



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Neli Streshkova

Femtosekundová absorpční spektroskopie ve studiu stimulované emise

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Studijní program: Fyzika (B1701)

Studijní obor: FOF (1701R026)

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Ďakujem môjmu školiteľovi prof. RNDr. Petrovi Malému, DrSc. za užitočné pripomienky, usmernenie a veľkú podporu pri písaní bakalárskej práce. Taktiež ďakujem doc. RNDr. Františkovi Trojánkovi, Ph.D. za vyvinutie a poskytnutie softvéru potrebného pre meranie experimentálnej časti bakalárskej práce a Mgr. Lubici Kováčovej za jazykové korektúry.

Název práce: Femtosekundová absorpční spektroskopie ve studiu stimulované emise

Autor: Neli Streshkova

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Cieľom práce je stavba a optimalizácia experimentálneho usporiadania pre meranie prechodnej transmisie a optického zisku metódou femtosekundovej excitácie a sondovania. Usporiadanie kombinuje technológiu parametrického generovania excitačných pulzov s laditeľnou vlnovou dĺžkou a generovaním femtosekundového kontinua ako spektrálne širokého sondovania. V práci sú extenzívne študované podmienky generovania superkontinua v kremennej dosičke z praktického hľadiska. Aparatúra bola testovaná na dvoch typoch vzoriek: roztoku rodamínu 6G v metanole a na polovodičovej nanokryštalickej vzorke – skle dopovanom nanokryštálmi CdSSe. Boli zmerané časovo rozlíšené spektrá prechodnej transmisie oboch vzoriek a získaná spektrálna závislosť optického zisku rodamínu 6G.

Klíčová slova: femtosekundová spektroskopia, stimulovaná emisia, femtosekundové superkontinuum, optický zisk

Title: Femtosecond absorption spectroscopy for study of stimulated emission

Author: Neli Streshkova

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: The aim of the thesis is the building and optimization of an experimental setup for measuring the transient transmission and optical gain by the femtosecond pump and probe technique. The setup combines the technology of parametric generation of pump pulses with tunable wavelength and the generation of femtosecond continuum as a spectrally wide probe. In the thesis, conditions of supercontinuum generation in bulk fused silica are extensively studied from a practical viewpoint. The performance of the setup was tested on two types of samples: the solution of rhodamine 6G in methanol and the semiconductor nanocrystalline sample – CdSSe-doped glass. Time resolved spectra of the transient transmission of both samples were measured and the spectral dependence of the optical gain in rhodamine 6G was obtained.

Keywords: femtosecond spectroscopy, stimulated emission, femtosecond supercontinuum, optical gain

Obsah

Úvod	2
1 Základné pojmy a vzťahy	4
1.1 Gaussovské zväzky	4
1.2 Ultrakrátke pulzy	5
1.3 Spektrálne rozširovanie	5
2 Femtosekundová metóda excitácie a sondovania	8
2.1 Základný princíp metódy	8
2.1.1 Úzkopásmové a širokopásmové sondovanie	8
2.1.2 Meranie optického zisku	9
2.2 Femtosekundové kontinuum	11
2.2.1 Experimentálna realizácia	14
2.2.2 Generovanie kontinua v tavenom kremeni	15
2.3 Vlastnosti študovaných materiálov	18
2.3.1 Rodamín 6G	18
2.3.2 Sklo dopované nanokryštálmi polovodiča CdSSe	19
3 Experimentálne výsledky a diskusia	24
3.1 Stavba metódy excitácie a sondovania	24
3.2 Optimalizácia generovania superkontinua	27
3.2.1 Postup merania	27
3.2.2 Výsledky pozorovania	29
3.2.3 Vyhodnotenie presnosti merania s použitím superkontinua	37
3.3 Výsledky merania stopy zväzkov vo vzorke	39
3.4 Výsledky merania vybraných materiálov	41
3.4.1 Prechodná transmisia vo farbive rodamín 6G v metanole .	41
3.4.2 Prechodná transmisia v nanokryštáloch CdSSe	47
3.5 Diskusia experimentálnych výsledkov	52
Záver	54
Zoznam použitej literatúry	55
Zoznam obrázkov	60
A Prílohy	63
A.1 Optimalizácia generovania femtosukdového kontinua	63

Úvod

Optická spektroskopia študuje interakciu svetla a látky. Časť svetla, ktoré dopadá na povrch látky, môže byť reflektovaná, časť môže byť absorbovaná alebo rozptýľovaná a časť môže byť transmitovaná. Energia, ktorú látka prijme pri absorpcii môže byť následne vyžiarená pri luminiscencii. Za vhodných podmienok môže byť svetlo pri prechode látkou zosilňované stimulovanou emisiou. Spektrum svetla po interakcii s látkou je „odtlačkom prsta“ pre danú látku, je to mapa energetických prechodov v látke. Preto je spektrum zdrojom mnohých užitočných informácií o látke a jej aplikačnom potenciále. Vlastnosti skúmanej vzorky môžu byť popísané radou parametrov: koeficienty reflexie R a transmisie T , index lomu n , absorpčný koeficient α , extinkčný koeficient ϵ , koeficient zoslabenia g atď. Tie môžu byť určené spektroskopickými meraniami. Spektroskopické merania môžu byť zamerané na odraz, transmisiu alebo luminiscenciu.

Pri meraniach koeficientu odrazivosti je merané svetlo dopadajúce a svetlo odrážané. Ich podiel udáva práve koeficient R v závislosti na vlnovej dĺžke. Reflexné merania sú spravidla výhodné pre málo priepustné materiály. Z Fresnelových vzorcov je potom možné získať spektrálnu závislosť indexu lomu n . Výsledkom transmisných meraní je spektrálna závislosť koeficientu transmisivity T , ktorá je zase daná podielom svetla transmitovaného a svetla dopadajúceho. Z transmisného spektra je možné určiť, ako sa svetlo zoslabovalo, resp. zosilňovalo vo vzorke. Vzorka je presvietená vhodným úzkopásmovým alebo širokopásmovým zdrojom svetla a odrazené, resp. transmitované svetlo je vyhodnotený spektrografom.

