

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**BEZKONTAKTNÍ MĚŘENÍ TEPLoty POMOCÍ
LUMINISCENČNÍCH MATERIÁLŮ**

NONCONTACT TEMPERATURE MEASUREMENTS USING LUMINESCENT MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jindřich Jedlička

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Jindřich Jedlička**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Bezkontaktní měření teploty pomocí luminiscenčních materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Měření teploty je důležité v mnoha rozličných situacích. Teplota ovlivňuje materiálové vlastnosti, často řídí průběh chemických reakcí a je klíčová v medicíně a biologii. Standardní měření teploty kontaktními metodami však mohou výrazně ovlivnit skutečnou teplotu měřeného vzorku, což je kritické například pro vzorky při nízkých teplotách. Kontaktní teplotní měření také málokdy dosahuje dobrého prostorového rozlišení, což je faktor, který s rozvojem nanotechnologií nabývá na důležitosti. Nové metody pro bezkontaktní měření teploty s vysokým prostorovým rozlišením jsou proto velmi žádoucí. Cílem této práce je prozkoumat a testovat možnosti bezkontaktního měření teploty optickými metodami zejména za účelem získání lepšího laterálního rozlišení.

Cíle diplomové práce:

1. Na základě rešerše literatury vybrat vhodné přístupy pro bezkontaktní měření teploty s ohledem na dosažitelné prostorové rozlišení, citlivost, míru ovlivnění zkoumaných vzorků a kompatibilitu s použitím v podmínkách vysokého vakua.
2. Vybrané přístupy testovat experimentálně v idealizovaných podmínkách, provést kalibraci měřených signálů, porovnat reálně naměřené výsledky s očekáváním dle literatury.

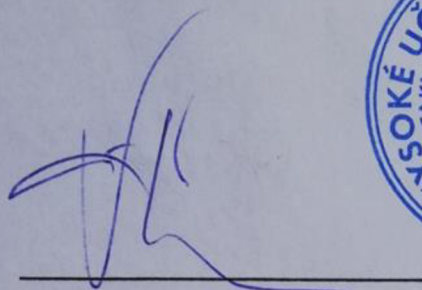
Seznam doporučené literatury:

DRAMICANIN, M. Luminescent Thermometry: Methods, Materials, and Applications. Elsevier, 2018. ISBN: 978-0-08-102030-2.

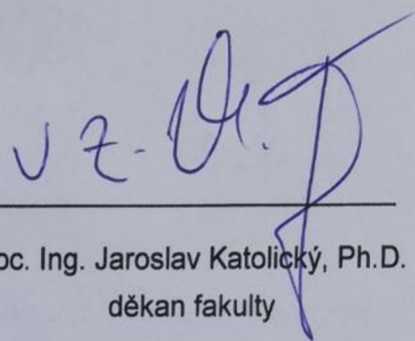
BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale. Nanoscale 4, 4799, 2012.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20.

V Brně, dne 7. 11. 2019



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá bezkontaktním měřením teploty pomocí luminiscenčních materiálů. V teoretické části práce byly na základě rešerše literatury vybrány luminiscenční materiály s ohledem na citlivost a pracovní rozsah teplot. V experimentální části práce byla změřena fotoluminiscence kvantových teček CdSe/ZnS a GaAs pro různé teploty a ze získaných hodnot byla určena relativní změna parametrů luminiscence jako poloha emisního píku, intenzita, poměr intenzit dvou píků a doba života luminiscence v souladu s očekáváním dle literatury. Dosažení vysokého prostorového rozlišení by bylo umožněno měřením katodoluminiscence, jejíž luminiscenční spektra mohou být získána s řádově vyšším prostorovým rozlišením. Tato měření a vliv elektronového svazku na kvalitu luminiscence vybraných materiálů bude předmětem dalšího experimentálního studia.

Summary

This diploma thesis deals with noncontact temperature measurement using luminescent materials. In the theoretical part of the thesis, luminescent materials were selected on the basis of a literature review with respect to sensitivity and operating temperature range. In the experimental part of the thesis, photoluminescence of CdSe/ZnS and GaAs quantum dots for various temperatures was measured and the relative change of luminescence parameters such as emission peak position, intensity, intensity ratio of two emission peaks, and lifetime of luminescence were determined from the measurements in agreement with expectations according to the literature. Achieving high spatial resolution would be made possible by measuring cathodoluminescence, where the luminescence spectra are obtained with an order of magnitude higher spatial resolution. These measurements and the influence of electron beam on the luminescence quality of selected materials will be subject of further experimental study.

Klíčová slova

termometrie, teplotní citlivost, prostorové rozlišení, luminiscence, CdSe/ZnS, kvantová tečka

Keywords

thermometry, temperature sensitivity, spatial resolution, luminescence, CdSe/ZnS, quantum dot

JEDLIČKA, J. *Bezkontaktní měření teploty pomocí luminiscenčních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 54 s. Vedoucí práce Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci *Bezkontaktní měření teploty pomocí luminiscenčních materiálů* vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Filipa Ligmajera, Ph.D. s použitím materiálů uvedených v seznamu použité literatury.

Bc. Jindřich Jedlička

Velmi bych chtěl poděkovat svému vedoucímu Ing. Filipu Ligmajerovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce. Za jeho trpělivost, kterou se mnou měl a také za entuziasmus, kterým mě povzbuzoval. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za výborné studijní zázemí a trpělivost při dokončování práce. Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky (projekt č. TN01000008) a výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Jindřich Jedlička

Obsah

Úvod	1
1 Úvod do termometrie	3
1.1 Co je teplota a proč ji měříme	3
1.2 Měření teploty	4
1.3 Parametry metod měření teploty	6
2 Neinvazivní měření teploty	7
2.1 Elektrické metody měření teploty	7
2.2 Mechanické metody měření teploty	8
2.3 Optické metody měření teploty	9
3 Luminiscence	11
3.1 Princip luminiscence	11
3.1.1 Fluorescence a fosforescence	11
3.1.2 Fluorescence a Ramanův rozptyl	13
3.2 Polovodičové kvantové tečky a jejich luminiscence	15
3.2.1 Polovodičová kvantová tečka	15
3.2.2 Luminiscence polovodičových kvantových teček	16
3.3 Fotoluminiscence a Katodoluminiscence	18
4 Metody měření teploty pomocí luminiscence	21
4.1 Změna polohy emisního píku	21
4.2 Změna šířky emisního píku	22
4.3 Změna intenzity emisního píku	23
4.4 Poměrová měření	23
4.5 Měření polarizace	25
4.6 Časově rozlišené měření	25
5 Luminiscenční sondy pro měření kryogenních teplot	27
5.1 Materiály dopované ionty lanthanoidů a přechodných kovů	27
5.2 Polovodičové kvantové tečky	30
6 Experimentální část	35
6.1 Časově integrovaná měření	36
6.2 Časově rozlišená měření	39
Závěr	43
Literatura	45

Úvod

Teplota je velmi důležitý faktor v mnoha různorodých oblastech. Má vliv na materiálové vlastnosti, rychlost chemických reakcí a je klíčová v biologii a medicíně. Se zrychlujícím se vývojem nanotechnologií vyvstává potřeba znalosti lokální teploty se submikronovým rozlišením. Lokální fluktuace teploty hrají významnou roli například u mikro/nano-elektroniky [1], integrované fotoniky [2] a biomedicíny [3]. Standardní kontaktní termometrické metody nedosahují dostatečně vysokého prostorového rozlišení a mohou výrazně ovlivnit skutečnou teplotu měřeného vzorku, což je kritické například při nízkých teplotách. Nové bezkontaktní metody s vysokým prostorovým rozlišením jsou tedy velmi žádoucí. Mezi bezkontaktní termometrické metody lze řadit rastrovací termální mikroskopii [4, 5], použití uhlíkových nanotrubic jako nanoteploměru, infračervenou termografii [6], měření odrazivosti [7], optickou interferometrii [8], Ramanovu spektroskopii [9] a luminiscenční termometrii [10]. Právě luminiscenční termometrie je velmi zajímavou metodou z důvodů silného vlivu teploty na luminiscenční spektra, dobré citlivosti a vysoké kvantové účinnosti.

Cílem této práce je vybrat vhodné přístupy pro bezkontaktní měření teploty pomocí luminiscenčních materiálů s ohledem na dosažitelné prostorové rozlišení, citlivost, míru ovlivnění zkoumaných vzorků a kompatibilitu s použitím v podmínkách vysokého vakua, aby mohla být umožněna implementace do vakuové komory již existující aparatury rastrovacího elektronového mikroskopu. V současné době se pro měření teploty v rastrovacím elektronovém mikroskopu používá termočlánek nebo termokamera [11], takže cílem je vybrat metody, které by měly lepší laterální rozlišení, citlivost a nižší ovlivnění vzorku než současné metody. Při diskutování nejrůznějších metod bude brán ohled také na rozsah teplot, které lze danou metodou měřit, přičemž požadovaný teplotní rozsah je v okolí bodu varu dusíku.

V první kapitole této práce jsou popsány základy termometrie, představeny konvenční termometrické metody a vysvětleny motivace a cíle této práce. Dále jsou definovány parametry termometrických metod jako např. citlivost a prostorové rozlišení. V druhé kapitole je přehled neinvazivních (bezkontaktních) přístupů měření teploty včetně porovnání parametrů jako jejich prostorové a teplotní rozlišení. V další kapitole je popsán mechanismus luminiscence a vysvětlen rozdíl s Ramanovým rozptylem. Dále je představena polovodičová kvantová tečka a nastíněn vliv teploty na šířku jejího zakázaného pásu. V závěru třetí kapitoly je popsán rozdíl mezi fotoluminiscencí a katodoluminiscencí, jejich prostorovým rozlišením, jejich luminiscenčními spektry a také jejich mírou ovlivnění zkoumaného vzorku. Čtvrtá kapitola je věnována popisu metod pro měření teploty pomocí luminiscence. V páté kapitole jsou představeny a porovnány luminiscenční sondy pro měření kryogenních teplot zahrnující materiály dopované ionty lanthanoidů a přechodných kovů a polovodičkových kvantových teček. V poslední kapitole jsou představeny experimentální výsledky vlivu teploty na fotoluminiscenční spektra kvantových teček CdSe/ZnS.

1. Úvod do termometrie

1.1 Co je teplota a proč ji měříme

Teplota je něco, co všichni každodenně vnímáme. Teplotu bychom mohli definovat jako míru toho, jak moc je nějaký předmět teplý nebo studený. Teplota ovlivňuje mnoho fyzikálních, chemických a biologických procesů okolo nás. Velká část fyzikálních vlastností materiálů je teplotně závislá (např. fáze, hustota nebo elektrická vodivost). Teplota má vliv na rychlost chemických reakcí a míru, ve které k nim dochází. Velmi silně teplotně závislé je množství a vlastnosti tepelného záření, které každé těleso vyzařuje. A konečniců i pro lidské tělo je teplota velmi důležitým parametrem. Stačí změna o jeden nebo dva stupně Celsia a už se cítíme unavení a vyčerpaní. Teplota toho tedy ovlivňuje velmi mnoho, a proto je pro nás velmi důležité, abychom ji byli schopni měřit. Předtím než se ale dostaneme k popisu metod, kterými můžeme teplotu měřit, si ji zadefinujeme více fyzikálněji.

K definici teploty lze použít různé přístupy jakými jsou kinetická teorie [12, 13], klasická termodynamika [12, 13] nebo statistická mechanika [13, 14]. My zde využijeme definici z kinetické teorie, která spojuje makroskopický stav tělesa s mikroskopickým pohybem částic, ze kterých se těleso skládá. Podle kinetické teorie se každá částice neuspořádaně pohybuje a má kinetickou energii, která odpovídá teplotě tělesa. Absolutní teplota tělesa je úměrná střední energii posuvného pohybu částic tělesa (atomů, molekul, atd.).

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T,$$

kde m je hmotnost částice, v je její rychlost, k_{B} je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. Pokud tedy částicím dodáme nebo odebereme kinetickou energii, makroskopicky se to projevuje změnou teploty.

Kinetická teorie ovšem uvažuje pouze kinetickou energii posuvného pohybu částic. U víceatomových molekul se významněji projevují i rotace a vibrace, jejichž potenciální energii kinetická teorie neuvažuje. Dalším omezením je, že kinetická teorie platí pouze pro plyny, nikoli už pro kapaliny a pevné látky. Zavedení teploty pomocí kinetické teorie ale zobecňuje přístup statistické mechaniky [14]. Nicméně pro naše účely je kinetická definice teploty dostatečná, protože se budeme zabývat jejím měřením a nikoli vnitřními ději, entropií, apod.

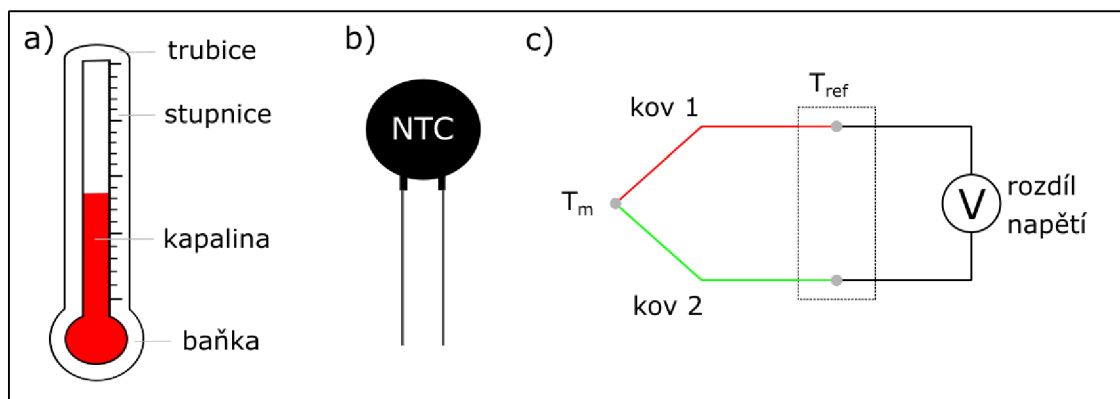
S pojmem teploty úzce souvisí také pojem tepla, jež lze definovat jako formu energie, která se přenáší mezi dvěma tělesy o různých teplotách [13]. Pokud k takovému přenosu energie dochází, hovoříme o tepelném kontaktu mezi tělesy a směr přenosu energie mezi tělesy je proti směru teplotního gradientu, tj. že teplejší těleso předává energii chladnějšímu tělesu [13]. Přenos energie ustává ve chvíli, kdy dojde k termodynamické rovnováze, tj. že obě tělesa mají stejnou teplotu. Tím jsme si zadefinovali pojmy, které využijeme při popisu základních metod, jež jsou používány k měření tep-

loty.

1.2 Měření teploty

Nyní už máme lepší představu, co teplota představuje a jak souvisí s mikrosvětlem. Můžeme tedy přistoupit k popisu základních metod, jakými můžeme teplotu měřit. K tomuto účelu se používají tzv. teploměry. Z kinetické teorie sice víme, že teplota souvisí se střední kinetickou energií částic, ale protože není možné přímo změřit kinetickou energii všech částic, ze kterých se těleso skládá, je nutné použít nějakou nepřímou metodu měření kinetické energie částic. Pokud dojde ke změně kinetické energie, respektive změně teploty tělesa, mnoho makroskopicky měřitelných fyzikálních vlastností se mění. Jedná se například o změnu objemu (teplotní roztažnost), elektrického odporu nebo elektrického napětí. Na principu měření změny těchto fyzikálních vlastností funguje několik základních (konvenčních) metod měření teploty.

Přístroj, který využívá výše zmíněné změny objemu, se nazývá **kapalinový teploměr** (viz Obrázek 1.1 a). Skládá se ze skleněné trubice naplněné kapalinou, přičemž na trubici se nachází stupnice, ze které lze odečíst teplotu. Teploměr se umístí do tepelného kontaktu s měřeným tělesem, aby získal stejnou teplotu a v důsledku zisku nebo ztráty tepla se mění kinetická energie částic a tedy i objem tekutiny, který odpovídá změně teploty. Tuto změnu teploty můžeme snadno odečíst ze stupnice teploměru. Kapalinou uvnitř teploměru bývá nejčastěji rtuť nebo líh. Rtuťový teploměr je používán v rozsahu teplot zhruba od -30 do 350 °C, tj. v rozsahu teplot, kdy je rtuť za normálního tlaku kapalná. Využíván je především v medicíně, protože dobře pokrývá fyziologicky relevantní teploty. Lihový teploměr je používán zhruba v rozsahu teplot od -100 do 70 °C, nicméně vhodnou kombinací různých alkoholů lze dosáhnout teplotního rozsahu až od -200 do 70 °C. Lihové teploměry se využívají především v meteorologii, protože mají dostatečně velký teplotní rozsah, ve kterém jsou schopny měřit. Kapalinové teploměry jsou obecně používány především v běžných praktických aplikacích, nikoli ve vědeckém výzkumu.



Obrázek 1.1: a) Schéma kapalinového teploměru. b) Příklad NTC termistoru. c) Schéma principu termočlánku, T_m je měřená teplota a T_{ref} je referenční teplota.

Jednou z mnoha fyzikálních vlastností závislých na teplotě je elektrický odpor. Součástí, která takovou závislost vykazuje, nazýváme **termistor** (viz Obrázek 1.1 b). Jde o rezistor, jehož odpor se s teplotou významně mění. Termistory jsou nejčastěji

vyrobeny z keramiky nebo polymeru. Většina termistorů funguje nejpřesněji v teplotním rozsahu od -55 do 150 °C. Podobná součástka jako termistor je tzv. **odporový teploměr**. Hlavní rozdíl mezi nimi je ten, že odporové teploměry jsou vyrobeny z čistých kovů a jejich různou kombinací lze pokrýt teplotní rozsah od velmi nízkých teplot (viz níže kryogenní teploty) až do 900 °C. Na druhou stranu, termistory jsou přesnější, levnější a mají rychlejší odezvu [15].

Další teplocitlivou elektrickou součástkou, která se velmi hojně využívá pro měření teploty je **termočlánek** (viz Obrázek 1.1 c). Princip termočlánku využívá tzv. termo-elektrický jev. Pokud mezi konci dvou vodivých materiálů existuje teplotní gradient, tak mezi těmito dvěma konci vznikne elektrické napětí [16] (v řádu mikrovoltů na Kelvin). Toto napětí lze měřit, a tím určit rozdíl teplot mezi konci vodiče. Termočlánky jsou vyrobeny z kovů, jejichž různou kombinací lze pokrýt teplotní rozsah od kryogenních teplot (viz níže) až do 1800 °C. Jsou to velmi levné součástky, ale jejich hlavní nevýhodou je malá přesnost měření.

Zmíněné přístroje patří mezi konvenční metody měření teploty. Během měření jsou však v tepelném kontaktu se zkoumaným vzorkem, čímž může dojít k přenosu tepla mezi nimi a vzniká problém, který se u měření teploty makroskopických objektů neprojeví ve významné míře, avšak u menších objektů může mít kritický vliv na přesnost měření. Aby měření nebylo ovlivněno přenosem tepla mezi teploměrem a zkoumaným vzorkem, je třeba použít tzv. bezkontaktní metody měření teploty.

Dalším omezením konvenčních metod měření teploty je jejich prostorové rozlišení, které je limitováno jejich geometrickou velikostí. Při měření teploty makroskopických objektů není toto omezení prostorového rozlišení podstatné. Ovšem při měření teplot menších objektů, kde lokální fluktuace teploty, mohou mít významný vliv, už toto omezení prostorového rozlišení znemožňuje teplotu efektivně měřit. Aby mohlo být měření prováděno s vysokým prostorovým rozlišením, je třeba použít termometrické metody, které umožňují měřit s vyšším prostorovým rozlišením než jaké je u konvenčních metod. Pokud termometrická metoda dosahuje submikronového rozlišení, hovoří se o tzv. nanotermometrii.

Předmětem této práce je bezkontaktní měření teploty pomocí luminiscenčních materiálů. Cílem práce je vybrat přístupy s ohledem na jejich laterální rozlišení, minimální ovlivnění zkoumaného vzorku, dále je důležitá citlivost metody a kompatibilita s použitím v podmínkách vysokého vakua, aby mohla být umožněna implementace do vakuové komory již existující aparatury rastrovacího elektronového mikroskopu. V současné době se pro měření teploty v rastrovacím elektronovém mikroskopu používá termočlánek nebo termokamera [11] (infračervená termografie, viz část 2.3), takže cílem je vybrat metody, které by měly lepší laterální rozlišení, citlivost a nižší ovlivnění vzorku než současné metody. Důležitým parametrem termometrické metody je rozsah teplot, ve kterém je schopna měřit, přičemž zajímavou oblastí teplot jsou tzv. kryogenní teploty. Jedná se o velmi nízké teploty v rozsahu od absolutní nuly do cca -180 K, což je teplota, pod kterou leží varné body všech tzv. permanentních plynů. Při diskutování nejrůznějších metod bude brán ohled také na rozsah teplot, které lze danou metodou měřit. Nás bude nejvíce zajímat teplotní rozsah od 77 do 136 K. Kryogenních teplot se využívá například při zkoumání biologických vzorků [17, 18]. V následující části budou představeny základní parametry metod měření teploty.

1.3 Parametry metod měření teploty

Když je řeč o měření teploty, je třeba zmínit a definovat některé parametry jako je citlivost a prostorové, teplotní a časové rozlišení dané metody. **Citlivost** S metody je definována jako kvocient změny hodnoty měřené veličiny (indikace) a změny teploty [19]

$$S = \left| \frac{\partial Q}{\partial T} \right|,$$

kde Q je měřená veličina a T teplota. Obecně citlivost závisí na konkrétní měřené veličině a není proto vhodná pro porovnávání metod, u kterých je jiná indikace. Proto se zavádí tzv. **relativní citlivost**, která je definovaná jako poměr citlivosti a indikace [20]

$$S_R = \left| \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right|.$$

Relativní citlivost se vyjadřuje v K^{-1} (případně se vynásobí 100 a uvádí se v $\% K^{-1}$) a je vhodná pro porovnávání metod s různou indikací. Dalším důležitým parametrem metody je **teplotní rozlišení**, které udává nejmenší změnu teploty, která způsobuje měřitelnou změnu indikace. Vyjadřuje se v K a je definována jako poměr nejistoty (vyjádřenou jako směrodatná odchylka σ) a citlivosti [4]:

$$\Delta T_{\min} = \frac{\sigma}{S}.$$

Teplotní rozlišení silně závisí na charakteristice daného měřícího systému (například na míře šumu), ale také na hodnotě indikace. Jedním z nejdůležitějších parametrů je **prostorové rozlišení** metody. Je definováno jako minimální vzdálenost mezi dvěma body, kterou lze, při daném teplotním rozlišení, rozlišit [20] a lze jej vypočítat jako [4]

$$\Delta x_{\min} = \frac{\Delta T_{\min}}{\left| \frac{dT}{dx} \right|}.$$

V případě časově rozlišitelných měření je vhodné definovat také **časové rozlišení** metody, které se udává jako nejmenší časové období mezi měřeními schopnými rozlišit teplotu vyšší než je teplotní rozlišení dané metody [21]

$$\Delta t_{\min} = \frac{\Delta T_{\min}}{\left| \frac{dT}{dt} \right|}.$$

Tímto byly představeny základní parametry metod měření teploty, přičemž nejdůležitějšími parametry pro nás budou citlivost a prostorové rozlišení metody. V následující kapitole budou diskutovány přístupy, jak lze bezkontaktně měřit teplotu.

