

# Svět (ne)zanedbatelných rozměrů

(Excitony za pokojových teplot)

ANTONIN FOJTÍK

„Pánové, neměli byste vrátit školné? Kde jste, proboha, studovali fyziku? S tím, co mi tu vykládáte, byste nesložili zkoušku ani z elementárního kursu fyziky! Nechte raději teoretizování a zopakujte pořádně experimenty! Jsem přesvědčen, že někde děláte chybu!“

Západoberlínského profesora A. Hengleina jsme vyvedli (spolu s dr. H. Wellerem) z důstojného klidu hypotézou předpokládající pro vysvětlení experimentálních dat existenci excitonů v mikroskopických krystalech sulfidu kademnatého za pokojových teplot, tedy teplot v jistém smyslu vysokých. Nám však v tomto stadiu práce připadala hypotéza excitonů již nevyhnutelná k objasnění neočekávaných maxim v absorpčním spektru studovaných koloidních roztoků.

Jak to často bývá, zamýšleli jsme původně studovat něco jiného. V Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského jsme se zabývali problémem uchovávání světelných informací v molekulových systémech. Jako modelové systémy biologických procesů využívání světelných informací (např. v biologických membránách nebo v procesech souvisejících s viděním) se ukázaly jako vhodné stilbazolové soli. Ty se nalézají ve dvou energeticky odlišných formách — izomeru trans a izomeru cis. Trans-izomer je zbarven intenzivně fialovočerveně, zatímco cis-izomer je víceméně bezbarvý. Po absorpci fotonů světla (dodáním energie) přechází systém ze stavu trans do stavu cis. Tento proces je vratný, odevzdáním energie přejde stav cis opět do stavu trans.

V procesu uchovávání světelných informací může hrát přenos elektronů významnou roli. Kation stilbazolové soli si elektron na okamžik vypůjčí (třeba od příslušného aniontu), a tím vykompenzuje svůj kladný náboj. To vede na okamžik ke ztrátě hlavní dvojnásobné vazby a lehce pak dojde k přechodu jednoho izomeru v druhý.

Když se zjistilo, že k přechodu jedné formy do druhé je zapotřebí dodat do systému elektron, spadlo nás dodat tento elektron přímo z vnějšího zdroje (např. elektrického) a studovat optoelektrické chování. Vzhledem k malé efektivitě pevných elektrod jsme pro dodání elektronu použili velmi malé částice polovodičů rozptýlené v roztoku tak dokonale, že se systém choval, jako by byl homogenní. Na tyto malé částice polovodiče se naadsorbovaly molekuly stilbazolové soli.

„Homogenní“ koloidní roztok mikroskopických částic sulfidu kademnatého s naadsorbovanými molekulami stilbazolové soli fungoval tak, jak jsme očekávali. Získali jsme optoelektrický prvek, u kte-

řeno je možné ovládat optické vlastnosti elektricky.

Při detailním studiu optických vlastností tohoto systému jsme však narazili na nepochopitelný jev. Začátek absorpčního pásu sulfidu kademnatého byl ve spektru posunut k vyšším energiím fotonů (ke kratším vlnovým délkám) a místo očekávaného širokého hladkého pásu se na něm vyskytovala úzká nadbytečná maxima. Proč, když ze vzorků vyrobených v laboratoři profesora M. Grätzela v Lausanne a stejně tak ze vzorků vyrobených v laboratoři profesora Hengleina v Berlíně získali slušné se chovající hladká spektra?

V tuto chvíli jsme nadbytečná maxima ani posunutí začátku absorpčního pásu ještě nedovedli vysvětlit. A jak to obvykle bývá, spíše jsme hledali chybu v experimentu. Znovu jsme pečlivě prošli celý náš postup výroby koloidního roztoku sulfidu kademnatého, avšak naše spektra zůstávala stále hrbatá. Odborníci tehdy doporučili věnovat větší pozornost definované přípravě částic sulfidu kademnatého, čistotě výchozích látek a zejména čistotě použité destilované vody. Použili jsme tedy u nás nejčistší dostupné výchozí látky, avšak snad s ještě záhadnějším výsledkem. Prověřovali jsme všechno, i způsob měření spektra a nastavení mřížky monochromátoru. Nová a nová měření, porovnávání se spektry zahraničních laboratoří a stále stejné výsledky. Jediné, co nám zahraniční laboratoře potvrdily, byla tvorba iontu  $\text{SO}_4^{2-}$  při fotokorozi sulfidu kademnatého.