Luminiscenčná spektroskopia študuje svetlo vzniknuté v látkach spontánnou emisiou po excitácii. Látka je excitovaná na určitej vlnovej dĺžke, ktorá odpovedá nejakému energetickému prechodu. Neskôr je energia prijatá pri excitácii znovu vyžarovaná mechanizmami spontánnej emisie. Luminiscenčné svetlo zo vzorky je zbierané šošovkami, následne je vedené do spektrografu a zaznamenané detektorom. Výsledkom je luminiscenčné spektrum.

Charakteristiky vzorky sú však látkovou konštantou len v prípade malých svetelných intenzít. Svetelné pulzy veľkých intenzít majú potenciál pri prechode látkou vyvolať v látke zmeny, ktoré zas spätne ovplyvňujú svetlo. Od vynálezu laseru v roku 1960 sa rapídne rozvíjali technológie generovania stále kratších a kratších pulzov. V súčasnej dobe sú bežne dostupné laserové systémy generujúce pulzy, ktoré trvajú len niekoľko pikosekúnd až femtosekúnd, takzvané ultrakrátke pulzy. Dôležitou aplikáciou ultrakrátke pulzov je štúdium populačnej dynamiky v excitovaných vzorkách. Krátky pulz, ktorý excituje vzorku indukuje zmeny vo vzorke, ktoré sa všeobecne prejavujú v zmene populácií energetických hladín. Príkladom vzorky je polovodič, v ktorom svetelný pulz dočasne excituje nosiče náboja z valenčného pásu do vodivostného pásu, alebo sklo, v ktorom sa vplyvom excitácie zmení index lomu a absorpčný koeficient. Po odznení excitácie vzorka relaxuje do východzieho stavu. Spektroskopické merania umožňujú zistiť, k akým zmenám vo vzorkách dochádza a ako dlho zmeny trvajú.

Je spravidla náročné vykonať meranie v čase, kedy excitácia vo vzorke prebieha a je potrebné s meraním počkať, kým excitácia skončí, aby bolo možné analyzovať jej dôsledky. Ak proces v látke trvá kratšie, než excitácia samotná, bude skrytý. Preto je výhodné excitáciu realizovať krátkym pulzom. Čím krat-

šie je trvanie pulzu, tým rýchlejšie môžu byť procesy, ktoré je možné pozorovať. Pri štúdiu vývoja procesov vo vzorke v čase, je krátke trvanie pulzu zásadné, pretože diktuje možnosti časového rozlíšenia merania. Ďalšou výhodou okrem krátkeho časového trvania ultrakrátkych pulzov, sú vysoké vrcholné výkony aj pri malých energiách. Tým je umožnené dosiahnuť požadovaného intenzitného efektu pri relatívne nízkej energii a získať tak informácie o látke, pričom sa neprekročí jej prah poškodenia.

Základnými metódami ultrarýchlej spektroskopie sú napríklad metódy excitácie a sondovania (pump and probe) - ultrarýchla prechodná transmisná spektroskopia, časovo rozlíšená fotoelektrónová spektroskopia, multidimenzionálna spektroskopia, ultrarýchle zobrazovacie metódy, femtosekundová up-konverzia a časovo rozlíšený Ramanov rozptyl.

Optický zisk v materiáloch založených na polovodičoch je intenzívne študovaný. Je fundamentálnym parametrom pre výrobu polovodičových laserov, ďalej využívaných komerčne či v základnom výskume. Hovorí o rekombinačnej dynamike nosičov náboja v polovodičoch. Časové konštanty rýchlych procesov v polovodičoch udávajú obmedzenia v oblasti mikroelektroniky a výpočetnej techniky. Optická spektroskopia má nástroje, ktorými môže ponúknuť cenné informácie o nerovnovážnych, nelineárnych a transportných dejoch v polovodičoch. Optický zisk, a rekombinačnú dynamiku na pozadí, v polovodičoch je možné práve pohodlne merať metódami excitácie a sondovania.

Táto práca je zameraná na úpravu metódy excitácie a sondovania pomocou optimalizovaného širokospektrálneho femtosekundového kontinua pre štúdium stimulovanej emisie a rekombinačných procesov v polovodičových optických centrách v diamante. Experimentálna práca prebiehala vo femtosekundovom laboratóriu oddelenia Kvantovej optiky a optoelektroniky na KCHFO. Cieľom práce je podrobné experimentálne štúdium podmienok generovania femtosekundového kontinua ako širokospektrálneho sondovacieho zväzku a optimalizácia detekcie pre účely dosiahnutia dostatočnej citlivosti pomeru signálu k šumu pri meraní v danom usporiadaní. Citlivosť merania spektrier prechodnej transmisie a možnosť merania optického zisku je demonštrovaná na vybraných testovacích vzorkách.

1. Základné pojmy a vzťahy

1.1 Gaussovské zväzky

Svetlo produkované laserom je najčastejšie popisované modelom Gaussovských zväzkov. Ide o cylindricky symetrické riešenie paraxiálnej vlnovej rovnice. Intenzita elektrického poľa takéhoto zväzku, ktorý sa šíri v smere osi z je popísaná vzťahom

$$E = E_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{-\left(\frac{r}{w(z)}\right)^2} e^{-i(\omega t - kz)} e^{-i\Phi(z)} e^{\frac{ikr^2}{2R(z)}},$$

kde r je vzdialenosť od osi $r^2 = x^2 + y^2$, $w(z)$ je gaussovský polomer zväzku v mieste z , w_0 je polomer zväzku v najužšom mieste (ohnisku zväzku), k je veľkosť vlnového vektoru, ω je uhlová frekvencia žiarenia, t je čas, Φ dodatočná fáza oproti rovinnej vlne, $R(z)$ polomer zakrivenia vlnoplochy. Pričný priebeh intenzity zväzku $I \sim EE^*$ je potom daný vzťahom

