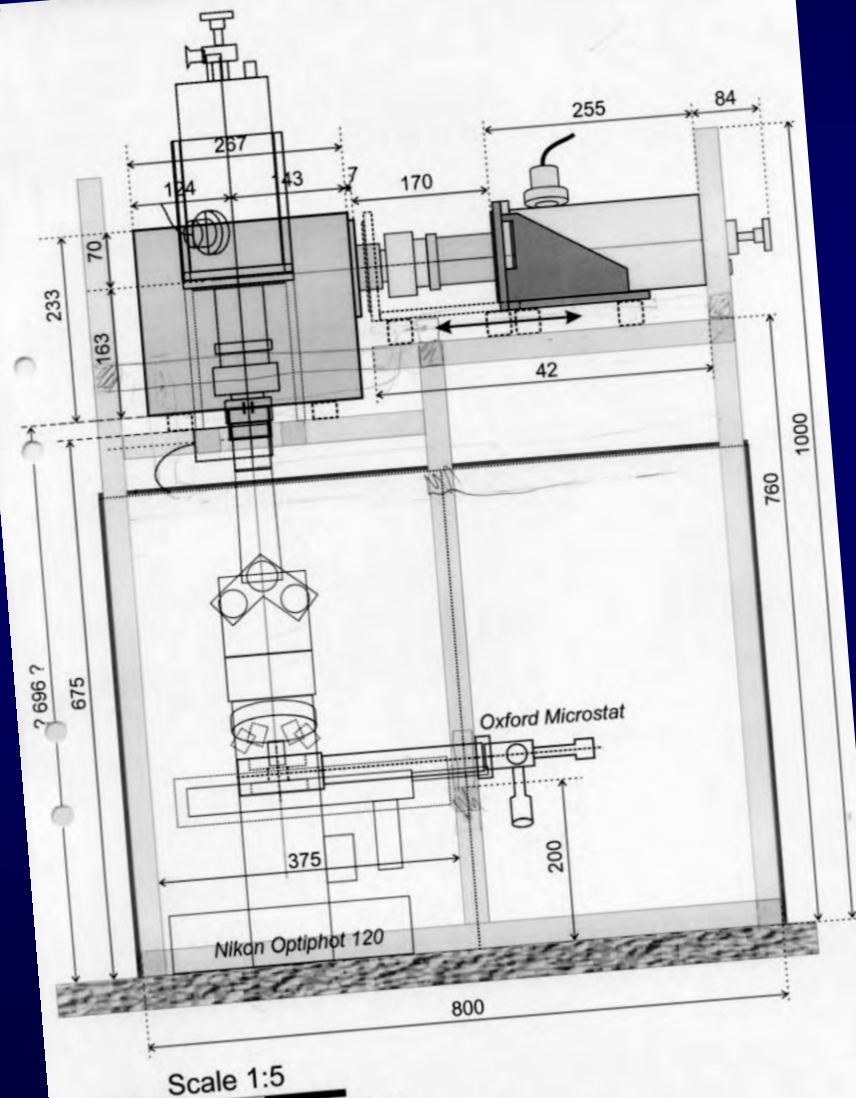
1.2 **How many photons have to reach the camera in order to obtain 1 count?**

q. efficiency of 30 % → we need 3.3 photons absorbed to create 1 electron in 1 pixel

Amp.gain conversion is 5.5 electr./count → $3.3 \times 5.5 = 18$ photons/count in high-gain regime
 (4.3 photons/count in super high-gain)

Typical readout noise is 9 electr. r.m.s., i.e. about 2 counts. A **minimal reasonable signal** (2:1 sig./noise ratio) is about **4 counts**.

Mean dark current is not a problem at temperature -100°C
 0.001 electron/pixel/s



Zobrazovací mikro-spektroskop na KTH

Compact and user-friendly system

SPATIAL RESOLUTION

diffraction limited

$$d = 1.22 \cdot \lambda / 2 \cdot NA = 0.87 \cdot \lambda$$

SPECTRAL RESOLUTION

$> 0.3 \text{ nm}$

CCD - minimal detectable photon flux
 $\sim 10^8 \text{ lx} = 50 \text{ photons/mm}^2/\text{sec}$

Wafer-inspection microscope
(Far-field)

Lasers

Nd:YAG laser + OPO (ns pulsed)

He-Cd laser (cw 325/442 nm)

Optical Fibre
Lightguide

Imaging
Spectrometer

CCD Camera
(LN cooled)

