



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

KATEDRA
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Bakalářská práce

Stavba a charakterizace aparatury
pro měření spekter luminiscence

Autor	Jan Dzian
Vedoucí práce	doc. Jan Soubusta, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2018

Jméno a příjmení autora	Jan Dzian
Název práce	Stavba a charakterizace aparatury pro měření spekter luminiscence
Typ práce	bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky, Společná laboratoř optiky
Vedoucí práce	doc. Jan Soubusta, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2018
Počet stran	31
Počet příloh	1
Jazyk	český
Abstrakt	Měření luminiscence se v dnešní době používá pro určení energetické struktury vzorku. Výhoda této metody je hlavně její nedestruktivnost. Protože dochází k vývoji nových nanomateriálů, je důležité uzpůsobit tomuto rozvoji i sestavy pro sledování luminiscence, abychom rozeznali luminiscenci konkrétní nanostruktury. Tato experimentální technika se nazývá mikrofotoluminiscencí. Ke studiu kinetiky luminiscence, a tedy i jakým způsobem je vytvářena, se využívá měření závislosti luminiscence na teplotě. Tato závislost se obvykle nejvíce projeví za velmi nízkých teplot. Proto je ke studiu látek výhodné mít k dispozici kryostat, ve kterém se dá sledovat luminiscence vzorku za nízkých teplot. V této bakalářské práci se zabýváme sestavením a následnou charakterizací experimentální sestavy pro měření spekter mikrofotoluminiscence v rozsahu teplot od 300 K do 7 K.
Klíčová slova	fotoluminiscence, fluorescence, spektroskopie, mikroskopie, kryostat

Author's first name and surname	Jan Dzian
Title	Construction and characterization of apparatus for measuring luminescence specters
Type of thesis	bachelor
Department	Department of Experimental Physics, Joint Laboratory of Optics
Supervisor	doc. Jan Soubusta, Ph.D.
Year of presentation	2018
Number of pages	31
Number of appendices	1
Language	czech
Abstract	<p>Luminescence measurements are nowadays used for characterizing energetical structure of sample. Main advantage of this method is its undestructivity. Because of the development of new nanomaterials, it is important to adjust setups for measuring luminescence to this development, for us to be able to distinguish luminescence of specific nanostructure. This experimental technique is called microphotoluminescence.</p> <p>For studying kinetics of luminescence, and the nature of luminescence as well, are used temperature-dependent measurements of luminescence. This dependency is exhibited mostly at ultra low temperatures. That's why it is convenient to have a cryostat at disposal for studying materials, because we can observe low-temperature luminescence.</p> <p>In this bachelor thesis we are constructing and characterizing experimental setup for measuring microphotoluminescence in range of temperatures between 300 K and 7 K.</p>
Keywords	photoluminescence, fluorescence, spectroscopy, microscopy, cryostat

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Jana Soubusty, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....
podpis

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Janu Soubustovi za jeho odbornou pomoc, ochotu a trpělivost při vedení mé bakalářské práce a také za čas, který jsem mohl strávit v laboratoři při experimentální části. Také bych chtěl poděkovat rodině za podporu při studiu a při psaní bakalářské práce.

Obsah

Úvod	7
1. Teorie luminiscence	8
1.1. Rozdělení luminiscence podle excitace	8
1.2. Časová charakterizace luminiscence	8
1.3. Energetická pásová schémata	9
1.4. Shrnutí definice luminiscence	10
2. Luminiscenční spektroskopie	11
2.1. Fotoluminiscence	12
2.2. Vliv teploty na luminiscenční spektroskopii	12
3. Vzorky	13
3.1. Uhlíkové kvantové tečky	13
3.2. Tenké vrstvy TiO ₂	14
4. Experimentální mikrofotoluminiscenční sestavy	15
4.1. Sestava s dichroickým zrcátkem	15
4.2. Sestava s mikrozrcátkem	17
4.3. Kryostat	18
5. Experimentální výsledky	19
5.1. Spektra vzorků kvantových teček	19
5.2. Spektra vzorků TiO ₂	21
5.3. Mikroskopové rozlišení obrazu	22
5.4. Charakterizace měření za nízkých teplot	22
5.4.1. Vakuování kryostatu	22
5.4.2. Chlazení a zpětný ohřev kryostatu	23
5.5. Charakterizace vlivu vibrací na rozlišení	24
Závěr	27
Seznam použitých zdrojů	28
Příloha 1. Fotodokumentace	30

Úvod

Termín luminiscence označuje proces emise světla z excitovaného materiálu. Měření spekter luminiscence umožňuje získat informaci o energetické struktuře studované látky, protože energie vyzařovaného světla vždy odpovídá vzdálenosti energetických hladin ve zkoumané látce. Luminiscence je jednou z možností zkoumání struktury vzorků. Běžně se na zkoumání vzorku používá více metod a pro získání struktury se kombinují výsledky více měření.

Komerčně dostupné fluorescenční mikroskopy dovolují studovat luminiscenci i prostorovou strukturu vzorku. Typicky se používá několik luminiscenčních barviv, které dovolují barevně odlišit různé části studovaných biologických vzorků. Místo měření spektra luminiscence se rozlišuje pouze několik barevných pásem, pomocí barevných filtrů, neměří se tedy celé spektrum.

Proč jsme se rozhodli sestavit aparaturu pro měření spekter luminiscence? Pro měření nanočástic různých materiálů je nutné mít mikroskopovou aparaturu s prostorovým rozlišením, ale současně je potřeba měřit spektra luminiscence s rozlišením ve zlomcích nanometrů. Univerzální aparatura tohoto typu není komerčně dostupná, proto jsme se rozhodli si takovou aparaturu v laboratoři poskládat z jednotlivých dílů, dle vlastního návrhu.

Cílem této práce je konstrukce zařízení na kterém bude možno pozorovat nejen spektra malých oblastí vzorku, ale také na něm bude možno sledovat povrch vzorku kamerou.

V první kapitole této práce stručně vylčíme teorii luminiscence a uvedeme několik jejích základních charakteristik. Ve druhé kapitole se budeme věnovat luminiscenční spektroskopii a možnostem uspořádání experimentální soustavy. V další kapitole popíšeme vzorky uhlíkových kvantových teček a nanotrubiček TiO_2 , na kterých jsme prováděli spektroskopická měření. Ve čtvrté kapitole představíme dvě konstrukce experimentální sestavy, jejich výhody, nevýhody a na schématech ukážeme konstrukční řešení. V páté kapitole experimentální část, dokážeme funkčnost sestavy vyhodnocením několika spekter luminiscence naměřených na naší sestavě. Dále popíšeme rutinní práci s aparaturou v kombinaci s kryostatem, její časovou náročnost a parametry rozlišení. Poslední kapitolou je závěr, kde shrneme výsledky.

1. Teorie luminiscence

1.1. Rozdělení luminiscence podle excitace

Pokud je těleso v termodynamické rovnováze s okolím, vydává pouze tepelné záření popsané Planckovým vyzařovacím zákonem. Luminiscence je definována jako záření tělesa, které je přebytečné nad jeho termálním zářením v rovnovážném stavu s okolím. Aby došlo ke vzniku luminiscenčního záření, je proto potřeba systému dodat energii, kterou nazýváme excitační energií. Podle druhu dodané excitační energie dělíme luminiscenci na: [1]

- fotoluminiscenci, kde dochází k dodávání budící energie elektromagnetickým zářením v okolí viditelného spektra,
- katodoluminiscenci, budící energie je dodávána urychlenými elektrony za nízkých tlaků (např. klasický CRT monitor),
- elektroluminiscenci, dochází k přímé přeměně elektrické energie na světelnou (např. LED dioda),
- chemiluminiscenci, energie uvolněna v exotermní reakci je v některých případech vyzářena jako světlo,
- bioluminiscenci, která doprovází některé exotermické reakce v živých organismech,
- termoluminiscenci, probíhá ve třech krocích, prvním je snížení teploty, poté se látce dodá excitační energie, např. elektroluminiscenci, která se ale na světlo nepřemění úplně a část energie zůstane v látce. Nakonec se látka zahřeje a dojde k emisi světla.

V této práci se zabýváme pouze excitací pomocí optického záření, konkrétně laseru, jedná se tedy o fotoluminiscenci (PL).

1.2. Časová charakterizace luminiscence

Luminiscence je záření charakteristické dobou doznívání. Při dopadu krátkého femtosekundového pulsu na vzorek můžeme sledovat další druhy záření jako například reflexe od povrchu, Ramanův rozptyl, Brillouinův rozptyl atd., které jsou přítomné pouze po dobu trvání pulsu. PL se odlišuje tím, že dochází nejprve k absorpci záření, poté dojde k relaxaci energie uvnitř vzorku a nakonec je energie vyzářena formou fotonů. Rychlost tohoto procesu se dá charakterizovat časem, který se označuje jako **střední doba života** (relaxační doba) τ , který odpovídá střední době návratu vzorku do rovnováhy. Kinetiku přechodu excitované látky do základního stavu lze popsat jednoduchou kinetickou rovnicí:

$$I = -\frac{dN}{dt} = \frac{N}{\tau}, \quad (1)$$

kde N je počet excitovaných částic. Řešením této jednoduché diferenciální rovnice je exponenciální doznívání:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}. \quad (2)$$

Do doby doznívání se může kombinovaně promítat více procesů, dochází potom ke sčítání jejich pravděpodobností přechodů (zářivých i nezářivých) následujícím způsobem:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (3)$$

τ_r je relaxační doba zářivé rekombinace a τ_{nr} je relaxační doba nezářivé rekombinace. Platí tedy, že pokud budou delší relaxační doby obou přechodů, bude delší i celková relaxační doba.

V naší práci se budeme zabývat luminiscencí s dobou doznívání v řádech nanosekund, proto ji můžeme označit jako fluorescenci. Pro luminiscenci s delšími dobami doznívání se používá označení fosforescence. Protože se ale takovými jevy zabývat nebudeme, budeme termín luminiscence používat výhradně pro fluorescenci.

Kvantový výtěžek η je poměr vyzářených fotonů k fotonům absorbovaným. Je to velice důležitá charakteristika, zejména pro luminiscenční barviva. Kvantový výtěžek závisí na počtu zářivých

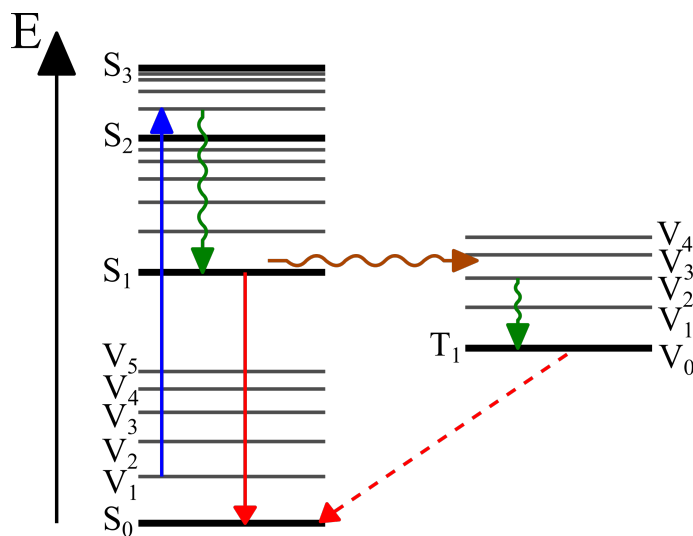
a nezářivých přechodů. Čím větší je pravděpodobnost zářivých přechodů oproti nezářivým, tím je kvantový výtěžek větší. Tuto závislost popisuje následující rovnice:

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} \leq 1 \quad (4)$$

Kvantový výtěžek je u většiny látek malý, pokud látka vykazuje kvantový výtěžek nad 10 %, mluvíme už o velmi dobré výtěžnosti.