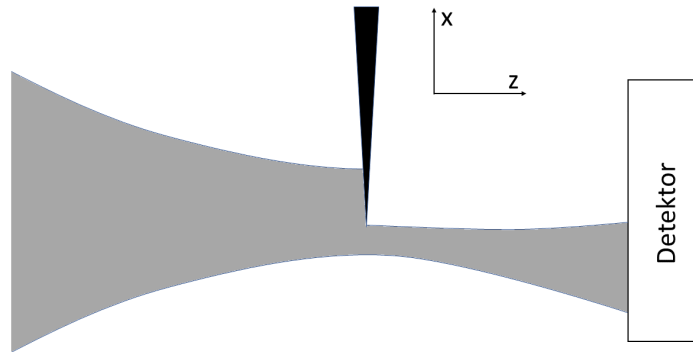
$$I(r, z) = I_0 \frac{w_0^2}{w^2(z)} e^{-2\left(\frac{r}{w(z)}\right)^2}, \quad (1.1)$$

tj. intenzita, ktorú by sme zaznamenali v ľubovoľnej rovine kolmej na smer šírenia zväzku je tiež modulovaná radiálne symetrickou gaussovskou funkciou.

Z hľadiska experimentu bude dôležité určiť polomer zväzku v mieste merania w . Parameter w môže byť určený meraním metódou skenovacej hrany (ako je znázornené na obrázku 1.1), kde sa meria signál z fotodetektoru, ktorý je úmerný celkovej intenzite svetla I , v závislosti na polohe hrany x . Hrana sa pohybuje v rovine xy napríklad v smere súradnice x . Celková intenzita svetla dopadajúceho napríklad na detektor je daná integráciou

$$I \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{2(x^2+y^2)}{w^2}} dx dy = \frac{\pi w^2}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}(x-x_0)}{w}\right)\right), \quad (1.2)$$

kde erf je chybová funkcia a x_0 je súradnica vrcholu Gaussovho zväzku. Parameter w môžeme určiť fitovaním nameraného priebehu. Na kružnici o polomere w poklesne intenzita na $1/e^2$ oproti intenzite v strede zväzku.



Obrázok 1.1: Meranie profilu gaussovského zväzku metódou skenovacej hrany.

1.2 Ultrakrátke pulzy

Často sa o laseroch hovorí ako o zdrojoch svetla s úzkym spektrom. Časová koherencia umožňuje svetlu udržiavať si stabilne úzky spektrálny profil po dlhú dobu. Na prvý pohľad však nie je zjavné, že by laser mohol byť zdrojom krátkych svetelných pulzov. Pretože čas t a frekvencia ν sú veličiny Fourierovsky združené, z vlastností Fourierovej transformácie plynie, že svetlo s úzkym spektrom má dlhé časové trvanie. Naopak, pulz, ktorý je krátky v čase, musí mať široké spektrum. Medzi charakteristickou šírkou (napríklad FWHM - full width half maximum - plná dĺžka v polovici maxima) pulzu v čase Δt a vo frekvencií $\Delta \nu$ platí vzťah

$$\Delta t \Delta \nu = K,$$

kde K je konštanta závislá na tvare pulzov. Frekvencia laseru je určená vlastnosťami aktívneho prostredia a konštrukciou laserovej dutiny, v ktorej svetlo osciluje. Laserova dutina dovoľuje oscilovať svetlu na frekvenciách, pre ktoré je celkový optický zisk väčší než straty. Tieto frekvencie sú takzvané pozdĺžne módy. V multimódovom režime už môže byť spektrum dostatočne široké a výstupná intenzita laseru sa stáva funkciou času. Výsledný tvar závislosti intenzity na čase je silno závislý na vzťahoch medzi fázami jednotlivých módov. Napríklad, pokiaľ módy oscilujú s náhodnými vzájomnými fázami, všeobecne intenzita bude mať v čase charakter náhodných kmitov. Pokiaľ by všetky módy oscilovali s rovnakou počiatočnou fázou, výstupná intenzita by mala tvar pravidelných pulzov. Technológia, ktorá umožňuje pozdĺžne módy zviazať sa nazýva synchronizácia módov (Rulliere, 2005).

1.3 Spektrálne rozširovanie

Medzi dôležité parametre charakterizujúce prostredie patrí index lomu $n = \frac{c}{v}$, ktorý udáva pomer rýchlosti svetla vo vákuu c a rýchlosti svetla v danom prostredí v . Pri malých intenzitách svetla „bežného“ sveta sa index lomu n správa ako parameter závislý na vlastnostiach látky, na vlnovej dĺžke svetla λ , a prípadne na smere šírenia svetla v anizotropných látkach. Pri vysokých intenzitách však aproximácia intenzity nezávisleho indexu lomu n zlyháva a je nutné započítať lineárny rast s intenzitou podľa vzťahu

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (1.3)$$

kde n_0 je lineárny index lomu a n_2 je tzv. nelineárny index lomu, súvisiaci so susceptibilitou 3. rádu, čo je najnižší rád nelineárnych efektov pozorovaný v anizotropných látkach. Ak uvažujeme gaussovský zväzok a prostredie kde $n_2 > 0$, v strede stopy, kde je intenzita najväčšia, bude najväčší aj index lomu a na okrajoch stopy, kde je intenzita menšia, bude index lomu menší. Prostredie s takto modulovaným indexom lomu pôsobí ako spojivá šošovka a zväzok fokusuje. Pretože sa zväzok fokusuje, vplyvom svojho vlastného pôsobenia na látku (tj. ovplyvňuje sám seba), jav, ku ktorému dochádza nazveme alebo autofokusácia.