Turret with
Mirror and
Gratings

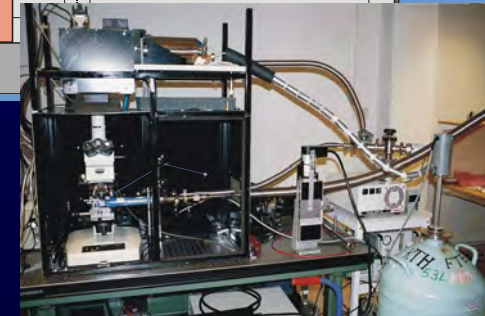
Microscope

Eyepieces

Filter

Mirror

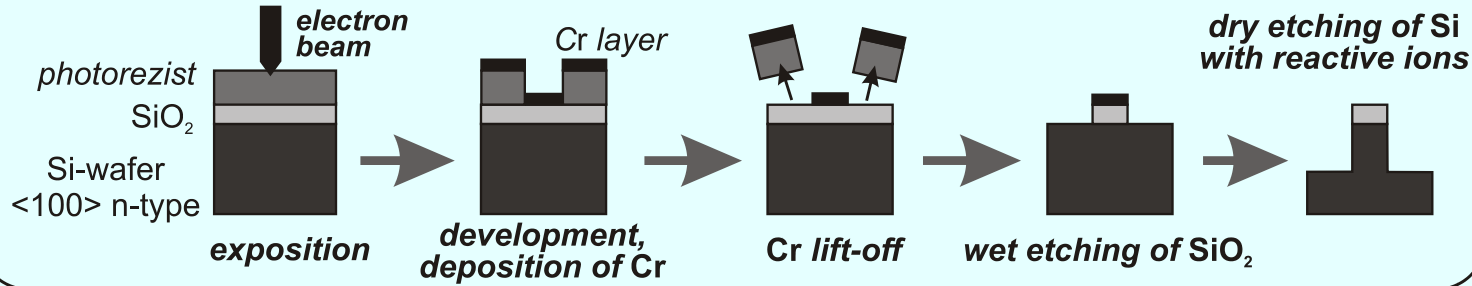
Mirror



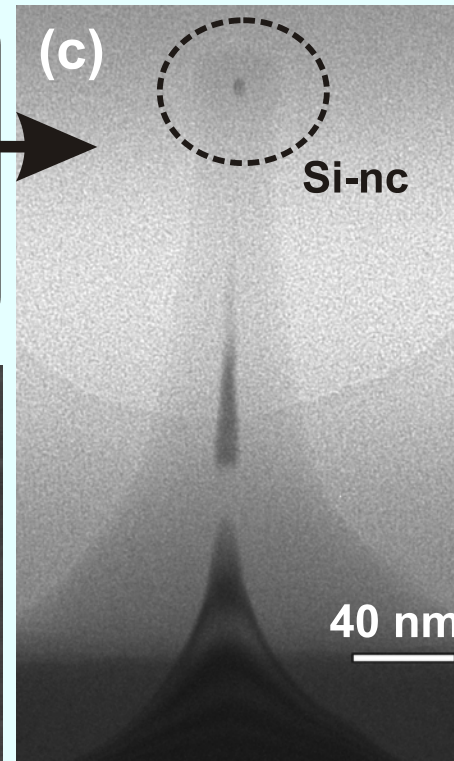
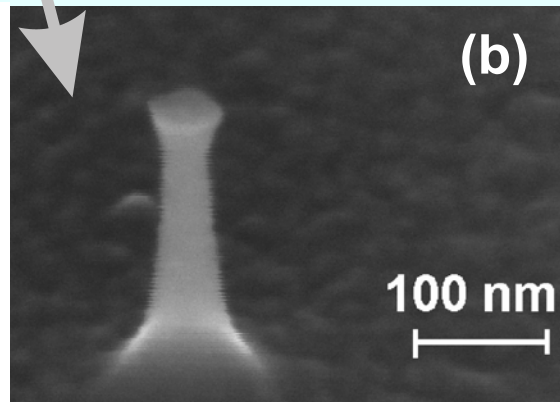
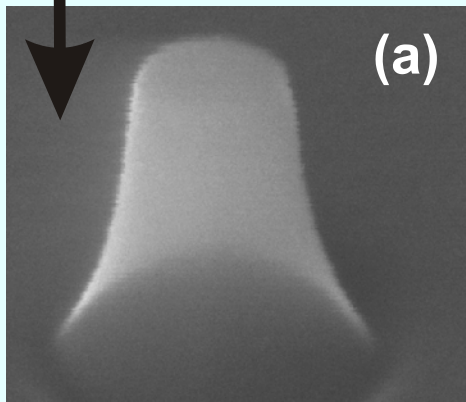
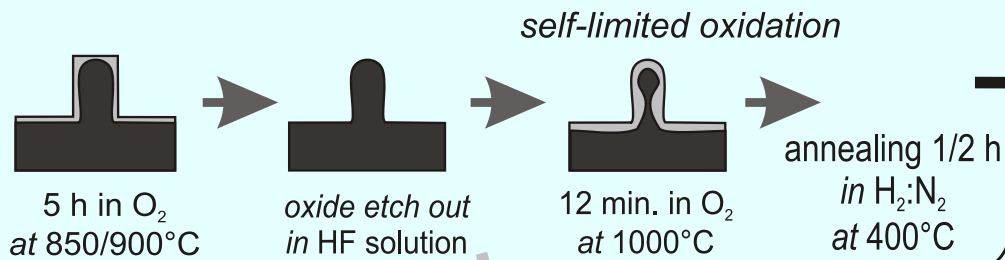
Výroba SiNC e-litografií a samolimitovanou oxidací

Royal
Institute of
Technology
Stockholm,
Rob Juhasz

1 - Electron-beam lithography



2 - Two-step thermal oxidation



The
productivity
of fabricating
PL-active dots
is very low.

The lucky WOW sample

2000/02/27 Robert's Samples Non Oxidation

OX-25-6A

rows 120 at bottom (2nd - nothing)

• 3rd from b.

diff = 1 row in silicon

• 4th from b.