My jsme si však v této době již byli jisti, že nejde o žádnou systematickou chybu našich experimentů. Bylo už jen otázkou času domluvit se, že postup přípravy koloidního roztoku sulfidu kademnatého předvedeme v berlínské laboratoři. Stalo se tak s největší možnou přesností. Výsledek potvrdil naši předchozí práci.

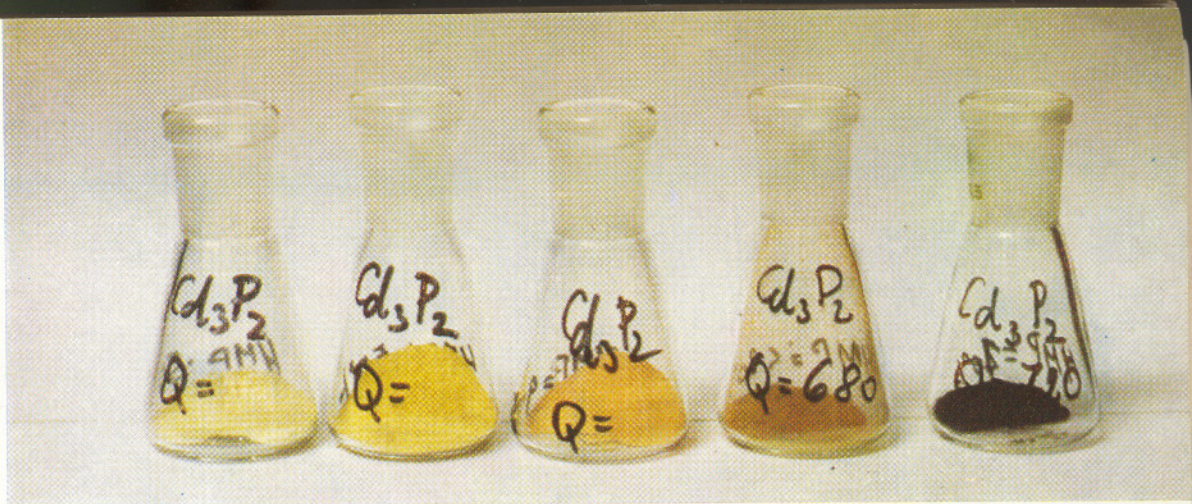
Všechny dosud nezodpovězené otázky tu jsou znova a naléhavěji. Vedle stále nezodpovězené otázky, proč se ve spektrech objevují nadbytečná maxima, se vynořují ještě další otázky. Proč jsou tato maxima tepelně nestabilní? Proč po zahřátí na  $80^\circ\text{C}$  dostáváme „slušně vychovaná“ hladká spektra shodná s publikovanými výsledky jiných zahraničních laboratoří?

Foton s dostatečnou energií (s energií větší než je šířka zakázaného pásu) může v polovodičích vyrazit elektron ze zaplněného valenčního pásu do prázdného vodivostního pásu (obr. 1, 2). Na tento prázdný stav ve valenčním pásu (díru) se můžeme dívat jako na kladně nabitě místo v krystalové mřížce (z neutrální mřížky byl vyražen záporný elektron). Tato oblast pozitivního náboje se může v krystalové mřížce pohybovat (přeskoky elektronů ze sousedních oblastí). Za vhodných okolností (při velmi nízkých kryogenních teplotách) může vyražený elektron a díra vytvořit vázaný stav (obr. 3), podobně jako vytváří záporně nabitý elektron a kladně nabitý proton vodíkový atom. Tento vázaný stav se nazývá exciton. Exciton může mít podobně jako vodíkový atom i vyšší energetické hladiny. Na rozdíl od vodíkového atomu však exciton může mít jen o jeden až dva řády větší rozměry. „Rozměr“ kvantového objektu, jako je atom nebo exciton, je dán kvantovou mechanikou vlnovou funkcí. Kvadrát této funkce udává pravděpodobnost výskytu elektronu v daném bodě. Pohyblivost excitonu je o 3–4 řády větší než pohyblivost elektronů ve vodivostním pásu.