Časovo premenlivá intenzita $I(t)$ pulzu sa priemietne cez lineárnu závislosť indexu lomu $n(I(t))$ do nelineárneho príspevku do fázy

$$\phi_{NL} = -\frac{\omega_0}{c} n_2 I(t) z, \quad (1.4)$$

kde ω_0 je nosná frekvencia vlny a z je prejdená vzdialenosť. Okamžitá frekvencia ω je potom oproti nosnej frekvencii ω_0 pozmenená o $\delta\omega(t)$

$$\omega(t) = \omega_0 + \delta\omega(t), \quad (1.5)$$

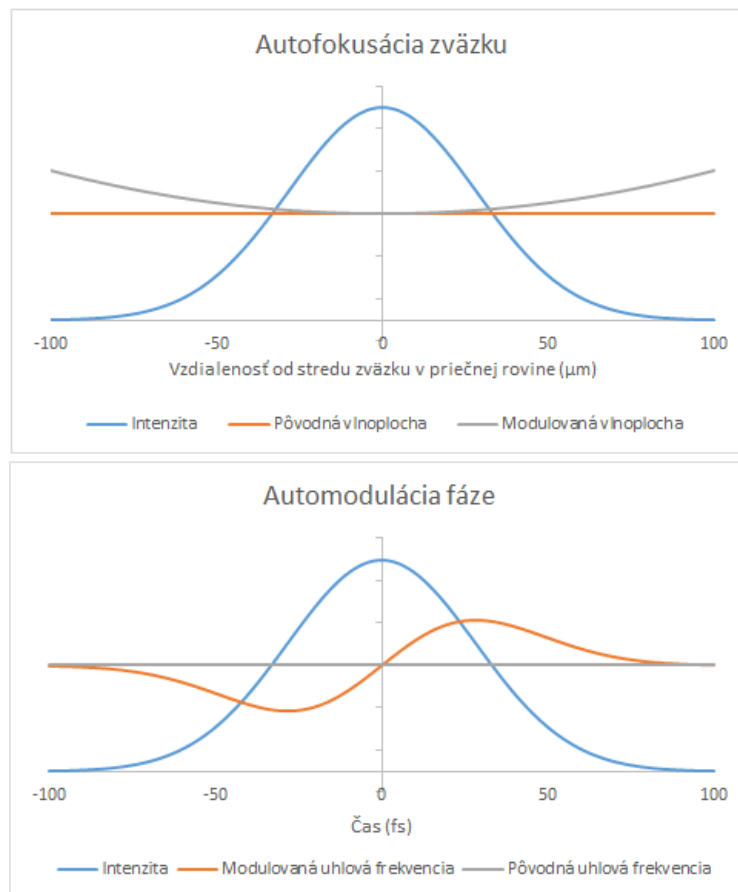
kde príspevok $\delta\omega(t)$ je daný deriváciou nelineárneho príspevku fáze (1.4). Ako názorný príklad opäť posluží Gaussovský pulz (v čase), ktorého časový priebeh, by bol popísaný funkciou

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{t_p^2}\right), \quad (1.6)$$

kde t_p určuje trvanie pulzu a čas $t = 0$ je v peaku pulzu. Priamym derivovaním ukážeme, že pre posun vo fáze platí

$$\delta\omega(t) = -2\frac{\omega_0}{ct_p^2} n_2 I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{t_p^2}\right) tz. \quad (1.7)$$

Dostávame súčin gaussovskej funkcie a lineárnej funkcie prechádzajúcej nulou, ktorá diktuje znamienko zmeny v okamžitej frekvencii. Pre časy $t < 0$, teda pre „čelo“ pulzu, sa okamžitá frekvencia znižuje, hovoríme o posune do červena, kým „chvost“ pulzu, kde $t > 0$ sa posúva spektrálne do modrej vplyvom zväčšovania okamžitej frekvencie. Veľkosť zmeny fázy je tým väčšia, čím je pulz kratší, intenzívnejší a čím je nelineárny index lomu n_2 väčší. Týmto sú zhrnuté dva najzákladnejšie princípy, ktoré riadia generovanie širokopásmového koherentného superkontinua (Dubietis a kol., 2017). Javy autofokusácie a automodolácie fázy sú znázornené na obrázku 1.2.



Obrázok 1.2: Autofokusácia a automodulácia fázy.

Vplyvom kladného nelineárneho indexu lomu prostredia, pri prechode intenzívneho zväzku s gaussovským intenzitným profilom, dochádza k zakriveniu vlnoplochy a prostredie pôsobí ako spojná šošovka. Nelineárny index lomu spôsobuje zmeny vo okamžitej frekvencii, ktoré generujú červeno-posunuté frekvencie na čele pulzu a modro-posunuté frekvencie na chvoste pulzu.

2. Femtosekundová metóda excitácie a sondovania

2.1 Základný princíp metódy

Metóda excitácie a sondovania (pump and probe) patrí medzi základné spektroskopické metódy štúdia rekombinačnej dynamiky vzoriek. K experimentálnej realizácii sú potrebné aspoň dva pulzy. Prvý pulz je excitačný (pump). Dorazí do vzorky v čase $t = 0$ a indukuje isté zmeny v látke - napríklad excituje atómy v látke do vyšších energetických stavov. Druhý, sondovací (probe), pulz dorazí do vzorky s oneskorením oproti prvému v čase t a skutočne pôsobí ako sonda. Jeho správanie v látke je determinované zmenami indukovanými pri excitácii.

K analýze správania excitovanej vzorky je možné všeobecne postupovať dvoma spôsobmi. Prvým z nich je pozorovanie zmien charakteristík sondovacieho pulzu, ktorý prešiel excitovanou vzorkou, oproti charakteristikám pulzu, ktorý prešiel neexcitovanou vzorkou (napr. pri transmisnom meraní). Druhý spôsob je pozorovanie nových efektov, ktoré vyvolá priamo sondovací pulz prechádzajúci látkou po excitácii (napr. Ramanov rozptyl, indukovaná fluorescencia).