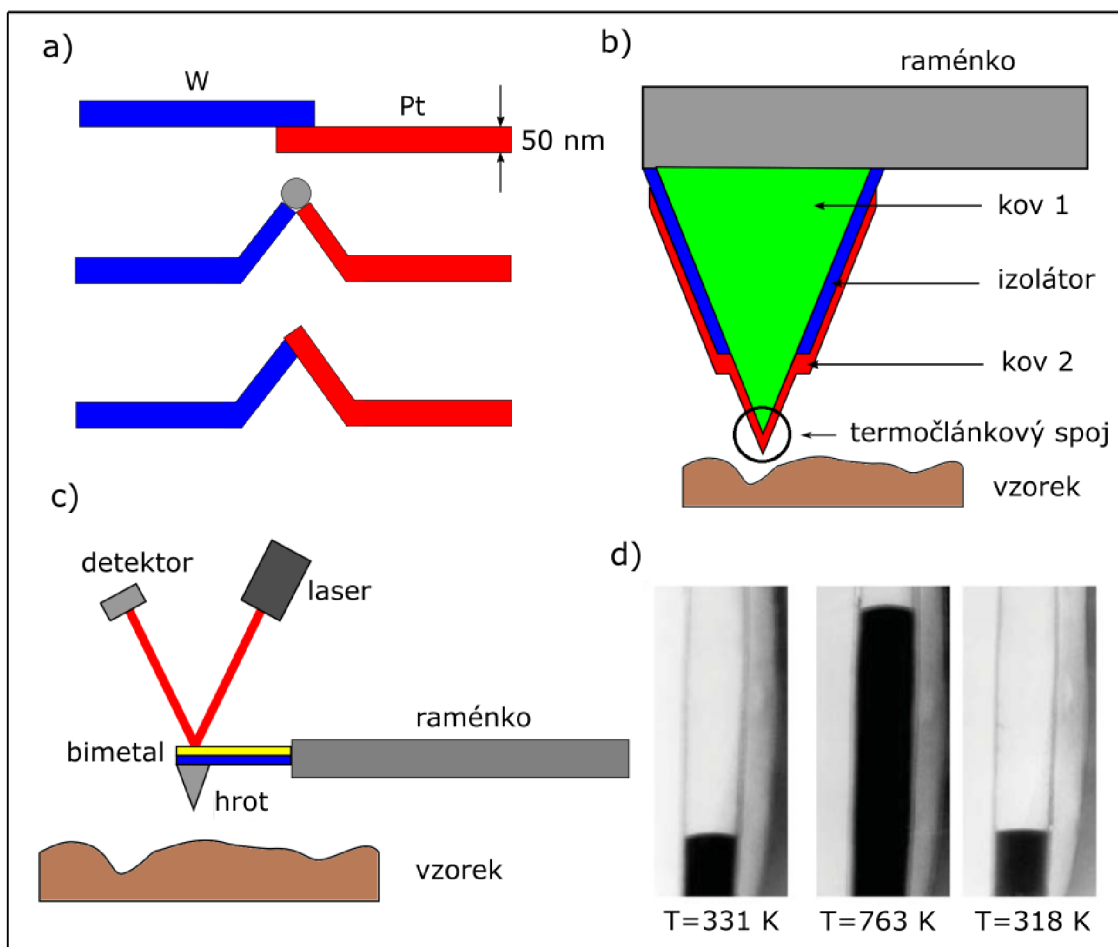
2. Neinvazivní měření teploty

V předchozí kapitole byla definována teplota a byly popsány konvenční metody jejího měření. Dále bylo nastíněno omezení kontaktního měření teploty. Pokud má být teplota měřena co nejpřesněji, je nutné, aby samotné měření ovlivňovalo teplotu měřeného objektu co nejméně. To lze zajistit tím, že nebudou použity kontaktní metody měření teploty (kapalinový teploměr, termistor, termočlánek), ale bezkontaktní metody (jako např. pyrometr a další). Ne všechny přístupy, které budou zmíněny v této kapitole, jsou ryze bezkontaktní metody. Jejich ovlivnění přesnosti měření je ale zanedbatelné nebo velmi malé, proto je nazýváme tzv. neinvazivními metodami. V této kapitole budou tedy diskutovány různé neinvazivní přístupy měření teploty s ohledem na důležitost již zmíněných parametrů a lze je rozdělit na elektrické, mechanické a optické.

2.1 Elektrické metody měření teploty

Teploměry se submikronovým laterálním rozlišením (nanotepploměry) mohou fungovat na stejném principu jako konvenční termočlánky a termistory. Pomocí fokusovaného iontového svazku a chemické depozice z plynné fáze lze připravit na nevodivém substrátu pás wolframu a na něm následně pás platiny, čímž dojde k vytvoření **nanotermočlánkového přechodu** (viz Obrázek 2.1 a), jehož teplotní koeficient $\sim 5,4 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ je asi 130krát vyšší než u konvenčních termočlánků typu K [22].

Metoda, jež využívá nanotermočlánků či nanotermistorů jako tepelných sond se nazývá tzv. **rastrovací termální mikroskopie** (angl. *scanning thermal microscopy*, SThM). Jedná se o klasický rastrovací tunelovací mikroskop [24] nebo mikroskop atomárních sil [25], jehož hrot je vybaven termální sondou [26] v podobě termočlánku (viz Obrázek 2.1 b) nebo termistoru. SThM může sloužit k mapování rozložení teploty na zkoumaném vzorku s teplotním rozlišením $\sim 15 \text{ mK}$ a laterálním rozlišením $\sim 10 \text{ nm}$ [4]. Kromě teploty lze pomocí SThM měřit tepelnou vodivost, tepelnou kapacitu nebo skupenské teplo. Teplotní rozsah je podobný jako u konvenčních teploměrů fungujících na stejném principu. Tato metoda je plně kompatibilní s použitím v podmínkách vysokého vakua. Nicméně SThM je sama o sobě komplexní a úplná metoda, kterou nelze implementovat do již existující mikroskopové techniky. Nevýhodou SThM je velmi dlouhá doba měření, lze měřit jen pevnolátkové vzorky a nelze rekonstruovat trojrozměrné teplotní mapy. Ze samotného principu metody může docházet k přenosům tepla mimo tepelný kontakt hrot-vzorek, což znesnadňuje správnou interpretaci měření [27]. Další skupinou neinvazivních termometrických metod jsou metody mechanické, které budou diskutovány v následující části.



Obrázek 2.1: a) Ilustrace nanothermočlánekového přechodu (3 typy). Převzato z [22]. b) Schéma thermočlánekového přechodu na hrotu rastrovacího termálního mikroskopu. c) Schéma rastrovacího (termálního) mikroskopu s bimetalovou sondou. d) Uhlíkové trubice naplněné galliem při různých teplotách. Převzato z [23].

2.2 Mechanické metody měření teploty

Mechanická nanothermometrie může být založena na podobném principu jako SThM. Rozdíl spočívá v tom, že thermočlánek nebo termistor je nahrazen raménkem (tzv. cantilever) vyrobeným ze dvou kovů, **bimetalu** (viz Obrázek 2.1 c). Pokud se v jeho okolí změní teplota, dojde, v důsledku odlišných mechanických vlastností obou materiálů, k jeho vychýlení. Tímto jednoduchým principem lze dosáhnout teplotního rozlišení v řádu mK a prostorového rozlišení $\sim 0,4 \mu\text{m}$ [5]. Nevýhody jsou podobné jako u SThM, tedy omezení měření jen na pevnolátkové vzorky, nemožnost rekonstrukce trojrozměrných teplotních map a možné přenosy tepla mezi zkoumaným vzorkem a hrotem, ke kterým nedochází skrz tepelný kontakt hrot-vzorek, ale skrz vzduchovou mezeru mezi hrotem a vzorkem, a mohou komplikovat správnou interpretaci měření [27].

Pokud máme vzorek, který je vhodný pro analýzu v prozařovacím elektronovém mikroskopu, lze měřit teplotu pomocí měření změny úhlu, pod kterým jsou elektrony rozptylovány, způsobenou teplotní roztažností [28]. Se zlatými nanočásticemi nanesenými na povrchu zkoumaného vzorku byla teplota měřena v rozsahu od pokojové teploty do $890 \text{ }^\circ\text{C}$ s rozlišením $2,8 \text{ K}$ [28].

S měřením teploty v prozařovacím elektronovém mikroskopu se pojí použití **uhlíkových nanotrubic** jako nanoteploměru [23]. Uhlíková trubice je naplněna kapalným

galliem a princip měření teploty je stejný jako u kapalinového teploměru: vlivem teplotní roztažnosti dojde při zvýšení teploty k expanzi sloupce gallia (viz Obrázek 2.1 d). Teplotní rozsah této metody je 204 – 773 K [29, 30], přičemž teplotním koeficient roztažnosti je stejný jako pro objemové gallium [29]. Teplotní rozlišení této metody dosahuje 0,7 K a prostorové rozlišení ~ 100 nm [31]. Také bylo navrženo použití uhlíkových nanotrubic naplněných galliem pro měření v kyslíkové atmosféře [32]. Kromě uhlíkových nanotrubic lze použít také MgO, In_2O_3 , $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$, ZnO nebo křemenné nanotrubic [33–37], čímž lze měřit v různých teplotních rozsazích. Maximální relativní citlivost ale není vyšší než 1,1 %/K [36]. Nanotrubic může kromě gallia obsahovat také In, Ge nebo Pb [36, 38, 39]. Tato metoda nemá využití v široké škále aplikací, ale např. uhlíkové trubice naplněné jodidem mědným, které jsou tvořeny vícevrstevnými stěnami by mohly najít uplatnění v biomedicínských aplikacích [40].

To byl stručný pohled na některé neoptické termometrické metody. Metody měření teploty využívající rastrovací sondu mají sice velmi vysoké laterální rozlišení, nicméně může docházet k přenosům tepla mezi zkoumaným vzorkem a hrotem, ke kterým nedochází skrz tepelný kontakt hrot-vzorek, ale skrz vzduchovou mezeru mezi hrotem a vzorkem, a mohou komplikovat správnou interpretaci měření [27]. Další skupinou neinvazivních termometrických metod jsou metody optické, které budou diskutovány v následující části.

2.3 Optické metody měření teploty

Výše zmíněná omezení kontaktních teploměrů na submikronové úrovni vedou k vývoji bezkontaktních metod pro měření teploty, které jsou téměř bez výhrady optické. V této části tedy budou popsány optické termometrické metody jako infračervená (IR) termografie, měření odrazivosti, optická interferometrie, Ramanův rozptyl a luminiscence.

Infračervená (IR) termografie je založena na principu, že každé těleso vyzařuje elektromagnetické záření [41]. Kromě mnoha praktických výhod, které infračervená termografie má, je měření omezeno pouze na povrchovou teplotu. Jen málo těles se chová jako absolutně černé těleso a je nutné kalibrovat emisivitu materiálu, která se navíc mění s vlnovou délkou emitovaného záření. Nepřesnou kalibrací ovšem logicky dochází k nepřesnostem v měření. Navíc mnoho kovů má vysokou odrazivost, čímž se stávají dobrými kandidáty spíše pro účely měření odrazivosti (viz níže), naopak materiály s nízkou odrazivostí jsou vhodnější pro IR termografii. Dále, jako všechny optické metody, je IR termografie omezena difrakčním limitem, jenž neumožňuje dosáhnout nižších řádů prostorového rozlišení než je řád dané vlnové délky, což u IR termografie jsou jednotky μm [42]. Toto ovšem platí pro měření ve vzdáleném poli. Při měření v blízkém poli je možné dosáhnout lepších prostorových rozlišení [42–44]. Prolomení difrakčního limitu pro měření ve vzdáleném poli nastiňuje teorie tzv. superlinearity záření černého tělesa, která ukazuje, že rozptylová funkce tepelné odezvy systému může být libovolně menší stopa rastrujícího svazku [45].

Dalšími optickými termometrickými metodami jsou měření odrazivosti a optická interferometrie. Při měření teploty pomocí **měření odrazivosti** materiálu se využívá skutečnosti, že jeho koeficient odrazivosti, respektive jeho index lomu je závislý na teplotě. Prostorové rozlišení této metody je dáno rozlišením použitého optického zobrazovacího systému [46], přičemž může dosáhnout 250 nm a teplotní rozlišení může být až 10 mK [7]. Při měření v blízkém poli lze dosáhnout prostorového rozlišení až 20 nm [47]. Tato metoda se často využívá k měření různých tepelných vlastností, napří-

klad tepelné vodivosti materiálu [48]. Na podobném principu (měření závislosti indexu lomu na teplotě) funguje i měření teploty pomocí **optické interferometrie**. Lze měřit nejenom změnu indexu lomu, ale také i teplotní roztažnost a deformaci povrchu. Prostorové rozlišení může být $\sim 0,5 \mu\text{m}$ a teplotní rozlišení $\sim 0,1 \text{ mK}$ [8].

Ramanova spektroskopie (viz kapitola 3.1.2) je známá chemická analytická metoda. Lze jí však také využít k měření teploty. V zásadě existují dvě možnosti jak teplotu pomocí Ramanova rozptylu měřit. Princip prvního způsobu spočívá v tom, že je pozice Stokesova píku závislá na teplotě [9,49]. U druhého způsobu se využívá poměru intenzit Stokesova a anti-Stokesova píku a na základě obsazenosti základního a prvního excitovaného stavu podle Boltzmannova rozdělení lze stanovit teplotu vzorku [9]. Prostorové rozlišení je omezeno velikostí laserové stopy ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) [50]. Metoda je vhodná k měření velkých teplotních změn z důvodů nízké citlivosti, jelikož teplotní rozlišení se pohybuje mezi 5 a 20 K [51].

Poslední, ale velmi zajímavou termometrickou technikou je měření teploty pomocí **luminiscenčních materiálů** [10]. Mnoho parametrů luminiscence, jako energie, intenzita a šířka píku nebo doba života luminiscence, jsou silně teplotně závislé [52]. Je to rychlá bezkontaktní metoda s vysokou citlivostí pracující v krátkých akvizičních časech. Tepelnými sondami mohou být organická barviva, nanočástice, polymery, polovodičové kvantové tečky a materiály dopované ionty lanthanoidů a přechodných kovů [53–58]. S ohledem na laterální rozlišení a možnou implementaci do vakuové komory již existující aparatury elektronové mikroskopie, je luminiscenční termometrie velmi zajímavým kandidátem. Princip luminiscence a její využití k měření teploty bude podrobně popsáno v následujících dvou kapitolách.

3. Luminiscence

V minulých kapitolách byly zmíněny různé přístupy k měření teploty. Od konvenčních metod, jakými jsou teploměr nebo termočlánek, až po pokročilejší bezkontaktní metody, které kromě výrazně nižšího ovlivnění vzorku oproti konvenčním metodám mají i lepší prostorové rozlišení. Metodou, kterou se budeme dále zabývat, je luminiscenční termometrie především z důvodů její fotostability a citlivosti. A v této kapitole bude popsán obecně princip luminiscence a také luminiscence kvantových teček.

3.1 Princip luminiscence

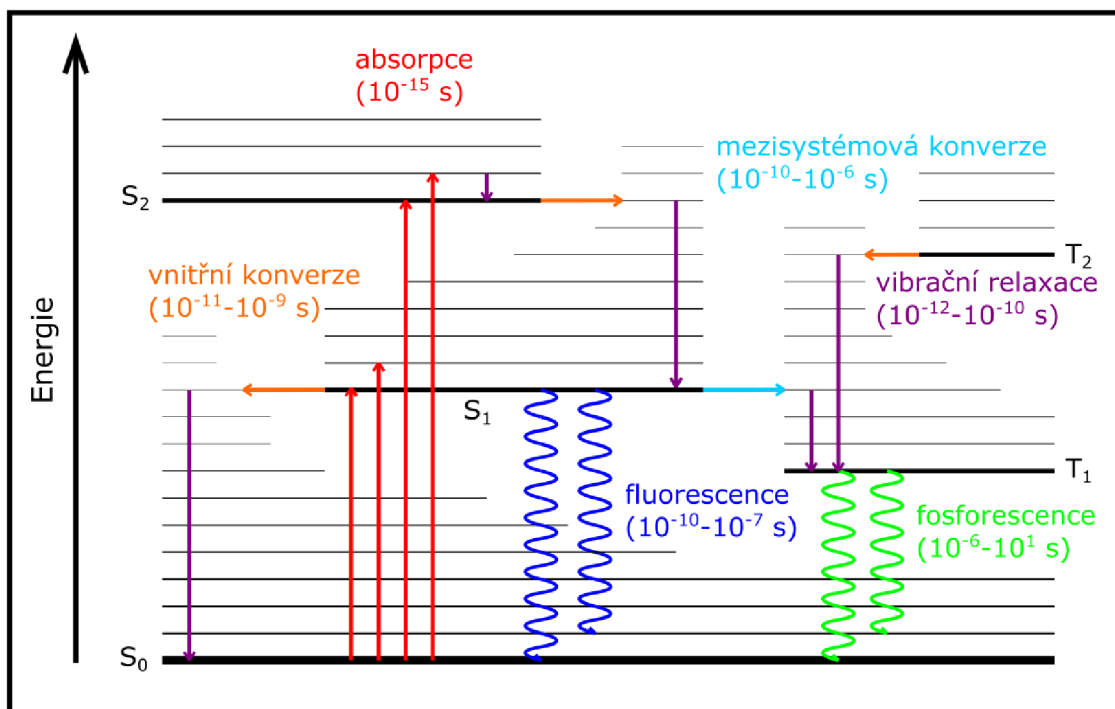
Luminiscence je spontánní emise světla. Nejedná se však o tepelné záření, jež by bylo důsledkem pohybu částic (respektive pohybu náboje) v materiálu, jak je tomu u klasické žárovky, ale je to důsledek přechodu elektronu mezi energiovými hladinami, respektive přechodu elektronu z excitovaného stavu do základního stavu. Tento energiový rozdíl mezi oběma elektronovými stavy je vyzářen ve formě fotonu. Aby však elektron nejdříve přešel do excitovaného stavu, je nutné mu dodat potřebnou energii a excitovat ho. Excitace může být provedena mnoha způsoby a podle ní dělíme různé druhy luminiscence. K excitaci může dojít světlem (fotoluminiscence), teplem (termoluminiscence), procházejícím proudem (elektroluminiscence), v důsledku chemických či biologických procesů (chemiluminiscence či bioluminiscence) nebo např. elektronovým svazkem (katodoluminiscence). V následujících odstavcích budou podrobněji popsány mechanismus luminiscence, její odlišnost od Ramanova rozptylu a diskutovány rozdíly mezi fotoluminiscencí a katodoluminiscencí.

3.1.1 Fluorescence a fosforescence

Když je molekule (nebo atomu či pevné látce) dodáno dostatečné množství energie, tak může dojít k její absorpci a důsledkem je přechod elektronu na vyšší energiovou hladinu. Takto excitovaná molekula může přejít zpět do základního stavu několika způsoby. K vysvětlení přechodů, k nimž může u excitované molekuly dojít, bude použit tzv. Jablonského diagram [59] (viz Obrázek 3.1).

Každá částice má spin (značí se S), což je kvantová vlastnost charakterizující vnitřní formu momentu hybnosti (nikoli orbitálním moment hybnosti). Spin elektronu může nabývat pouze hodnot $\pm\frac{1}{2}\hbar$. Multiplicita energiového stavu se definuje jako $2S + 1$, pak singletovým stavem je stav s multiplicitou rovnou jedné (celkový spin stavu je roven nule, protože všechny elektrony jsou spárované) a tripletovým stavem je stavem s multiplicitou rovnou třem (celkový spin stavu je roven jedné, protože dva elektrony jsou nespárované). Jablonského diagram je zjednodušené schéma energiového spektra molekuly (se singletovými a tripletovými stavy) a přechodů, ke kterým může mezi energiovými

hladinami dojít. Jablonského diagram je pojmenován po polském fyzikovi Aleksandru Jablonském, který velmi přispěl ke vzniku fluorescenční spektroskopie. V následujících odstavcích budou popsány přechody elektronu, ke kterým může v excitovaném stavu dojít.



Obrázek 3.1: Jablonského diagram energetických hladin a přechodů mezi nimi.

Aby však molekula byla excitována, musí dojít nejprve k **absorpci**. Absorpce je zářivý přechod z nižšího energetického stavu molekuly do vyššího (viz Obrázek 3.1). Absorpce je nejrychlejší přechod v Jablonského diagramu, v řádu 10^{-15} s. Při pokojové teplotě se většina populace bude nacházet na nejnižší vibrační hladině základního stavu molekuly (Boltzmannovo rozdělení), a proto je v Jablonského diagramu absorpce zobrazena jako přechod ze základního do některého z excitovaných stavů. Absorpce fotonu způsobí tedy přechod molekuly na některou z vibračních hladin excitovaných singletových stavů (S_1, S_2, \dots). Přechod ze základního stavu do excitovaných tripletových stavů (T_1, T_2, \dots) není možný z důvodu zachování momentu hybnosti.

Po přechodu do excitovaného stavu se molekula nachází v nerovnovážném stavu a snaží se snížit svou energii, aby se dostala zpět do základního (rovnovážného) stavu. Prvním způsobem je **vibrační relaxace**, při které molekula přechází na nejnižší vibrační hladinu excitovaného stavu (viz Obrázek 3.1). Energetický rozdíl mezi vibračními hladinami se uvolní ve formě tepla (je to nezářivý přechod). To může být uskutečněno skrz přenos energie do vibračních módů dané molekuly nebo vibračních módů okolních molekul. Vibrační relaxace je po absorpci druhým nejrychlejším přechodem, v řádech $10^{-12} - 10^{-10}$ s.

Molekula v excitovaném stavu může také projít **vnitřní konverzí**, při které dojde k nezářivému přechodu do nižšího singletového energetického stavu (viz Obrázek 3.1). Vnitřní konverze je zpravidla ihned následována vibrační relaxací na nejnižší vibrační energetickou hladinu daného singletového stavu. Pravděpodobnost přechodu je nepřímo úměrná energetickému rozdílu singletových stavů, takže vnitřní konverze mezi výše položenými singletovými stavy ($S_3 \rightarrow S_2, S_2 \rightarrow S_1$, atd.) je rychlejší, v řádech $10^{-11} - 10^{-9}$ s. Naproti tomu vnitřní konverze mezi prvním excitovaným stavem S_1 a základním sta-

vem S_0 je mnohem pomalejší přechod a může dojít k pravděpodobnějším přechodům jako k fluorescenci nebo mezisystémové konverzi, o kterých bude pojednáno v dalších odstavcích.

Fluorescence je zářivý přechod mezi energiovými stavy stejné spinové multiplicity (viz Obrázek 3.1). Rychlost fluorescence se pohybuje v řádech $10^{-10} - 10^{-7}$ s. Z toho důvodu k fluorescenci dochází pouze mezi nejnižší vibrační hladinou prvního excitovaného singletového stavu a základním stavem. To popisuje tzv. Kashovo pravidlo [60], které říká, že k emisi fotonu (fluorescenci nebo fosforescenci) dochází ve významnější míře pouze z nejnižšího excitovaného stavu dané spinové multiplicity, a proto vlnová délka emitovaného záření (fluorescence) nezávisí na excitační vlnové délce.