1.3. Energetická pásová schémata

Abychom luminiscenci dokázali přesně popsat a vysvětlit její použití, je potřeba vysvětlit energetické schéma studované látky. Pro popis luminiscence molekuly se v chemii a biologii typicky používá Jablonského diagram, viz obr. 1. Jablonského diagram znázorňuje energetické singletní



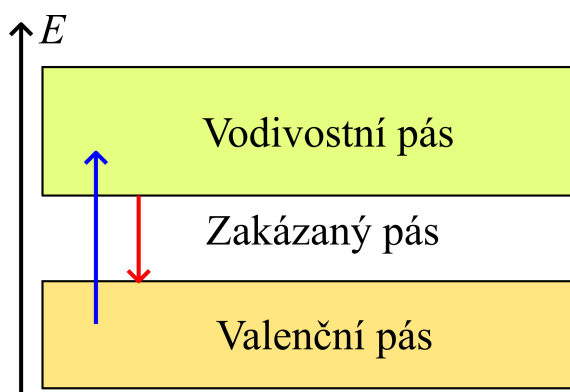
Obrázek 1 Jablonského diagram, se znázorněnými energetickými hladinami a některými základními procesy. Modrá šipka představuje absorpci (excitaci), červená fluorescenci, zelená vnitřní přechody, hnědá mezisystémový přechod a červená přerušovaná fosforescenci. Inspirováno [2]

hladiny elektronů (S_0 , S_1 , S_2 a S_3), reprezentované hrubými linkami, s jejich vibračními energetickými stavy (V_0 , V_1 , V_2 atd.), které jsou reprezentovány tenčími linkami. Energetická hladina T_1 představuje tripletní stav. Pomocí tohoto diagramu dokážeme popsat základní procesy probíhající v molekule a těmi jsou:

- absorpce, kdy dojde k pohlcení kvanta energie excitačního záření a přeskočení elektronu na vyšší energetickou hladinu (modrá šipka),
- vnitřní přechody a relaxace, elektron přejde na nižší energetickou hladinu, bez vyzáření energie (zelené šipky),
- fluorescence, elektron přejde na nižší energetickou hladinu, za vyzáření kvanta energie ve formě fotonů (červená šipka),
- mezisystémové přechody, patří mezi tzv. zakázané přechody. Proto k nim dochází méně často a jsou pomalé. Molekula se takovým přechodem dostane do vybuzeného tripletního stavu (hnědá šipka),
- fosforescence, je další ze zakázaných přechodů, dochází k deexcitaci molekuly v tripletním stavu, přičemž je vyzářeno kvantum energie (červená přerušovaná šipka).

K rozdílu v délce dosvítání dochází vlivem různé symetrie energetických hladin, mezi kterými elektron přechází. V případě fluorescence dochází k přechodu mezi singletními stavy látky, proto je tento proces rychlý (v řádech nanosekund). U fosforescence dochází k přechodu mezi singletní a tripletní energetickou hladinou, což je spinově zakázaný přechod, proto je tento přechod

podstatně pomalejší (v řádech milisekund a více). Další z možností je tzv. zpožděná fluorescence, kdy elektron přejde z tripletní hladiny do excitované singletní a až poté dojde k vyžáření fotonu. [3]



Obrázek 2 | Schéma pásové struktury energetických hladin polovodičů, modrá šipka představuje excitaci, červená šipka luminiscenci.

K popisu luminiscence pevné krystalické látky používáme znázornění energetických hladin pomocí pásů, viz obr 2. V čistých krystalických látkách dochází k luminiscenci zejména u přechodu elektronu z vodivostního do valenčního pásu (rekombinace elektron-děrového páru). Ve spektru luminiscence je poté dominantně vidět šířka zakázaného pásu. Pokud polovodič obsahuje příměsi, dochází k zářivým přechodům i mezi donorovými a akceptorovými hladinami. Měřením luminiscence můžeme kontrolovat čistotu vzorku. U polovodičů rozlišujeme pásovou strukturu s přímým a nepřímým zakázaným pásem. Pro rychlou luminiscenci s velkým kvantovým výtěžkem je potřeba polovodič s přímým zakázaným pásem. [4] Pro excitaci je potřeba laser s energií větší než je šířka zakázaného pásu, aby došlo k přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního. Spektrum luminiscence na vlnové délce laseru nebude záviset.

1.4. Shrnutí definice luminiscence

V předchozím textu bylo na několika místech popsáno, co to je luminiscence. Na tomto místě proto provedeme krátké shrnutí všech tří zmíněných částí definice luminiscence. Luminiscence je:

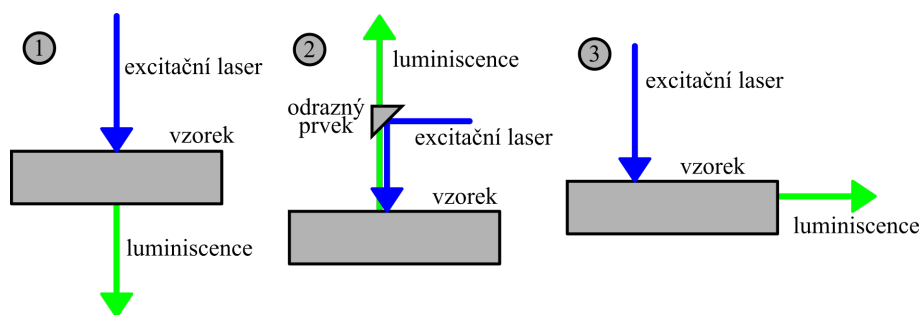
- emise světla při přechodu látky z excitovaného do základního stavu,
- spontánní záření nad rámec tepelného záření,
- záření, které je charakterizované dobou doznívání po skončení excitace.

2. Luminiscenční spektroskopie

Luminiscenční spektroskopie je studium spektra PL záření, tedy závislosti intenzity záření na jeho vlnové délce. PL záření mívá obvykle nízké intenzity a je vyzářeno spontánně a všesměrově. Proto je důležité správně zvolit a optimálně nastavit vhodný optický sběrný systém. Zvýšení intenzity navázané PL lze dosáhnout například zvolením objektivu s vysokou světelností, správnou volbou geometrie experimentální sestavy.

Pro správnou detekci signálu je potřeba použít detektor záření s vysokou kvantovou účinností v dané spektrální oblasti. Dříve se typicky používal monochromátor a fotonásobič. V dnešní době došlo k rozvoji spektrometrů a běžně dostupné spektrometry mají díky chlazenému CCD prvku velký odestup signálu od šumu a dokáží integrovat i v řádu minut. Na rozlišení spektrometru mají největší vliv parametry těchto tří součástí: vstupní štěrbinu, difrakční mřížku a detektor. [5] Spektrometry, které používají difrakční mřížku, mají pevné rozmezí měřených vlnových délek. Spektrometry, které používají monochromátor, mají rozmezí měřených vlnových délek nastavitelné, tyto spektrometry se však v dnešní době pro časovou náročnost měření používají pouze v případě měření ultraslabých signálů.

Při sestavování zařízení pro sledování luminiscenčního spektra se typicky volí jedno z těchto tří uspořádání na průchod, na zpětný odraz a na sběr z hrany vzorku, s využitím vlnovodového efektu, viz obr. 3. [6]



Obrázek 3 | Schéma možných uspořádání luminiscenční spektroskopie: 1 - uspořádání na průchod, 2 - uspořádání na zpětný odraz, 3 - uspořádání na sběr z hrany vzorku

Uspořádání na průchod je jednoduché na sestavení, ale nese s sebou několik nedostatků. Dochází k zeslabení intenzity luminescence rozptylem a reabsorpcí. Reabsorpce je funkcí vlnové délky, proto výsledné prošlé spektrum zkreslí více. Navíc v této sestavě může dojít k průchodu excitačního záření k detektoru, čímž může dojít k jeho zahlcení nebo poškození.

Nejčastěji používané je uspořádání na zpětný odraz, kdy je budící záření na vzorek nasměřováno malým hranolkem s totální reflexí, nebo dichroickým zrcátkem (které lze použít, pokud používáme monochromatické budící záření). Dichroické zrcátko se v praxi zvolí tak, aby odrazilo excitační laserový svazek, ale propouštělo co největší část spektra s vlnovou délkou větší než je vlnová délka excitačního laseru. Záření je dále fokusováno čočkou, která zároveň sbírá luminescenční záření vzniklé na povrchu vzorku a posílá jej na detektor. Díky tomu je výkon luminescence vyšší, protože se detekují příspěvky z širšího prostoru. Zároveň sledujeme luminescenci na povrchu, takže nedochází k významné reabsorpci, ani vzniku stimulované emise. Hlavní nevýhodou je složitější nastavování zařízení.

Poslední sestava se používá zejména pro tenké vrstvy materiálu, ve kterých se projeví vlnovodový efekt, tj. generované PL záření se nese podél povrchu. Záření, které sledujeme na hraně, má díky vlnovodovému efektu vysoký jas. Může ale docházet k vzniku stimulované emise. Zároveň je ale fokusace luminescence nezávislá na fokusaci budícího záření a neměříme odražené budící záření.

Speciální technika studia luminescence je měření excitačních spekter. Excitační spektrum je závislost intenzity luminescence na vlnové délce excitačního záření, pro měření se proto používá laser s laditelnou vlnovou délkou. Pro měření těchto spekter je velice důležité, aby byla intenzita excitačního záření konstantní na všech vlnových délkách, což vytváří požadavek na kvalitu excitačního laseru, a zároveň na pečlivost experimentátora. [7] Kombinovaným měřením excitačních a emisních spekter můžeme získat lepší představu o energetické struktuře daného materiálu. V naší práci měříme pouze emisní spektra.

2.1. Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je luminiscence, která je vybuzená dopadajícím svazkem fotonů. Dala by se proto označit jako reemise světla, kdy dopadající svazek fotonů excituje studovaný materiál, který přejde do vybuzeného stavu. Poté se vyzáří nový svazek fotonů, vzniklý deexcitací materiálu. Energie nově vzniklého svazku fotonů bude nižší než energie fotonů, které dopadly na materiál. To je zapříčiněno zejména tím, že část energie dopadajících fotonů se spotřebuje na generaci tepelného kmitání nebo ostatními relaxačními procesy. Proto pro vlnové délky platí:

$$\lambda_I < \lambda_{PL}, \quad (5)$$

kde λ_I je vlnová délka dopadajících (incident) fotonů a λ_{PL} je vlnová délka vyzářených fotonů luminiscence. Rozdíl mezi excitační a emisní vlnovou délkou umožňuje oddělit oba svazky pomocí dichroického zrcátka.

Nerovnost (5) se nazývá Stokesův posuv. Ten má z pohledu luminiscence význam zákona zachování energie. Klade proto podmínku na vlnovou délku laseru. Musíme tedy docílit toho, že excitační vlnová délka bude kratší než očekávaná vlnová délka PL. Což není typické chápání Stokesova posuvu. Ten má např. u Ramanovské spektroskopie význam posunutí vlnové délky laseru oproti původní vlnové délce. U Ramanovské spektroskopie můžeme také „symetricky“ se Stokesovým posuvem, měřit anti-Stokesův posuv, protože se jedná o reakci foton s fononem materiálu, kdy může foton energii i získat. Záleží na tom, jestli v materiálu fonon vznikne nebo zanikne. U luminiscence dojde k pohlcení fotonu materiálem a po čase doznívání se vyzáří energie odpovídající energetickým přechodům. Protože se pohlcená energie částečně spotřebuje, musí být vyzářená energie nižší. Luminiscenci s Ramanovskou spektroskopií úzce souvisí, protože sestavy pro pozorování těchto dvou jevů se velmi podobají.

2.2. Vliv teploty na luminiscenční spektroskopii

Kryogenika je obor, zabývající se dosahováním velmi nízkých teplot. Vychlazení vzorku má několik pozitivních efektů. Dochází k omezení šumu, který je generován tepelným zářením vzorku, což je výhodné pro měření v infračervené oblasti. Vlivem snížení teploty dochází k zúžení čar, což umožňuje rozlišit i čáry, které jsou velmi blízko ve spektru. Pokud začneme snižovat teplotu, obvykle začneme pozorovat že kvantový výtěžek roste. To je způsobeno tím, že se méně energie ztrácí v teplotních kmitech mřížky a proto klesá pravděpodobnost nežádoucích přechodů.