100x

- 1) Refl. in blue, 600nm, low gain
- 2) PL in UV, 15nm no shading
- 3) Refl. in blue, 500nm, low gain
- 4) PL in U, 15nm - from same as 3
- 5) Refl. ~~in blue~~ after shift
- 6) PL ring
- 7) spectr. -H 250nm, red. 720nm
- 8) photo silicon spectrum - here under =

9) Refl. in blue

10) PL ring

row 100

1st on top

nothing

1st on bottom

OX-25-6F

row 100

1st at both

diff ↓

2nd from bot.

down shift ↓

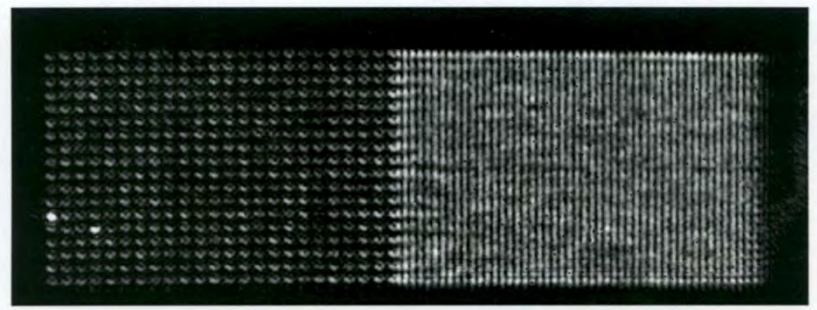
down

3rd from both.

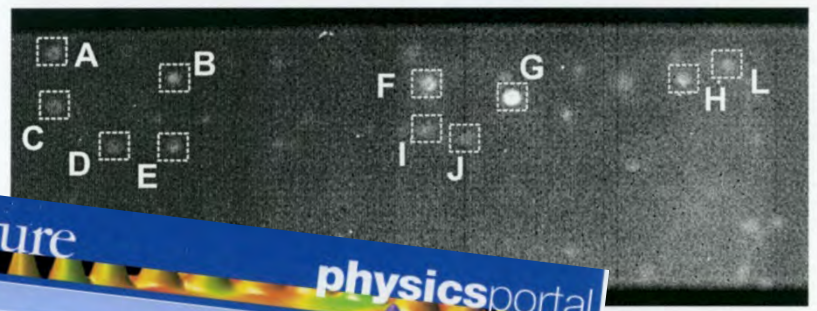
- 23) Refl. in blue
- 24) PL in UV ring.
- 25) Refl. in blue
- 26) PL ring.
- 27) Refl. in blue
- 28) PL ring. WOW!
- 29) Refl. in blue
- 30) PL ring. 15nm
- 31) PL spectr. -H 350nm, red. 720
- 32) Refl. ring
- 33) PL ring 15nm
- 34) Refl. ring
- 35) PL ring 15nm
- 36) PL spectr. -H 350nm, red. 720
- 37) Refl. in blue
- 38) PL ring. 15nm
- 39) PL spectr. -H 300nm, red. 720

Polarization Dependent PL of Single Dots

Sample OX-25-6F "the wow sample", 2000/12/17



i00121711
reflect.
blue line



i00121712
non-foc. exc.
no filter
det. 30 min

nature physicsportal researchhighlights

In brief: Seeing the light

Applied Physics Letters 80, 1070-1072 (11 February 2002)

The discovery of strong photoluminescent emission from porous silicon has raised hopes that this ubiquitous electronic material might find a new lease of life in the emerging arena of optoelectronics. Yet the origin of these emissions remains the subject of debate. Now, by nanometre-sized silicon quantum spectra of individual *ai*. provide valuable support for the quantum-while helping to elucidate the important role of defects in these emissions.

Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots

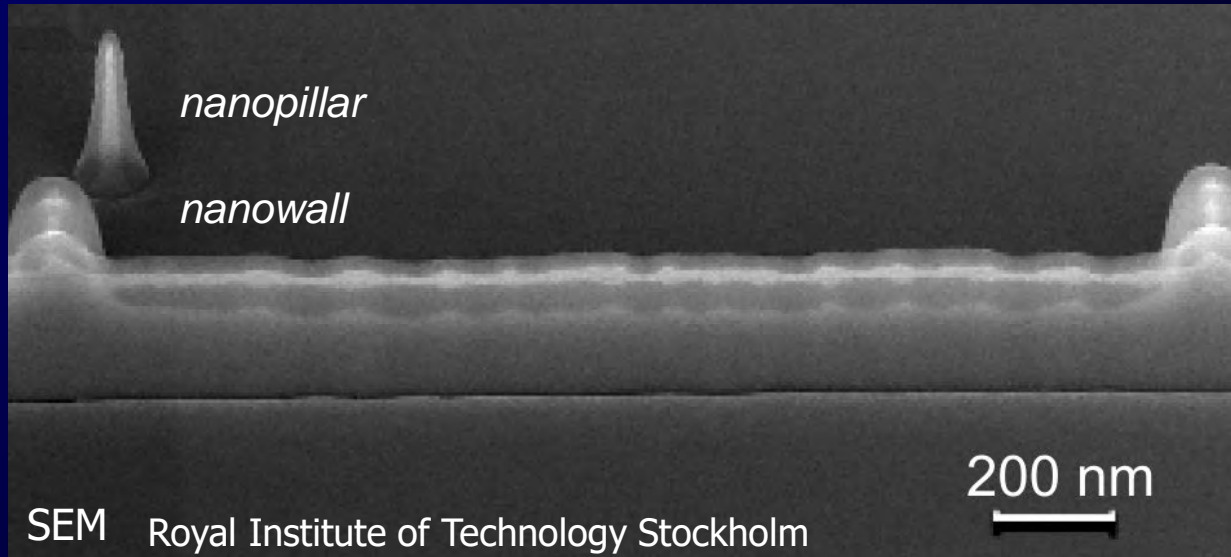
JAN VALENTA, ROBERT JUHASZ & JAN LINNROS

Photoluminescence (PL) from single silicon quantum dots spectrally resolved at room temperature. The Si nanocrystals (NCs) were fabricated using electron-beam lithography and reactive ion etching resulting in Si nanopillars that were subsequently oxidized to produce luminescent silicon cores. The NCs are organized in a regular matrix which enables repeated observation of a specific single NC. By reflection and PL imaging, the emission is shown to originate from the nanopillars. The single-NC PL spectrum has a single band with a polarization dependence. The emission is polarized in arbitrary direction in the plane of the nanopillars.