Dalším přechodem, ke kterému může dojít v prvním excitovaném singletovém stavu, je **mezisystémová konverze**. Jedná se o nezářivý přechod mezi dvěma vibračními hladinami o stejné energii příslušející stavům s různou spinovou multiplicitou (singlet S_1 a triplet T_1), viz Obrázek 3.1. Tento přechod je v principu zakázán kvůli zachování spinového momentu hybnosti, ale vlivem spin-orbitální interakce může být tento přechod slabě povolený. V porovnání s fluorescencí a vibrační relaxací je mezisystémová konverze pomalejší (v řádech $10^{-10} - 10^{-6}$ s) a ve většině čistě organických molekul k ní nedojde. Po mezisystémové konverzi dojde ihned k vibrační relaxaci na nejnižší vibrační hladinu tripletového stavu T_1 .

Fosforescence je podobný přechod jako mezisystémová konverze, ale je zářivý. Také se jedná o přechod mezi stavy s různou spinovou multiplicitou (triplet T_1 a singlet S_0), viz Obrázek 3.1. Stejně jako mezisystémová konverze i fosforescence je zakázán přechod, ale kvůli spin-orbitální interakci je slabě povolený, a tudíž je velmi pomalý (v řádech $10^{-6} - 10^1$ s). To je důvod, proč mohou fosforeskující materiály vyzařovat světlo i potom, co už nejsou osvětleny (excitovány).

Poslední jev, ke kterému může dojít, je **zpožděná fluorescence**. Když je molekula v tripletovém stavu T_1 , tak může, např. v důsledku dodání energie (tepla), přejít zpět do singletového stavu S_1 (obrácená mezisystémová konverze). Následně dojde k fluorescenci, která je ale oproti běžné fluorescenci zpožděná.

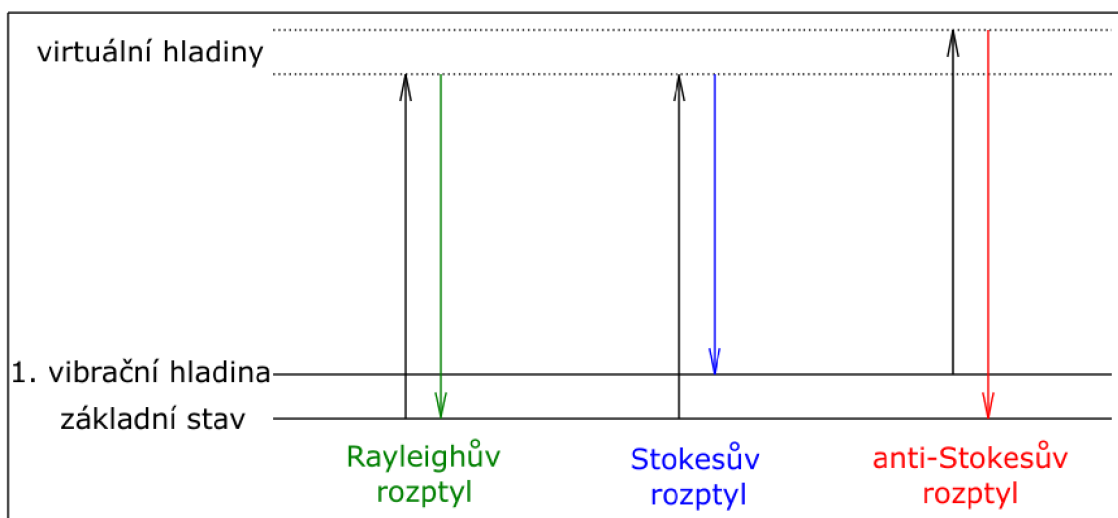
3.1.2 Fluorescence a Ramanův rozptyl

Fluorescence (přesněji fotoluminiscence, viz kapitola 3.3) i Ramanův rozptyl se mohou na první pohled jevit jako dva velmi podobné jevy. V obou případech svítíme (laserem) na vzorek a detektorem detekujeme záření o jiné vlnové délce než byla vlnová délka použitého laseru. V této části bude tedy nejdříve vysvětlen princip Ramanova rozptylu a dále jeho odlišnost od fotoluminiscence.

Při interakci fotonu s látkou může dojít k mnoha jevům. Foton může projít skrz látku. Dále může za určitých podmínek dojít k jeho odrazu nebo lomu. Také může dojít k difrakci (na jednom atomu, na atomových rovinách, na nějaké příměsi či nečistotě nebo na obyčejné, dostatečně malé štěrbině). Foton může být také absorbován a jeho energie může excitovat atom nebo molekulu (jak je tomu u fotoluminiscence). A další možností je, že foton může být rozptýlen, a to buď elasticky nebo neelasticky. Pravděpodobnost, že bude foton elasticky rozptýlen, je cca $10^{-3} - 10^{-4}$. Při elastickém rozptylu se nemění energie fotonu, ale pouze směr jeho rychlosti. Takový rozptyl nazýváme Rayleighovým rozptylem (a je např. příčinou modré barvy oblohy). Foton ale může být také rozptýlen neelasticky. Pravděpodobnost neelastického rozptylu je cca $10^{-6} - 10^{-8}$. Foton rozptýlený neelasticky má jinou energii a jiný směr rychlosti než nerozptýlený foton. A právě u Ramanova rozptylu se jedná o neelastický rozptyl fotonu, kdy se mění

jeho energie, a tedy i frekvence a vlnová délka. Abychom si mohli mechanismus rozptylu lépe představit, tak uvažujeme, že při rozptylu molekula přejde do virtuálního energiového stavu. Energiový rozdíl tohoto virtuálního stavu a základního stavu odpovídá energii fotonu. V případě Rayleighova rozptylu dochází k přechodu molekuly do základního stavu na stejnou vibrační hladinu, ze které byla molekula excitována, a uvolněná energie se vyzáří ve formě fotonu, který má stejnou energii jako původní foton (viz Obrázek 3.2). Pokud však dojde k přechodu molekuly na vyšší vibrační hladinu, emituje se foton o nižší energii (a vyšší vlnové délce) vzhledem k původnímu fotonu (a jedná se o Stokesův foton, viz Obrázek 3.2). Může ale také dojít k přechodu molekuly na nižší vibrační hladinu a emituje se foton o vyšší energii (a nižší vlnové délce) vzhledem k původnímu fotonu (a jedná se o anti-Stokesův foton, viz Obrázek 3.2). Energiový rozdíl mezi emitovaným a původním fotonem označujeme jako Stokesův posun a jeho velikost uvádíme v převrácených centimetrech. V Ramanově spektru je intenzita Stokesových fotonů vyšší než intenzita anti-Stokesových fotonů. To je způsobeno tím, že většina molekul je v základním stavu na nejnižší vibrační hladině (podle Boltzmannova rozdělení) a k anti-Stokesovu rozptylu nedochází v takové míře.

U Ramanova jevu dochází k rozptylu fotonu na fononech a energie fotonu se neabsorbuje, takže nedochází k excitaci molekuly a jejímu přechodu do vyššího energiového stavu (pouze do virtuálního) a lze tak říci, že starý (původní) foton zaniká a nový se rodí. To je rozdíl oproti fotoluminiscenci, kdy foton je plně absorbován a excituje molekulu, která následně zrelaxuje a přejde do základního stavu za současné emise fotonu. Fotoluminiscence má nenulovou dobu života, ale Ramanův rozptyl je téměř okamžitý jev. Tím byl popsán základní rozdíl mezi fotoluminiscencí a Ramanovým rozptylem. V následující části budou popsány dva druhy luminiscence podle způsobu excitace, a to fotoluminiscence a katodoluminiscence.

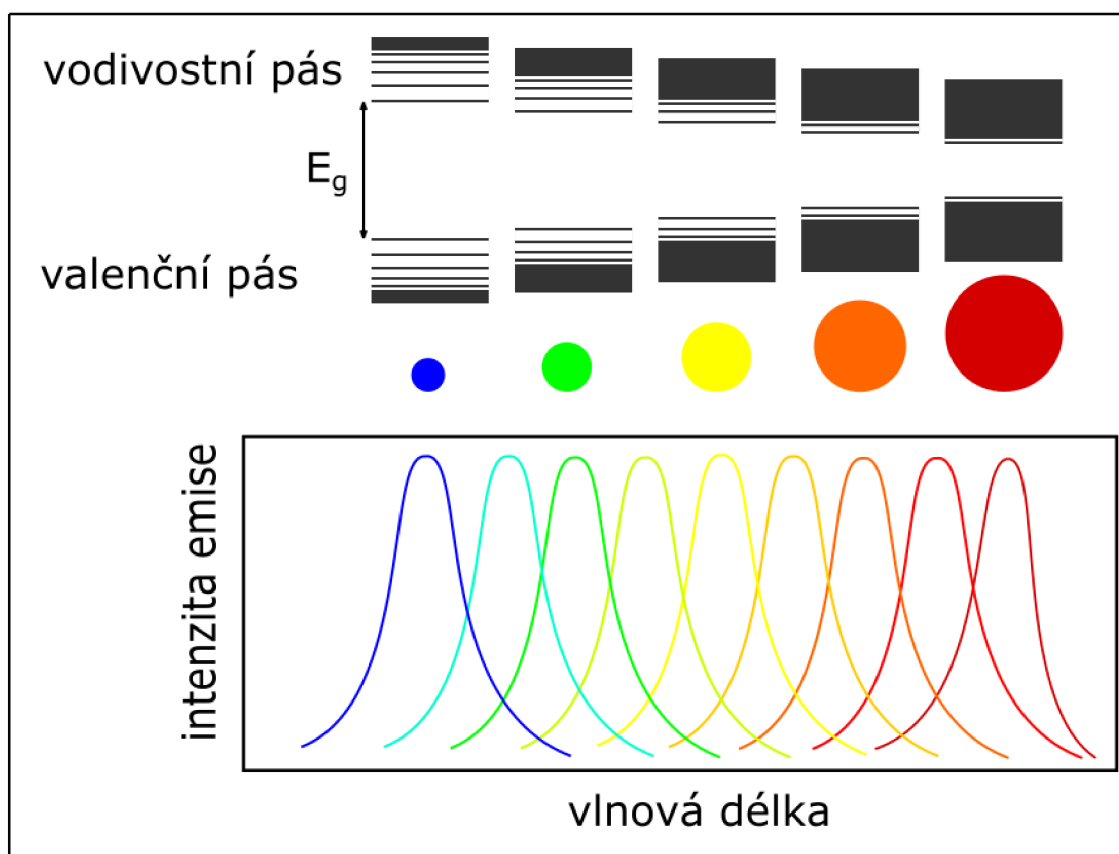


Obrázek 3.2: Schéma Ramanova rozptylu. Pokud dojde k přechodu molekuly do základního stavu na stejnou vibrační hladinu, ze které byla molekula excitována, jedná se o Rayleighův rozptyl. Pokud dojde k přechodu molekuly do základního stavu na vyšší vibrační hladinu než ze které byla molekula excitována, jedná se o Stokesův rozptyl. Pokud dojde k přechodu molekuly do základního stavu na nižší vibrační hladinu, než ze které byla molekula excitována, jedná se o anti-Stokesův rozptyl.

3.2 Polovodičové kvantové tečky a jejich luminescence

V této části bude vysvětlen pojem polovodičové kvantové tečky a mechanismus její luminescence s ohledem na využití v luminescenční termometrii.

Výzkum výroby, vlastností a aplikací polovodičových kvantových teček se za poslední desetiletí stal jednou z klíčových oblastí vědy. Kvantové tečky (angl. *quantum dot*, QD) se skládají ze stovek až stovek tisíc atomů a mají kombinaci vlastností samostatného atomu a objemového materiálu. Jednou z nejzajímavějších vlastností QD je tzv. kvantování, díky kterému jsou některé vlastnosti QD závislé na její velikosti (jako např. pásová struktura, viz Obrázek 3.3) a je proto možné je přesně nastavit pomocí správné velikosti QD [61], což je ve spojení s vysokou efektivitou luminescence a silnou závislostí luminescence na teplotě dělá skvělým kandidátem pro využití v luminescenční termometrii.

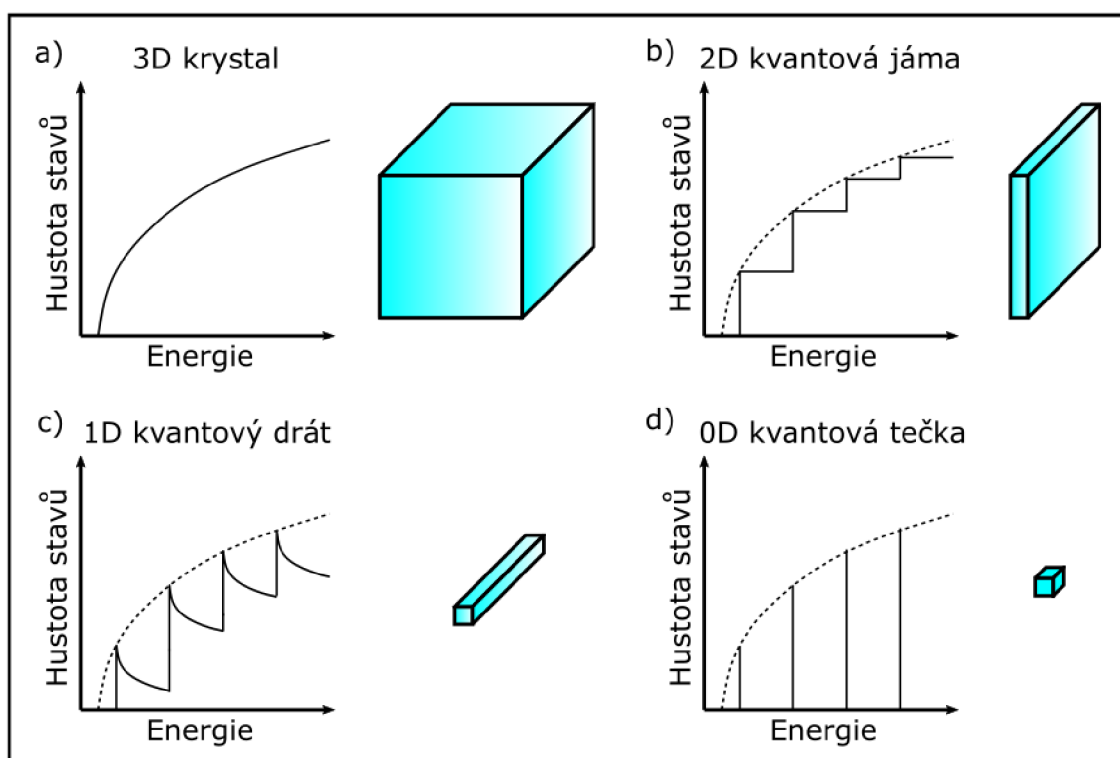


Obrázek 3.3: Ilustrace vlivu velikosti kvantové tečky na její pásovou strukturu a emisní spektrum. Se snižující se velikostí QD se zvyšuje šířka zakázaného pásu a dochází k modrému posuvu emisního píku.

3.2.1 Polovodičová kvantová tečka

Polovodičovými nanostrukturami nazýváme materiály, jejichž rozměr je alespoň v jednom směru omezen, tj. pohybuje se v řádech jednotek až desítek nanometrů. Pro pohyb elektronu v nanostrukturách nelze použít klasický částicový přístup, ale je nutné uvažovat o elektronu jako o vlně, která je popsána vlnovou funkcí. Struktury, jejichž rozměr

je omezen v jednom směru, tj. 2D materiály, se nazývají kvantové jámy a lze si je představit jako tenkou vrstvu polovodičového materiálu mezi dvěma vrstvami jiného polovodičového materiálu. Struktury, jejichž rozměr je omezen ve dvou směrech, tj. 1D materiály, se nazývají kvantové dráty a lze si je představit jako tenké dráty (nanodráty, nanovláčna, nanotrubičky). A struktury, jejichž rozměr je omezen ve všech třech směrech, tj. 0D materiály, se nazývají kvantové tečky a lze si je představit jako malé krystaly (nanokrystaly). Struktury s různým počtem dimenzí vykazují odlišné optické vlastnosti, jež jsou silně závislé na elektronové hustotě stavů. Elektronová hustota stavů vyjadřuje počet stavů, které jsou k dispozici elektronu pro jistou hodnotu energie. Pro objemové materiály, tj. 3D krystaly, je hustota stavů úměrná $E^{1/2}$ [62] (viz Obrázek 3.4 a), pro 2D materiály je hustota stavů popsána skokovou funkcí E^0 [62] (viz Obrázek 3.4 b), pro 1D materiály je hustota stavů úměrná $E^{-1/2}$ [62] (viz Obrázek 3.4 c). Pro 0D materiály (kvantové tečky) se hustota stavů blíží delta funkcím [62] (viz Obrázek 3.4 d), protože prostorové omezení ve všech třech dimenzích povoluje jen disktrétní hodnoty energie.



Obrázek 3.4: Závislost hustoty stavů na energii pro a) 3D krystal jako $E^{1/2}$, b) 2D kvantovou jámu jako E^0 , c) 1D kvantový drát jako $E^{-1/2}$, d) 0D kvantovou tečku jako delta funkce.

3.2.2 Luminiscence polovodičových kvantových teček

Luminiscence v polovodičových kvantových tečkách pochází především z přímé zářivé rekombinace excitonů v základním stavu. Tato luminiscence se objevuje v emisních spektrech jako výrazný pík sousedící s hranou absorpčního spektra. Šířka emisního píku a především emise na nižší energii než je energie excitonové emise je způsobena radiační rekombinací excitonů zachycených v defektech nebo v povrchových stavech. Teplotní závislost luminiscence QD, která je jevem zvláště důležitým pro luminiscenční termometrii, je mimo jiné důsledkem teplotní závislosti excitonové rekombinace.

Když je absorbován foton o dostatečně vysoké energii, dojde ke vzniku vázaného páru elektron-díra (excitonu), který má vyšší energii než je nejnižší excitonová energie. Tyto energetické nosiče rychle (méně než 10^{-12} s) relaxují do základního stavu kaskádou nezářivých relaxačních přechodů mezi jednotlivými hladinami energiového pásu a jejich přebytečná energie je disipována jako teplo elektron-fononovou interakcí nebo Augerovým jevem. Pokud je přebytečná energie dostatečně vysoká (alespoň dvojnásobek energie zakázaného pásu) může dojít ke vzniku druhého excitonu nebo může dojít k separaci elektronu a díry a přebytečná energie se uvolní díky vnitřnímu fotoelektrickému jevu. Kromě zářivé rekombinace může ale také dojít k nezářivé rekombinaci a k přenosu excitonové energie, což je také teplotně závislý proces. K nezářivé rekombinaci dochází díky defektům, nečistotám a povrchovým stavům.

Luminiscence pocházející z rekombinace excitonů v základním stavu dominuje celkové luminiscenci kvantové tečky a lze očekávat, že teplotou indukované změny velikosti efektivního zakázaného pásu (viz níže) budou mít výrazný vliv na změnu luminiscence. Pro objemové polovodiče je změna šířky zakázaného pásu s jednotkovým nárůstem teploty dE_g/dT většinou záporná. Tento jev je důsledkem teplotní roztažnosti mřížky. Změna šířky zakázaného pásu s jednotkovým nárůstem teploty dE_g/dT kvantových teček není tak dobře prozkoumána, ale existují studie, které zjistily, že se dE_g/dT kvantových teček neliší o více než 30 % hodnoty odpovídajícího objemového materiálu [63]. V mnoha případech polovodičových nanokrystalů byla změna šířky zakázaného pásu v závislosti na teplotě popsána Varshniovým vztahem, který byl empiricky zaveden pro objemové polovodiče [64]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T},$$

kde α je teplotní koeficient, E_g je šířka zakázaného pásu při $T = 0$ K a β aproximuje Debyeovu teplotu materiálu. Ale teplotní závislost luminiscence kvantových teček je mnohem komplexnější jev, který mimo jiné obnáší i změnu velikosti kvantové tečky s teplotou, což je jev, který se nevyskytuje (respektive nehraje roli) u objemových polovodičů.

Důležitým parametrem luminiscence je její kvantová účinnost (nebo také kvantový výtěžek, angl. *quantum yield*, QY), což je poměr počtu emitovaných a absorbovaných fotonů [65]. Lze ji také definovat jako poměr doby života fluorescence τ a doby života excitovaného stavu τ_R [19]

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_R}$$

nebo jako poměr počtu elektronů, které prošly zářivý přechod do základního stavu a počtu všech deexcitovaných elektronů [19]

$$\eta = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}},$$

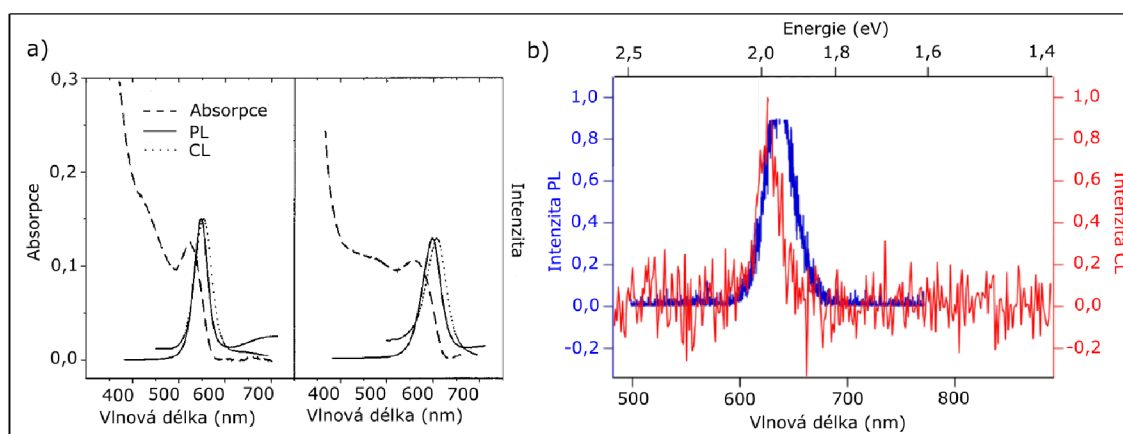
kde k_R je míra pravděpodobnosti zářivého přechodu elektronu do základního stavu a k_{NR} je míra pravděpodobnosti nezářivého přechodu elektronu do základního stavu. V následující části bude popsán rozdíl mezi fotoluminiscencí a katodoluminiscencí a diskutováno jejich prostorové rozlišení a ovlivnění zkoumaného vzorku.

3.3 Fotoluminiscence a Katodoluminiscence

Luminiscenci, jak už bylo řečeno v úvodu této kapitoly, lze dělit podle způsobu, jakým dojde k excitaci. V této části budou popsány dva typy luminiscence, a to fotoluminiscence (angl. *photoluminescence*, PL) a katodoluminiscence (angl. *cathodoluminescence*, CL). Fotoluminiscence je luminiscence, při které dochází k excitaci interakcí elektromagnetického záření se zkoumaným vzorkem. Vlivem absorpce fotonu dojde k přechodu molekuly do excitovaného stavu a následně dojde k emisi nového fotonu v důsledku zářivé relaxace molekuly do základního stavu. Ve většině PL experimentů se užívá tzv. nerezonanční excitace, tj. že energie excitačního záření je vyšší než nejnižší excitační energie zkoumaného vzorku (např. šířka zakázaného pásu v polovodičích). Nerezonanční excitace má výhodu, že excitační záření má jinou vlnovou délku než záření emitované, a tedy nepřispívá do emisního spektra vzorku, např. při odrazu od vzorku. Fotoluminiscence, jakožto optická metoda, je už z principu omezena difrakčním limitem. To může být omezující při zkoumání objektů menších než je difrakční limit, např. kvantových teček (viz kapitola 3.2), jež často obsahují jen 10 až 50 atomů v průměru [66].