Protože ale kvantový výtěžek vykazuje u různých materiálů jinou závislost na teplotě, můžeme měřením spekter materiálů za různé teploty určit o jaký materiál se jedná. Jedná se o další metodu studia energetických hladin vzorku. K popisu závislosti kvantového výtěžku na teplotě se používá složitějších mikroskopických modelů. [8]

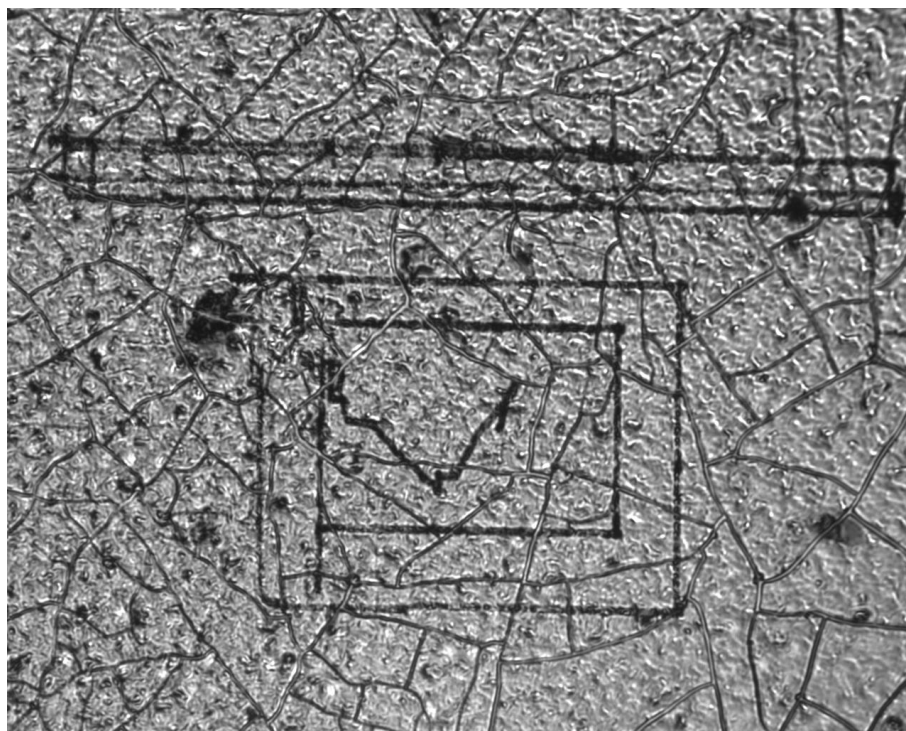
3. Vzorky

3.1. Uhlíkové kvantové tečky

Luminiscentní kvantové tečky (QDs) jsou velice slibní kandidáti na nahrazení tradičních fluorescentních materiálů. Typické kvantové tečky vyráběné z polovodičů bývají ve velké části pro člověka toxické, a zároveň je jejich výroba nákladná, což omezuje jejich praktické použití.

Uhlíkové kvantové tečky (CQDs) jsou velice chemicky stabilní, biokompatibilní a lehce uzpůsobitelné pro různorodé použití. Skládají se převážně z uhlíku a kyslíku a jejich luminiscenční spektrum je závislé na jejich velikosti a na excitační vlnové délce [9]. Výhodou je, že je lze excitovat ve velké části VIS spektra a blízkém UV. [10] Oproti tradičním luminoforům se liší zejména vysokou stabilitou.

CQDs, které používáme, syntetizovala Mgr. Kateřina Holá z oddělení Nanomateriálů v medicíně v Regionálním Centru Pokročilých Technologí a Materiálů v Holici. Jsou vyráběny mikrovlnou metodou [11] a jejich velikost se pohybuje v desítkách nm. Jejich hlavní předností je, že pokud je excitujeme modrým nebo UV laserem, svítí na vlnových délkách zelené barvy, která je viditelná pouhými očima. Dodány nám byly ve vodném roztoku, my jsme je pro naše účely nanесли na sklíčko a nechali zaschnout. Při zasychání došlo k agregaci kvantových teček, které vytvoří tenkou vrstvu, později došlo k popraskání vytvořené vrstvy. Jak vypadá výsledný vzorek, je vidět na obr. 4. Černé čáry na obrázku vznikly po dlouhodobém vystavení laserovému svazku při vyšších hodnotách výkonu.



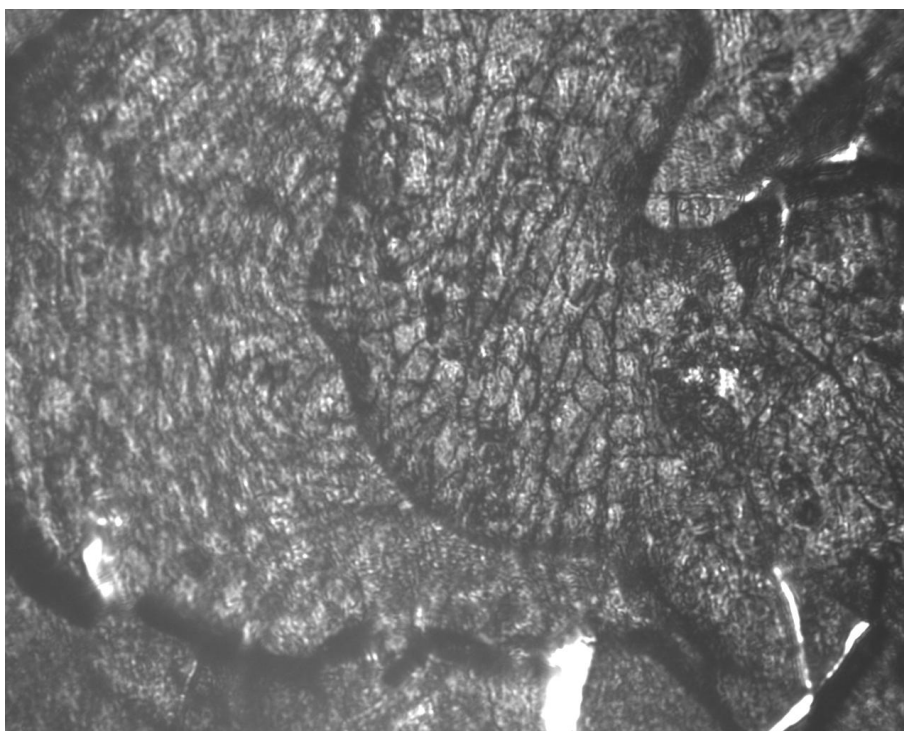
Obrázek 4 | Vzorek CQDs nanesený na sklo, zobrazený s 10x zvětšením, v setupu s dichroickým zrcátkem.

3.2. Tenké vrstvy TiO₂

TiO₂ nanotrubičky se samovytvářenou vnitřní strukturou se studují kvůli jejich možným přínosům v oblasti fotokatalýzy a světlosběrných systémů nebo kvůli možnému využití jakožto biokompatibilního materiálu a materiálu pro výrobu filtračních membrán. [12]

TiO₂ vzorky byly vyrobeny na Fakultě chemicko-technologické, Univerzity Pardubice. Jedná se o nanotrubičky oxidu křemičitého, s průměrem okolo 150 nm, a délkou 6 – 8 μm. Tyto vzorky mají velice malá zrna, protože byly vyráběny elektrolýzou na nanokrystalickém Ti. Zároveň u nich došlo k velkému množství defektů a hodně nanotrubiček je natočených rovnoběžně s povrchem. Předpoklad je, že luminiscence těchto vzorků je způsobena zmíněnými defekty. [13]

Vzorků bylo několik, každý z nich měl jinou tloušťku krycí vrstvy. Na těchto vzorcích byla v Oddělení dielektrik Fyzikálního ústavu Akademi věd ČR, v. v. i. v Praze prováděna terahertzová spektroskopie, k nám byly vzorky dopraveny za účelem prozkoumání jejich luminiscence při excitaci světlem o vlnové délce 266 nm. Na obr. 5 je jeden z těchto vzorků, konkrétně vzorek s nulovou krycí vrstvou, snímáný kamerou při 10x zvětšení.



Obrázek 5 | Vzorek TiO₂ bez krycí vrstvy, zobrazený s 10násobným zvětšením, v setupu s dichroickým zrcátkem.

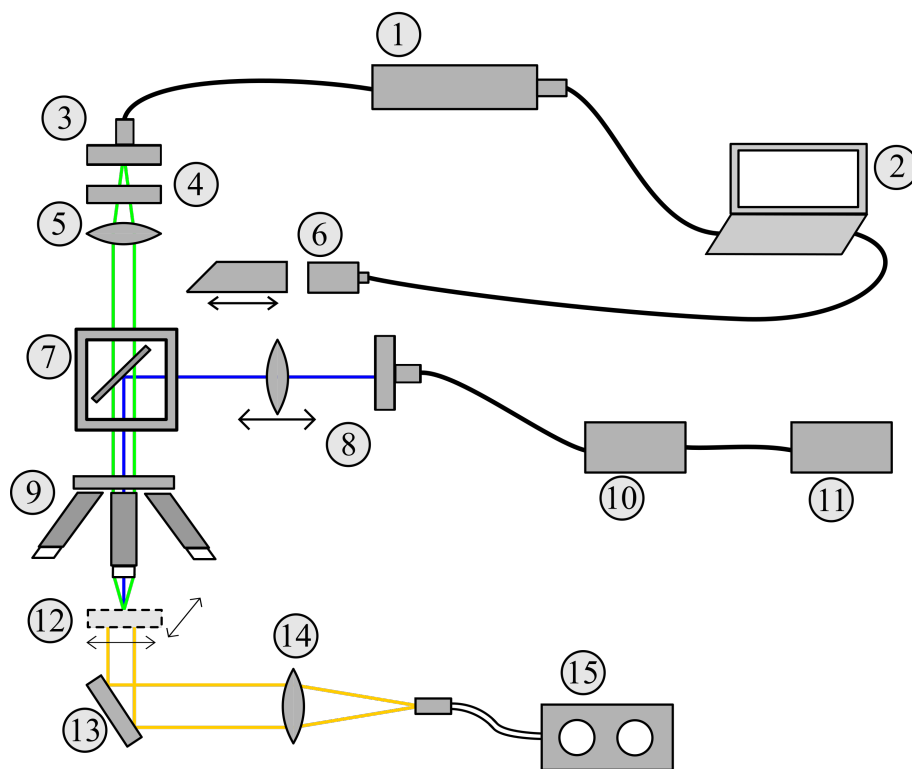
4. Experimentální mikrofotoluminiscenční sestavy

Základem experimentální sestavy je mikroskopové uspořádání, kde mikroskopovým objektivem provedeme zobrazení vzorku na kameru (viz obr. 6). Pomocí posuvného zrcátka můžeme zvolit, jestli budeme vzorek sledovat kamerou, nebo vláknovým spektrometrem. Používáme vláknový spektrometr, takže PL signál je čočkou fokusován na vstup vlákna. Abychom vzorek excitovali, je potřeba na vzorek dostat excitační laserový svazek. Toho se dá docílit mikrozcrcátkem, které se dá použít pro libovolnou vlnovou délku, ale zastíní i část luminiscenčního signálu. Druhou možností je použití dichroického zrcátka, které je potřeba zvolit, s ohledem na vlnovou délku laserového svazku a nejnižší vlnovou délku luminiscence, kterou chceme měřit.

4.1. Sestava s dichroickým zrcátkem

Při konstrukci sestavy s dichroickým zrcátkem je potřeba zvolit dichroické zrcátko podle vlnové délky laseru. Dichroické zrcátko je charakterizováno závislostí propustnosti na vlnové délce. Důležitá je zejména vlnová délka a strmost hrany narůstající propustnosti. Vlnová délka laseru se musí nacházet v oblasti nulové propustnosti.