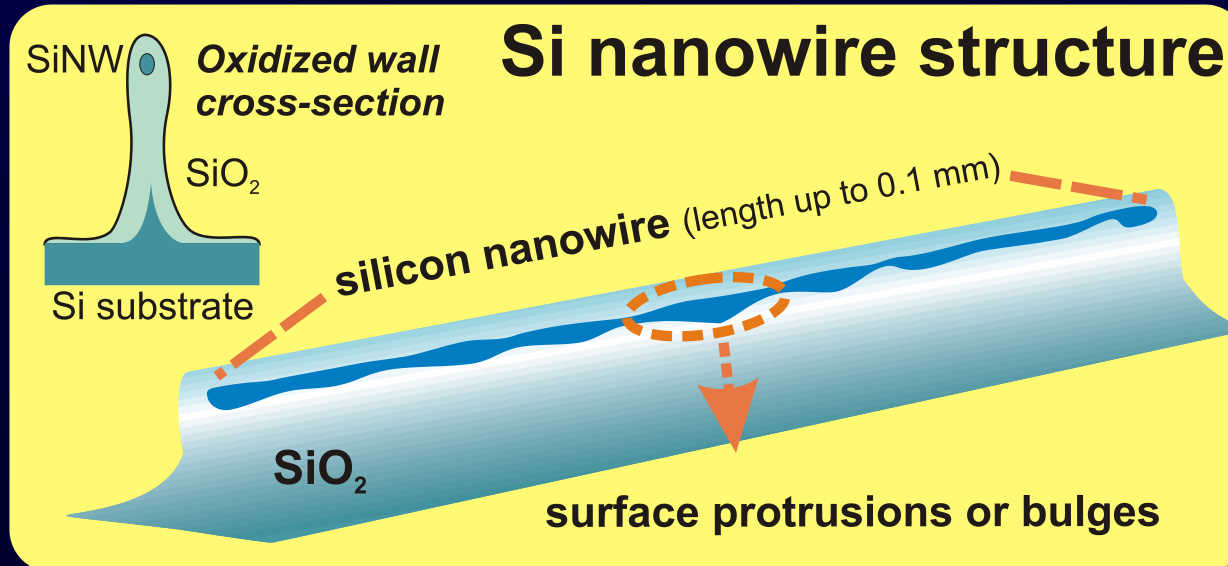
WOW vzorek se dlouho nedařilo reprodukovat. Výtěžnost techniky byla vždy malá.

Náhodný objev – nanodrátky lze zoxidovat na SiNC

vyrobil: Ben Bruhn, KTH Stockholm [B. Bruhn, J. Valenta, J. Linnros, *Nanotechnology* **20** (2009) 505301]