Katodoluminiscence je luminiscence, při které dochází k excitaci interakcí elektronového svazku se zkoumaným vzorkem. CL je komplexnější proces než PL. Elektron v primárním svazku má, v porovnání s fotonem, velmi vysokou energii. Při interakci elektronu se vzorkem, kromě jiných jevů, dochází také ke vzniku tzv. sekundárních elektronů, což jsou elektrony vyražené z orbitalů atomů vzorku. Jako sekundární elektrony se označují elektrony s energií ≤ 50 eV [67], ale zpravidla mají sekundární elektrony kinetickou energii mezi 5 a 10 eV, která je nezávislá na energii elektronů v primárním svazku [67]. To už jsou energie řádově srovnatelné s excitační energií luminiscenčních materiálů, jelikož ke vzniku excitonu (vázaného páru elektron-díra) je třeba přibližně trojnásobek energie zakázaného pásu [68].

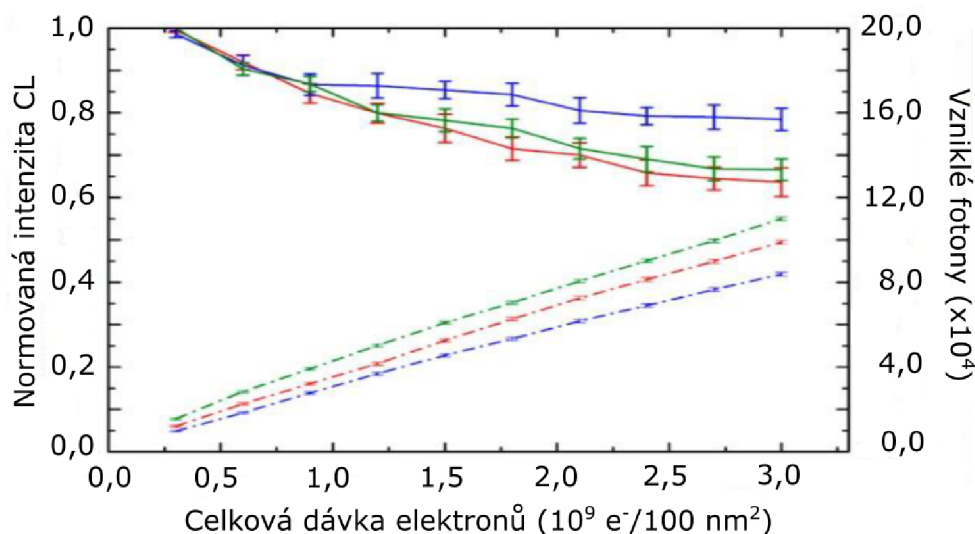
PL je skvělá optická metoda, ale její největší slabinou je prostorové rozlišení. Pokud chceme dosahovat nanometrového prostorového rozlišení, je třeba použít CL. Abychom mohli CL nazvat takovým nanometrovým protějškem PL, je třeba vědět, jestli obě metody poskytují stejné spektrální informace o daném vzorku. V rastrovacím elektrono-



Obrázek 3.5: a) Porovnání PL a CL spektra kvantových teček CdSe/ZnS. V CL spektru je emisní pík posunut o 6 nm směrem k vyšším vlnovým délkám vzhledem k PL spektru a šířka emisního píku pro CL je 40 – 50 nm a pro PL je 30 – 40 nm. Převzato z [69]. b) Porovnání PL a CL spektra kvantových teček CdSe/CdS. V CL spektru je emisní pík posunut o 10 – 16 nm směrem k vyšším vlnovým délkám vzhledem k PL spektru a šířka emisního píku v CL spektru je nižší než v PL spektru faktorem 1,2 – 1,5. Převzato z [70].

vém mikroskopu bylo změřeno CL i PL spektrum kvantových teček CdSe/ZnS za pokojové teploty [69], viz Obrázek 3.5 a). V obou případech byl pozorován jeden emisní pík, přičemž v CL spektru byl mírně (6 nm) posunut směrem k vyšším vlnovým délkám vzhledem k PL spektru. To může být způsobeno Starkovým jevem [71]. Další rozdíl byl pozorován v šířce emisního píku pro CL (40 – 50 nm) a pro PL (30 – 40 nm), což může být důsledek zahřívání vzorku elektronovým svazkem. Později bylo změřeno PL a CL spektrum kvantových teček CdSe/CdS [70], přičemž PL spektrum bylo změřeno v konfokálním mikroskopu za pokojové teploty a CL spektrum bylo změřeno v rastrovacím prozařovacím elektronovém mikroskopu (STEM, nanoCL) při teplotě 170 ± 20 K (viz Obrázek 3.5 b). Byla změřena série měření PL/CL/PL a mezi oběma PL měřeními nebyl pozorován žádný spektrální posun emisního píku, pouze mírný pokles doby života emise, což ukazuje na malý degradační účinek elektronového svazku na optické vlastnosti. Emisní pík v CL spektru je posunut směrem k nižším vlnovým délkám o 10 – 16 nm, což je důsledek různých teplot měření CL a PL spekter a je očekávaný mezi teplotami 300 a 170 K [72]. Šířka emisního píku v CL spektru je nižší než v PL spektru (faktorem 1,2 – 1,5), což je pravděpodobně zapříčiněno spektrální difúzí [73], protože v obou případech je mnohem širší než je vliv teplotního rozšíření. Integrační čas byl u PL 1 min a u CL 50 ms, což by mohlo vysvětlit větší rozšíření emisního píku u PL. Uvedené poznatky z [70] ukazují, že PL a nanoCL poskytuje téměř stejnou spektrální informaci o kvantových tečkách.

CL disponuje velkou výhodou, jež spočívá ve velmi vysokém prostorovém rozlišení. Čtyři parametry obvykle ovlivňují prostorové rozlišení při CL experimentu [70]: Prvním je **velikost stopy svazku**, která je ale většinou menší než 1 nm, a tedy irelevantní. Druhým je **emise sekundárních elektronů**, způsobující emisi fotonů z okolí. Třetím je **velikost interakčního objemu**. A čtvrtým je **difúze nosičů náboje**, jež mohou difundovat materiálem a zrekombinovat daleko od místa, kde došlo k jejich vzniku dopadem elektronů. V [70] bylo zjištěno, že prostorové rozlišení je vlivem uvedených parametrů stále vyšší (lepší) než je velikost kvantových teček, takže efektivní prostorové rozlišení CL je dáno pouze velikostí sondy. Další výhodou CL je obecně vysoká emisní intenzita, což je důsledek vysoké excitační intenzity. Avšak vysoká excitační intenzita elektronového svazku může mít negativní vliv na optické vlastnosti vzorku



Obrázek 3.6: Intenzita CL nanočástic v závislosti na počtu skenů elektronovým svazkem (plné čáry). Počet vzniklých fotonů v závislosti na počtu skenů elektronovým svazkem (čerchované čáry). Různé barvy reprezentují různé typy nanočástic. Převzato z [74].

a vůbec na celou jeho morfologii [75]. Aby nedocházelo k významné degradaci vzorku, je nutné používat krátké integrační časy (čas měření), což díky vysoké emisní intenzitě CL není problém. Dalším možným problémem použití vysoké excitační intenzity je možné zhoršení energiového a prostorového rozlišení.

Jelikož má elektronový svazek v porovnání s laserovým paprskem velkou energii, může během CL experimentu dojít k významné degradaci vzorku a jeho vlastností. Při použití nanočástic (25 – 100 nm) dochází po 10 skenech, což odpovídá celkové dávce přibližně 10^9 elektronů (urychlovací napětí 5 keV a proud ve svazku 1,2 nA), k poklesu CL intenzity pouze o $\sim 20 - 30$ % [74], viz Obrázek 3.6. Dále bylo zjištěno, že tento pokles CL intenzity zůstává stejný i při čtvrtinové velikosti skenované oblasti. To je v souladu s kontaminací povrchu vzorku uhlovodíky [76] (což empiricky závisí na celkovém expozičním času) spíše než na poškození nanočástic způsobeném elektronovým svazkem (které by se mělo zvyšovat s rostoucí celkovou dávkou elektronů na jednotkovou plochu). Pro porovnání, CL intenzita běžných organických sloučenin klesá o ~ 90 % při celkové dávce pouze $\sim 10^7$ elektronů [77].

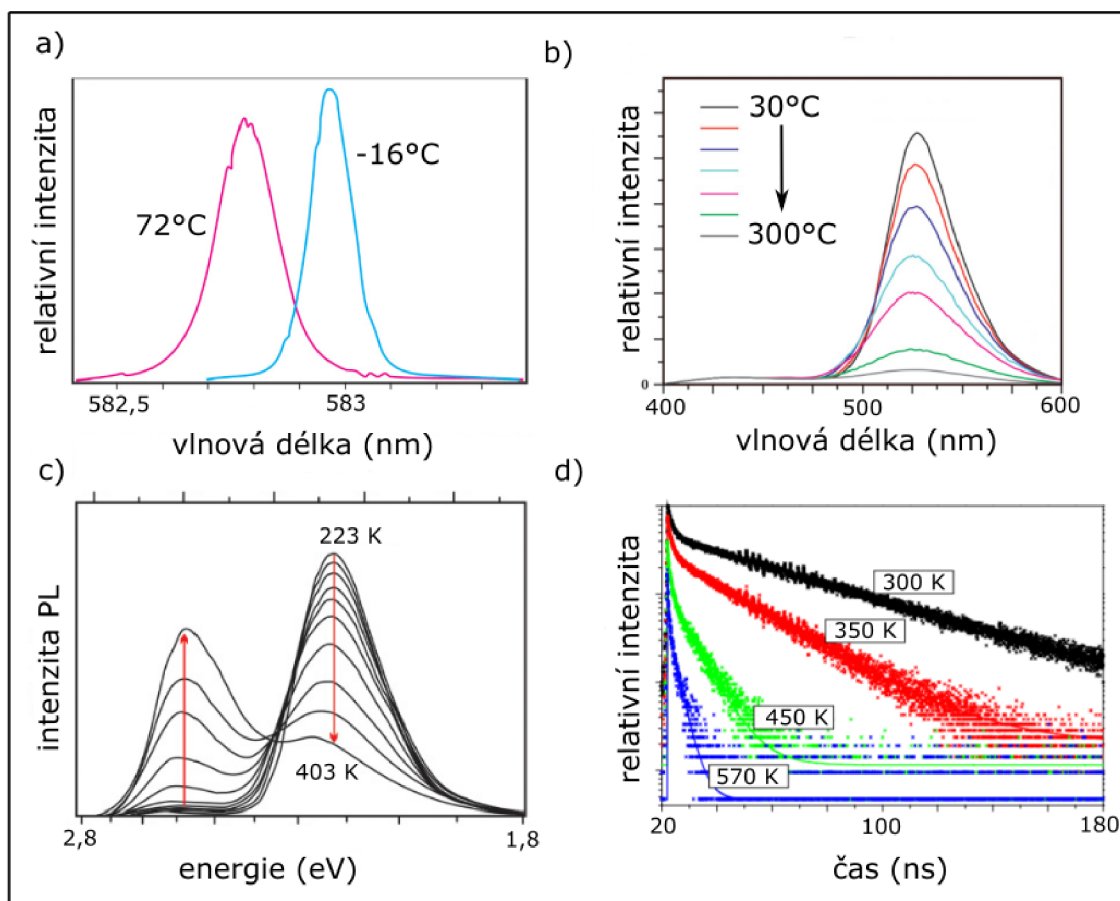
V této kapitole byl obecně popsán princip luminiscence, její odlišnost od Ramanova rozptylu, základní popis kvantových teček, jejich vlastností a nastíněna závislost jejich luminiscence na teplotě. V následující kapitole budou představeny metody měření teploty pomocí luminiscence.

4. Metody měření teploty pomocí luminiscence

Teplota může měnit mnoho vlastností luminiscence jako např. polohu, šířku a intenzitu emisního píku, dobu života nebo polarizaci luminiscence [52]. Pokud je dobře znám mechanismus těchto jevů, lze je využít k měření teploty. Metody luminiscenční termometrie lze klasifikovat jako časově integrované a časově rozlišené. U časově integrovaných metod je zkoumaný vzorek ozářen zdrojem s intenzitou, která je konstantní během celého měření. Tyto metody jsou založeny na změnách polohy, šířky a intenzity emisního píku, poměru intenzit dvou různých emisních píků a polarizace způsobených změnou teploty. Časově rozlišené měření se provádí s pulzním ozářením zkoumaného vzorku a pozorováním vývoje intenzity emise v čase mezi pulzy [52]. Doba života excitovaného stavu materiálu poskytuje informace o teplotě materiálu a lze ji vyhodnotit z vyhasínání emise. Počáteční vzrůst emise po excitaci je také teplotně závislá vlastnost luminiscence. Závěrem je třeba zmínit, že metody, založené na měření poměru intenzit emisních píků, viz část 4.4 (časově integrovaná metoda) a změnách doby života excitovaných stavů, viz část 4.6 (časově rozlišená metoda), jsou mnohem častěji používány než jiné metody luminiscenční termometrie. Následující části budou věnovány jednotlivým metodám luminiscenční termometrie.

4.1 Změna polohy emisního píku

Jelikož v důsledku změny teploty dochází k procesům [52] jako změna energiových hladin či pásů, roztažení krystalové mřížky [81, 82] nebo změny indexu lomu, je poloha emisního píku teplotně závislá (viz Obrázek 4.1 a). Avšak u většiny materiálů je tento posun malý, například u lanthanoidových iontů je menší než 0,0025 nm/K u emise ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ v Eu^{3+} v teplotním rozsahu od -16 do 72 °C [78]. Teplotně závislá mohou být i excitační spektra, například excitační spektrum u materiálů dopovaných trojmocnými lanthanoidovými ionty je tvořeno silným a širokým absorpčním pásem, jehož maximum se mění s teplotou až 0,6 nm/K v případě Eu^{3+} dopovaného Y_2O_3 [10]. Obecně slabé závislosti polohy emisního píku na teplotě se vymykají kvantové tečky. S rostoucí teplotou se emisní pík kvantových teček může posouvat buď směrem k nižším vlnovým délkám (tzv. modrý posuv) nebo směrem k vyšším vlnovým délkám (tzv. červený posuv), typicky o 0,1 – 0,2 nm/K. Například emisní pík ultratenkých vrstev tvořených střídáním CdTe kvantových teček a dvojitých monovrstev hydroxidu je s rostoucí teplotou posunut o 0,193 nm/K směrem k vyšším vlnovým délkám [83]. Změnu polohy emisního píku lze měřit s vysokou přesností, s vyšší než změnu intenzity emisního píku. Z toho důvodu je teplotní citlivost emisního píku kvantových teček dostatečná pro provádění měření s dobrým teplotním rozlišením.



Obrázek 4.1: Příklad a) změny polohy emisního píku s teplotou (převzato z [78]), b) změny intenzity emisního píku s teplotou (převzato z [79], c) poměrové metody (převzato z [56]), d) časově rozlišeného měření (převzato z [80]).

4.2 Změna šířky emisního píku

Slovním spojením „šířka píku“ se definuje spektrální šířka píku v bodě s poloviční hodnotou maximální intenzity. Šířka emisního píku se zvyšuje s rostoucí teplotou v důsledku tepelné vibrace luminiscenčního centra a také sousedních atomů a molekul [84]. Ve většině případů se jedná o lineární závislost. Pro lantanoidové emise je změna s teplotou příliš malá na to, aby mohla být využita pro měření teploty. Například u emise ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ v částicích Eu^{3+} dopovaných Y_2O_3 je při teplotní změně z 100 K na 700 K pouze ~ 1 nm [85]. Dalším příkladem může být Nd:YAG, který vykazuje dva emisní píky v blízkosti 940 nm, jež odpovídají nízkenergiové emisi ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a šířka těchto emisních píků je závislá na teplotě v rozsahu od 25 do 125 °C jako 0,001 nm/°C [86]. O něco silnější závislost vykazují kvantové tečky. Například u CdSe kvantových teček potažených ZnS (s průměrnou velikostí od 7 do 12 nm) se šířka emisního píku zvýší o 0,28 nm/K v teplotním rozsahu od 24 do 43 °C [87]. Měření teploty pomocí změny šířky emisního píku je tedy velmi nepraktické z důvodů velmi malé změny s teplotou a časové náročnosti na její určení. Z těchto důvodů se pro měření teploty tato metoda nevyužívá.

4.3 Změna intenzity emisního píku

Pokles intenzity emise (angl. *quenching* [19, 52]) je principiálně způsoben nárůstem nezářivých přechodů. Mohou to být důsledky procesů jako molekulární přeuspořádání nebo přenosy energie mezi ionty [88]. Mnoho materiálů jako kvantové tečky, organická barviva, materiály dopované přechodnými kovy nebo luminiscenční polymery vykazují silnou teplotní závislost intenzity emise (viz Obrázek 4.1 b). U kvantových teček a organických barviv (jen některých, například Rhodamin B) je tato závislost blízká 2 %/K [89], přičemž u kvantových teček je obvykle lineární [90]. Organická barviva vykazují intenzivní změny s teplotou, avšak pouze v úzkých teplotních rozsazích [89]. Pro materiály dopované přechodnými kovy platí trochu slabší závislost blízká 0,5 %/K [79]. Některé luminiscenční polymery vykazují opačnou teplotní závislost (intenzita jejich emise se zvyšuje s rostoucí teplotou) [91]. Avšak velkou nevýhodou při stanovování teploty na základě změny intenzity emisního píku je značný vliv podmínek měření na naměřenou intenzitu. Nestabilita excitačního zdroje a detektoru pak vyústí ve velké chyby měření. Intenzita luminiscence může být dále potlačena přítomností kyslíku nebo změnami pH [92]. Z těchto důvodů jsou nutná referenční měření, která mohou tyto chyby zmírnit. Přesnost zobrazování (měření) může být také ovlivněna nerovnoměrným rozložením sondy na zkoumaném vzorku. Proto je tato metoda v současné luminiscenční termometrii využívána jen vzácně.

4.4 Poměrová měření

Nejčastěji používaná časově integrovaná metoda luminiscenční termometrie je tzv. poměrové měření [19]. U této metody se měří poměr absolutních intenzit emisních píků (nikoli přímo absolutní hodnota intenzity, viz Obrázek 4.1 c) a nevyžaduje tedy referenční měření, je tzv. autoreferenční. Dále se vyznačuje vysokou citlivostí a může být použita pro zobrazování. Jako sonda může být využíváno široké spektrum materiálů, což poskytuje této metodě velkou variabilitu a univerzálnost. Tato metoda využívá měření intenzity emise buď z jednoho emisního centra nebo ze dvou a víc emisních center.

Poměrová měření založená na emisi z jednoho emisního centra obvykle využívají materiály dopované prvky vzácných zemin, u kterých se nejčastěji využívá měření poměru intenzit emisí pocházejících ze dvou, velmi blízkých, excitovaných stavů lanthanoidových iontů (tzv. Boltzmannův typ poměrové metody [93, 94]. V nižší míře se využívá měření poměru intenzit emisí pocházejících ze stejného excitovaného stavu, ale končících na jiných hladinách vzniklých důsledkem Starkova jevu [95]. Příkladem Boltzmannova typu poměrové metody je emise ze dvou blízkých excitovaných stavů $^2H_{11/2}$ a $^4S_{3/2}$ do základního stavu $^4I_{15/2}$ v Eu^{3+} dopovaném $GdVO_4$ [93]. Poměrová měření založená na emisi ze dvou a víc emisních center obvykle využívají materiály dopované dvěma a více prvky vzácných zemin, u kterých se využívá měření poměru intenzit emisí pocházejících ze dvou a více lanthanoidových iontů nebo emisí pocházejících z jednoho lanthanoidového iontu a jednoho defektu v hostitelském materiálu. Pokud jsou dva excitované stavy tepelně vázané (energiový rozdíl je menší než 0,25 eV), mohou elektrony přejít na vyšší stav jen díky tepelné energii. Obsazení obou excitovaných stavů odpovídá Boltzmannovu rozdělení

$$N_H = N_L \cdot \exp(-\Delta E/k_B T),$$

kde N_H a N_L je obsazení (počet elektronů) vyššího, respektive nižšího excitovaného stavu, ΔE je energiový rozdíl mezi těmito stavy, k_B je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. Potom poměr intenzit luminiscence (angl. *luminescence intensity ratio*, LIR) vyššího (I_H) a nižšího (I_L) excitovaného stavu může být aproximován [96]

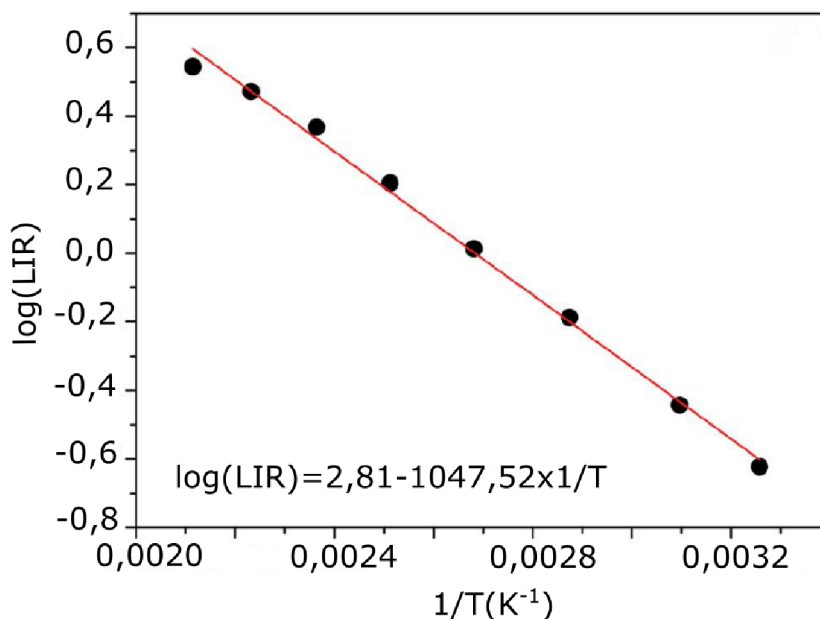
$$\text{LIR}(T) = \frac{I_H(T)}{I_L(T)} = c \cdot \frac{g_H A_H h \nu_H}{g_L A_L h \nu_L} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) = B \cdot \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (4.1)$$

kde h je Planckova konstanta, g je degenerace excitovaného stavu, A je míra spontánní emise, ν je frekvence emise a indexy H a L označují vyšší, respektive nižší excitovaný stav. Přirozený logaritmus rovnice (4.1) ukazuje, že $\log(\text{LIR})$ vykazuje lineární závislost na převrácené hodnotě absolutní teploty (viz Obrázek 4.2)

$$\log(\text{LIR}) = \log(B) - \frac{\Delta E}{k_B} \frac{1}{T}.$$

Vynesením do grafu lze hodnoty $\log(B)$ a $\Delta E/k_B$ zjistit z průsečíku grafu s osou y , respektive z hodnoty směrnice.