Aby nedošlo k poškození spektrometru případným prošlým excitačním zářením, je před navázání světla do vlákna ke spektrometru umístěn filtr, který absorbuje vlnovou délku excitačního záření (laseru). Pokud budeme chtít změnit vlnovou délku laseru, je potřeba vyměnit i dichroické zrcátko a filtr. Na obrázku 6 je znázorněna naše experimentální sestava s popsány význačnými prvky.



Obrázek 6 1 - spektrometr QE 65 Pro, firmy Ocean Optics; 2 - notebook s USB rozhraním, softwarové rozhraní; 3 - kolimátor; 4 - filtr FGL420; 5 - čočka $f = 35$ mm; 6 - kamera DCC1240M; 7 - dichroické zrcátko DMLP 425 R; 8 - čočka $f = 18,4$ mm a kolimátor; 9 - objektivy; 10 - laser navázaný do vlákna; 11 - napájení laseru; 12 - vzorek; 13 - zrcátko; 14 - čočka $f = 25$ mm; 15 - halogenová lampa pro spodní podsvícení; *4 - filtr FGL280; 5 - UV čočka $f = 30$ mm; 7 - dichroické zrcátko FF310-Di01

Pro excitaci jsme používali tyto dva lasery:

- LP405-SF10 (Thorlabs) s nominální vlnovou délkou 405 nm, skutečná vlnová délka je 403 nm. Výkon, je nastavitelný v rozsahu do 10 mW. [14]

- EKSPOLA NL201, využívající třetí a čtvrtou hramonickou základní frekvence Nd:YAG oscilátoru, tj. pracuje na vlnových délkách 355 nm nebo 266 nm. [15]

Světelný paprsek je po odrazu od dichroického zrcátka fokusován na vzorek pomocí jednoho ze tří objektivů.

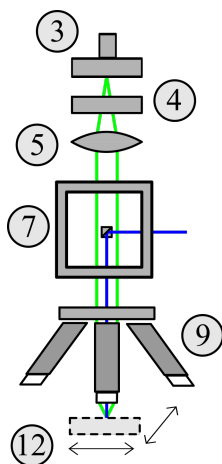
- Mitutoyo plan Apo NUV, s 10x zvětšením, ohnisková vzdálenost 20 mm, pracovní vzdálenost 30 mm, korekce na nekonečno, numerická apertura 0,28, spektrální rozsah od 355 nm. [16]
- Mitutoyo plan Apo NUV, s 50x zvětšením, ohnisková vzdálenost 4 mm, pracovní vzdálenost 15 mm, korekce na nekonečno, numerická apertura 0,42 a spektrální rozsah od 355 nm. [16]
- Zrcadlový, s 10x zvětšením, výrobce Edmund Optics. Zrcadlový objektiv má výhodu širšího rozsahu vlnových délek.

Kamera DCC1240M, kterou jsme používali, má velikost čipu 1280x1024 a jednomu pixelu odpovídá velikost $(5,3 \mu\text{m})^2$. [17]

Pro záznam spektra PL používáme QE65 Pro firmy Ocean Optics, který využívá CCD čipu chlazeného dvoustupňovým Peltierovým článkem. Ten umožňuje chlazení až o 40 °C oproti okolí, což snižuje tepelný šum. Integrace spektra může probíhat až 15 minut, spektrum je v rozsahu 200 – 900 nm a díky 1024 pixelům čipu tak získáme rozlišení zhruba 0,9 nm. [18] Ke spektroskopu je přidružené softwarové rozhraní Ocean Optics, ale od října 2017 jsme začali používat program vyvinutý doc. Janem Soubustou.

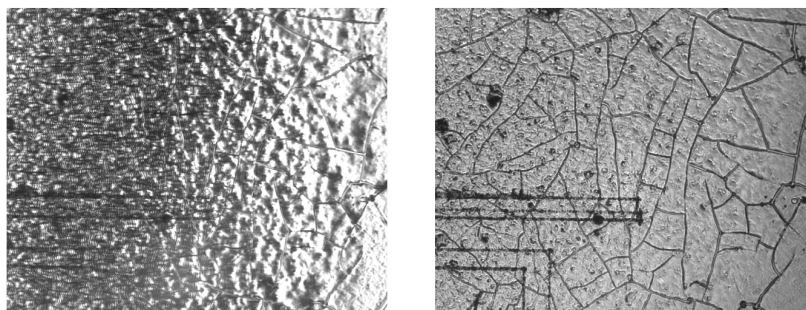
4.2. Sestava s mikrozcátkem

Sestava s mikrozcátkem je vhodná pro lasery všech běžných vlnových délek. Laserový svazek musí být přesně kolimovaný na mikrozcátko, aby nedocházelo ke svícení laserem mimo prostor aparatury. Mikrozcátko také odráží část vzniklé PL. Zbylá část signálu prochází okolo mikrozcátka na čočku 5, která svazek fokusuje do kolimátoru, kterým je poté vedená na detektor. Na obr. 7 je znázorněna pouze část soustavy, která je odlišná od soustavy na obr. 6, aby bylo znázorněno fungování mikrozcátka:



Obrázek 7 | 3 - kolimátor; 4 - filtr; 5 - čočka; 7 - mikrozcátko PS605 o straně $a = 3$ mm; 9 - objektivy; 12 - vzorek; *komponenty jsou stejné jako na obr. 6.

Při zobrazení vzorku kamerou dochází ke zkreslení zobrazení vzorku a částečnému zakrytí levé části zorného pole. Zkreslení se projeví zejména zobrazením reliéfu vzorku, jak je vidět na obr. 8.



Obrázek 8 | Vzorek CQDs nanesený na sklo, zobrazený s 10násobným zvětšením, v setupu s mikrozcátkem. Na prvním snímku je zobrazení vzorku s mikrozcátkem v aparatuře, na druhém je zobrazení vzorku, pokud je zrcátko vyjmuté.

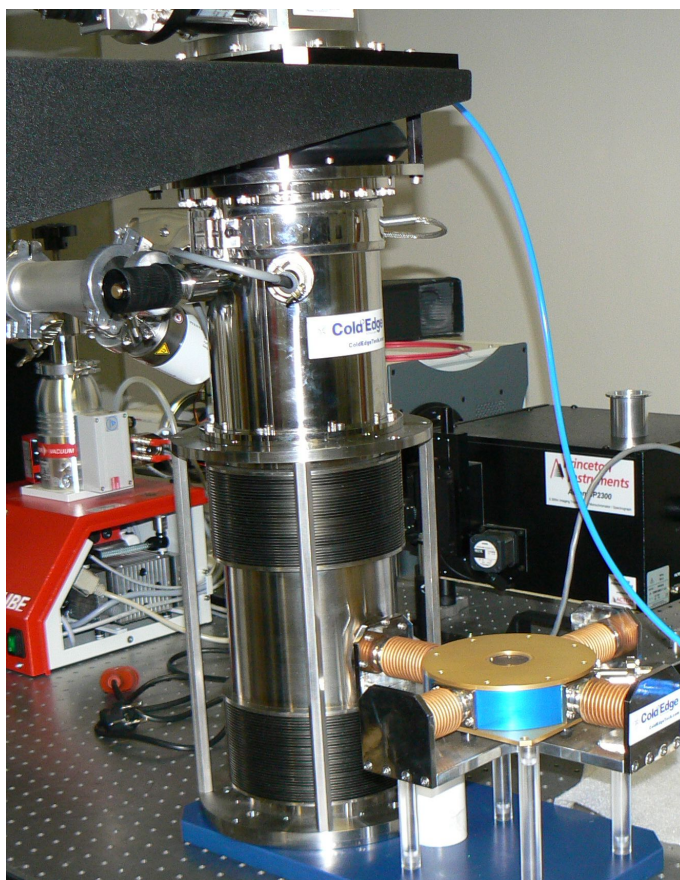
Při použití objektivu s 50x zvětšením dochází k úplnému zakrytí poloviny zorného pole, což znesnadňuje pozorování povrchu vzorku.

4.3. Kryostat

Nízkých teplot se nejčastěji dosahuje pomocí zkapalněných plynů, v zařízeních označených jako kryostat. V našem případě se omezíme na popis kryostatu s uzavřeným heliovým cyklem, firmy Cold Edge, který jsme používali (více fotek v příloze 1). Takový kryostat je složený z několika hlavních částí: kompresoru, expandéru, vakuového obalu a ochranného krytu.

Jedná se o tzv. optický kryostat, kde je hlavní část kryostatu uzpůsobena k optickému pozorování vzorku uvnitř. Uzpůsobení je několik druhů, firma Cold Edge postavila prostor s průhlednými okýnkami pro umístění vzorku mimo hlavní část kryostatu.

Uzavřený heliový cyklus funguje následovně. V kompresoru se plyn stlačí na vysoký tlak. Ten je veden tlakovou hadicí ke kryostatu do expandéru. Samotný kryostat se skládá z více vrstev, první, vnitřní vrstva, expandér, slouží k rozpínání helia dopraveného kompresorem. V expandéru probíhá Giffordův-McMahonův chladicí proces. Jedná se o proces, kdy se v expandéru adiabaticky rozpíná podchlazený plyn a ochlazuje plynné helium, které je přivedeno do druhé vrstvy kryostatu z tlakové nádoby. Zkapalněné helium v druhé části ochlazuje přes chladicí prst vzorkový prostor, viz obr. 22. [19]



Obrázek 9

Fotka kryostatu, těsně po instalaci, na které můžeme vidět vysoký válec, což je hlavní část kryostatu, ke které je z boku připojena optická část kryostatu se vzorkovým prostorem.

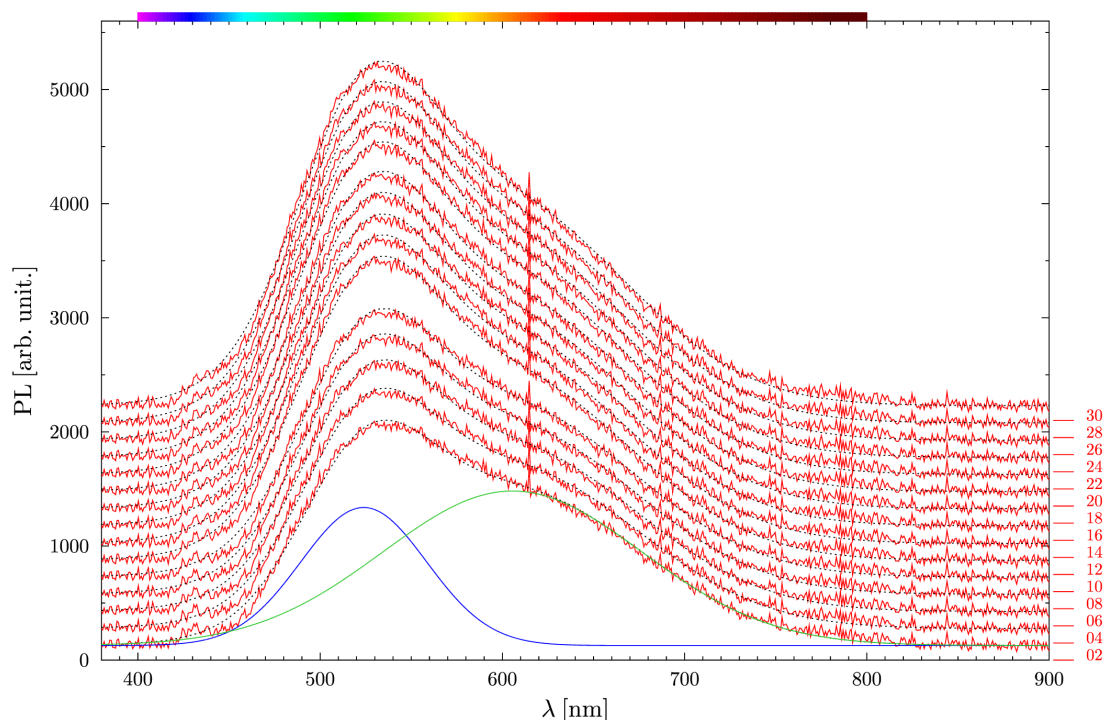
Chladicí proces se nazývá dvoufázový, protože v první fázi dojde ke stlačení helia v kompresoru a jeho přesunu do chladiče a ve druhé fázi dojde k ochlazení kryostatu rozpínáním helia, které se poté vrací do kompresoru. Protože v tomto tlakovaném okruhu nedochází k úbytku helia, nazýváme tento chladicí cyklus uzavřeným.