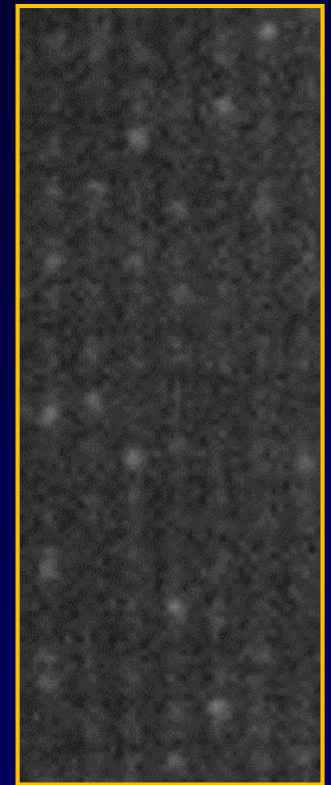
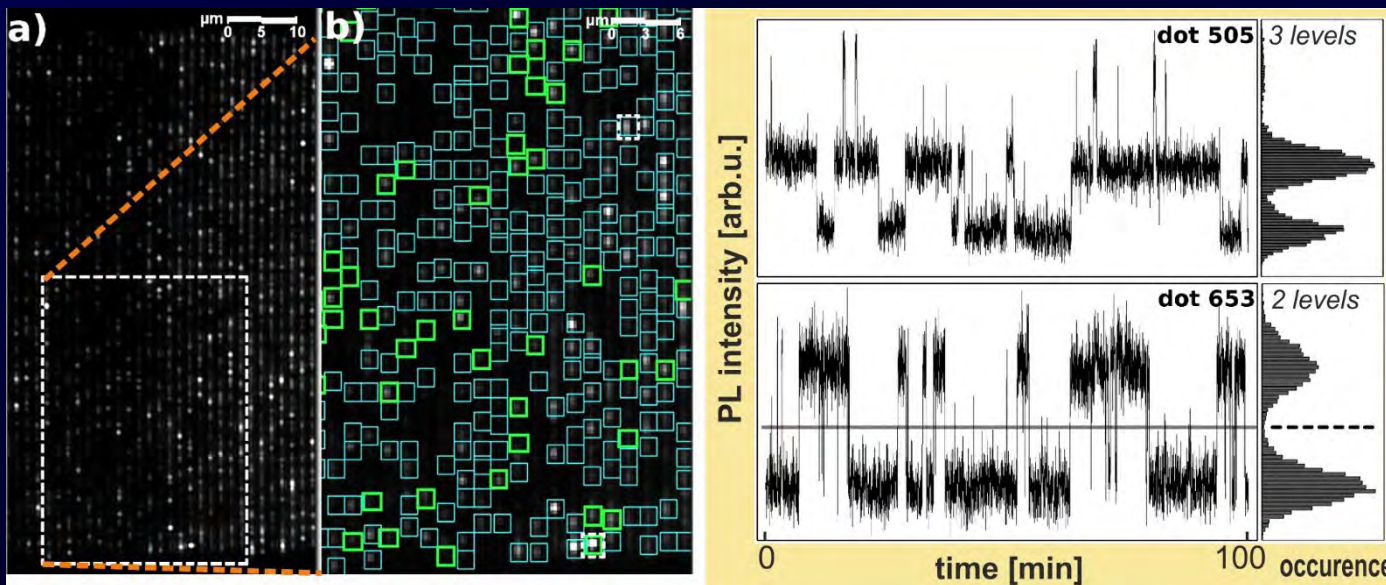
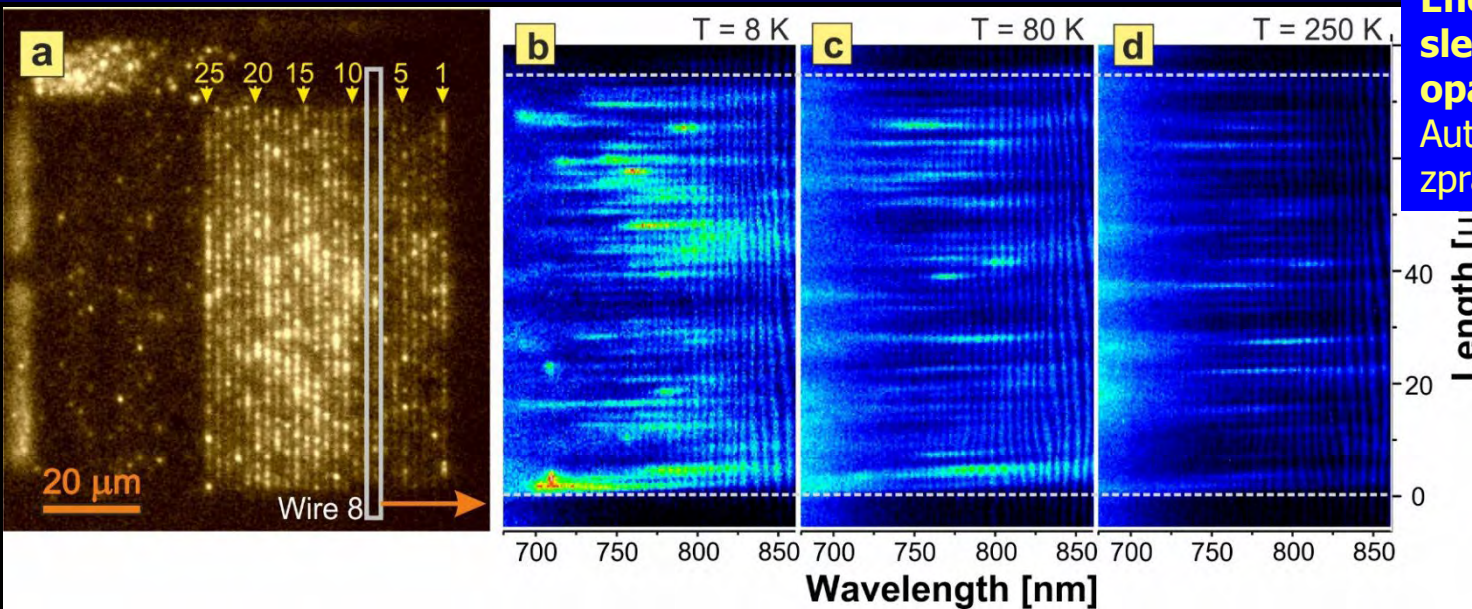
- 1 – Litogr. Si "stěna"
- 2 – Vytvoření nanodrátku v horní části stěny samoomezující oxidací



Nanodráték je vlastně řetěz protáhnutých Si nanokrystalů

Si NW QDs: mnoho objektů a jevů, blikání atd.

Enormní statistika – sledování indiv. bodu opakovaně: Automatizované zpracování atd.