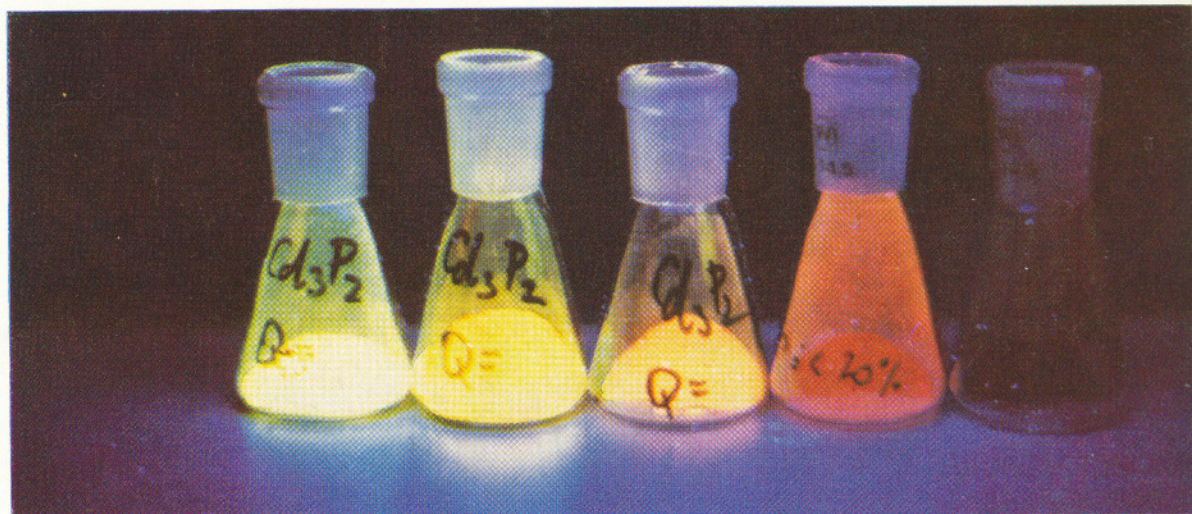
Ing. Antonín Fojtík, CSc. (\*1948). Vystudoval jadernou chemii na fakultě technické a jaderné fyziky ČVUT v Praze. Vedoucí vědecký pracovník Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, kde vede oddělení chemické reaktivity.

S klesajícím rozměrem částic fosfidu kadmnatého (obr. A, B) a sulfidu kadmnatého (obr. C, D) se posouvá také absorpční spektrum (obr. A, C) a fluorescenční spektrum (obr. B, D). Rozměry kvantových částic klesají od 5 nm do 1 nm (zprava doleva u obr. A a B a zleva doprava u obr. C a D). Fluorescenční spektrum bylo excitováno světlem o délce 366 nm