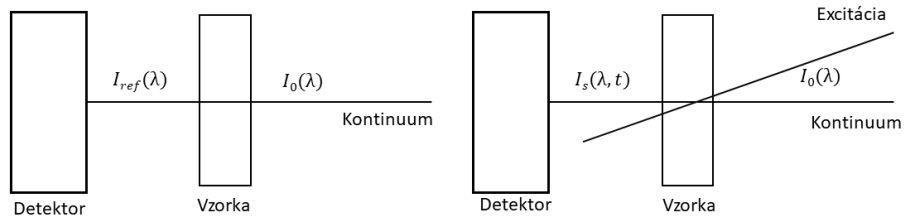
Metódy excitácie a sondovania tvoria základ v kombinácií s ktorým je možné „vylepšovať“ iné metódy a pridať do nich časové rozlíšenie. Tým je možné skúmať ultrarýchle deje nielen pre účely fyzikálneho výskumu, ale tiež pre potreby chémie, biológie alebo medicíny. Skúmanou vzorkou môže byť polovodič, dielektrikum alebo kov, o ktorého fyzikálne vlastnosti sa zaujímate, ale taktiež môže ísť o organickú molekulu, ktorá po ožiarení vytvára nové molekuly, tzv. fotoprodukty.

2.1.1 Úzkopásmové a širokopásmové sondovanie

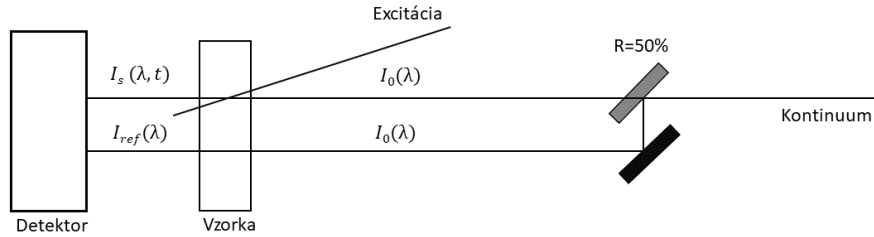
Sú možné rôzne realizácie experimentu v usporiadaní excitácie a sondovania. Pokiaľ sú známe vlnové dĺžky, na ktorých je možné pozorovať zaujímavé javy, je postačujúce vykonať meranie len pre ne za použitia laditeľného úzkopásmového zdroja. Je však výhodné mať nástroj, ktorým by bolo možné vlnové dĺžky meniť podľa potreby. Vďaka vysokým špičkovým výkonom pulzov, je možné laďiť ich frekvencie pomocou nelineárnych javov, napríklad zmiešavania frekvencií v parametrických zosilovačoch. Výhodou úzkopásmového sondovania je dobrá stabilita. Signál z úzkopásmového sondovania je v princípe dostatočne merať jednoduchým detektorom, pretože vieme, o akú vlnovú dĺžku ide.

Na druhej strane je možné tiež použiť širokopásmové sondovanie. Vďaka nelinearitám tretieho rádu, ktoré sú pri použitých intenzitách pulzov významné, je možné v niektorých médiach generovať takzvané superkontinuum. Ide de facto o biele svetlo, pretože má široké spektrum, ale má navyše kvality laserového žiarenia - zachováva si koherenciu laserového svetla, zachováva si charakter krátkych, intenzívnych pulzov aj charakter úzko kolimovaného zväzku. Výhoda širokopásmového sondovania je zrejmalá. Je možné zachytiť celé spektrum naraz a študovať prechody aj v prípade, že dopredu nie je známy model látky.

a) Jednokanálová detekcia



b) Dvojkanálová detekcia



Obrázok 2.1: Porovnanie usporiadania pre jednokanálovú a) a dvojkanálovú detekciu b) v experimente excitácie a sondovania.

Pri jednokanálovom sondovaní sú robené dva záznamy po sebe - najprv je zaznamenaný referenčný zväzok I_{ref} a potom je zaznamenaný sondovací zväzok $I_s(\lambda, t)$. Pri dvojkanálovom meraní je pôvodný zväzok sondovania rozdelený a je vedený do priestorovo iných miest vo vzorke, pričom jedno miesto má prekryv s excitáciou ($I_s(\lambda, t)$) a druhé nie (I_{ref}).

Nevýhodou širokopásmového sondovania môže byť nestabilita. Ide o silne nelineárny jav a aj malé fluktuácie v budiacom zväzku, môžu spôsobiť významné fluktuácie v kontinuu. Navyše pulz, ktorý je spektrálne široký, pri šírení sa disperzným prostredím podlieha disperzií. V materiáloch s normálnou disperziou (dlhšie vlnové dĺžky sa šíria s menším indexom lomu a kratšie vlnové dĺžky sa šíria s väčším indexom lomu) sa do čela dostávajú červené vlnové dĺžky a do pozadia modré. Tým sa pulz kontinua v čase rozťahne a stráca na špičkovom výkone. Výsledok zo širokopásmového merania musí byť vyhodnotený spektrografom.

2.1.2 Meranie optického zisku

Výsledkom transmisného merania je spravidla spektrálna závislosť priepustnosti - transmisivity $T(\lambda)$, ktorá je daná podielom intenzity svetla vstupujúceho do vzorky $I_0(\lambda)$ a intenzity svetla vystupujúceho zo vzorky $I(\lambda)$. Majme vzorku (kus materiálu alebo kvetu s kvapalinou) hrúbky d . Intenzita svetla sa znižuje odrazom na vstupnom a výstupnom rozhraní, absorpciou a rozptylom. Pre intenzitu prejdeného svetla platí

$$I_t(\lambda) = I_0 [1 - R(\lambda)]^2 \exp[-\epsilon(\lambda) d], \quad (2.1)$$

kde R je koeficient odrazivosti na prednom a zadnom rozhraní, ϵ je extinkčný koeficient, zahrňujúci zoslabenie svetla pri prechode prostredím absorpciou aj rozptylom. Ak je možné vylúčiť alebo zanedbať odraz na rozhraniach $R \rightarrow 0$ a ak je možné zanedbať rozptyl, čím extinkčný koeficient prejde v absorpčný koeficient