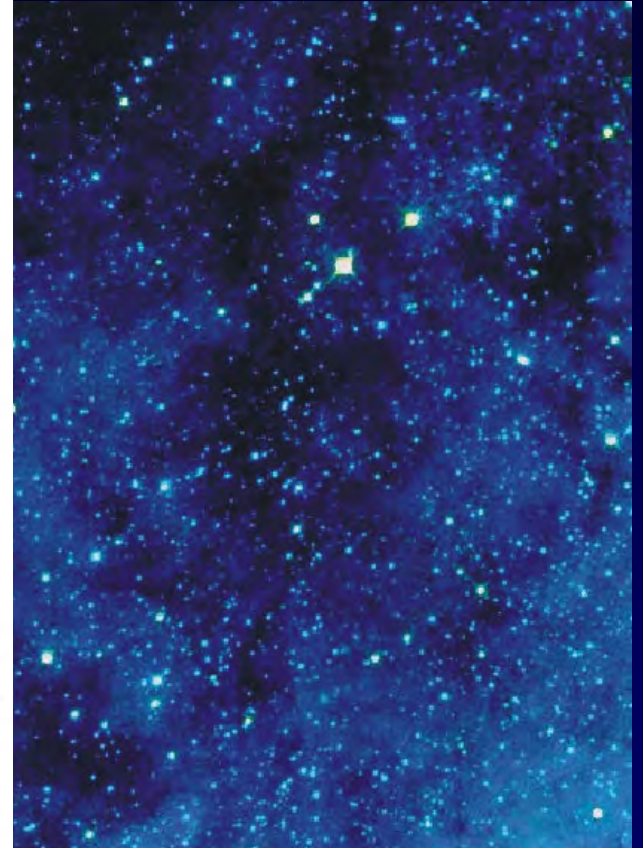
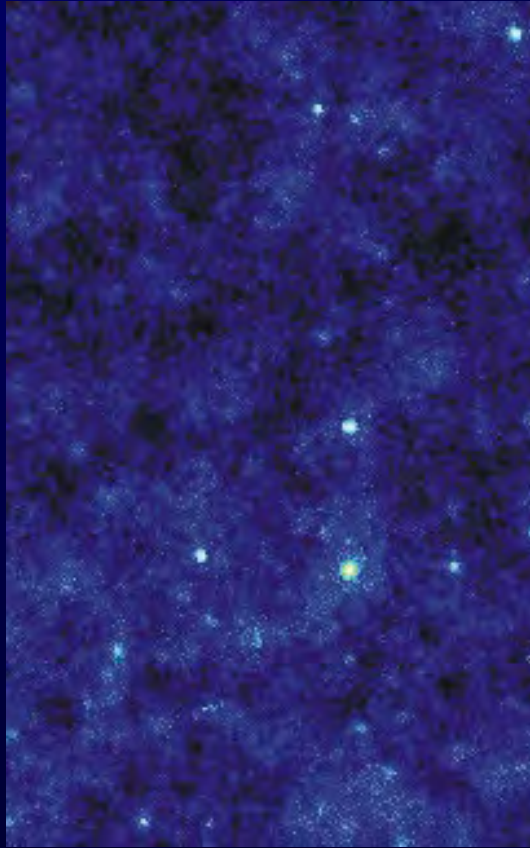
Sequence of 1s PL images, 297 K

Zobrazování svítících objektů menších než rozlišení

- *velká num. apertura*
- *nízký tok fotonů*

hranici viditelného určuje
citlivost detektoru (CCD)

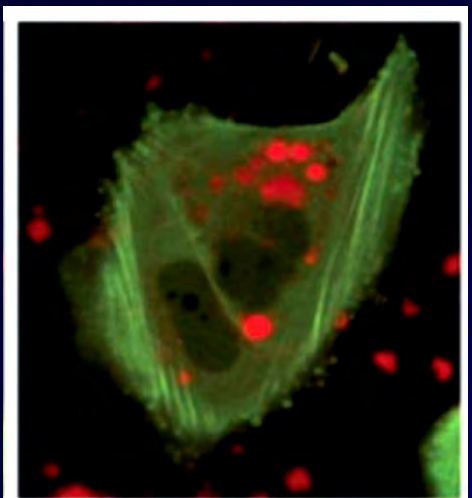
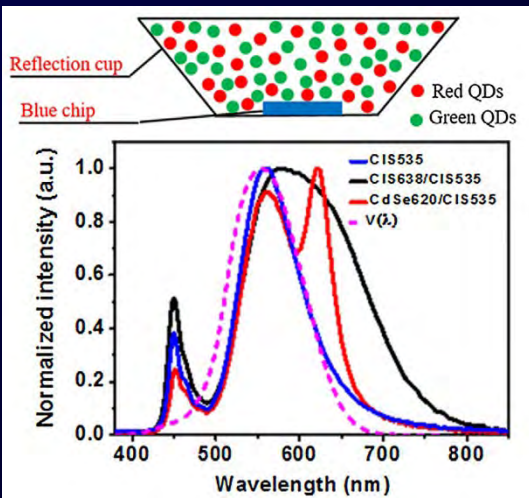
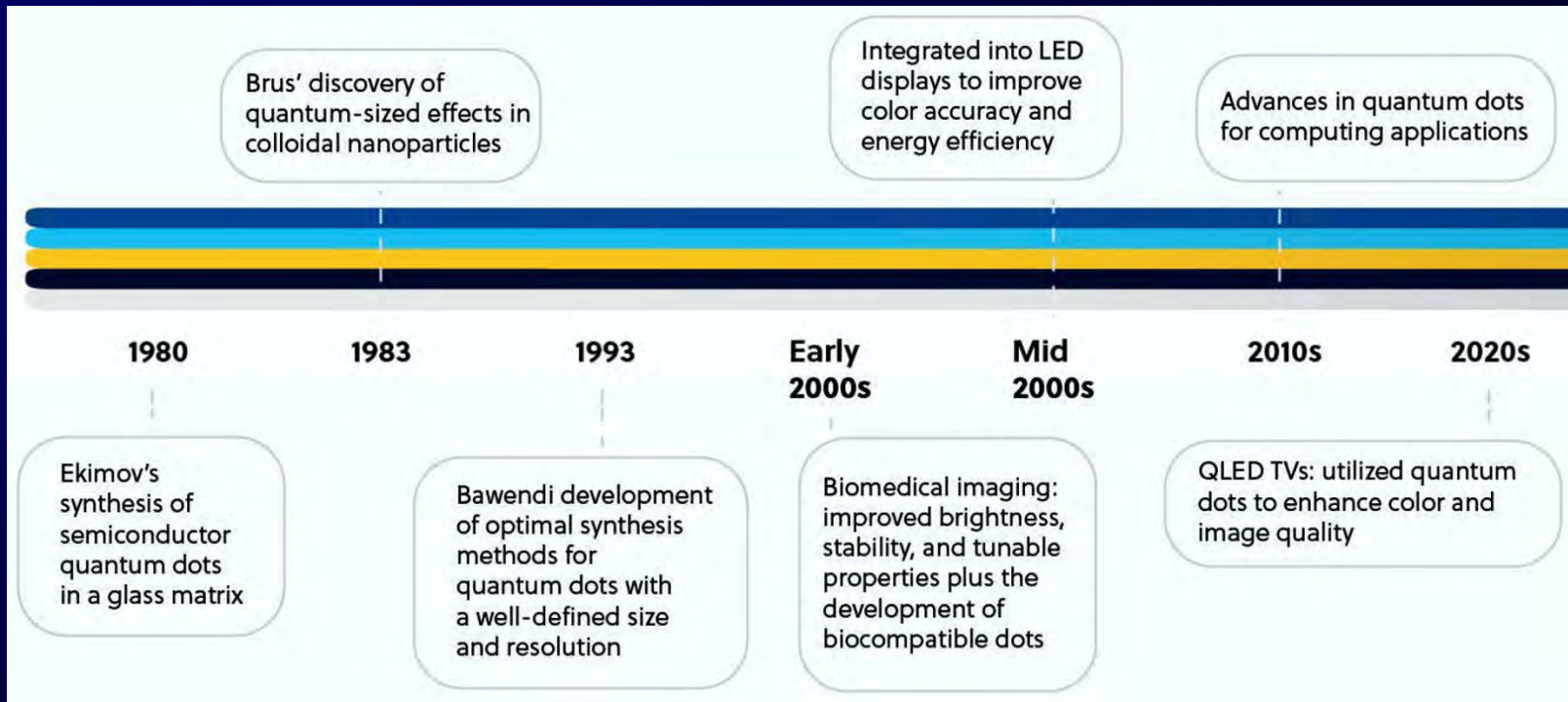
- *malá num. apertura*
- *velký tok fotonů*