Prostor pro vzorek je pružně spojen s hlavní částí kryostatu, takže se prostor pro vzorek může posouvat ve všech směrech zhruba o 1 cm. Zároveň má průhledná okýnka shora i zdola. Shora je přiveden laser z experimentální sestavy a dolní okýnko se používá ke spodnímu nasvícení vzorku pro mikroskopii.

5. Experimentální výsledky

5.1. Spektra vzorků kvantových teček

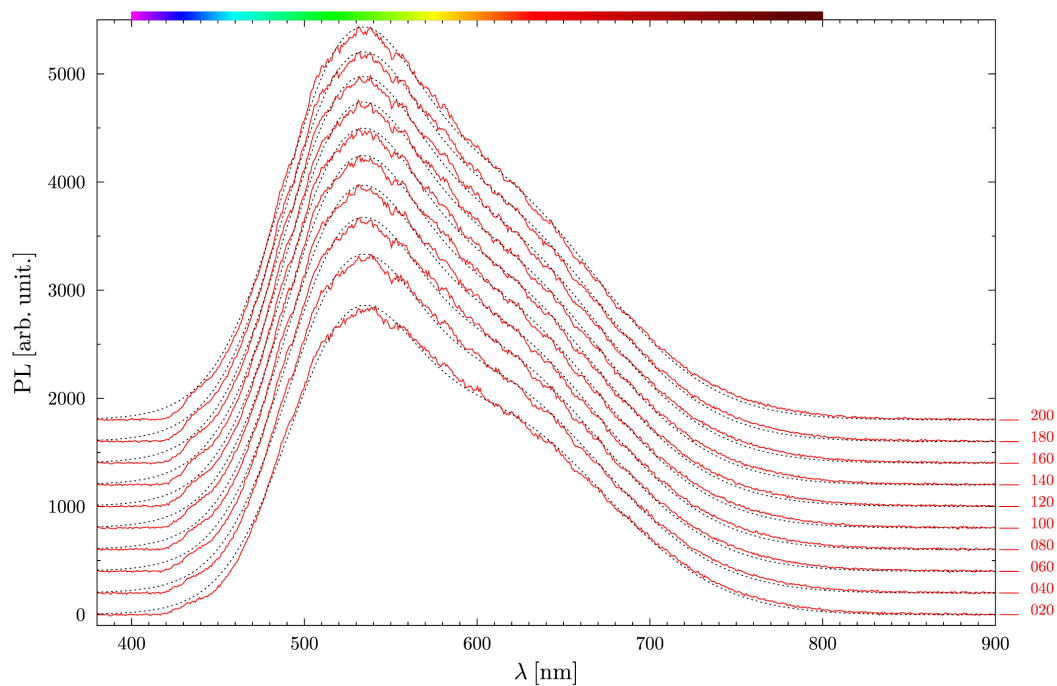
Spektra CQDs jsou závislá na velikosti jednotlivých kvantových teček. Z polohy a šířky peaku se proto v praxi usuzuje jejich velikost a velikostní rozdělení. Protože se ale jedná o agregáty, nelze rozeznat PL jednotlivých kvantových teček. Další charakteristikou jejich spekter je postupné vysvěcování, kdy při dlouhodobém vystavení excitačnímu záření začne docházet k přelévání excitační energie mezi několika peaky. Vysvěcování CQDs můžeme sledovat na obr. 10.



Obrázek 10 Spektra CQDs, při excitačním záření vlnové délky 403 nm. Spektra jsou doplněná o fit gaussovými křivkami, které představují peaky spektra. Jeden se nachází v zelené části viditelného spektra a druhý v červené části viditelného spektra.

U těchto vzorků vidíme, že se energie přelévá z peaku v červené oblasti spektra do peaku v zelené oblasti spektra. To nejspíše souvisí s vnitřní změnou materiálu.

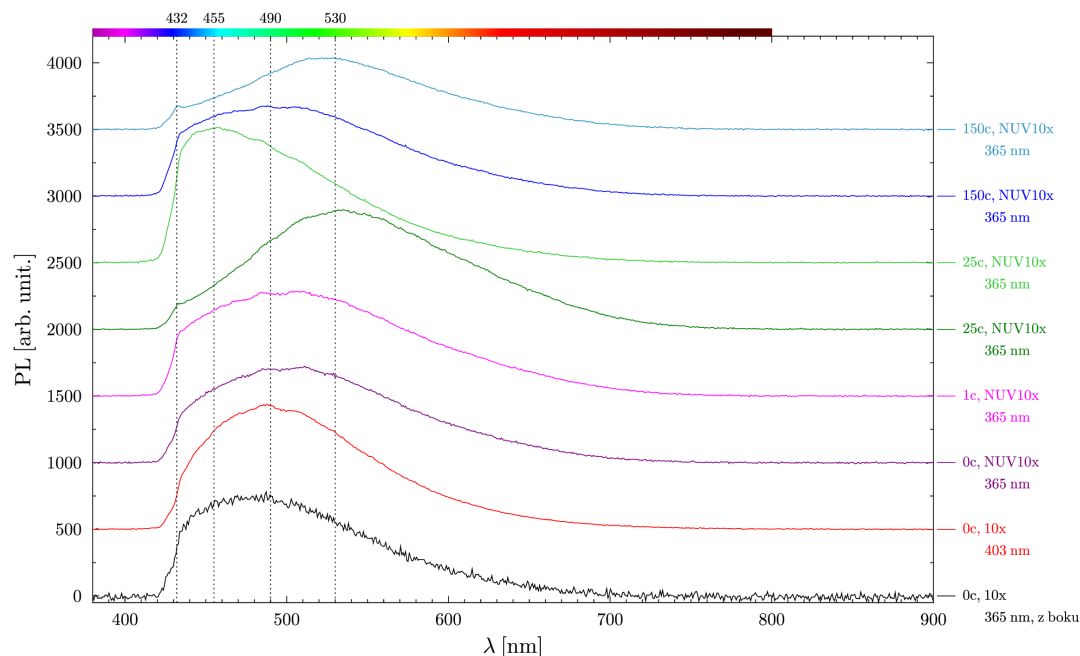
Abychom demonstrovali vyšší kvantovou účinnost PL při nízkých teplotách, provedli jsme měření za teploty 7 K, viz obr. 11. Na něm vidíme spektra, která jsou oproti předchozímu obrázku mnohem méně zašuměná, i přestože je integrační čas poloviční.



Obrázek 11 | Spektra CQDs, při excitačním záření vlnové délky 403 nm, za teploty 7 K. Integrační čas čipu byl nastaven na 0,5 s.

5.2. Spektra vzorků TiO₂

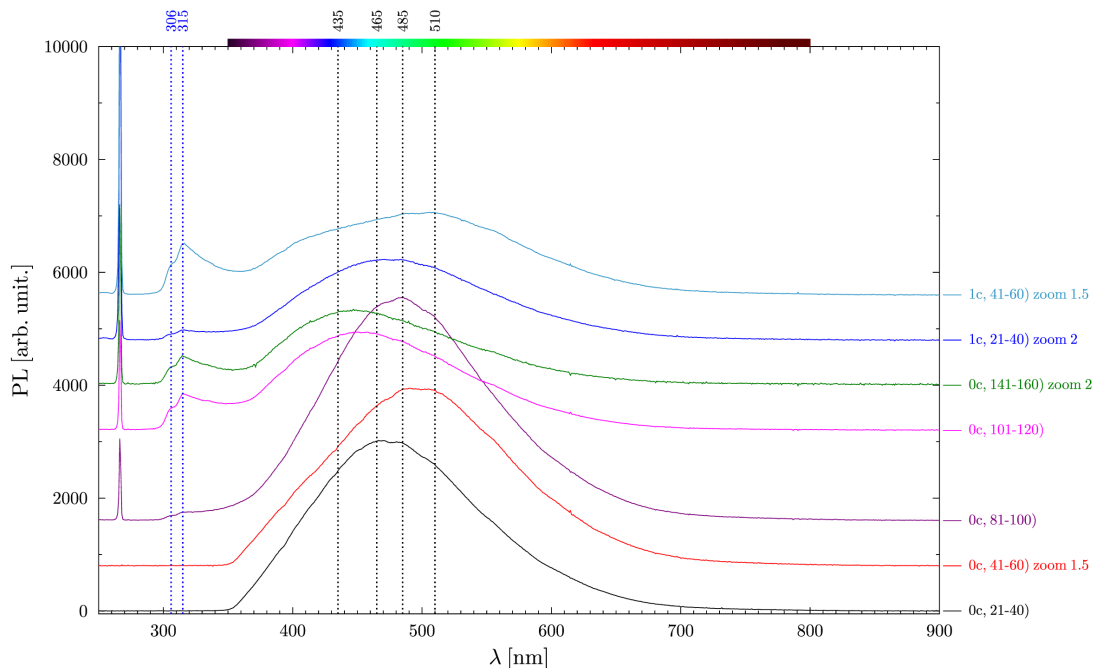
V této části jsou uvedena spektra vzorků TiO₂. Ta jsme poprvé měřili s excitačním laserem o vlnové délce 365 nm. Dále nás zajímala spektra při excitaci na vlnové délce 266 nm, proto jsme museli vyměnit všechny prvky, přes které prochází excitační svazek, tak, aby byly propustné v UV části spektra. Protože jsme našli několik rozdílných spekter, viz obr. 12, z nichž u několika byl nalezen peak na vlnových délkách blízkých mezní vlnové délce dichroického zrcátka, rozhodli jsme se použít i laser s kratší vlnovou délkou.



Obrázek 12

Spektra TiO₂, při excitačním záření vlnové délky 365 nm. Svislými čarami jsou vyznačeny důležité vlnové délky. V popisích vedle čar spekter je uvedeno jakou měl vzorek tloušťku krycí vrstvy. Spektrum namalované červenou čarou bylo získáno excitací vzorku laserem o vlnové délce 403 nm. Černou čarou je znázorněno spektrum, které jsme naměřili přiblížením vlákna vedoucího do spektroskopu k luminiskujícímu vzorku. Tím jsme si ověřili, že se žádný výrazný peak neztrácí průchodem optikou.

Posunutí excitační vlnové délky nám umožnilo najít peak v kratších vlnových délkách než 365 nm. Konkrétně se jedná o peak na vlnových délkách 315 nm a 306 nm, viz obr. 13.



Obrázek 13 | Spektra TiO_2 , při excitačním záření vlnové délky 266 nm. Svislými čarami jsou vyznačeny důležité vlnové délky.

5.3. Mikroskopové rozlišení obrazu

Pro přepočítání rozlišení z pixelů na jednotky délky jsme vytvořili sérii 11 obrázků, každý posunutý o $50 \mu\text{m}$ od předchozího. Posuv jsme provedli mikrometrickým šroubem a obrázky jsme sledovali a zaznamenávali kamerou. Protože dva po sobě jdoucí obrázky měly velkou společnou část, mohli jsme je překryvem této části spojit do jednoho obrázku. Takto jsme spojili všech 11 obrázků a změřili posun v px. Díky známému posunu v μm jsme zjistili velikost předmětu zobrazeného na 1 px. Takto získané výsledky jsme ověřili spočítáním posunutí obrázků vůči sobě, hledáním maxima korelační funkce při posunu obrázků.