$\epsilon \rightarrow \alpha$, dostávame Beerov-Lambertov zákon¹

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)d]. \quad (2.2)$$

Pre transmisivitu vzorky platí

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda, d)}{I_0(\lambda)} = \exp[-\alpha(\lambda)d], \quad (2.3)$$

a odtiaľ je možné logaritmovaním vyjadriť explicitne absorpčný koeficient α

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln [T(\lambda)]. \quad (2.4)$$

Tvar spektra $I_t(\lambda)$ je ovplyvnený mikroskopickou štruktúrou látky. Intuitívne za bežných okolností, tj. za termodynamickej rovnováhy, môžeme očakávať pokles v priepustnosti vo frekvenciách blízkych energetickým prechodom vplyvom absorpcie. Svetlo však nemusí byť pri prechode látkou len zoslabované. Pri vhodných podmienkach môže byť svetlo zosilňované a platí vzťah podobný k (2.2)

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[g(\lambda)d], \quad (2.5)$$

kde g je koeficient zosilnenia. Pomer medzi svetlom prejdeým excitovanou vzorkou $I_s(\lambda, d)$ a svetlom dopadajúcim I_0 nezmene zisk, G

$$G(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0} = \exp[g(\lambda)d]. \quad (2.6)$$

Pokiaľ je zisk $G > 1$, je svetlo zosilňované. Často sa parameter G vzťahuje k celej polovodičovej štruktúre. Pre koeficient zosilnenia píšeme

$$g(\lambda) = \frac{1}{d} \ln [G(\lambda)]. \quad (2.7)$$

Ak je napríklad v excitovanej vzorke súčasne pozorovaná emisia aj absorpcia, sa v argumente exponenciály objaví $(-\alpha - g)$ a môžeme formálne písať

$$(g - \alpha)(\lambda) = \frac{1}{d} \ln [(T \cdot G)(\lambda)]. \quad (2.8)$$

To, či sa po prechode látkou svetlo zoslabovať alebo zosilňovať, závisí na energetických stavoch elektrónov v atómoch, resp. molekulách a ich obsadenosti. Pokiaľ budú všetky všetky v základnom stave, absorbovaním kvanta svetla sú excitované do vyšších energetických stavov, svetlo je zoslabované. Vzťah (2.2) môžeme prepísať do tvaru, ktorý lepšie vystihuje mikroskopickú podstatu

$$I_{ref}(\lambda, d) = I_0(\lambda) \exp[-N_0 \sigma_a d], \quad (2.9)$$

kde N_0 je koncentrácia molekúl v základnom stave, σ_a je účinný prierez absorpcie a d zostáva hrúbka vzorky. Intenzita prejdeného svetla je preznačená z I_t na I_{ref} , pretože pulz ďalej bude mať úlohu tzv. referenčného pulzu.

¹Exponenciálny pokles intenzity svetla je však priblíženie, ktoré je platné pri nízkych intenzitách. Pri použití svetla vysokých intenzít, nemusí byť úplne správne.

V experimente excitácie a sondovania (Obrázok 2.1) je zaznamenané najprv spektrum svetla prejdeného neexcitovanou zložkou I_{ref} , ktoré sa riadi posledným vzťahom (2.9). Následne sú vo vzorke excitovaným pulzom vybudené elektróny do vyšších energetických stavov. Po tom, čo sondovací pulz prejde excitovanou vzorkou, môže stále dochádzať k absorpcii ale aj k stimulovanej emisii, a intenzita prejdeného svetla I_s , kde index s naznačuje, že ide o sondovací pulz, sa riadi vzťahom

$$I_s(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-(N_0 - N)\sigma_a d + N\sigma_{em}d], \quad (2.10)$$

kde N označujeme koncentráciu excitovaných molekúl a σ_{em} je účinný prierez pre stimulovanú emisiu. Prvý člen odpovedá saturácii absorpcie a nemôže k zosilňovaniu svetla viesť. K tomu, aby bolo dosiahnuté zosilnenie svetla, musí byť druhý člen, zodpovedajúci stimulovanej emisii, natoľko veľký, aby prevážil všetky straty vedúce k poklesu intenzity (absorpcia materiálu, fresnelovské straty, rozptyl atď). Pokiaľ vo vzorke poznáme priebeh absorpčného prierezu σ_a , (ktorý je možné získať nezávislým absorpčným meraním), dovoľuje metóda excitácie a sondovania určiť spektrálny priebeh veľkosti prierezu stimulovanej emisie σ_{em} . Pritom nie je nutné dosiahnúť efektívneho zosilnenia svetelných signálov.

Signál S , ktorý je výsledkom merania, je daný podielom intenzity referenčného pulzu a sondovacieho pulzu

$$S(\lambda) = \frac{I_s}{I_{ref}}(\lambda) = \exp[N(\sigma_a + \sigma_{em})d]. \quad (2.11)$$

Signál S hovorí o zmenách v transmisivite, ktoré sú indukované excitáciou, napríklad optický zisk, saturácia absorpcie, ale aj absorpcia do vyšších energetických stavov. Logaritmovaním získame explicitný vzťah

$$N(\sigma_a + \sigma_{em}) = \frac{1}{d} \ln[S(\lambda, d)]. \quad (2.12)$$

Ak poznáme účinné prierezy σ_a , σ_{em} , môžeme dopočítať koncentráciu excitovaných molekúl N , alebo naopak.

Experiment excitácie a sondovania pre meranie prechodnej transmisie môže byť realizovaný v niekoľkých obdobiach, ktorými je možné korigovať rôzne šumivé vplyvy. V spektre $I_s(\lambda)$ sa všeobecne môžu prejavovať aj javy, ktoré nesúvisia so ziskom. Najzákladnejším usporiadaním je jednoduchá jednakanálová detekcia (2.1 a)), kedy je zaznamenaný najprv referenčný zväzok, bez excitácie $I_{ref}(\lambda)$ a potom je spustená excitácia a je zaznamenaný sondovací zväzok $I_s(\lambda, t)$. Takto je meranie zväzkov časovo posunuté. Citlivosť je možné zlepšiť tým, že I_{ref} a I_s budú zaznamenávané naraz, a to prostredníctvom rozdelenia kontinua na dva zväzky pred vstupom do vzorky (2.1 b)).