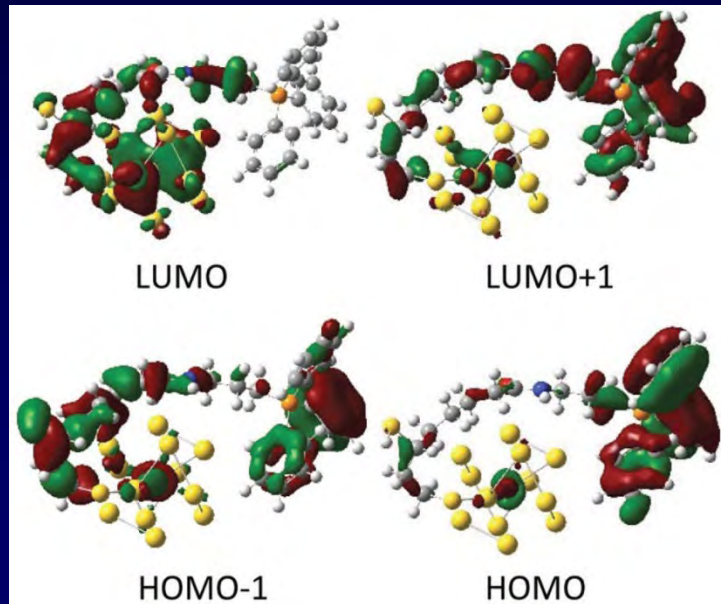
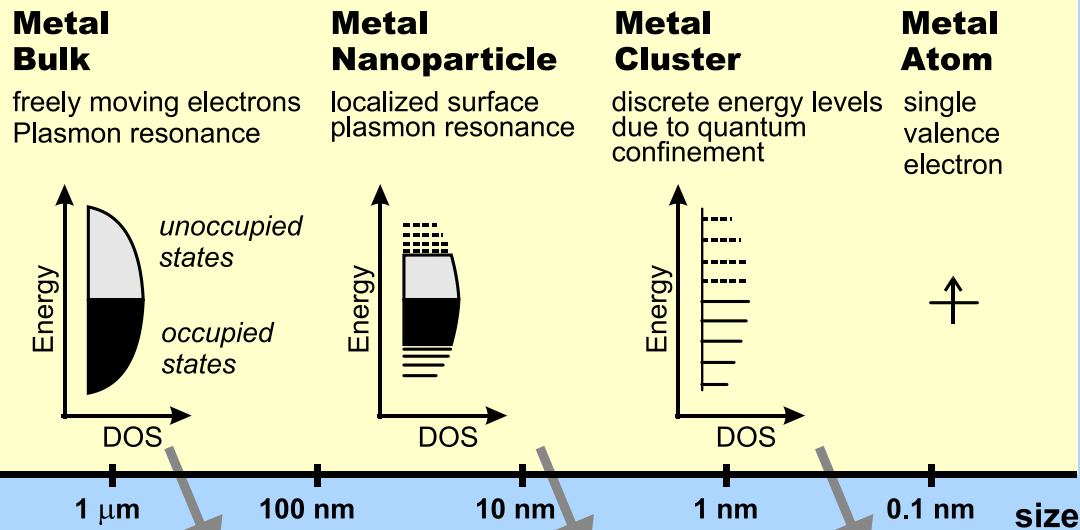
Si nanokrystaly v SiO_2 matrici