Luminiscenční sondy mající více než jedno emisní centrum obsahují širokou škálu materiálů jako například kvantové tečky dopované ionty přechodných kovů, materiály dopované ionty prvků vzácných zemin a ionty přechodných kovů [97]. V poslední době se zjistilo, že poměr intenzit emise z lanthanoidového iontu a emise z defektu v hostitelském materiálu je velmi citlivý na teplotu [98,99]. Kombinací dvou poměrových metod, založených na emisi z jednoho emisního centra a ze dvou a víc emisních center, je možné rozšířit teplotní rozsah, ve kterém je touto metodou možné efektivně měřit [100]. Tato metoda je nejvhodnějším kandidátem pro využití v běžných aplikacích luminiscenční termometrie především z důvodů autoreferenčnosti, vysoké citlivosti a díky široké škále materiálů i možnosti pokrýt široký teplotní rozsah.



Obrázek 4.2: Graf závislosti $\log(\text{LIR})$ na $1/T$. Převzato z [93].

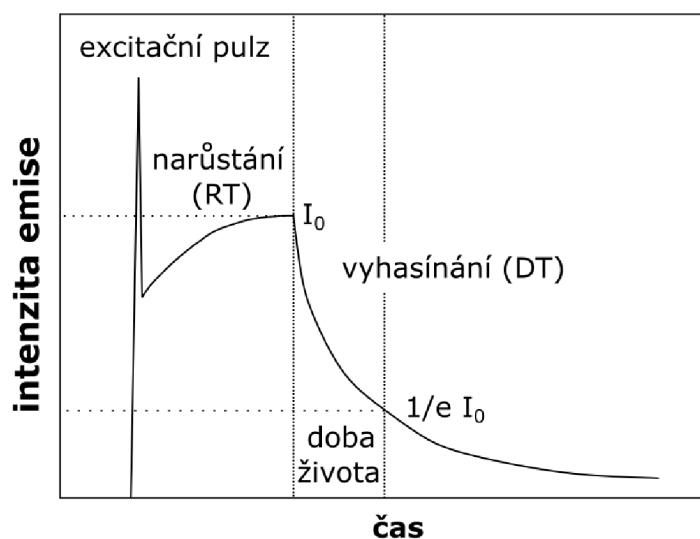
4.5 Měření polarizace

V anizotropním prostředí je emitované záření obecně anizotropně polarizováno a lze definovat tzv. stupeň anizotropie [52], což je poměr intenzit luminiscence emitované podél dvou, navzájem kolmých směrů. Měření teploty pomocí měření polarizace luminiscence spočívá v měření tohoto parametru, který je závislý na teplotě. Jedna z několika málo studií, které byly provedeny, popisuje mapování intramolekulární teploty za použití zeleného fluorescenčního proteinu, jehož stupeň anizotropie klesá s rostoucí teplotou jako 0,1 %/K [101]. Tato metoda využívá měření poměru intenzit, takže je autoreferenční. Dále vykazuje dobrou teplotní citlivost, ale nízkou akviziční rychlost. Tato metoda může být zajímavá pro použití ve specifických případech, ale už ne tolik pro široké využití v běžných aplikacích luminiscenční termometrie.

4.6 Časově rozlišené měření

Časově rozlišené měření sleduje časový průběh intenzity emise, jež se obecně skládá ze tří fází (viz Obrázek 4.3). V první fázi se emise podobá časové závislosti excitačního pulzu. V druhé fázi intenzita emise roste v důsledku nashromáždění elektronů v excitovaném stavu (angl. *rise time*, RT). A ve třetí fázi dochází k poklesu intenzity emise (angl. *decay time*, DT). Doba života luminiscence je definována jako čas, který je potřeba k poklesu hodnoty intenzity emise na $1/e$ původní hodnoty I_0 po pulzní excitaci. Doba života emise je závislá na teplotě, přičemž její hodnota obecně klesá s rostoucí teplotou (viz Obrázek 4.1 d). První a druhá fáze jsou v porovnání se třetí velmi krátké, nicméně k měření teploty lze kromě třetí fáze (DT) využít i druhou fázi (RT), čímž lze rozšířit měřitelný rozsah teplot.

Výhodou časově rozlišeného měření je absence spektrometrů s vysokým rozlišením. Pro zaznamenávání časového vývoje luminiscence se často užívá lavinových fotodiód nebo fotonásobičů, které vykazují vysoký poměr signálu k šumu. Metoda měření doby



Obrázek 4.3: Časový vývoj intenzity emise. V první fázi se emise podobá časové závislosti excitačního pulzu. V druhé fázi intenzita emise roste v důsledku nashromáždění elektronů v excitovaném stavu. A ve třetí fázi dochází k poklesu intenzity emise. Doba života luminiscence je definována jako čas, který je potřeba k poklesu hodnoty intenzity emise na $1/e$ původní hodnoty I_0 po pulzní excitaci.

životu luminiscence má lepší detekční limit než metody měření intenzity (spektra), což je důležité pro vysokoteplotní aplikace, a obecně vykazují nižší nejistoty měření [102]. Jedná se o autoreferenční metodu stejně jako v případě integrační poměrové metody, ale narozdíl od ní nevyžaduje ve spektru přítomnost dvou emisních píků. Další výhodou je, že naměřená data nejsou ovlivněna koncentrací a rozložením sondy na povrchu zkoumaného vzorku nebo nestabilitou zdroje.

Hlavní nevýhodou časově rozlišeného měření je úzký teplotní rozsah, ve kterém lze měřit. U materiálů dopovaných lanthanoidovými ionty je změna doby života, v případě nízkých teplot, velmi malá až zanedbatelná [103]. Ve většině případů nelze tyto materiály použít ve fyziologicky relevantním teplotním rozsahu a nejsou proto vhodné pro většinu biomedicínských aplikací. Výraznější změna doby života se objevuje až při vyšších teplotách, takže principiálně jsou tyto materiály vhodné pro vysokoteplotní aplikace [103]. Materiály dopované ionty přechodných kovů vykazují podobné chování jako materiály dopované lanthanoidovými ionty. Doba života emise u kvantových teček vykazuje obecně slabší teplotní závislost [104]. Její délka a změna závisí zejména na velikosti kvantových teček [104].

V této části byly představeny metody, na základě kterých lze z parametrů luminiscence stanovit teplotu. Byly zde uvedeny příklady časově integrovaných a časově rozlišených metod a jejich možného využití v běžných aplikacích luminiscenční termometrie. Jejich podrobnější popis a také způsob, jak přímo z luminiscenčních spekter zjistit teplotu, lze nalézt například v [52]. V následující kapitole budou diskutovány luminiscenční sondy a jejich využitelnost při měření kryogenních teplot.

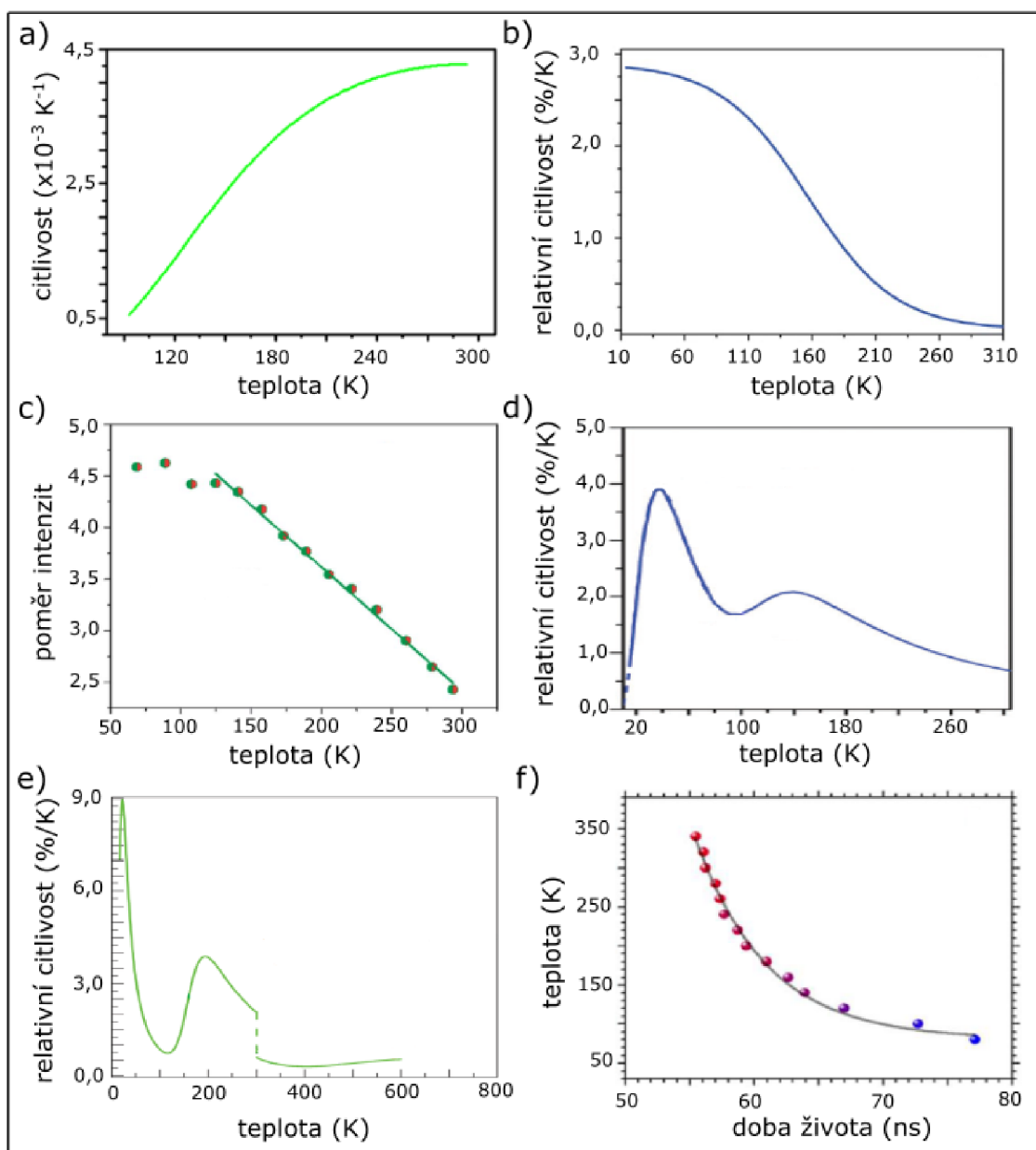
5. Luminiscenční sondy pro měření kryogenních teplot

Luminiscenční termometrie využívá sondy z různých materiálů. Volba materiálu závisí na konkrétním použití (podle požadovaného teplotního rozsahu, materiálu zkoumaného vzorku, prostředí ve kterém se vzorek nachází, apod.). V této kapitole budou představeny luminiscenční sondy, které mohou být využity při měření kryogenních teplot, především v teplotním rozsahu 77 – 136 K. Pro měření fyziologických a vysokých teplot pomocí luminiscenční termometrie existují obsáhlé a kvalitní řešerše [20, 89], případně [19].

5.1 Materiály dopované ionty lanthanoidů a přechodných kovů

Materiály dopované ionty lanthanoidů a přechodných kovů jsou velmi zajímavou luminiscenční sondou, jelikož v iontech dopantů dochází k emisi a lze tedy užívat autoterenční poměrovou metodu. Tyto materiály jsou často používány ve formě tzv. nanočástic (angl. *nanoparticle*, NP), což jsou objekty malých rozměrů (v průměru mají 1 – 100 nm, případně tohoto rozměru dosahují pouze ve dvou směrech [105]), ale neprojevuje se u nich ještě kvantové uvěznění (rozdíl oproti kvantovým tečkám). Někdy jsou jako NP označovány objekty až do velikosti 500 nm) [105]. Vzhledem k jejich rozměrům nižším než je difrakční limit světla, nesnižují prostorové rozlišení fotoluminiscence. Nicméně u katodoluminiscence může být velikost stopy elektronového svazku nižší než je velikost NP a tedy efektivní prostorové rozlišení bude dáno přímo rozměrem NP [74]. NP se vyznačují dobrou CL stabilitou [74], což je jejich výhoda oproti organickým luminiscenčním materiálům při zobrazování biologických vzorků.

Velmi častým dopantem je 12. prvek skupiny lanthanoidů, erbium (Er). V materiálu (NP s průměrem 20 – 40 nm) NaYbF₄ dopovaným Er³⁺ se objevují emisní píky na vlnové délce 525, 542 a 657 nm odpovídající přechodům ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, respektive ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, respektive ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} v iontech Er³⁺. Stavby ²H_{11/2} a ⁴S_{3/2} jsou tepleně vázané a lze tedy k určení teploty použít Boltzmannův typ poměrové metody (viz část 4.4) [106, 107]. Maximální citlivost metody v teplotním rozsahu 93 – 293 K je 0,0043 K⁻¹ při 293 K [57] (viz Obrázek 5.1 a). Dopant, ve kterém dochází k emisi, nemusí být pouze jeden. Materiály lze dopovat také dalšími lanthanoidy, např. europiem (Eu) a terbiem (Tb). V mikroporézní kovově-organické struktuře (MIL-103) dopované Eu³⁺ a Tb³⁺ pochází emise z obou příměsových iontů na vlnových délkách 542 a 615 nm odpovídající přechodům ⁵D₄ → ⁷F₅ v iontech Tb³⁺, respektive ⁵D₀ → ⁷F₂ v iontech Eu³⁺ a poměr jejich intenzit lze využít při měření teploty poměrovou metodou. Teplotu lze měřit v rozsahu 10 – 320 K s maximální citlivostí 2,85 %/K při 14 K [108] (viz Obrázek 5.1 b). V nanočásticích (25 nm v průměru) NaGdF₄ dopovaných ionty



Obrázek 5.1: a) Teplotní závislost citlivosti luminiscence nanočástic $\text{NaYbF}_4 : \text{Er}^{3+}$ s maximální citlivostí $0,0043 \text{ K}^{-1}$ při 293 K . Převzato z [57]. b) Teplotní závislost relativní citlivosti luminiscence mikroporézní kovově-organické struktury (MIL – 103) : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ s maximální relativní citlivostí $2,8 \text{ } \%/ \text{K}$ při 14 K . Převzato z [108]. c) Teplotní závislost poměru intenzit emise z iontů Eu^{3+} a Tb^{3+} v materiálu $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. Převzato z [54]. d) Teplotní závislost relativní citlivosti luminiscence dimeru lanthanidfosfátu s maximální relativní citlivostí $3,9 \text{ } \%/ \text{K}$ při 38 K . Převzato z [109]. e) Teplotní závislost relativní citlivosti luminiscence krystalického prášku $\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Pr}^3$ s maximální relativní citlivostí $9,0 \text{ } \%/ \text{K}$ při 22 K . Převzato z [110]. f) Teplotní závislost doby života luminiscence koloidních kvantových teček CdHgTe , přičemž maximální relativní citlivost je $1,4 \text{ } \%/ \text{K}$. [58].

Eu^{3+} a Tb^{3+} lze určit teplotu měřením intenzit emisí odpovídajících stejným přechodům jako v předchozím případě. V teplotním rozsahu $125 - 300 \text{ K}$ je závislost poměru intenzit LIR lineární s citlivostí $1,2 \text{ } \%/ \text{K}$ [54] (viz Obrázek 5.1 c). Dalším materiálem, kde byla teplota určena měřením intenzit emisí stejných příměsových iontů, je dimer lanthanidfosfátu (DLF), přičemž maximální citlivost metody je $3,9 \text{ } \%/ \text{K}$ při 38 K [109]

(viz Obrázek 5.1 d). Metodou lze měřit v rozsahu 25 – 300 K s teplotním rozlišením 0,15 K při 38 K [109]. Přehled dalších kryogenních teploměrů založených na měření poměru intenzit emisí z iontů Eu^{3+} a Tb^{3+} lze nalézt v [109]. V PL spektru $\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ve formě krystalického prášku se v rozsahu od 280 do 750 nm nachází 6 emisních píků odpovídající 6 přechodům v iontu Pr^{3+} . Kombinací měření poměrů intenzit různých emisí lze pokrýt teplotní rozsah 17 – 600 K s citlivostí 9,0 %/K při 22 K, 0,5 %/K při 300 K a 0,5 %/K při 600 K (viz Obrázek 5.1 e) a teplotním rozlišením 0,1 K [110].

Zástupcem materiálů, dopovaných prvky přechodných kovů, jsou CdHgTe koloidní kvantové tečky v NaCl matici. Jako všechny kvantové tečky se vyznačují fotostabilitou a teplotní stabilitou a dosahují vysoké kvantové účinnosti 31 % [58]. Kromě nevýrazného nelineárního poklesu intenzity emisního píku nacházejícího se v blízké infračervené oblasti v teplotním rozsahu 180 – 340 K, je velmi zajímavá teplotní závislost doby života excitovaného stavu v teplotním rozsahu 80 – 340 K (viz Obrázek 5.1 f), jež je s rostoucí teplotou klesající s absolutní pseudolineární citlivostí 0,09 ns/K a maximální relativní citlivostí 1,4 %/K [58].

Přehled a srovnání některých materiálů dopovaných ionty lanthanoidů a přechodných kovů a jejich luminiscenčních vlastností je v Tabulce 5.1. Krystalický prášek $\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Pr}^3$ vykazuje velmi vysokou relativní citlivost při 22 K (9,0 %/K), ale v teplotním rozsahu 77 – 136 K je relativní citlivost „jen“ 0,7 – 1,5 %/K. Naopak materiály (MIL – 103) : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ a DLF : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ vykazují v teplotním rozsahu 77 – 136 K relativní citlivost 2,0 – 2,6 %/K, respektive 1,7 – 2,0 %/K. Kvantová tečka CdHgTe vykazuje vysokou relativní citlivost 1,4 %/K doby života luminiscence v teplotním rozsahu 80 – 136 K. Citlivost luminiscence uvedených materiálů je vysoká. Aby bylo možné dosáhnout vysokého prostorového rozlišení, je třeba měřit katodoluminiscenci namísto fotoluminiscence (viz část 3.3), ovšem takové studie nebyly zatím provedeny, takže není znám vliv CL na tyto materiály.

Tabulka 5.1: Přehled luminiscenčních teploměrů založených na emisi z iontů lanthanoidů a přechodných kovů, kde $S_m(\%/K)$ je maximální relativní citlivost, $T_m(K)$ je teplota, při které je relativní citlivost maximální a $\Delta T(K)$ je rozsah teplot.

materiál	$S_m(T_m)$	ΔT	parametr luminiscence	odkaz
NP $\text{NaYbF}_4 : \text{Er}^{3+}$	0,0043 (293)*	93 – 293	poměr intenzit	[57]
(MIL – 103) : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$	2,85 (14)	10 – 320	poměr intenzit	[108]
NP $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$	1,2**	125 – 300	poměr intenzit	[54]
DLF : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$	3,9 (38)	25 – 300	poměr intenzit	[109]
$\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Pr}^3$	9,0 (22)	17 – 600	poměr intenzit	[110]
QD CdHgTe	1,4	80 – 340	doba života	[58]

*maximální absolutní citlivost

**lineární v celém teplotním rozsahu

5.2 Polovodičové kvantové tečky

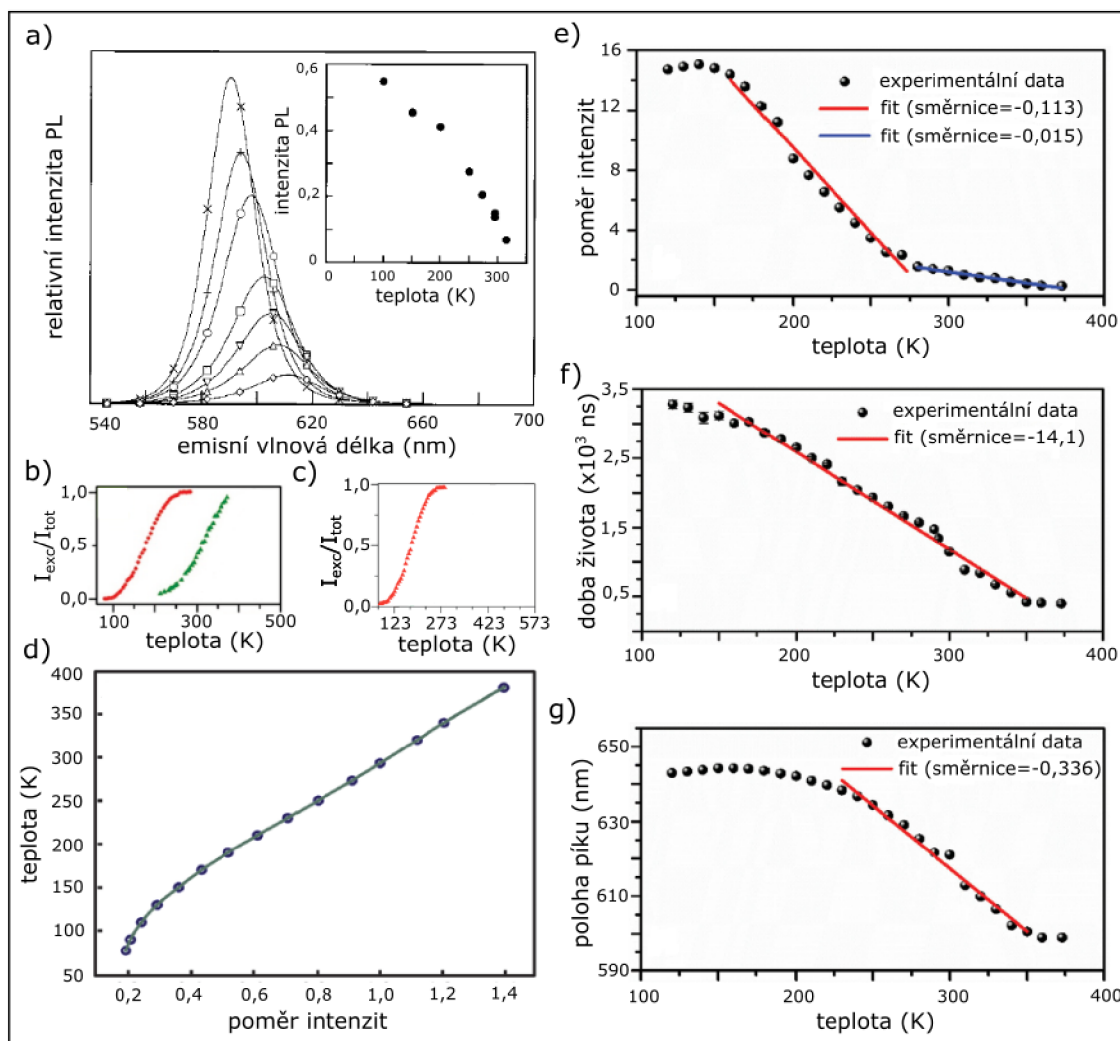
Polovodičové kvantové tečky (viz kapitola 3.2) jsou velmi často používanou sondou v luminiscenční termometrii. Kromě velikostí nastavitelné šířky zakázaného pásu kvantových teček (potažmo polohy emisního píku) a jejich silné teplotní závislosti luminiscence, jsou velmi zajímavé také jejich vysoký kvantový výtěžek a fotostabilita [111].