- Při zvětšení 10x odpovídá 1 px 363 nm.
- Při zvětšení 50x má 1 px velikost 73 nm.

Tento poměr odpovídá skutečnosti, že zvětšení dvou použitých objektivů je v poměru 10:50.

5.4. Charakterizace měření za nízkých teplot

Pro měření za nízkých teplot je potřeba aparaturu před začátkem měření nejprve připravit. Příprava sestává ze 2 kroků:

- Vakuování kryostatu, typický čas 12 h.
- Chlazení na požadovanou teplotu, typický čas 2 h.

Tato příprava je časově náročná, s čímž je potřeba při používání této soustavy počítat, proto doporučujeme umístit vzorek do vzorkového prostoru den předem a nechat soustavu vakuovat přes noc. Dále je také potřeba počítat s ohřevem kryostatu zpět na pokojovou teplotu, který trvá podstatně delší dobu než chlazení, kvůli tomu, že topné tělíčko je velmi malé a proces tedy nejde moc urychlit.

5.4.1. Vakuování kryostatu

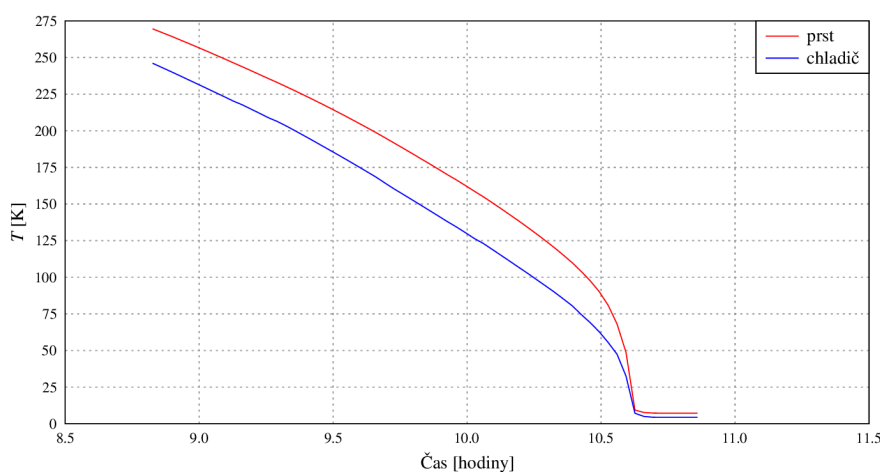
Vakuování kryostatu probíhá pomocí soustavy dvou vývěv, jedné rotační vývěvy a jedné turbomolekulární vývěvy. Turbomolekulární vývěva dosáhne specifikovaných maximálních otáček za sníženého tlaku, zhruba 10^{-3} mbar. Pro vytvoření tohoto podtlaku použijeme právě rotační

vývěvu, která požadovaných hodnot dosáhne zhruba za 5 min. Po této době by již měla turbomolekulární vývěva dosáhnout maximálních otáček, které jsou 60 000 otáček za minutu. Poté se vývěva přepne z urychlovacího režimu do stabilního režimu. Turbomolekulární vývěva nemůže pracovat proti atmosferickému tlaku, proto se používá jako předstupeň rotační vývěva.

Aby bylo možné spustit chlazení, musíme dosáhnout tlaku $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Toto vakuování trvá minimálně 6 hodin, ale je lepší nechat kryostat vakuovat déle. Pokud bychom uzavřeli vakuový ventil kryostatu, je sestava vývěv schopná dosáhnout tlaku řádově 10^{-6} mbar. Pokud je ale kryostat otevřen dochází k natékání vzduchu skrze něj a nejnižší tlak, kterého jsme schopni dosáhnout je $8 \cdot 10^{-5}$ mbar.

5.4.2. Chlazení a zpětný ohřev kryostatu

Pokud je kryostat dostatečně vyvakuován, můžeme spustit chlazení. Při tomto chlazení dále poklesne tlak až na $2 \cdot 10^{-6}$ mbar, protože dochází ke zkapalnění zbytkových plynů, které jsou přítomné ve vakuované části kryostatu. Závislost teploty na čase při vychlazování kryostatu je znázorněna na obr. 14. Protože má kryostat dvě tepelná čidla, jsou na grafu dvě křivky, každá představuje časový vývoj teploty v jiné části kryostatu. Modrá je teplota ve vnitřní části kryostatu, kde dochází ke zkapalňování helia. Červená křivka představuje teplotu ve vzorkovém prostoru na konci prstu, který propojuje chlazenou vnitřní část kryostatu se vzorkovým prostorem. Tato teplota by měla odpovídat teplotě měřeného vzorku.



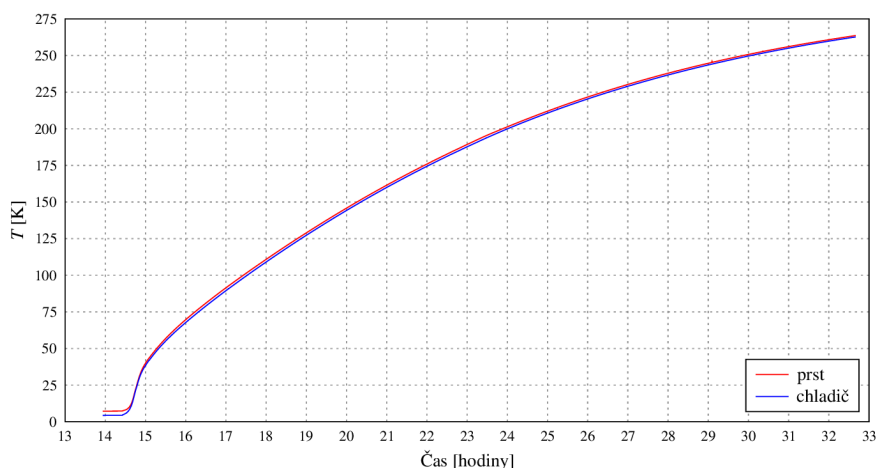
Obrázek 14 | Časový průběh chlazení, modrá křivka představuje průběh ve druhé části kryostatu, kde dochází ke zkapalňování helia, červená představuje průběh na konci chladičího prstu, v prostoru pro vzorek.

Chlazení až na teplotu 7 K trvá přibližně 1 hodinu a 50 minut. Poté můžeme měřit dvěma způsoby. Se zapnutým kompresorem chlazení, což se ale projevuje vibracemi vzorku. Nebo kompresor kryostatu vypneme, kdy máme k měření dostupný pouze určitý časový interval, než začne docházet k ohřívání kryostatu. To odpovídá době, než se odpaří veškeré zkapalněné helium v druhém okruhu.

Kryostat umožňuje i měření za jiných teplot než 7 K, kdy se zapne vyhřívání optické části kryostatu a kombinací topení a chlazení se ustanoví nová teplotní rovnováha. Pro nastavení požadované teploty se používá kontroler Cryo-Con 22C s nastavením PID smyčky pro regulování teploty. [20] Regulace teploty probíhá dorovnáváním úrovně topení, tak abychom dosáhli požadované teploty při stále zapnutém chlazení. Při měření za vyšší teploty nelze vypnout kompresor kryostatu, protože teplota začne okamžitě narůstat.

Z našich pozorování jsme vyvodili, že po vypnutí kompresoru chlazení začne teplota v kryostatu narůstat po 30 minutách od vypnutí. Teplota samovolně roste rychlostí zhruba 20 K za hodinu, viz obr. 15. Tento nárůst je zpočátku větší, postupně ale zvolňuje.

Doba, kterou potřebujeme k samovolnému ohřevu kryostatu, bez použití vnitřního topení, na pokojovou teplotu je zhruba 14 hodin.



Obrázek 15 | Časový průběh samovolného ohřevu

5.5. Charakterizace vlivu vibrací na rozlišení

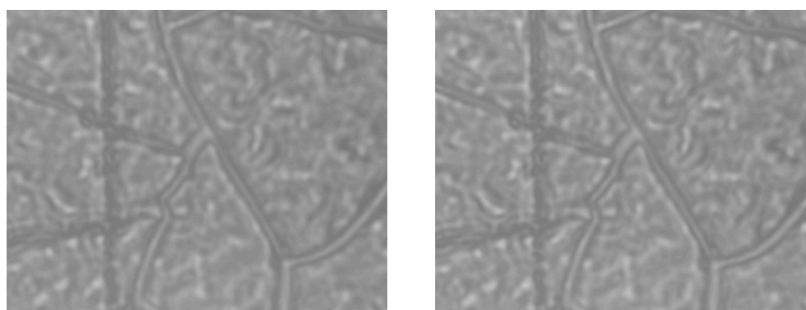
Pro mikroskopické měření je potřeba identifikovat zdroje vibrací a eliminovat jejich vliv na měření. Pokud chceme používat kryostat, musíme zapnout vakuování a chlazení kryostatu. Tím začne docházet k vibracím. Dalšími zdroji vibrací můžou být například osoby pohybující se v laboratoři.

Pro měření se používá antivibrační stůl, který by měl eliminovat vibrace ze zdrojů mimo tento stůl. Vibrace vakuovací soustavy jsou potlačeny, protože vývěvy jsou na samostatné polici a jsou propojené s kryostatem pružnou hadicí. Kompresor je umístěn mimo prostor stolu. Je sice připojen k horní části kryostatu pevnými tlakovými hadicemi, ale tlakové hadice se stolu nedotýkají.

Posledním zdrojem vibrací je samotný princip fungování kryostatu. Vibrace vznikají díky expanzi helia ve vnitřní části kryostatu, kdy rozpínající se plyn naráží na stěny vnitřní části kryostatu. Výrobce kryostatu se snaží omezit tyto vibrace tím, že oddělil vnitřní část a vnější část kryostatu pružnou gumou. Vnitřní část je vyvedena nahoru a má vlastní stojan nezávislý na antivibračním stole. Vibrace vnitřní části se ale rezonančně přenáší na vnější část a dále na stůl. Ten ale rezonanční vibrace pohltí a na vzorek se nepřenáší díky upevnění vzorkového prostoru.

Vibrace vnitřní části se chvěním také částečně přenáší na chladicí prst, kterým se vibrace šíří ke vzorku. Jsou zmírněné pružinami, které drží chladicí prst se vzorkovým prostorem, a volným připojením chladicího prstu na vnitřní chlazenou část kryostatu měděnými kabely. Toto volné ukotvení může způsobovat při změně teploty drift vzorku.

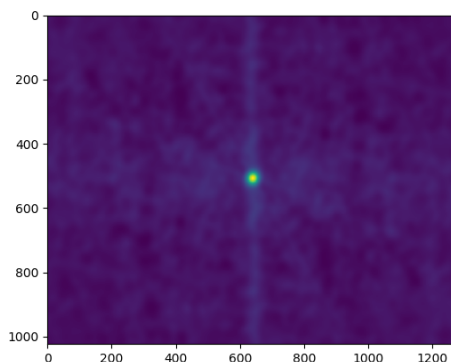
Abychom zjistili, jak vibrace ovlivňují měření, zaznamenali jsme sekvenci 100 fotek. Vzájemné posunutí dvou po sobě jdoucích fotek (viz obr. 16) jsme zjistili pomocí hledání maxima korelační funkce při posunu obrázků. Obrázek 17 představuje matici korelační funkce při posunu obrázku



Obrázek 16 | Dva obrázky zachycené v krátkém časovém okamžiku (zvětšení obrázků je 50x).

ve 2D. Světlý bod ve středu obrázku představuje místo maximální korelace. Korelace i posun byl měřen ve 2D.

Korelace se počítají při symetrickém posuvu doleva a doprava, nahoru a dolů. Pokud je maximum korelací ve středu obrázku, v bodě [512,640], znamená to, že obrázky nejsou vzájemně posunuté.