Hvězdy ve Velkém Magellanově oblaku

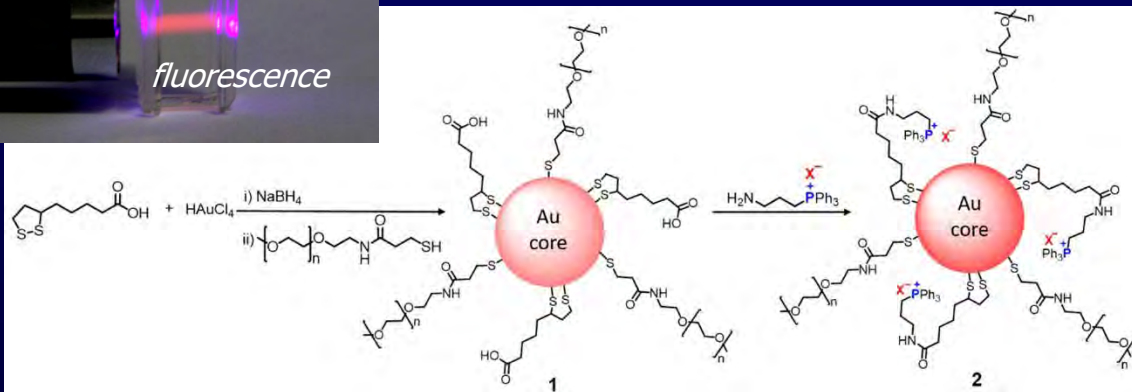
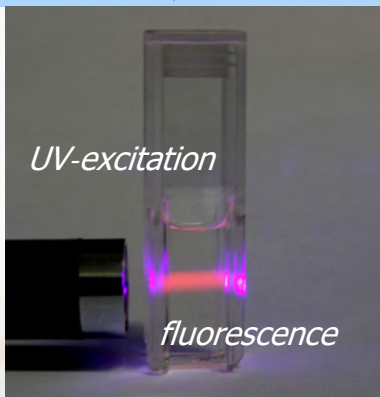
Historie kv.teček a jejich aplikace



A co kovové nanočástice? Zlato



TD-DFT calculations Au₁₃-TPP



Závěry – "take home messages"

*Základní prvky "objevu" kvantových teček existovaly desítky let než si je někdo propojil (překročil **paradigma**)*

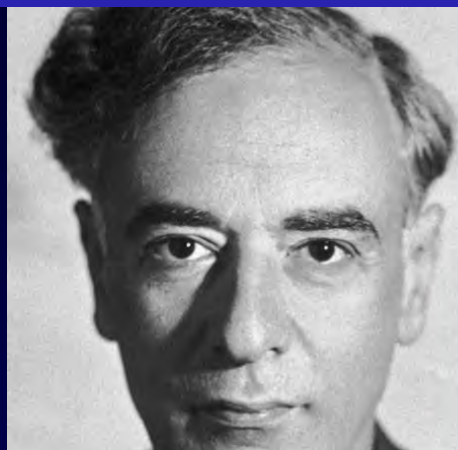
- *Kvantování kinetické energie částice v krabici bylo součástí základních učebnic už v polovině 20. století*
- *Nanokrystaly ve sklech se užívaly ve filtrech od konce 19. století*

*Úloha náhody ve vědeckém výzkumu (**serendipity** – šťastná náhoda)*

- *Je třeba vyvíjet co nejdokonalejší metodologii a perfektně ji znát (vědět o možných artefaktech atd.)*
- *Při zkoumání mít otevřené oči, nejít slepě za předpokládaným cílem a vše nečekané výsledky nevyřazovat ...*
- *Je třeba mít tak nastavené fungování (granty, projekty, financování ...), aby bylo možné věnovat čas něčekaným objevům!*



Jan Valenta



"A method is more important than a discovery, since the right method will lead to new and even more important discoveries."

- Lev Landau

Čs. časopis pro fyziku ve 21. století

Cíle

- Zvýšit **povědomí** o časopise a tím **čtenost**
- Zabývat se **otázkami důležitými pro fyzikální komunitu**: *vzdělávání, metodika, vědní politika, hodnocení a financování vědy, mezin. spolupráce ...*
- Navázat bližší spolupráci s JČMF, ČFS a **odbornými fyzikálními společnostmi**
- Získat více kontaktů a **podpory na Slovensku** ...
- Zlepšování **propagace** časopisu
- **Přepracovat web** do moderní podoby – nejžhavější úkol
- Více využívat možnosti **sociálních sítí** – zatím slabé
- **Podporovat populárně-vědecké publikování v češtině** (výchova autorů)



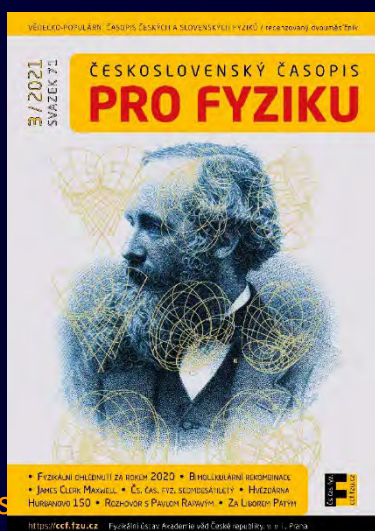
Zdeněk Chvoj, ved.
redaktor 2001–2007



Libor Juha, ved. redaktor
2008–2017



Jan Valenta (ved. red.), 0,3
Ondra Šípek (admin.),
E. Klimešová (výk. red. 2018),
Jiří Kolář (grafika, tech.),
Jana Žďárská (výk. red.) 0,5



prof. Dr. František Závíška (1879–1945)