Nejběžnější kvantovou tečkou je CdSe. Většina kvantových teček se připravuje z materiálů II a VI skupiny, případně III a V skupiny. Aby byly zvýšeny luminiscenční vlastnosti QD, především kvantový výtěžek, bývá QD pokrytá vrstvou (většinou také polovodivými materiály z II a VI skupiny). Tato vrstva potlačuje nezářivou rekombinaci snižováním hustoty nezářivých rekombinačních center [112]. Častým materiálem který se používá k pokrytí kvantových teček je ZnS. Běžná QD obsahující jádro (např. CdSe) a vrstvu (ZnS) vykazuje pouze jeden emisní pík v PL spektru, který odpovídá rekombinaci excitonu s nejnižší energií. Jelikož se v PL spektru nachází pouze jeden pík, není možné použít poměrovou metodu a je nutné měřit absolutní hodnotu intenzity. Fotoluminiscence kvantových teček CdSe/ZnS je silně teplotně závislá v teplotním rozsahu 100 – 315 K [90] (viz Obrázek 5.2 a). PL intenzita kvantových teček o velikosti 50 až 55 Å v polylaurylmethakrylátové matici se v uvedeném teplotním rozsahu snižuje faktorem ~ 5 a dochází také k mírnému posunu píku směrem k nižším vlnovým délkám (20 nm). V teplotním rozsahu 100 – 315 K klesá intenzita jako 1,3 %/K, ale pokles není lineární. Intenzita vykazuje lineární pokles pouze v rozsahu teplot 273 – 313 K jako 1 %/K. Pro kvantové tečky CdSe/ZnS (33 a 42 nm) bylo změřeno PL i CL spektrum [68] a byla zjištěna mírná odchylka obou spekter pramenící z podstaty obou metod (viz kapitola 3.3). Podrobněji byli odchylky mezi PL a CL spektrem u kvantových teček CdSe/CdS vysvětleny v [70] (viz část 3.3).

Pokrytí jádra kvantové tečky vrstvou zlepšuje její optické vlastnosti. Zajímavé je porovnání PL intenzity samotného jádra CdSe, jádra se třemi monovrstvami (angl. *monolayer*, ML) CdSe/CdS(3ML) a jádra s několika různými vrstevmi na sobě CdSe/CdS(3ML)/CdZnS(1ML)/ZnS(2ML) v závislosti na teplotě v rozsahu 80 – 300 K [113]. PL intenzita samotného jádra CdSe klesá významně s rostoucí teplotou. To je pravděpodobně důsledek vysoké hustoty povrchových stavů, které zachytávají elektrony a brání tak jejich zářivé rekombinaci. PL intenzita CdSe/CdS klesá s rostoucí teplotou mnohem mírněji. A PL intenzita CdSe/CdS/CdZnS/ZnS se s teplotou téměř vůbec nemění. Počet a tloušťka vrstev mají velký vliv na intenzitu PL, ale i na další parametry luminiscence (poloha a šířka píku) [113]. Ke zvýšení kvantové účinnosti byla kvantová tečka CdSe/CdS/ZnS pokryta pasivační vrstvou amorfního Al_2O_3 pomocí metody depozice atomové vrstvy [114]. Vrstva amorfního Al_2O_3 chrání QD před oxidací a degradací způsobenou interakcí s elektronovým svazkem, zabraňuje atomové a molekulové difúzi a snižuje hustotu povrchových stavů, jež zachytávají elektrony a brání jejich zářivé rekombinaci. To způsobuje vyšší kvantovou účinnost luminiscence (CL intenzita je 2,4krát vyšší než bez Al_2O_3 vrstvy). Pro vyšší proudy ve svazku (2 μm) a pro vyšší tloušťky vrstvy Al_2O_3 (10 – 20 nm) už dochází k saturaci CL intenzity (2,6krát vyšší nárůst než bez Al_2O_3 vrstvy). Pasivační vrstva Al_2O_3 tedy zajistí lepší stabilitu QD a vyšší kvantovou účinnost luminiscence. U Mn dopovaných kvantových teček MnS/ZnS/CdS intenzita emise z Mn^{2+} iontů ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ klesá o 88 % při teplotní vzrůstu z 80 do 360 K [112]. Mn dopování tedy poskytuje dobrou teplotní citlivost. Zvyšováním tloušťky vrstev lze dosáhnout vyšších kvantových účinností, ale na úkor nižší citlivosti.

Kromě materiálů z II. a VI. skupiny se kvantové tečky připravují i z materiálů z III. a V. skupiny jako InGaAs, jejichž CL byla změřena v teplotním rozsahu 10–100 K [115].

Mimo jiné, CL spektra, která byla změřena pro různé počty kvantových teček (10, 40, 150, 600 a 2400), vykazují naprosto stejnou intenzitu, polohu i šířku emisního píku, což ukazuje na vysokou uniformitu kvantových teček, protože odchylky ve velikosti, tvaru a složení jednotlivých QD se promítnou do spektra. Dalším zástupcem ze stejné skupiny materiálů jsou GaN kvantové tečky, jejichž CL spektrum bylo změřeno pro teploty v rozsahu 10 – 200 K [116]. S rostoucí teplotou docházelo k poklesu intenzity,



Obrázek 5.2: a) Teplotní závislost intenzity luminiscence kvantových teček CdSe/ZnS v rozsahu 100 – 315 K s maximální relativní citlivostí 1,3 %/K. Převzato z [90]. b) Teplotní závislost poměru intenzit excitonové a celkové emise kvantových teček ZnMnSe/ZnCdSe s maximální relativní citlivostí 0,9 %/K (zelená: QD s průměrem 3,7 nm a červená: QD s průměrem 4,5 nm). Převzato z [56]. c) Teplotní závislost poměru intenzit excitonové a celkové emise kvantových teček $Zn_{1-x}Mn_xSe/CdSe$ s maximální relativní citlivostí 1 %/K. Převzato z [117]. d) Teplotní závislost poměru intenzit emisí kvantových teček CdZ/ZnS : Mn^{2+} s maximální relativní citlivostí 0,5 %/K při 293 K. Převzato z [118]. e) Teplotní závislost poměru intenzit emisí obřích kvantových teček PbS/CdS s maximální absolutní citlivostí 0,113 K^{-1} . Převzato z [119]. f) Teplotní závislost doby života luminiscence obřích kvantových teček PbS/CdS s maximální absolutní citlivostí 14,1 ns/K. [119]. g) Teplotní závislost polohy emisního píku obřích kvantových teček PbS/CdS s maximální absolutní citlivostí 0,336 nm/K. Převzato z [119].

rozšíření píku a jeho posunu směrem k vyšším vlnovým délkám. Konvenční kvantové tečky mají jeden emisní pík, který odpovídá rekombinaci excitonu s nejnižší energií. Tato skutečnost neumožňuje jejich využití v poměrové metodě. Pokud je však běžná kvantová tečka dopována některým z lanthanoidů či přechodných kovů jako např. ZnMnSe/ZnCdSe, může dojít ke vzniku nových energetických stavů uvnitř zakázaného pásu a jejich deexcitací k emisi [56]. Ve spektru se tedy kromě excitonového píku objeví také pík, který odpovídá optické deexcitaci energetických stavů iontů Mn^{2+} , a je možné využít poměrovou metodu. Poměr PL intenzity excitonové emise a celkové PL intenzity (součet intenzit obou emisí) byl měřen v rozsahu 223 – 403 K (lineární kolem 300 K, viz Obrázek 5.2 b) s maximální citlivostí $0,009 K^{-1}$ a teplotním rozlišením $\sim 0,2 ^\circ C$. Zvyšováním velikosti QD (z 3,7 na 4,5 nm) lze teplotní rozsah posunout na 80 – 290 K (lineární kolem 150 K, viz Obrázek 5.2 b). Dalším případem kvantové tečky dopované lanthanoidy je $Zn_{1-x}Mn_xSe/CdSe$ [117]. Poměr PL intenzity excitonové emise a celkové intenzity (součet PL intenzit excitonové a Mn emise) je lineární v rozsahu teplot 130 – 230 K s citlivostí $\sim 1 \%/^\circ C$ (viz Obrázek 5.2 c). Dopování ionty Mn bylo také použito u CdZ/ZnS kvantové tečky [118], kde se ionty Mn nachází na rozhraní jádra a vrstvy, což vytváří mezi nimi velké lokální pnutí, jež vede ke zlepšení teplotní závislosti šířky a polohy emisního píku. Poměr intenzit luminiscence Mn se významně nemění se změnami prostředí jako je pH, fáze, polarita a nehomogenní rozložení kvantových teček, takže je to vhodný kandidát pro poměrová měření v heterogenních chemických prostředích. Teplotní citlivost ($\Delta I_R/I_R = 0,5 \%/K$ při 293 K, kde I_R je poměr intenzit dvou emisních píků) je lineární v širokém teplotním rozsahu od 77 – 380 K (viz Obrázek 5.2 d). Pokud se ionty Mn nachází ve vrstvě ZnS, kde už není tak velké lokální pnutí, dochází ke snížení teplotní závislosti polohy emisního píku. V případě teplot nad 500 K dochází k difúzi iontů Mn a znemožňuje to efektivní a přesné měření v tomto rozsahu teplot. Vysoká kvantová účinnost ($> 35 \%$) a široký teplotní rozsah (kryogenní až fyziologické teploty) jsou největšími přednostmi kvantových teček CdZ/ZnS dopovaných Mn [118]. Velmi zajímavou teplotní sondou jsou tzv. obří kvantové tečky PbS/CdS [119]. Velikost jejich jádra je 12 nm a tloušťka vrstvy 5,4 nm. PL spektrum takových kvantových teček (v teplotním rozsahu 120 – 373 K) vykazuje dva emisní píky (480 nm a 630 nm). V rozsahu 150 – 280 K je poměr intenzit obou píků lineární s teplotou se směrnici $-0,113 K^{-1}$ (viz Obrázek 5.2 e). Také citlivost časově rozlišeného měření (doba života luminiscence) je v rozsahu 150 – 350 K velmi vysoká $14,1 ns K^{-1}$ (viz Obrázek 5.2 f). Dále obří kvantová tečka v rozsahu 230 – 350 K vykazuje neobvykle velkou změnu polohy emisního píku s teplotou ($0,336 nm K^{-1}$, viz Obrázek 5.2 g). Přidání vrstvy ZnS na obří kvantovou tečku téměř vůbec nezmění její absorpci, ale sníží její intenzitu (úměrně počtu ML). Změnou velikosti jádra obří kvantové tečky lze nastavit, aby se její emise nacházela v blízké infračervené oblasti. Z dlouhodobého hlediska je velmi stabilní a lze ji přenést do vody zapouzdřením do nanočástic oxidu křemičitého, čímž se stane vodě rozpustnou a lze ji použít pro *in vivo* biologické teplotní zobrazování [120]. Obří kvantová tečka PbS/CdS má tedy velmi mnoho zajímavých vlastností v čele s vysokou citlivostí několika významných parametrů luminiscence [119]. U ZnS nanopásů a nanotyčí byla při teplotě 32 K změřena CL spektra obsahující jeden pík v UV oblasti 330 nm a dva píky ve viditelné oblasti 514 nm a 610 nm [121]. Měření CL musí mít krátký akviziční čas, aby nedošlo k porušení vazeb v ZnS nanopáseu elektronovým svazkem, čímž by došlo ke vzniku reaktivních ploch, které mohou reagovat se zbytkovým plynem v komoře a tvořit defekty, čímž by se v CL spektru mohly objevit další píky. CL spektra byla změřena i pro vyšší teploty v rozsahu 32 – 296 K, přičemž od 120 K dva píky ve viditelné oblasti vymizí a namísto nich se objeví jeden pík, který odpovídá rekombinaci volného excitonu B [122] a intenzita UV

píku se výrazně zmenší.

Přehled a srovnání některých kvantových teček a jejich luminiscenčních vlastností je v Tabulce 5.2. CdSe/ZnS jsou nejběžnější kvantové tečky a jsou zde jediným uvedeným zástupcem teplotních sond, které využívají změny intenzity luminiscence k určení teploty. S maximální relativní citlivostí 1,3 %/K a teplotním rozsahem 100 – 315 K je to zajímavá teplotní sonda s vysokou kvantovou účinností a fotostabilitou. Pro dosažení vysokého prostorového rozlišení je třeba použít katodoluminiscence namísto fotoluminiscence. Porovnání CL a PL kvantových teček obsahujících ionty Mn^{2+} , tedy ZnMnSe/ZnCdSe a CdZ/ZnS: Mn^{2+} , se mění v širokých teplotních rozsazích, ale v rozsahu 77 – 136 K je tato změna (citlivost) nejnižší. Obří kvantová tečka PbS/CdS je kvůli neobvykle vysokým citlivostem, velmi zajímavou teplotní sondou s velkým potenciálem. Ovšem k těmto výrazným teplotním změnám luminiscence nedochází v teplotním rozsahu 77 – 136 K.

Tabulka 5.2: Přehled luminiscenčních teploměru založených na kvantových tečkách, kde $S_m(\%/K)$ je maximální relativní citlivost, $T_m(K)$ je teplota, při které je relativní citlivost maximální a $\Delta T(K)$ je rozsah teplot.

materiál	$S_m(T_m)$	ΔT	parametr luminiscence	odkaz
CdSe/ZnS	1,3	100 – 315	intenzita	[90]
ZnMnSe/ZnCdSe (3,7 nm)	0,9	223 – 403	poměr intenzit	[56]
ZnMnSe/ZnCdSe (4,5 nm)	0,9	80 – 290	poměr intenzit	[56]
$Zn_{1-x}Mn_xSe/CdSe$	1	130 – 230	poměr intenzit	[117]
CdZ/ZnS : Mn^{2+}	0,5 (293)	77 – 380	poměr intenzit	[118]
PbS/CdS	0,113*	150 – 280	poměr intenzit	[119]
PbS/CdS	14,1**	150 – 280	doba života	[119]
PbS/CdS	0,336***	230 – 350	poloha emisního píku	[119]

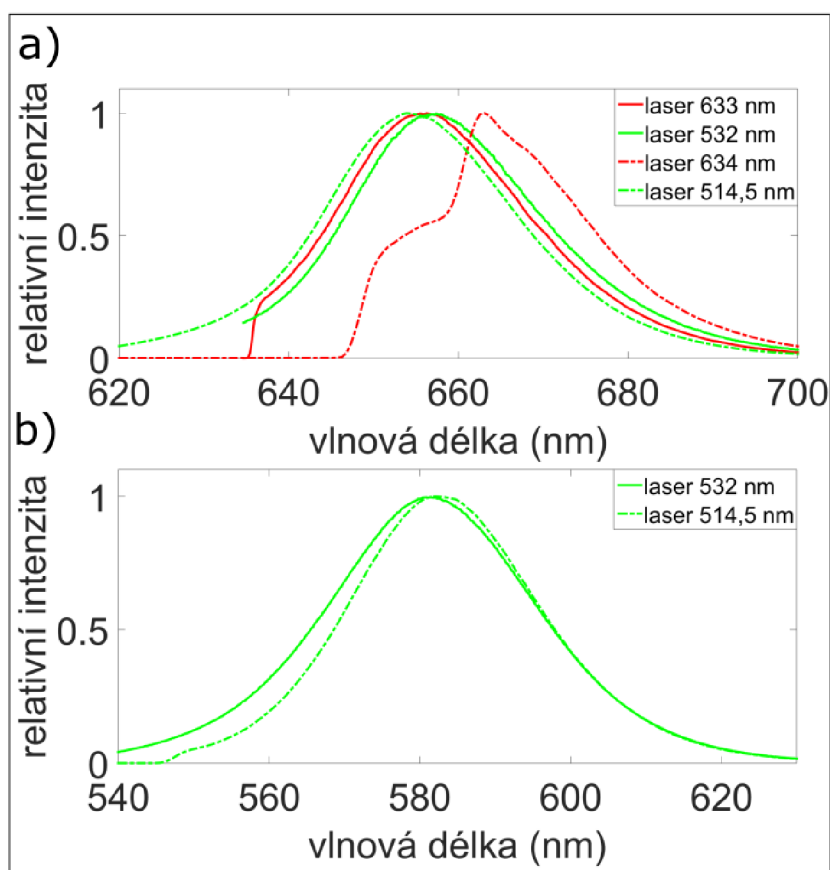
*maximální absolutní citlivost

**maximální absolutní citlivost v ns/K

***maximální absolutní citlivost v nm/K

6. Experimentální část

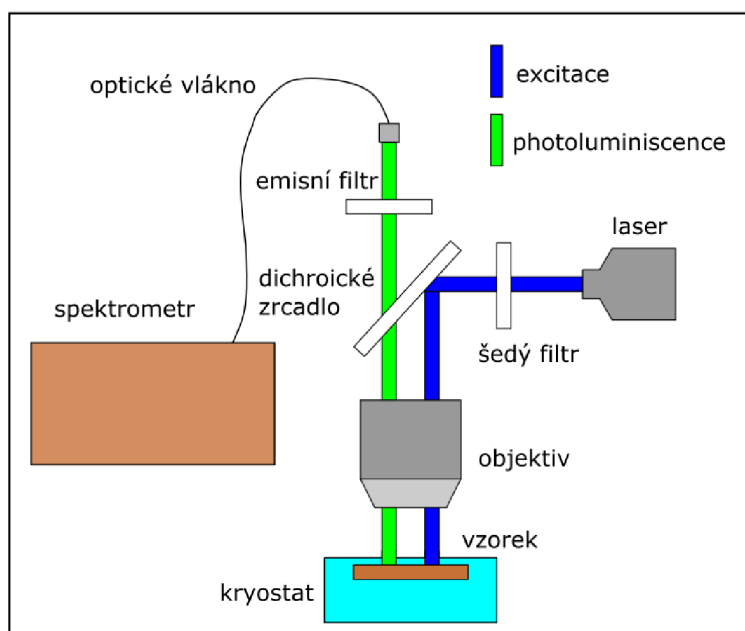
V experimentální části byl zkoumán vliv teploty na fotoluminiscenci kvantových teček. Zkoumány byly dvě sady kvantových teček CdSe/ZnS od firmy ThermoFisher (Invitrogen, Qdot Carboxyl Quantum Dots), dvě sady kvantových teček CdSe/ZnS od firmy Ocean Nanotech a kvantové tečky GaAs (JKU, A. Rastelli). Emisní vlnová délka kvantových teček od firmy ThermoFisher (dále jen Qdot 585 a Qdot 655) je 585 ± 7 nm, respektive 655 ± 7 nm. Emisní vlnová délka kvantových teček od firmy Ocean Nanotech (dále jen Ocean 580 a Ocean 645) je 580 ± 10 nm, respektive 645 ± 10 nm. Emisní vlnová délka u vzorku kvantových teček GaAs nebyla známa.



Obrázek 6.1: Srovnání PL spekter kvantových teček a) Qdot 655 a b) Qdot 585 při excitaci různými lasery. Plné čáry představují PL spektra naměřená pomocí systému Witec a čerchované čáry představují PL spektra naměřená jinými lasery (červený 634 nm s výkonem $17 \mu\text{W}$, zelený 514,5 nm s výkonem $53 \mu\text{W}$) v experimentálním uspořádání jako na Obrázku 6.2.

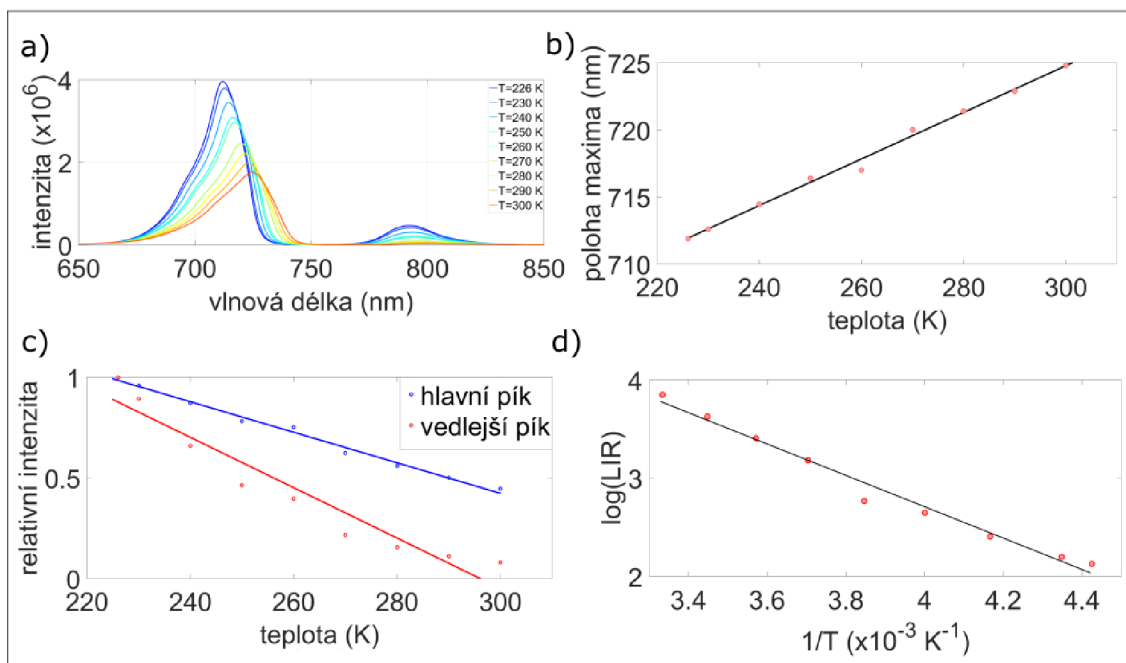
6.1 Časově integrovaná měření

Nejdříve byla ověřena kvalita kvantových teček Qdot 585 a Qdot 655 změřením jejich PL spekter za pokojové teploty pomocí systému Witec Alpha 300R (červený laser 633 nm, zelený laser 532 nm, oba s výkonem 1 mW). Poté byla změřena PL spektra s jinými lasery (červený 634 nm s výkonem 17 μW , zelený 514,5 nm s výkonem 53 μW) a porovnána s PL spektry změřených pomocí systému Witec (viz Obrázek 6.1). Kromě excitace laserem 634 nm nedochází k výraznějšímu posuvu emisního píku. Tato excitace byla provedena pomocí pulzního laseru (narozdíl od ostatních, které byly kontinuální), což by mohlo mít vliv zmíněný spektrální posuv. Levá část tvaru píku by mohla být ovlivněna dichroickým zrcadlem a emisním filtrem. Dále byla změřena teplotní závislost PL kvantových teček. K dosažení nižších než pokojových teplot byl použit kryostat (Cryovac Konti), v němž se ke zchlazení vzorku používá tekutý dusík a k ohřátí odporový ohřev. Jako tepelná izolace zde slouží vysoké vakuum. Při provádění teplotně závislých měřeních byla v kryostatu minimální dosažitelná teplota ~ 210 K. Z toho důvodu nebyly provedeny experimenty při nižších teplotách. K měření teplotní závislosti PL kvantových teček bylo sestaveno experimentální uspořádání obsahující kryostat, objektiv (Nikon, L Plan 50x/0,45), dichroické zrcadlo (550 nm), laser (514,5 nm), spektrometr (Andor) a další optické prvky (viz Obrázek 6.2). Paprsek vychází z laseru, šedým filtrem je regulován jeho výkon, na dichroickém zrcadle (vhodném pro vlnovou délku daného laseru) se odráží směrem na vzorek a objektivem je zfokusován do roviny vzorku, který je umístěn v kryostatu a schlazen na požadovanou teplotu. Laserový paprsek excituje vzorek a dochází k emisi, jejíž paprsek projde dichroickým zrcadlem, dále přes emisní filtr a je vyveden optickým vláknem do spektrometru.