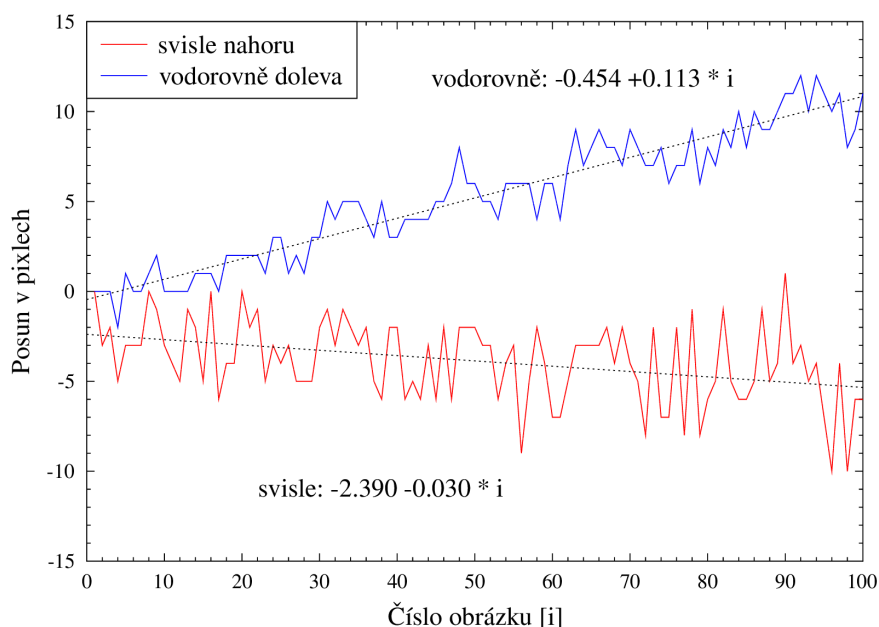


Obrázek 17 | Nalezení bodu maximální korelace dvou snímků zobrazených na obr. 16.

Na ukázkovém obrázku je posun o 4 px směrem dolů. Ve druhém směru je posun nulový. Protože jednomu px odpovídá vzdálenost 73 nm, byl výsledný posun 292 nm.

Měli bychom definovat námi používané označení směru pohybu vzorku, pomocí chladícího prstu, který spojuje vnitřní část kryostatu se vzorkovým prostorem. Vodorovný směr (vlevo a vpravo) představuje pohyb podél prstu a svislý směr (nahoru a dolů) odpovídá pohybu kolmo na prst. Oba tyto směry jsou rovnoběžné s rovinou stolu.

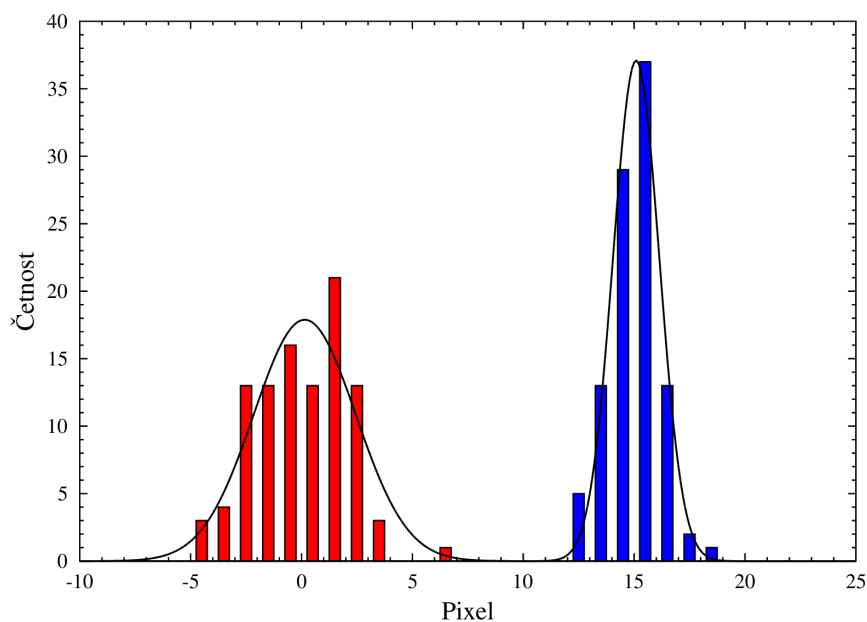
Zpracování sekvence 100 fotek ukazuje obr. 18. Je na něm vidět vzájemné posunutí vybrané fotky vůči první fotce sekvence.



Obrázek 18 | Posun vzorku CQD při teplotě 7K za dobu 18,5 minut, ze záznamu 100 fotek pořízených s 50x zvětšením, viz obr. 16.

Z toho grafu je vidět, že sledovaný vzorek neustále driftuje dolevo dolů a dochází k vibracím (rychlé fluktuace). Když nafitujeme drift vzorku lineární funkcí v čase, zjistíme, že ve vodorovné ose se pohybuje o 45 nm za minutu a ve svislé ose o 12 nm za minutu.

Pokud odečteme lineární drift, tak zbylá data můžeme nafitovat Gaussovou křivkou, viz obr. 19. Určením FWHM (full-width at half maximum) Gaussovy křivky můžeme zjistit intenzitu vibrací.



Obrázek 19 | Histogram vibrací z obr. 18. Svislé vibrace jsou červeně, vodorovné vibrace jsou zakresleny modře a pro přehlednost posunuty o 15 pixelů. Křivky jsou gaussovský fit.

Pro vibrace ve vodorovném směru, podél chladícího prstu, dostáváme šířku rozdělení 2,5 px a ve svislém směru, kolmo na chladící prst, 5,4 px. To odpovídá vibracím v rozmezí 183 nm ve vodorovném směru a 394 nm ve svislém směru. Z těchto pozorování je vidět, že ve vodorovném směru dochází k menším vibracím a většímu driftu a ve svislém směru jsou větší vibrace, ale menší drift. Zjištěné číselné hodnoty jsou shrnuty v tab. 1.

Tabulka 1 | Drift a vibrace vzorkového prostoru v kryostatu, při vychlazení na 7 K.

vodorovný drift		svislý drift		vodorovné vibrace		svislé vibrace	
[px/min]	[nm/min]	[px/min]	[nm/min]	[px]	[nm]	[px]	[nm]
0,6	45	0,2	12	2,5	183	5,4	394

Závěr

Tato práce je věnovaná konstrukci a optimalizaci sestavy pro sledování mikrofololuminiscence. V teoretické části jsme shrnuli základní poznatky o luminiscenční spektroskopii. Na základě tohoto teoretického rozboru jsme zkonstruovali a zoptimalizovali dvě různé experimentální sestavy na sledování mikrofololuminiscence. Optimalizace spočívala ve volbě vhodných komponent, vzdáleností mezi nimi a ve vhodném zaostření čoček.

Z porovnání sestavy s dichroickým zrcátkem a sestavy s mikrozrcátkem jasně vyplývá, že pokud není fundamentální zábrana v použití dichroického zrcátka, např. nepotřebujeme často měnit excitační vlnovou délku a stačí nám jedna excitační vlnová délka, tak je sestava s dichroickým zrcátkem výhodnější. To nejen z hlediska světelnosti a samotného pozorování, ale také z hlediska optimalizování sestavy. Pro excitační spektroskopii je sestava s mikroskopickým zrcátkem nezbytná, je ale potřeba počítat s menším kvantovým výtěžkem a zkresleným zobrazením povrchu vzorku.

Při měření za nízkých teplot je nutno počítat s časově náročnou přípravou. Kryostat se vakuje zhruba 12 hodin, samotné chlazení kryostatu trvá 2 hodiny. Při zapnutí kryostatu se začnou projevovat vibrace. Pokud nepotřebujeme přesně lokalizovat místo luminiscence (u homogenních vzorků), nepředstavují vibrace velký problém. Vibrace z většiny zdrojů se nám podařilo eliminovat. Vibrace, které vznikají při rozpínání helia v kryostatu, nelze úplně odstranit, protože jsou úzce spojeny s principem chlazení. Jsou omezeny pružným spojením optické části a hlavní části kryostatu, a také připojením chladicího prstu v vzorkovém prostoru na vnitřní část kryostatu měděnými dráty. Zbytkové vibrace jsou momentálně charakterizovány fluktuacemi polohy vzorku, které se hýbou ve stovkách nanometrů. Konkrétně pro směr rovnoběžně s chladícím pístem jsou fluktuace v rozmezí 183 nm a ve směru kolmo na chladící píst 394 nm.

Vzorek zároveň driftuje rychlostí 45 nm za minutu směrem od kryostatu a rychlostí 12 nm za minutu vodorovně, kolmo na chladící prst. Drift je způsoben vibracemi, protože vzorek není umístěn úplně pevně, aby se omezily vibrace. Druhá příčina driftu je teplotní gradient, který vzniká v prostoru chladicího prstu. Chladící prst se proto lehce roztahuje, aby dosáhl termodynamické rovnováhy.

Kryostat umožňuje pomocí uzavřeného cyklu helia zchladit vzorek až na 7 K. Na této teplotě kryostat vydrží dobu zhruba dvacet minut i po vypnutí kompresoru chlazení, čímž dojde k úplnému zastavení vibrací. Tato doba odpovídá času, než se zkapalněné helium odpaří. Pokud znova zapneme kompresor chlazení, můžeme teplotu udržet na 7 K.

Pokud bychom chtěli měřit za jiné snížené teploty, vibracím se nelze vyhnout. Pro stabilizaci vyšší teploty se musí zapnout topné těleso, které vhodným nastavením výkonu vytvoří nový bod termodynamické rovnováhy. Proto se při vypnutí kompresoru chlazení poruší termodynamická rovnováha a dojde k okamžitému nárůstu teploty vzorku. Po ukončení měření za nízkých teplot je potřeba kryostat kontrolovaně zahřát, aby nedošlo k jeho poškození. Samovolné zahřívání trvá zhruba 14 hodin, s čímž je potřeba počítat při plánování měření s využitím kryostatu. Pokud zapneme kontrolované zahřívání, můžeme tuto dobu zkrátit až na 3 hodiny.

Popsaná experimentální sestava je vhodná pro měření fololuminiscence na objektech větších než $1\ \mu\text{m}$, pokud měříme za pokojové teploty. Sestava je momentálně sestavená ve dvou kopiích, každá pro jinou excitační vlnovou délku. Obě využívají dichroického zrcátka. První ze sestav je konstruována pro laser s vlnovou délkou 403 nm, druhá pro laser s vlnovou délkou 266 nm. Pokud bychom chtěli měřit v sestavě s mikrozrcátkem, stačí jednoduše vyměnit vnitřní část sestavy.

Se sestavou pro laser o vlnové délce 266 nm plánujeme pokračovat v měření luminiscence vrstev TiO_2 s využitím streak kamery pro získání časového rozlišení doznívání luminiscence. Pokud nebudeme nuceni změnit vlnovou délku laseru, jsou obě sestavy zoptimalizované tak, aby výstup na spektrometru i kameře byl co nejlepší. Optimalizaci doporučujeme před každým měřením krátce zkontrolovat, protože připojováním vláknových konektorů dochází k jejímu rozladění.