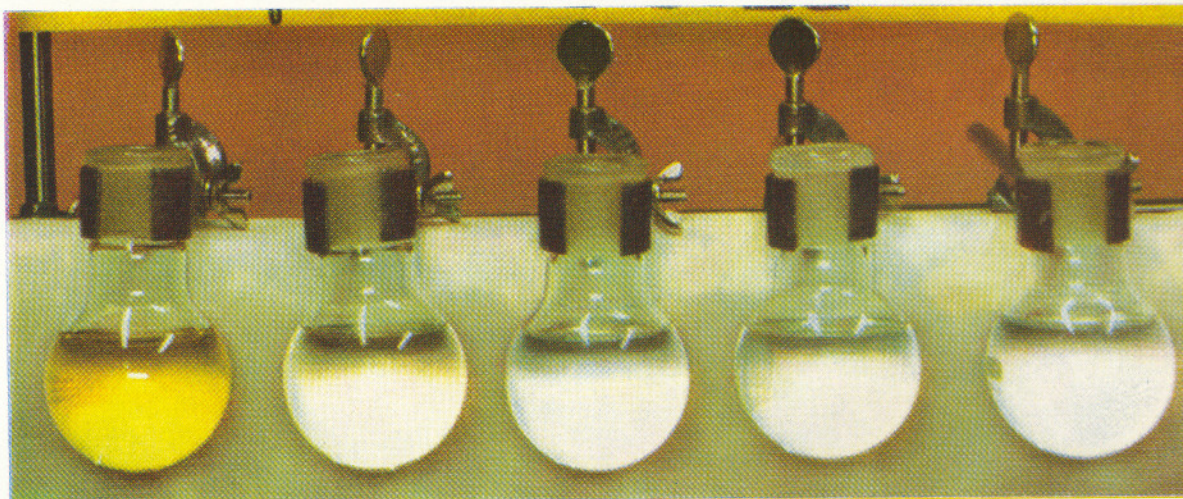
A



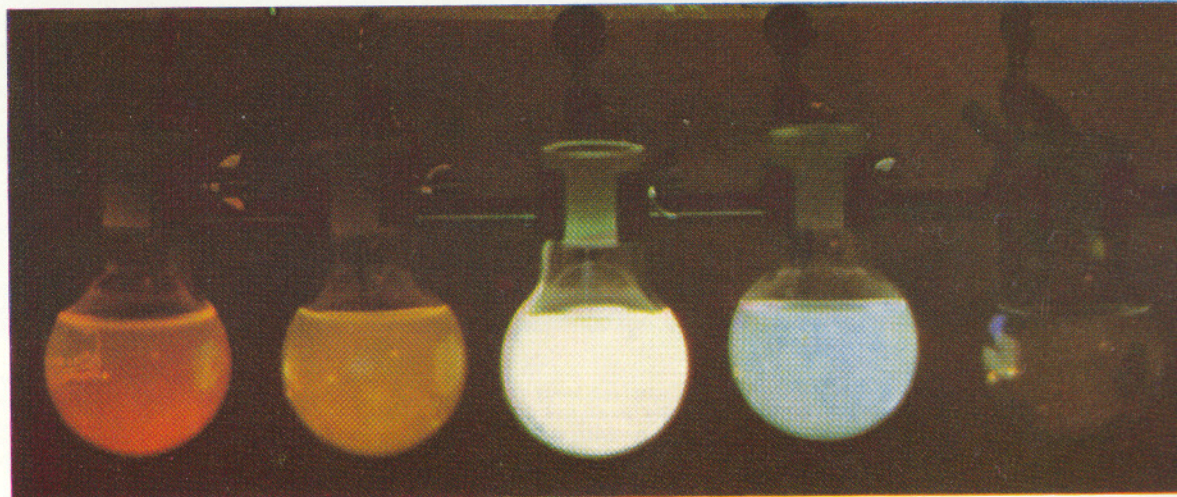
B

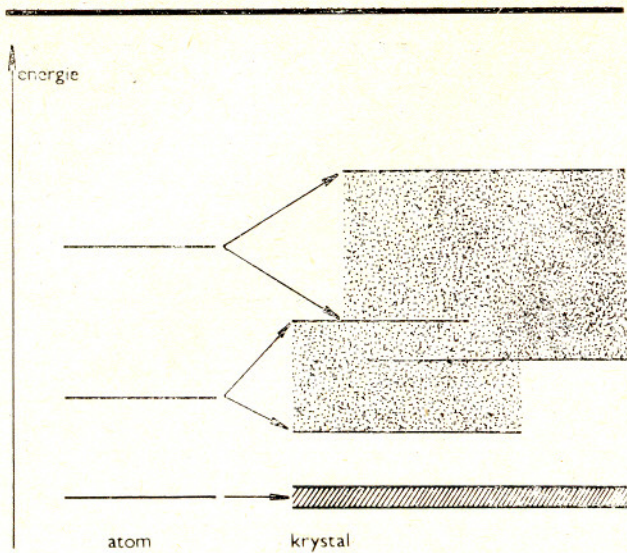


C

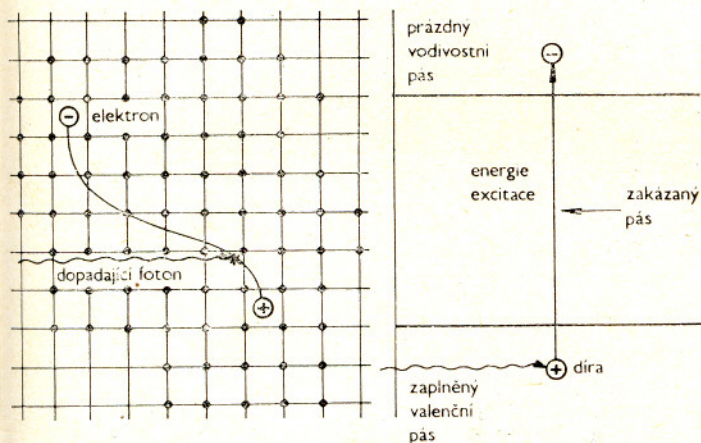


D





1. Kvantově mechanický pásový model pevných látek, který nahrazuje složitou interakci atomů jistým efektivním periodickým potenciálem, v němž se pohybují elektrony atomů. Energetické spektrum elektronů izolovaného atomu se pak rozpadne na pásy dovolených a zakázaných energií. Podle Pauliho principu může v každém pásu být nanejvýš jistý maximální počet elektronů. Dovolené pásy mohou být částečně nebo plně obsazeny, obsazení pásů ovlivňuje vlastnosti pevných látek