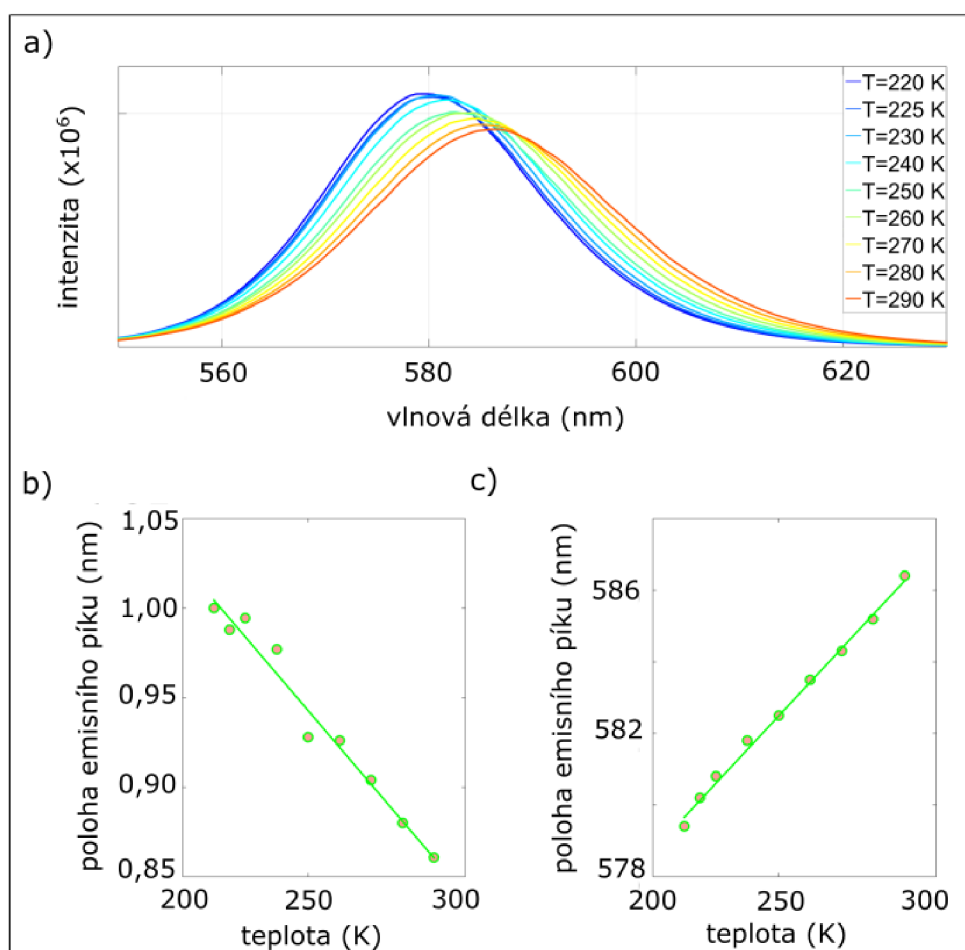
Obrázek 6.2: Schéma experimentálního uspořádání pro měření fotoluminiscence za kryogenních teplot. Paprsek vychází z laseru, šedým filtrem je regulován jeho výkon, na dichroickém zrcadle (vhodném pro vlnovou délku daného laseru) se odráží směrem na vzorek a objektivem je zfokusován do roviny vzorku, který je umístěn v kryostatu a schlazen na požadovanou teplotu. Laserový paprsek excituje vzorek a dochází k emisi, jejíž paprsek projde dichroickým zrcadlem, dále přes emisní filtr a je vyveden optickým vláknem do spektrometru.

Teplotní závislost byla změřena pro PL spektra kvantových teček GaAs a Qdot 585 v teplotním rozsahu 226 – 300 K, respektive 220 – 300 K. Jako buzení byl použit zelený laser (514,5 nm, 0,8 mW). Vliv teploty na PL spektrum kvantových teček GaAs je na Obrázku 6.3 a). Hlavní emisní pík se nachází na vlnové délce ~ 725 nm a vedlejší emisní pík na vlnové délce ~ 798 nm při 300 K. Z naměřených hodnot byla určena teplotní závislost polohy hlavního emisního píku, přičemž s rostoucí teplotou dochází k červenému posuvu emisního píku 0,174 nm/K (viz Obrázek 6.3 b). S rostoucí teplotou (od 226 do 300 K) došlo k poklesu intenzity emise hlavního píku o 45 % a intenzity emise vedlejšího píku o 92 % (viz Obrázek 6.3 c). PL spektrum kvantových teček GaAs obsahuje dva emisní píky, tudíž lze využít poměrovou metodu (Boltzmannův typ). Naměřených hodnot byl určen poměr intenzit emisních píků LIR, vyjádřen pomocí rovnice (4.4) a vyneseno do grafu v závislosti na převrácené teplotě $1/T$ (viz Obrázek 6.3 d), přičemž hodnoty jsou $\log B = 9,093$ a $\Delta E/k_B = -1596$ K. Naměřené hodnoty



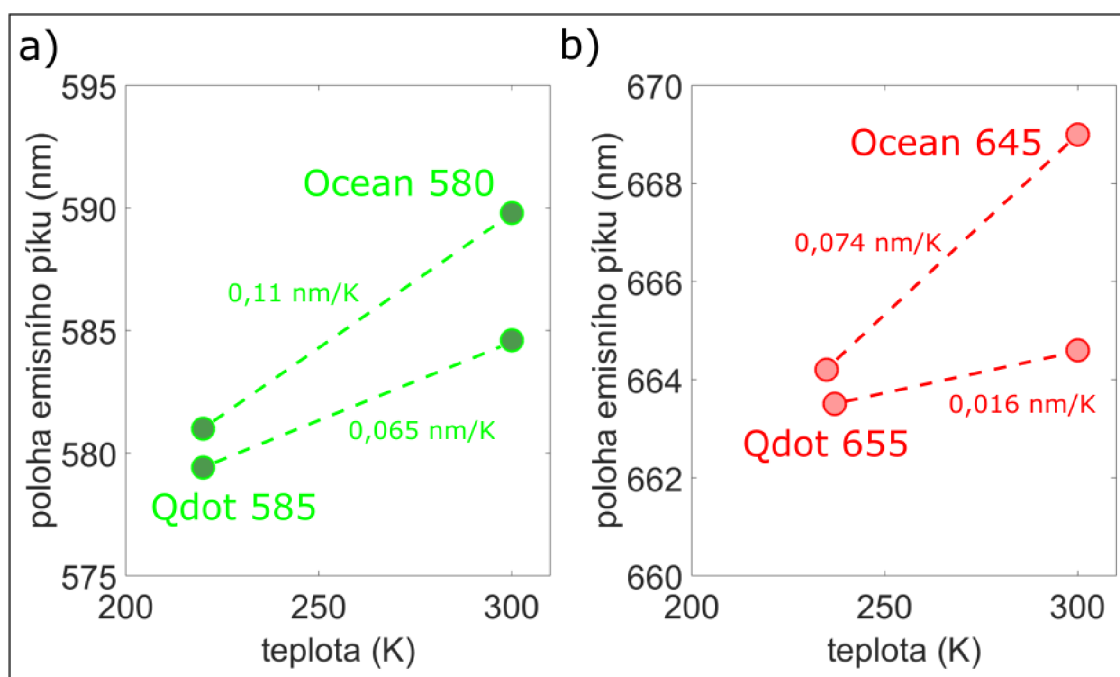
Obrázek 6.3: a) Teplotní závislost PL spektra kvantových teček GaAs v rozsahu 226 – 300 K. S rostoucí teplotou dochází b) k červenému posuvu hlavního emisního píku v míře 0,174 nm/K, c) k poklesu intenzity hlavního píku od 45 % a vedlejšího píku o 92 % a d) k růstu poměru intenzit hlavního a vedlejšího píku s maximální relativní citlivostí 2 %/K při 300 K.

Vliv teploty na PL spektrum kvantových teček Qdot 585 je na Obrázku 6.4 a). Z naměřených hodnot byla určena teplotní závislost intenzity emisního píku, přičemž s rostoucí teplotou (od 220 do 290 K) došlo k poklesu intenzity emise píku o 14 %, tedy 0,2 %/K (viz Obrázek 6.4 b). Tato hodnota je blízká s hodnotou pro kvantové tečky CdSe/ZnS (50 – 55 Å) v polylaurylmethakrylátové matrici 0,37 %/K [90]. Dále byla z naměřených hodnot určena teplotní závislost polohy emisního píku, přičemž s rostoucí teplotou dochází k červenému posuvu emisního píku 0,094 nm/K, což lze považovat za nižší, ale stále dostatečnou citlivost (viz část 4.1) pro snímání teploty (viz Obrázek 6.4 c). Tato hodnota se shoduje s hodnotou pro kvantové tečky CdSe/ZnS (50 – 55 Å) v polylaurylmethakrylátové matrici 0,093 nm/K [90].



Obrázek 6.4: a) Teplotní závislost spektra kvantových teček Qdot 585 v rozsahu 220 – 290 K. S rostoucí teplotou dochází b) k červenému posuvu hlavního emisního píku v míře 0,094 nm/K, c) k poklesu intenzity emisního píku o 14 % .

Dále byla změřena PL spektra kvantových teček Qdot 585 a Qdot 655 a kvantových teček Ocean 580 a Ocean 645 za nižších teplot (220 – 237 K) a za pokojové teploty. Na Obrázku 6.5 je porovnání polohy emisního píku pro obě teploty a) zelených kvantových teček a b) červených kvantových teček. Nejvýraznější změna nastává u zelených kvantových teček Ocean 580 (0,11 nm/K). Nižší změna je u červených kvantových teček Ocean 645 (0,074 nm/K) a zelených kvantových teček Qdot 585 (0,065 nm/K). Velmi nízká změna je kvantových teček Qdot 655 (0,016 nm/K). U všech zkoumaných kvantových teček dochází s rostoucí teplotou k červenému posuvu emisního píku. Všechny uvedené hodnoty posuvu emisního píku je nutné brát jen jako orientační, jelikož k jejich určení byla užita interpolace mezi dvěma body. Nicméně jako hrubá představa, jak se mění poloha emisního píku v tomto rozsahu teplot, jsou dostatečné.

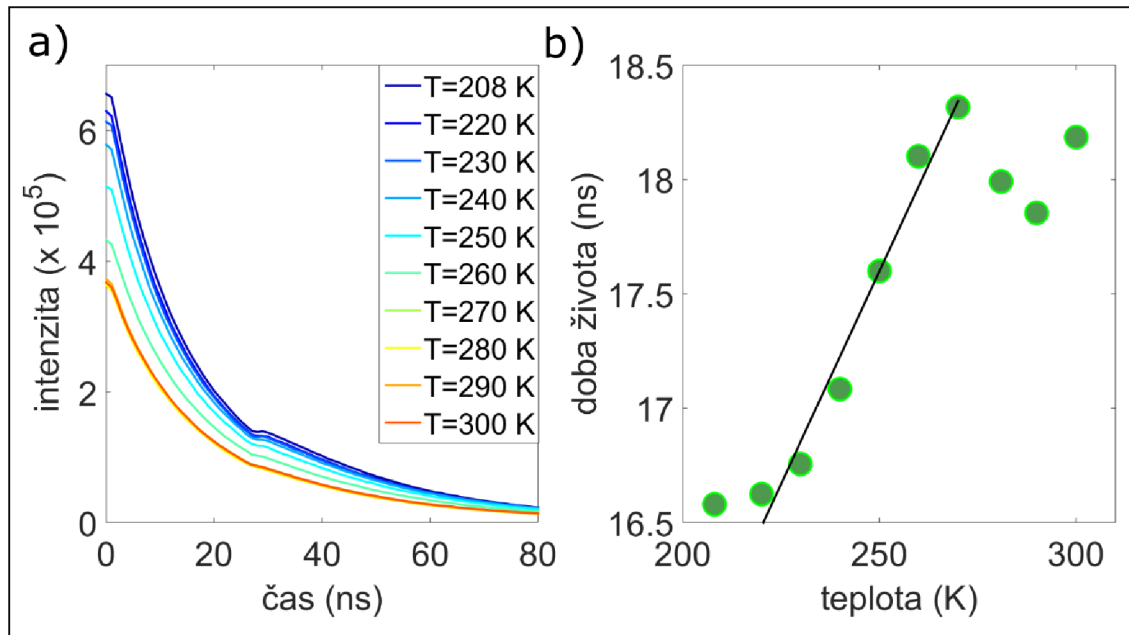


Obrázek 6.5: a) Porovnání polohy emisního píku kvantových teček Qdot 655 a Ocean 645 pro teploty okolo 220 K a pokojové teploty. b) Porovnání polohy emisního píku kvantových teček Qdot 655 a Ocean 645 pro teploty okolo 230 K a pokojové teploty.

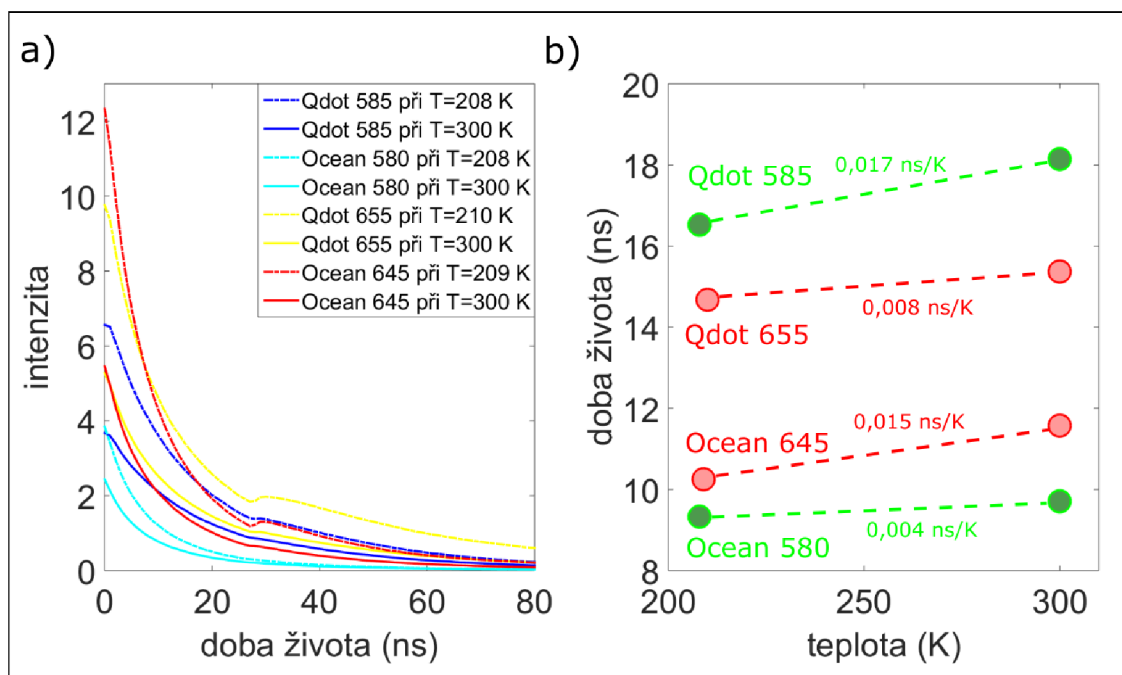
6.2 Časově rozlišená měření

Dalším experimentem bylo měření časového vývoje intenzity luminiscence kvantových teček Qdot 585. K tomuto experimentu bylo použito stejné experimentální uspořádání jako na Obrázku 6.2 s tím rozdílem, že byl použit pikosekundový pulzní laser (s vlnovou délkou 514,5 nm, frekvencí 1 MHz a výkonem 1,2 μ W) a namísto spektrometru byla použita lavinová dioda a časově korelovaný fotonový snímač (Time Tagger). Tímto experimentem byla zkoumána teplotní závislost doby života luminiscence (viz část 4.6). Na Obrázku 6.6 a) lze vidět časový vývoj intenzity luminiscence pro teplotní rozsah 208 – 300 K. Z naměřených hodnot byla určena doba života luminiscence (čas, za který poklesne intenzita na $1/e$ původní hodnoty). Na Obrázku 6.6 b) je potom teplotní závislost doby života luminiscence v teplotním rozsahu 208 – 300 K. Doba života luminiscence roste od 208 do 270 K, přičemž tento růst se v teplotním rozsahu 220 – 270 K blíží lineární závislosti se směrnici 0,037 ns/K. Od 280 do 300 K už není

patrná žádná teplotní závislost doby života. Zjištěné doby života luminiscence leží v rozsahu 16,5 – 18,5 ns, což je souladu s naměřenými hodnotami doby života luminiscence CdSe/ZnS za pokojové teploty 12 – 28 ns se střední hodnotou 18 ns [123].



Obrázek 6.6: a) Časový vývoj luminiscence kvantových teček Qdot 585 v rozsahu 208 – 300 K. b) Teplotní závislost doby života luminiscence v teplotním rozsahu 208 – 300 K. Doba života luminiscence roste od 208 do 270 K, přičemž tento růst se v teplotním rozsahu 230 – 270 K blíží lineární závislosti se směrnici 0,037 ns/K. Od 280 do 300 K už není patrná žádná teplotní závislost doby života.



Obrázek 6.7: a) Časový vývoj luminiscence kvantových teček Qdot 585, Qdot 655, Ocean 580 a Ocean 645 pro teploty okolo 210 K a pokojové teploty. b) Porovnání doby života luminiscence pro teploty okolo 210 K a pokojové teploty.

Dále byl změřen časový vývoj intenzity luminiscence kvantových teček Qdot 585, Qdot 655, Ocean 580 a Ocean 645 za nižší teploty (210 K) a za pokojové teploty (viz Obrázek 6.7 a). Na Obrázku 6.7 b) je porovnání doby života luminiscence pro obě teploty. Doba života u kvantových teček Qdot je výrazně delší než u kvantových teček Ocean. Nejvýraznější změna doby života je u zelených kvantových teček Qdot 585 (0,017 ns/K) a červených kvantových teček Ocean 645 (0,015 ns/K). Nízká změna je u červených kvantových teček Qdot 655 (0,008 ns/K) a zelených kvantových teček Ocean 580 (0,004 ns/K). U všech zkoumaných kvantových teček dochází s rostoucí teplotou k prodloužení doby života luminiscence. Všechny uvedené hodnoty změny doby života luminiscence je nutné brát jen jako orientační, jelikož k jejich určení byla užita interpolace mezi dvěma body. Nicméně jako hrubá představa, jak se mění doba života luminiscence v tomto rozsahu teplot, jsou dostatečné. Zjištěné doby života luminiscence leží v rozsahu 9 – 18,5 ns, což není v rozporu s naměřenými hodnotami doby života luminiscence CdSe/ZnS za pokojové teploty 12 – 28 ns se střední hodnotou 18 ns [123].

Závěr

Cílem této práce bylo vybrat bezkontaktní přístupy měření teploty pomocí luminiscenčních materiálů s ohledem na dosažitelné prostorové rozlišení, citlivost, míru ovlivnění zkoumaných vzorků a kompatibilitu s použitím v podmínkách vysokého vakua. Dalším cílem bylo experimentálně testovat tyto přístupy a naměřené výsledky porovnat s očekáváním dle literatury.

V teoretické části práce byly na základě rešerše literatury vybrány materiály, jež by mohly sloužit jako sondy v luminiscenční termometrii. Důležitým faktorem při výběru luminiscenčních sond byla jejich teplotní citlivost a rozsah teplot, ve kterém mohou být použity k měření teploty, přičemž požadovaný rozsah byl v okolí bodu varu tekutého dusíku. Bylo vybráno několik kandidátů ze skupiny materiálů dopovaných ionty lanthanoidů a kvantových teček s dostatečně vysokou citlivostí v požadovaném teplotním rozsahu.

Experimentální část práce se věnovala vlivu teploty na fotoluminiscenci kvantových teček CdSe/ZnS a GaAs. Byla změřena fotoluminiscence těchto kvantových teček pro různé teploty a z naměřených hodnot byla určena relativní změna parametrů luminiscence jako poloha emisního píku, intenzita, poměr intenzit dvou píků a doba života luminiscence. Zjištěné hodnoty byly v souladu s již naměřenými hodnotami v literatuře a některé z nich dostatečně vysoké na to, aby tyto materiály mohly být použity pro měření teploty. Z důvodu omezení kryostatu jsou naměřené teplotní závislosti luminiscence pouze v rozsahu od ~ 210 K do pokojové teploty. Aby mohly být tyto materiály použity pro měření teploty v požadovaném teplotním rozsahu, bylo by třeba zjistit, jaká je relativní změna parametrů luminiscence za nižších teplot, než za jakých byla změřena v této práci.

Materiály, vybrané v teoretické části práce, by mohly sloužit jako efektivní luminiscenční sondy. Teplotní citlivosti daných materiálů byly v literatuře uváděny pro fotoluminiscenci; aby však mohlo být dosaženo co nejvyššího prostorového rozlišení je třeba měřit katodoluminiscenci a ověřit, zda se nebudou katodoluminiscenční spektra lišit, případně jak. Dalším krokem je prozkoumání vlivu elektronového svazku na tyto materiály. Zda bude docházet ke zhoršení luminiscence v důsledku dopadu elektronů či k jejímu úplnému zániku.

Literatura

- [1] A. Shakouri, “Nanoscale thermal transport and microrefrigerators on a chip,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 94, no. 8, pp. 1613–1638, 2006.
- [2] G. Nenna, G. Flaminio, T. Fasolino, C. Minarini, R. Miscioscia, D. Palumbo, and M. Pellegrino, “A study on thermal degradation of organic LEDs using IR imaging,” *Macromolecular Symposia*, vol. 247, pp. 326–332, 2007.
- [3] O. Zohar, M. Ikeda, H. Shinagawa, H. Inoue, H. Nakamura, D. Elbaum, D. L. Alkon, and T. Yoshioka, “Thermal imaging of receptor-activated heart production in single cells,” *Biophysical Journal*, vol. 74, no. 1, pp. 82–89, 1998.
- [4] K. Kim, W. Jeong, W. Lee, and P. Reddy, “Ultra-High Vacuum Scanning Thermal Microscopy for Nanometer Resolution Quantitative Thermometry Kyeongtae,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4248–4257, 2012.
- [5] O. Nakabeppu, M. Chandrachud, Y. Wu, J. Lai, and A. Majumdar, “Scanning thermal imaging microscopy using composite cantilever probes,” *Applied Physics Letters*, vol. 694, no. 1995, p. 694, 1995.
- [6] G. M. Carlomagno and G. Cardone, *Infrared thermography for convective heat transfer measurements*, vol. 49. 2010.
- [7] D. Luerben, J. A. Hudgings, P. M. Mayer, and R. J. Ram, “Nanoscale thermo-reflectance with 10mK temperature resolution using stochastic resonance,” *Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium*, pp. 253–258, 2005.
- [8] J. Christofferson, K. Maize, Y. Ezzahri, J. Shabani, X. Wang, and A. Shakouri, “Microscale and nanoscale thermal characterization techniques,” *Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME*, vol. 130, no. 4, pp. 0411011–0411016, 2008.
- [9] T. Beechem, A. Christensen, S. Graham, and D. Green, “Micro-Raman thermometry in the presence of complex stresses in GaN devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 12, 2008.
- [10] S. W. Allison and G. T. Gillies, “Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 7, pp. 2615–2650, 1997.
- [11] T. Tokunaga, T. Narushima, T. Yonezawa, T. Sudo, S. Okubo, S. Komatsubara, K. Sasaki, and T. Yamamoto, “Temperature distributions of electron beam-irradiated samples by scanning electron microscopy,” *Journal of Microscopy*, vol. 248, no. 3, pp. 228–233, 2012.