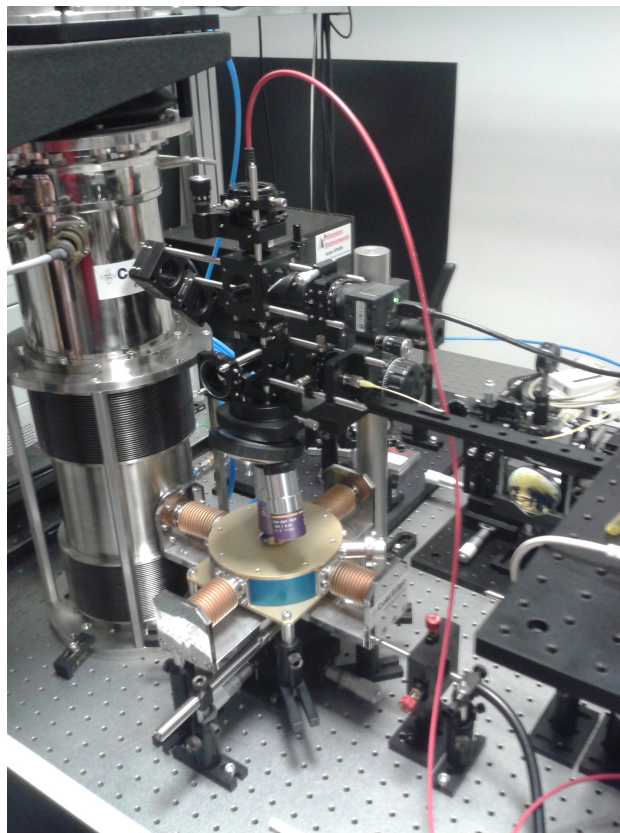
Seznam použitých zdrojů

- [1] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři. Praha: Academia, 2014. Průhledy (Academia). ISBN 978-80-200-2394-0.
- [2] Jablonski diagram: Figure 1.5 : Possible scenario with absorption, internal conversion, vibrational relaxation, intersystem crossing, and phosphorescence processes shown. In: Chemistry LibreTexts [online]. Chemistry LibreTexts, 2018 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram
- [3] KRIST, Jiří, František GÉLA, Fabián FRONČEK a Martin KUBALA. Luminiscence v běžném životě i v laboratoři. Chemické Listy [online]. 2008, 102(11), 1012-1016 [cit. 2018-04-15]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_11_1012-1016.pdf
- [4] SOUBUSTA, Jan. Fyzika pevných látek SLO/PL. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN isbn978-80-244-3095-9.
- [5] Part 5: Spectral Resolution. B&W TEK [online]. B&W Tek, c2017 [cit. 2018-04-19]. Dostupné z: <http://bwtek.com/spectrometer-part-5-spectral-resolution/>
- [6] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. Luminiscenční spektroskopie. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.
- [7] SCHANDA, J. On the measurement of luminescence excitation spectra. Journal of Luminescence [online]. 1974, 8(6), 507-509 [cit. 2018-04-16]. DOI: 10.1016/0022-2313(74)90017-9. ISSN 00222313. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022231374900179>
- [8] ZATSEPIN, A. F. a D. Yu. BIRYUKOV. The temperature behavior and mechanism of exciton luminescence in quantum dots. Physical Chemistry Chemical Physics [online]. 2017, 19(28), 18721-18730 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1039/C7CP03357E. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP03357E>
- [9] BAKER, Sheila N. a Gary A. BAKER. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. Angewandte Chemie International Edition [online]. 2010, 49(38), 6726-6744 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.1002/anie.200906623. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200906623>
- [10] QU, Songnan, Xiaoyun WANG, Qipeng LU, Xingyuan LIU a Lijun WANG. A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots. Angewandte Chemie International Edition [online]. 2012, 51(49), 12215-12218 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.1002/anie.201206791. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201206791>
- [11] Zhu, H., Wang, X.L., Li, Y.L., Wang, Z.J., Yang, F., and Yang, X.R. (2009) Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. Chem. Commun., 45, 5118–5120
- [12] KOWALSKI, Damian, Doohun KIM a Patrik SCHMUKI. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. Nano Today [online]. 2013, 8(3), 235-264 [cit. 2018-04-16]. DOI: 10.1016/j.nantod.2013.04.010. ISSN 17480132. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013213000479>
- [13] SOPHA, Hanna, Karel TESAR, Petr KNOTEK, Ales JÄGER, Ludek HROMADKO a Jan M. MACAK. TiO₂ nanotubes grown on Ti substrates with different microstructure. Materials Research Bulletin [online]. 2018, 103, 197-204 [cit. 2018-04-16]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.03.036. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540817346962>
- [14] Pigtailed Laser Diodes, Single Mode Fiber. Thorlabs [online]. Thorlabs, 2018 [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=1489
- [15] NL200 series. Ekspla [online]. Ekspla, 2018 [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: <https://ekspla.com/product/nl200-series-compact-air-cooled-short-pulse-duration-lasers/>

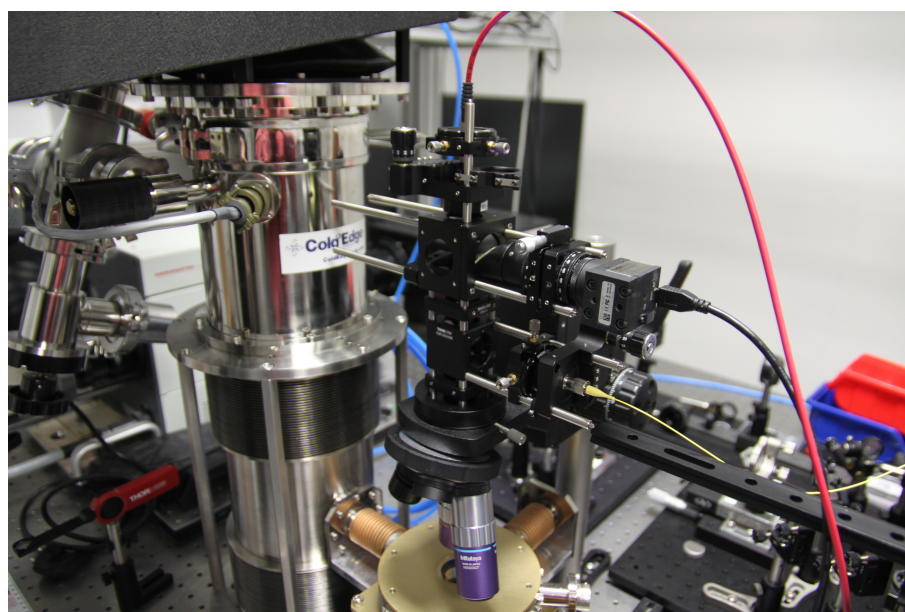
- [16] Mitutoyo NIR, NUV, and UV Infinity Corrected Objectives. Edmund Optics [online]. 2018 [cit. 2018-02-28]. Dostupné <https://www.edmundoptics.com/microscopy/infinity-corrected-objectives/Mitutoyo-NIR-NUV-and-UV-Infinity-Corrected-Objectives/>
- [17] CMOS Cameras: USB 2.0 and USB 3.0. Thorlabs [online]. Thorlabs, c1999-2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: https://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4024&pn=DCC1240M
- [18] QE65 Pro Data Sheet. In: Ocean Optics [online]. Ocean Optics, c1989-2018 [cit. 2018-04-11]. Dostupné z: <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/OEM-Data-Sheet-QE65Pro.pdf>
- [19] Closed Cycle Cryocooler Principles of Operation. Advanced Research Systems [online]. 2008 [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: <https://www.arscryo.com/cryocooler-principles-of-operation/>
- [20] Model 22C Cryogenic Temperature Controller. Cryogenic Control Systems [online]. Cryogenic Control Systems, c1998-2018 [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://www.cryocon.com/M22CProdFolder.php>

Příloha 1. Fotodokumentace

V této části jsou dodatečné fotografie sestavy, které jsme do textu nezařadili. Příkládáme je zde, abychom ukázali finální vzhled experimentální sestavy. Na obr. 20 je ukázána experimentální sestava s mikrozrcátkem a na obr. 21 je sestava s dichroickým zrcátkem.

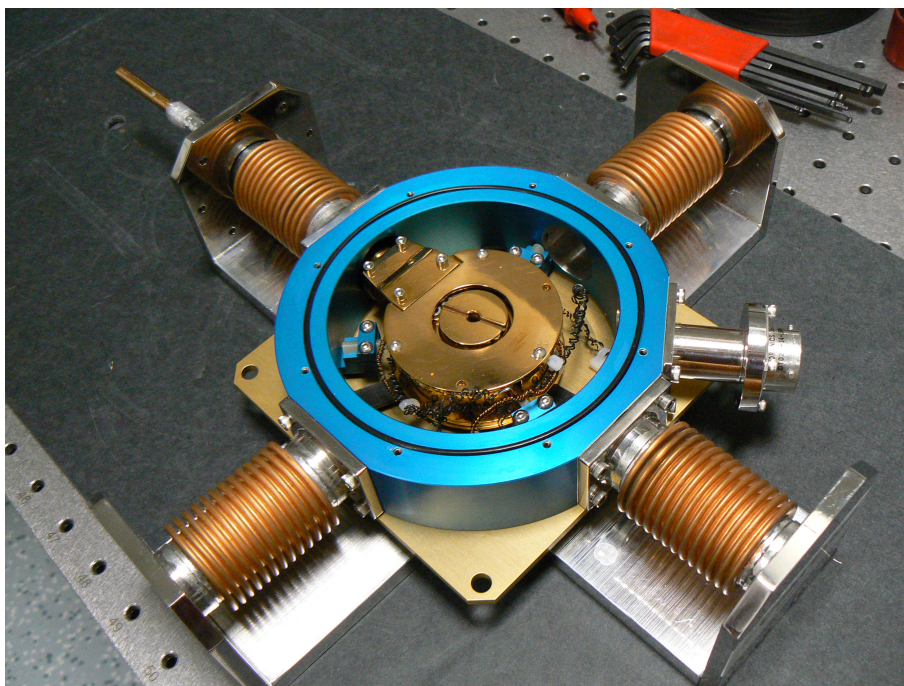


Obrázek 20 | Fotografie experimentální sestavy s mikrozrcátkem a kryostatu.

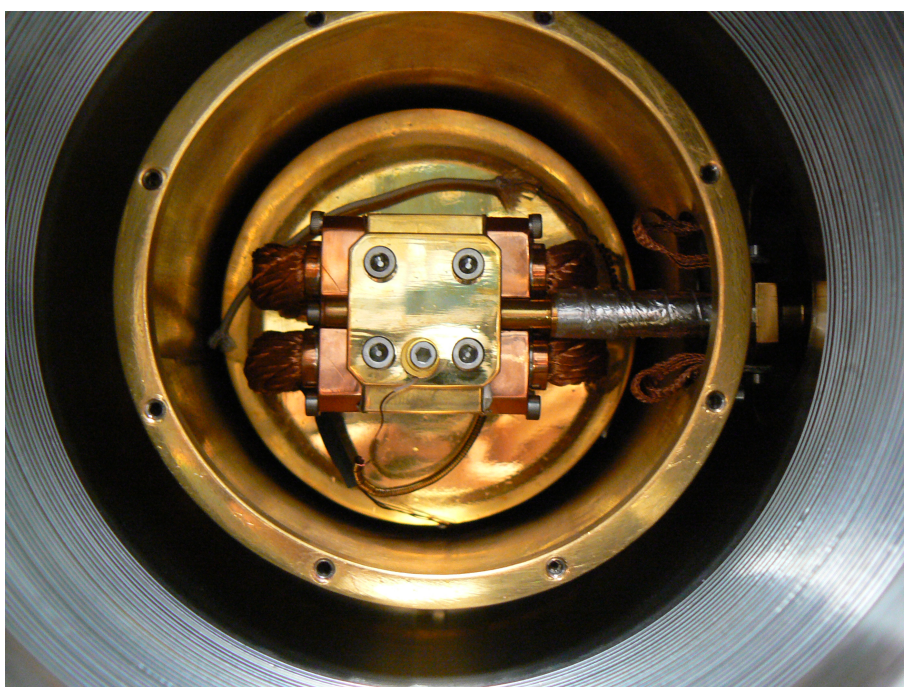


Obrázek 21 | Přiblížení na mikroskopickou část experimentální sestavy s dichroickým zrcátkem.

Na obr. 22 je ukázána optická část kryostatu s chladícím prstem a na obr. 23 je vnitřní část kryostatu s chladícím prstem.



Obrázek 22 | Fotografie optické části kryostatu. Ve středu této části vidíme vzorkový prostor, který má vprostřed díru pro spodní osvětlení. Zároveň vidíme chladící prst, který spojuje vnitřní část kryostatu se vzorkovým prostorem.



Obrázek 23 | Fotografie vnitřní části kryostatu s připojeným chladícím prstem.