2. Vznik páru elektron-díra v krystalu polovodiče a znázornění tohoto procesu v pásovém modelu pevných látek (vpravo). Foton musí mít dostatečnou energii, aby mohl elektron vyrazit až do valenčního pásu. Foton s nižší energií než je šíře zakázaného pásu nemůže být absorbován

Absorpční i reflexní (odrazová) spektra polovodičů měřená při velmi nízkých teplotách ukázala, že těsně pod vodivostním pásem vykazují charakteristickou strukturu. Ta bývá připisována přechodům na vyšší energetické hladiny excitonu.

Naše spektra vykazovala podobnou strukturu, avšak za pokojových teplot. Předpokládali jsme přirozeně, že by tato struktura mohla souviset se vznikem excitonů. K odmítání naší hypotézy však existovaly důvody vyplývající z teorie. Ve velkém krystalu polovodiče leží excitované hladiny velmi blízko vodivostního pásu, vazebná energie excitonu je několik setin elektronvoltu. Poruchy působené tepelným pohybem iontů v mřížce vedou k rozpadu excitonu. A navíc je třeba kromě nadbytečných absorpčních maxim vysvětlit, proč dochází k posunu začátku absorpčního pásu.

3. Elektron a díra mohou vytvořit vázaný stav, který má podle kvantové mechaniky (podobně jako např. vodíkový atom) diskrétní energetické hladiny. Přechody excitonu z vyššího energetického stavu do nižšího stejně jako zánik excitonu (rekombinace elektronu a díry) jsou doprovázeny emisí fotonu

Jednoduchý modelový výpočet naznačil, že je-li částice polovodiče velmi malá (tj. blíží-li se svými rozměry „velikosti“ excitonu), objevují se v chování excitonu nečekané kvantové efekty. Exciton „cítí“ hranici částice, vliv povrchu částice přestává být zanedbatelný. To je snadno pochopitelné, atomy v povrchových vrstvách podléhají jinému elektrostatickému silovému poli než atomy hluboko uvnitř krystalu. U velmi malých krystalů, tvořených doslova několika málo atomy, ztrácejí smysl i samotné pojmy pásové teorie a na takový krystal by bylo třeba dívat se spíše jako na makromolekulu. Modelový výpočet naznačil, že dochází k posunu vodivostního pásu k vyšším energiím, a k rozestupu vzdálenosti mezi vodivostním pásem a excitonovými hladinami. To by vysvětlovalo, proč se začátek absorpčního pásu posunuje k vyšším energiím fotonů (ke kratším vlnovým délkám).

U experimentů, v kterých byla pečlivě kontrolována velikost vznikajících krystalků, se neobvyklá spektra začínají objevovat až pod určitou velikostí. Při měření velikosti krystalků jsme ještě přišli na to, že krystalky přednostně rostou spojováním určitých klastrů — základních seskupení sestávajících v případě sulfidu kademnatého z osmi molekul sulfidu kademnatého. Zahřátím na teploty nad 80 °C dochází ke spojování velmi malých částic a efekty spojené právě s malými částicemi vymizí. Ukázalo se také, že v koloidním roztoku se vyskytují částice různých velikostí a těm přísluší různá absorpční maxima.

Postupně jsme se naučili připravovat i další polovodiče v koloidním roztoku — fosfid kademnatý, arsenid kademnatý, fosfid zinečnatý, oxid zinečnatý, selenid inditý aj. Náš výzkum se rozšířil i na přípravu těchto polovodičů nejen v koloidním roztoku, ale pokusili jsme se tyto malé částice zabudovat i do pevné fáze, pokud možno tak, aby zůstaly zachovány jejich vlastnosti, dané právě velikostí.

Tyto materiály jsou potenciálně slibné např. v zobrazovací technice, kde by mohly umožnit např. vývoj barevné obrazovky s mnohem nižším provozním napětím. Od podobných aplikací nás však ještě dělí rozsáhlý základní i aplikovaný výzkum.