- [12] I. Müller, “Kinetic Temperature and Thermodynamic Temperature,” vol. 7, no. 1, pp. 43–46, 2003.
- [13] A. H. Carter, *Classical and statistical thermodynamics*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 2001.
- [14] P. G. Nelson, “Statistical mechanical interpretation of temperature,” *Foundations of Chemistry*, vol. 21, no. 3, pp. 325–331, 2019.
- [15] OMEGA Engineering, “Temperature probes.”
- [16] C. C. Sorrell, J. Nowotny, and S. Sugihara, “Introduction to thermoelectricity,” in *Materials for Energy Conversion Devices*, pp. 339–357, Woodhead Publishing, 1st ed., 2005.
- [17] J. Pawley and H. Schatten, *Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*. New York: Springer, 2008.
- [18] C. D. Hickey, J. J. Sheehan, M. G. Wilkinson, and M. A. Auty, “Growth and location of bacterial colonies within dairy foods using microscopy techniques: A review,” *Frontiers in Microbiology*, vol. 6, pp. 1–9, 2015.
- [19] M. D. Dramićanin, “Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review,” *Methods and Applications in Fluorescence*, vol. 4, no. 4, 2016.
- [20] C. D. Brites, P. P. Lima, N. J. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, and L. D. Carlos, “Thermometry at the nanoscale,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, pp. 4799–4829, 2012.
- [21] C. D. Brites, P. P. Lima, N. J. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, and L. D. Carlos, “Organic-Inorganic $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped hybrid films for temperature mapping in integrated circuits,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 1, no. July, pp. 1–6, 2013.
- [22] L. Chow, D. Zhou, and S. Fred, “Fabrication of nano-scale temperature sensors and heaters,” 2005.
- [23] Y. Gao and Y. Bando, “Carbon nanothermometer containing gallium,” *Nature*, vol. 415, no. 6872, p. 599, 2002.
- [24] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap,” *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.
- [25] G. Binnig and C. F. Quate, “Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 5–1–5–9, 1986.
- [26] C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, “Scanning thermal profiler,” *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 23, pp. 1587–1589, 1986.
- [27] K. Kim, J. Chung, G. Hwang, O. Kwon, and J. S. Lee, “Quantitative measurement with scanning thermal microscope by preventing the distortion due to the heat transfer through the air,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 8700–8709, 2011.

- [28] F. Niekief, S. M. Kraschewski, J. Müller, B. Butz, and E. Spiecker, “Local temperature measurement in TEM by parallel beam electron diffraction,” *Ultramicroscopy*, vol. 176, no. August 2016, pp. 161–169, 2017.
- [29] Y. Gao and Y. Bando, “Nanothermodynamic analysis of surface effect on expansion characteristics of Ga in carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 21, pp. 3966–3968, 2002.
- [30] Z. Liu, Y. Bando, M. Mitome, and J. Zhan, “Unusual freezing and melting of gallium encapsulated in carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 9, pp. 3–6, 2004.
- [31] X. Xie, K. L. Grosse, J. Song, C. Lu, S. Dunham, F. Du, A. E. Islam, Y. Li, Y. Zhang, E. Pop, Y. Huang, W. P. King, and J. A. Rogers, “Quantitative thermal imaging of single-walled carbon nanotube devices by scanning Joule expansion microscopy,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 10267–10275, 2012.
- [32] Z. Liu, Y. Bando, J. Hu, K. Ratinac, and S. P. Ringer, “A novel method for practical temperature measurement with carbon nanotube nanothermometers,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3681–3684, 2006.
- [33] Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, and Z. W. Liu, “Ga-filled single-crystalline MgO nanotube: Wide-temperature range nanothermometer,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 5, pp. 999–1001, 2003.
- [34] Y. Li, Y. Bando, and D. Golberg, “Single-Crystalline In₂O₃ Nanotubes Filled with In,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 78, pp. 581–585, 2003.
- [35] N. W. Gong, M. Y. Lu, C. Y. Wang, Y. Chen, and L. J. Chen, “Au(Si)-filled Ga₂O₃ nanotubes as wide range high temperature nanothermometers,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 7, pp. 2006–2009, 2008.
- [36] C. Y. Wang, N. W. Gong, and L. J. Chen, “High-sensitivity solid-state Pb(core)/ZnO(shell) nanothermometers fabricated by a facile galvanic displacement method,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 24, pp. 4789–4792, 2008.
- [37] Y. Li, Y. Bando, and D. Golberg, “Indium-Assisted Growth of Aligned Ultra-Long Silica Nanotubes,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 1, pp. 37–40, 2004.
- [38] Y. Gao, Y. Bando, and D. Golberg, “Melting and expansion behavior of indium in carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 22, pp. 4133–4135, 2002.
- [39] Y. Wu and P. Yang, “Germanium/carbon core-sheath nanostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 1, pp. 43–45, 2000.
- [40] A. Vyalikh, A. U. Wolter, S. Hampel, D. Haase, M. Ritschel, A. Leonhardt, H. J. Grafe, A. Taylor, K. Krämer, B. Büchner, and R. Klingeler, “A carbon-wrapped nanoscaled thermometer for temperature control in biological environments,” *Nanomedicine*, vol. 3, no. 3, pp. 321–327, 2008.
- [41] M. PLANCK, “On an Improvement of Wien’s Equation for the Spectrum,” *The Old Quantum Theory*, vol. 2, no. 202, pp. 79–81, 1900.

- [42] K. E. Goodson and M. Ashleghi, “NEAR-FIELD OPTICAL THERMOMETRY,” no. August 1996, 1997.
- [43] D. Fletcher, “Thermal microscopy with a microfabricated solid immersion lens,” *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 267–273, 2003.
- [44] D. Teyssieux, L. Thiery, and B. Cretin, “Near-infrared thermography using a charge-coupled device camera: Application to microsystems,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 3, pp. 0–7, 2007.
- [45] G. Graciani and F. Amblard, “Super-resolution provided by the arbitrarily strong superlinearity of the blackbody radiation,” *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2019.
- [46] G. Tessier, M. Bardoux, C. Boué, C. Filloy, and D. Fournier, “Back side thermal imaging of integrated circuits at high spatial resolution,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, pp. 2005–2008, 2007.
- [47] A. Vertikov, M. Kuball, A. V. Nurmikko, and H. J. Maris, “Time-resolved pump-probe experiments with subwavelength lateral resolution,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 17, pp. 2465–2467, 1996.
- [48] C. Chiritescu, D. G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, and P. Zschack, “Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals,” *Science*, vol. 315, no. 5810, pp. 351–353, 2007.
- [49] M. Thripuranthaka, R. V. Kashid, C. Sekhar Rout, and D. J. Late, “Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS₂ and WS₂ nanosheets,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 8, 2014.
- [50] R. Ostermeir, K. Brunner, G. Abstreiter, and W. Weber, “Local temperature distribution in Si-MOSFETs studied by micro-Raman spectroscopy,” *European Solid-State Device Research Conference*, vol. 39, no. 4, pp. 591–594, 1990.
- [51] F. LaPlant, G. Laurence, and D. Ben-Amotz, “Theoretical and experimental uncertainty in temperature measurement of materials by Raman spectroscopy,” *Applied Spectroscopy*, vol. 50, no. 8, pp. 1034–1038, 1996.
- [52] M. Dramićanin, *Luminescent Thermometry: Methods, Materials, and Applications*. Elsevier, 2018.
- [53] Q. Zhu, W. Yang, S. Zheng, H. H. Sung, I. D. Williams, S. Liu, and B. Z. Tang, “Reversible thermo-stimulus solid-state fluorescence-colour/on-off switching and uses as sensitive fluorescent thermometers in different temperature ranges,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 31, pp. 7383–7386, 2016.
- [54] S. Zheng, W. Chen, D. Tan, J. Zhou, Q. Guo, W. Jiang, C. Xu, X. Liu, and J. Qiu, “Lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 11, pp. 5675–5679, 2014.
- [55] A. Rassamesard, Y. F. Huang, H. Y. Lee, T. S. Lim, M. C. Li, J. D. White, J. H. Hodak, T. Osotchan, K. Y. Peng, S. A. Chen, J. H. Hsu, M. Hayashi, and W. Fann, “Environmental effect on the fluorescence lifetime and quantum yield of single extended luminescent conjugated polymers,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 43, pp. 18681–18688, 2009.

- [56] V. A. Vlaskin, N. Janssen, J. Van Rijssel, R. Beaulac, and D. R. Gamelin, “Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 9, pp. 3670–3674, 2010.
- [57] P. Du, L. Luo, and J. S. Yu, “Upconversion emission and cathodoluminescence of Er³⁺-doped NaYbF₄ nanoparticles for low-temperature thermometry and field emission displays,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 123, no. 3, pp. 1–7, 2017.
- [58] S. Kalytchuk, M. Adam, O. Tomanec, R. Zbořil, N. Gaponik, and A. L. Rogach, “Sodium Chloride Protected CdHgTe Quantum Dot Based Solid-State Near-Infrared Luminophore for Light-Emitting Devices and Luminescence Thermometry,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 6, pp. 1459–1465, 2017.
- [59] A. Jabłonski, “Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes,” *Nature*, vol. 131, no. 3319, pp. 839–840, 1933.
- [60] B. Y. M. Kasha, “CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC TRANSITIONS IN COMPLEX MOLECULES,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 9, pp. 14–19, 1950.
- [61] V. I. Klimov, “Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 635–673, 2007.
- [62] J. Van Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices*. Bart Van Zeghbroeck, 2011.
- [63] A. Olkhovets, R. C. Hsu, A. Lipovskii, and F. W. Wise, “Size-dependent temperature variation of the energy gap in lead-salt quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 16, pp. 3539–3542, 1998.
- [64] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [65] X. Michalet, F. Pinaud, and L. Bentolila, “Quantum dots for live cells,” *Science*, vol. 307, no. January, pp. 538–544, 2005.
- [66] T. J. Deerinck, “The Application of Fluorescent Quantum Dots to Confocal, Multiphoton, and Electron Microscopic Imaging,” *Toxicologic Pathology*, vol. 36, no. 1, pp. 112–116, 2008.
- [67] H. Seiler, “Secondary electron emission in the scanning electron microscope,” *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 11, 1983.
- [68] J. Rodriguez-Viejo, J. R. Heine, B. O. Dabbousi, H. Mattoussi, J. Michel, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, “Cathodoluminescence of CdSe/ZnS quantum dot composites,” *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, vol. 452, pp. 365–370, 1997.
- [69] J. Rodriguez-Viejo, K. F. Jensen, H. Mattoussi, J. Michel, B. O. Dabbousi, and M. G. Bawendi, “Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 16, pp. 2132–2134, 1997.

- [70] Z. Mahfoud, A. T. Dijkstra, C. Javaux, P. Bassoul, A. L. Baudrion, J. Plain, B. Dubertret, and M. Kociak, “Cathodoluminescence in a scanning transmission electron microscope: A nanometer-scale counterpart of photoluminescence for the study of II-VI quantum dots,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 23, pp. 4090–4094, 2013.
- [71] D. A. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, “Band-edge electroabsorption in quantum well structures: The quantum-confined stark effect,” *Physical Review Letters*, vol. 53, no. 22, pp. 2173–2176, 1984.
- [72] A. Al Salman, A. Tortschanoff, M. B. Mohamed, D. Tonti, F. Van Mourik, and M. Chergui, “Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 9, 2007.
- [73] M. J. Fernée, T. Plakhotnik, Y. Louyer, B. N. Littleton, C. Potzner, P. Tamarat, P. Mulvaney, and B. Lounis, “Spontaneous spectral diffusion in CdSe quantum dots,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 12, pp. 1716–1720, 2012.
- [74] D. Glenn, H. Zhang, and N. Kasthuri, “Multi-color correlative light and electron microscopy using nanoparticle cathodoluminescence,” *Arxiv preprint arXiv: . . .*, pp. 1–11, 2012.
- [75] J. I. Niitsuma, H. Oikawa, E. Kimura, T. Ushiki, and T. Sekiguchi, “Cathodoluminescence investigation of organic materials,” *Journal of Electron Microscopy*, vol. 54, no. 4, pp. 325–330, 2005.
- [76] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. New York, USA: Springer, 1998.
- [77] J. I. Niitsuma, H. Oikawa, E. Kimura, T. Ushiki, and T. Sekiguchi, “Cathodoluminescence investigation of organic materials,” *Journal of Electron Microscopy*, vol. 54, no. 4, pp. 325–330, 2005.
- [78] H. Kusama, O. J. Sovers, and T. Yoshioka, “Line shift method for phosphor temperature measurements,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 15, no. 12, pp. 2349–2358, 1976.
- [79] V. Lojpur, M. G. Nikolić, D. Jovanović, M. Medić, Ž. Antić, and M. D. Dramićanin, “Luminescence thermometry with Zn₂SiO₄:Mn²⁺ powder,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 14, pp. 2–5, 2013.
- [80] F. P. Zimmermann, W. Koban, C. M. Roth, D. P. Herten, and C. Schulz, “Fluorescence lifetime of gas-phase toluene at elevated temperatures,” *Chemical Physics Letters*, vol. 426, no. 4-6, pp. 248–251, 2006.
- [81] H. Y. Chen, S. Maiti, C. A. Nelson, X. Zhu, and D. H. Son, “Tuning temperature dependence of dopant luminescence via local lattice strain in core/shell nanocrystal structure,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 44, pp. 23838–23843, 2012.
- [82] J. F. Suyver, J. J. Kelly, and A. Meijerink, “Temperature-induced line broadening, line narrowing and line shift in the luminescence of nanocrystalline ZnS: Mn²⁺,” *Journal of Luminescence*, vol. 104, no. 3, pp. 187–196, 2003.

- [83] R. Liang, R. Tian, W. Shi, Z. Liu, D. Yan, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, "A temperature sensor based on CdTe quantum dots-layered double hydroxide ultrathin films via layer-by-layer assembly," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 10, pp. 969–971, 2013.
- [84] G. F. Imbusch and H. Henderson, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. London: Oxford Science Publications, 2006.
- [85] H. Peng, H. Song, B. Chen, J. Wang, S. Lu, X. Kong, and J. Zhang, "Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺," *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 7, pp. 3277–3282, 2003.
- [86] A. Benayas, E. Escuder, and D. Jaque, "High-resolution confocal fluorescence thermal imaging of tightly pumped microchip Nd:YAG laser ceramics," *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 107, no. 3, pp. 697–701, 2012.
- [87] S. Li, K. Zhang, J. M. Yang, L. Lin, and H. Yang, "Single quantum dots as local temperature markers," *Nano Letters*, vol. 7, no. 10, pp. 3102–3105, 2007.
- [88] J. R. Lakowicz, "Quenching of fluorescence," in *Principles of fluorescence spectroscopy*, pp. 277–330, Boston: Springer US, 2006.
- [89] D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, pp. 4301–4326, 2012.
- [90] G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, "Quantum-dot optical temperature probes," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 17, pp. 3555–3557, 2003.
- [91] S. Uchiyama, N. Kawai, A. P. De Silva, and K. Iwai, "Fluorescent Polymeric AND Logic Gate with Temperature and pH as Inputs," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 10, pp. 3032–3033, 2004.
- [92] M. I. Stich, L. H. Fischer, and O. S. Wolfbeis, "Multiple fluorescent chemical sensing and imaging," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 8, pp. 3102–3114, 2010.
- [93] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, V. Lojpur, and M. D. Dramićanin, "Multi-functional Eu³⁺- and Er³⁺/Yb³⁺-doped GdVO₄ nanoparticles synthesized by reverse micelle method," *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 1–9, 2014.
- [94] M. L. Debasu, D. Ananias, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, J. Rocha, and L. D. Carlos, "All-in-one optical heater-thermometer nanoplatform operative from 300 to 2000 K based on Er³⁺ emission and blackbody radiation," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 35, pp. 4868–4874, 2013.
- [95] R. Q. Piao, D. Y. Liu, N. Yuan, Z. B. Zhang, X. F. Yang, W. H. Wong, E. Yue-Bun Pun, and D. L. Zhang, "Multiple ratiometric thermometry using electronic transitions between Stark sublevels of Er³⁺ for reliable temperature detection," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 756, pp. 208–211, 2018.
- [96] S. A. Wade, S. F. Collins, and G. W. Baxter, "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, pp. 4743–4756, 2003.

- [97] D. Chen, S. Liu, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang, and Z. Ji, “Dual-activator luminescence of RE/TM:Y₃Al₅O₁₂ (RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺; TM = Mn⁴⁺, Cr³⁺) phosphors for self-referencing optical thermometry,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 38, pp. 9044–9051, 2016.
- [98] S. Čulubrk and J. M. Nedeljkovi, “Temperature sensing with Eu³⁺ doped TiO₂ nanoparticles,” vol. 201, pp. 46–50, 2014.
- [99] M. D. Dramićanin, Antić, S. Čulubrk, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljković, “Self-referenced luminescence thermometry with Sm³⁺ doped TiO₂ nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 48, 2014.
- [100] S. Čulubrk, V. Lojpur, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković, and M. D. Dramićanin, “Non-contact thermometry with Dy³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nano-powders,” *Journal of Luminescence*, vol. 170, pp. 395–400, 2016.
- [101] J. Donner, S. Thompson, M. Kreuzer, G. Baffou, J. Donner, S. Thompson, M. Kreuzer, G. Baffou, and R. Q. M. In, “Mapping intracellular temperature using Green Fluorescent Protein,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2107–2111, 2012.
- [102] M. Chambers and D. Clarke, “Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, no. 1, pp. 325–359, 2009.
- [103] J. Brübach, C. Pflitsch, A. Dreizler, and B. Atakan, “On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, no. 1, pp. 37–60, 2013.
- [104] P. Haro-González, L. Martínez-Maestro, I. R. Martín, J. García-Solé, and D. Jaque, “High-sensitivity fluorescence lifetime thermal sensing based on CdTe quantum dots,” *Small*, vol. 8, no. 17, pp. 2652–2658, 2012.
- [105] M. Vert, K.-H. Hellwich, P. Hodge, F. Schué, P. Kubisa, M. Rinaudo, M. Hess, and Y. Doi, “Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 84, no. 2, pp. 377–410, 2012.
- [106] Z. Kezhi, H. Guanghui, S. Weiye, X. Bi, and W. Qin, “A Strategy for Enhancing the Sensitivity of Optical Thermometer in β -NaLuF₄:Yb³⁺/Er³⁺ Nanocrystals,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 11589–11594, 2015.
- [107] H. Dong, G. Chongfeng, Z. Shaoshuai, Z. Liangliang, Y. Zheng, D. Changkui, and M. Yinb, “Synthesis and thermometric property of shuttle-like Er³⁺/Yb³⁺ co-doped NaLa(MoO₄)₂ microstructures,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 40, pp. 7745–7753, 2015.
- [108] D. Ananias, C. D. Brites, L. D. Carlos, and J. Rocha, “Cryogenic Nanothermometer Based on the MIL-103(Tb,Eu) Metal-Organic Framework,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no. 13-14, pp. 1967–1971, 2016.
- [109] M. Ren, C. D. Brites, S. S. Bao, R. A. Ferreira, L. M. Zheng, and L. D. Carlos, “A cryogenic luminescent ratiometric thermometer based on a lanthanide phosphonate dimer,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 33, pp. 8480–8484, 2015.

- [110] C. D. Brites, K. Fiaczyk, J. F. Ramalho, M. Sójka, L. D. Carlos, and E. Zych, “Widening the Temperature Range of Luminescent Thermometers through the Intra- and Interconfigurational Transitions of Pr³⁺,” *Advanced Optical Materials*, vol. 6, no. 10, pp. 1–5, 2018.
- [111] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, “Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 2, pp. 468–471, 1996.
- [112] J. Zheng, S. Cao, L. Wang, F. Gao, G. Wei, and W. Yang, “Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn:ZnCdS quantum dots,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 58, pp. 30948–30952, 2014.
- [113] P. Jing, J. Zheng, M. Ikezawa, X. Liu, S. Lv, X. Kong, J. Zhao, and Y. Masumoto, “Temperature-Dependent Photoluminescence of CdSe-Core CdS / CdZnS / ZnS-Multishell Quantum Dots,” no. 6 MI, pp. 13545–13550, 2009.
- [114] J. Y. Woo, J. Lee, H. Lee, N. Lee, J. H. Oh, Y. R. Do, and C.-S. Han, “Visible cathodoluminescence of quantum dot films by direct irradiation of electron beam and its materialization as a field emission device,” *Optics Express*, vol. 21, no. 10, p. 12519, 2013.
- [115] Q. Guo, X. Mei, H. Ogawa, and H. Ruda, “Cathodoluminescence study of highly ordered arrays of InGaAs quantum dots,” *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 41, no. 12, pp. 7297–7300, 2002.
- [116] J. P. Garayt, J. M. Gérard, F. Enjalbert, L. Ferlazzo, S. Founta, E. Martinez-Guerrero, F. Rol, D. Araujo, R. Cox, B. Daudin, B. Gayral, L. Si Dang, and H. Mariette, “Study of isolated cubic GaN quantum dots by low-temperature cathodoluminescence,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 26, no. 1-4, pp. 203–206, 2005.
- [117] E. J. McLaurin, L. R. Bradshaw, and D. R. Gamelin, “Dual-emitting nanoscale temperature sensors,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 8, pp. 1283–1292, 2013.
- [118] Y. Park, C. Koo, H. Y. Chen, A. Han, and D. H. Son, “Ratiometric temperature imaging using environment-insensitive luminescence of Mn-doped core-shell nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 11, pp. 4944–4950, 2013.
- [119] H. Zhao, A. Vomiero, and F. Rosei, “Ultrasensitive, Biocompatible, Self-Calibrating, Multiparametric Temperature Sensors,” *Small*, vol. 11, no. 43, pp. 5741–5746, 2015.
- [120] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, and M. D. Lukin, “Nanometre-scale thermometry in a living cell,” *Nature*, vol. 500, no. 7460, pp. 54–58, 2013.
- [121] H. Liu, L. Hu, K. Watanabe, X. Hu, B. Dierre, B. Kim, T. Sekiguchi, and X. Fang, “Cathodoluminescence modulation of ZnS nanostructures by morphology, doping, and temperature,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 29, pp. 3701–3709, 2013.

- [122] R. Chen, D. Li, B. Liu, Z. Peng, G. G. Gurzadyan, Q. Xiong, and H. Sun, “Optical and excitonic properties of crystalline zns nanowires: Toward efficient ultraviolet emission at room temperature,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4956–4961, 2010.
- [123] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W. E. Moerner, “Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence,” *Chemical Physics Letters*, vol. 329, no. 5-6, pp. 399–404, 2000.