2.2 Femtosekundové kontinuum

Generovanie femtosekundového kontinua je jedným z vizuálne najpozoruhodnejších efektov, ktoré sprevádzajú šírenie ultrakrátkeho pulzu prostredím. Laserový zväzok sa vplyvom intenzitne závislého indexu lomu $n(I)$ (podľa vzťahu (1.3)) fokusuje a ďalej sa šíri ako úzke vlákno - filament. Prostredníctvom automodulácie fázy podlieha pulz dramatickému spektrálnemu rozšíreniu (podľa vzťahu

(1.4)). Vďaka bohatému spektrálnemu obsahu a kvalitám, ktorými pripomína skôr laserové žiarenie než „biele svetlo“, femtosekundové kontinuum je dôležitým nástrojom v spektroskopii. Umožňuje vykonávať merania naraz pre širokú oblasť spektra, často siahajúcu od ultrafialovej až po blízku infračervenú oblasť, skrátiť čas merania a zvýšiť množstvo získaných informácií.

Prvé pozorovania spektrálneho rozširovania pikosekundového pulzu pri filamentácii vo vzorke borosilikátového skla sú popísané v práci Alfana a Shapira, (Alfano a Shapiro, 1970). Krátko na to bolo generované prvé femtosekundové superkontinuum (Fork a kol., 1983) s použitím farbivového lasera a kvapalného média etylénglykolu. Išlo o gigwattové pulzy bieleho svetla, so spojitým spektrom od $0,19 \mu\text{m}$ do $1,6 \mu\text{m}$, ktorých časové, priestorové a spektrálne vlastnosti poukazovali na dôležitú rolu automodulácie fázy v generovaní superkontinua. Ďalšou štúdiou, v ktorej bol použitý farbivový laser, je práca Wittmanna a Penzkofera (Wittmann a Penzkofer, 1996), kde je študované spektrálne rozširovanie pulzov v rade prostredí (voda, ťažká voda, etanol, ale aj tavený kremeň) pri silných fokusovacích podmienkach.

S nástupom technológie synchronizácie fáz prostredníctvom Kerrovho javu (KLM - Kerr-lens mode-locking) začali dominovať pevnolátkové lasery, ktoré dokázali prekonať a nahradiť farbivové lasery. Generovanie kontinua za použitia titán-safírového lasera je popísané v prácach Norris (1992); Fu a kol. (1993); Rodriguez a kol. (1994). Lepšie vlastnosti pulzov Ti:Sapphire lasera umožnili ďalší pokrok vo výskume fyzikálneho mechanizmu za generovaním kontinua. Doposiaľ štúdie naznačovali dva základné mechanizmy, ktoré stoja za generovaním bieleho svetla nelineárnou propagáciou pulzov a to autofokusácia a automodulácia fázy.

Aj napriek tomu, že autofokusácia znamená vyššie intenzity v centre zväzku a to znamená ďalšiu autofokusáciu, zväzok nemôže byť zafokusovaný do singularity. Otázku mechanizmu zastavenia nekontrolovanej autofokusácie položili Corkum a kol. (1986). Musia existovať javy, ktoré popri difrakcii svetla pôsobia proti autofokusácii a to jednak nelineárne javy ako multifotónová excitácia (MPE) a defokusácia vplyvom vzniku elektrónovej plazmy, ale taktiež grupová disperzia (GVD).

Hypotézu multifotónovej excitácie a vzniku elektrónovej plazmy podporili práce Brodeura a China, kde sa zaoberali meraním závislosti spektrálnej šírky generovaného superkontinua na veľkosti zakázaného pásu v transparentných médiach (Brodeur a Chin, 1998; Brodeur, 1999). Išlo o prvé štúdie závislosti vlastností bieleho kontinua na parametre látky. Ukázalo sa, že existuje kritická veľkosť zakázaného pásu pre generovanie kontinua po prekročení ktorej, šírka kontinua rastie s rastúcim zakázaným pásom a taktiež pre na prechode kritickým zakázaným pásom je priemer stopy v nelineárnom ohnisku nespojitý.

Vplyvom grupovej disperzie GVD na limity autofokusácie zväzku sa v numerických štúdiách zaoberali Strickland a Corkum (1994), Chernev a Petrov (1992), Kolesik a kol. (2003b), Kolesik a kol. (2005), a bolo preukázané, že aj GVD, popri MPE a vzniku elektrónovej plazmy, súvisí so zabrzdzením kolapsu zväzku v nelineárnom ohnisku. Naviac GVD je dôležitým efektom, ktorý vplýva na tvar výsledného spektra superkontinua. Koeficient grupovej disperzie je definovaný ako

$$k_0'' = \left. \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_0}, \quad (2.13)$$

kde $k = \omega n_0(\omega)/c$ je veľkosť vlnového vektoru, ktorý je definovaný pomocou lineárneho indexu lomu n_0 . Podľa znamienka k_0'' určujeme oblasť normálnej grupovej disperzie ($k_0'' > 0$) a oblasť anomálnej grupovej disperzie ($k_0'' < 0$). Ukazuje sa, že kontinuum sa kvalitatívne líši v závislosti od toho, v ktorej oblasti grupovej disperzie leží frekvencia laseru ω_0 pre daný materiál.

Pre transparentné dielektriká so širokým zakázaným pásmom leží oblasť normálnej GVD v oblasti medzi UV a blízkou IR oblasťou spektra, čo je rozmedzie bežne prístupných vlnových dĺžkach laseru. Preto najprv bolo generovanie superkontinua dôkladne študované pre normálnu GVD. Oblasti anomálnej GVD sa mohlo dostať viac pozornosti až s nástupom pevnolátkových laserom a následným príchodom parametrických zosilovačov (Wilson a Yakovlev, 1997; Couairon a kol., 2016).

Pri normálnej GVD dochádza v ohnisku zväzku k časovému rozdeleniu pulzu na dva sub-pulzy, ktoré sú časovo posunuté oproti pôvodnému pulzu. Tento jav bol predvídaný v numerických štúdiách Chernev a Petrov (1992), Rothenberg (1992) a neskôr bol preukázaný aj experimentálne (Ranka a kol., 1996; Gaeta, 2000). Pri automodulácii fázy sa na krídlach pulzu generujú červeno-posunuté a modro-posunuté frekvencie. Červeno posunuté frekvencie na čele pulzov sa pohybujú v normálne disperznom prostredí rýchlejšie než modro-posunuté frekvencie na chvoste pulzu, ktoré zas zaostávajú. Dochádza k rozštiepeniu na dva sub-pulzy, ktoré sú posunuté opačnými smermi v čase voči pôvodnému pulzu a tiež majú iné nosné frekvencie. Po rozštiepení pulzu dochádza k ďalšej expanzii spektra vplyvom automodulácie fázy. V zaostávajúcom, „modrejšom“ pulze sa v spektre vytvára otrá hrana v dôsledku rozdielov rýchlostí koncov pulzu a peaku, ktoré sú spôsobené intenzitne závislým indexom lomu n , kým v predbiehajúcom, „červenejšom“ pulze dochádza k pozvolnejšiemu poklesu spektrálnej intenzity. V oblasti normálnej GVD môže zväzok prechádzať niekoľkými cyklami fokusácie a defokusácie.

V oblasti anomálnej GVD nastáva kvalitatívne iná situácia. Červené a modré krídlo generované pri automodulácii fázy je vplyvom GVD stiahnuté späť k peaku pulzu, čo vedie ku kolapsu pulzu v čase a priestore (Silberberg, 1990). Oblasť anomálnej GVD priniesla možnosti generovania ultraširokého kontinua v tavenom kremeni (Saliminia a kol., 2005) a v YAG kryštáli Silva a kol. (2012). Narozdiel od oblasti normálnej GVD, je zväzok propagovaný v dlhšom stabilnejšom filamente. Dôležitá úloha grupovej disperzie sa preukázala aj v numerických štúdiách (Skupin a Bergé, 2006; Kolesik a kol., 2003a).

Superkontinuum sa vyznačuje kuželovou emisiou (CE), ktorá sa v stope zväzku kontinua prejaví tvorbou farebných kružníc okolo centrálného bieleho jadra. CE sprevádza filamentáciu v každom normálne disperznom prostredí, bez ohľadu na skupenstvo. Tento jav bol však nekompatibilný s dovtedy vyvinutou teóriou. Vysvetlenie priniesla až interpretácia femtosekundových filamentov ako kuželových X-vln v prostredí s normálnou GVD (Kolesik a kol., 2004; Faccio a kol., 2006) a úspechom bolo, aj vyplynutie štiepenia pulzu ako nevyhnutný následok modelu. V oblasti s anomálnou GVD je šírenie filamentov interpretované ako šírenie kuželových O-vln, ktoré vysvetlili časové stlačenie pulzu tiež ako dôsledok modelu (Porrás a kol., 2005).

Techonológia generovania femtosekundového superkontinua v kondenzovaných hrubých médiách predstavuje kompaktnú, efektívnu a robustnú techniku pre gene-

rovanie koherentnej širokopásmovej radiácie v rôznych častiach optického spektra. V práci Chin a kol. (1999) kontinuum nazývajú dokonca bielym laserom, z dôvodu zachovania vysokej úrovni časovej a priestorovej koherencie vstupného zväzku. Priestorová koherencia bola skúmaná v práci Watanabe a Itoh (2001), a v práci Prade a kol. (2006), kde je dokonca pozorované vylepšenie priestorovej koherencie kontinua oproti vstupnému zväzku vďaka prečisteniu frekvencií, ktoré sa zdá byť univerzálnym procesom, ktorý prichádza s filamentáciou. Biele kontinuum sa vyznačuje výbornou priestorovou fokusovateľnosťou a taktiež aj časovou stlačiteľnosťou. Samotnou povahou generovania bieleho superkontinua, získava biely pulz značný chirp, čím sa časové trvanie pulzu predĺži a zníži vrcholnú intenzitu. Wegkamp a kol. (2011) študovali možnosti merania a kompenzácie časového chirpu.

Polarizačné vlastnosti bieleho kontinua sú študované v prácach Sandhu a kol. (2000), Midorikawa a kol. (2002), Dharmadhikari a kol. (2006), Kumar a kol. (2008). Všeobecne, bolo preukázané, že výsledné superkontinuum zachováva polarizáciu pôvodného pulzu až do vysokých intenzít, kedy depolarizačné javy začínajú byť významné. V anizotropných materiáloch depolarizačné vlastnosti závisia na polarizačnej rovine dopadajúceho svetla a taktiež na orientácii vzorky anizotropnej látky voči dopadajúcemu svetlu. V anizotropných kryštáloch je možné zachovať polarizačný stav pôvodného zväzku aj pri vysokých intenzitách pri vhodnej orientácii kryštálu. Ďalšie vlastnosti kontinua - absolútna spektrálna energia, stabilita pulzov, hranica pre excitáciu a profil zväzku v závislosti na fokusovacích podmienkach, hrúbke média a energii excitácie sú podrobne skúmané v Bradler a kol. (2009).

V súčasnosti sú ďalej rozvíjané techniky generovania superkontinua, v snahe dosahovať spektrálne niekoľko oktáv-široké, ultraploché, časovo stabilnejšie pulzy bieleho kontinua za použitia rôznych vstupných vlnových dĺžok v oblasti normálnej alebo anomálnej GVD, a rôznych nelineárnych materiáloch (Kardaš a kol., 2013; Garejev a kol., 2016), a možnosti časovej kompresie kontinua za úlohy vytvárania ešte kratších a intenzívnejších pulzov sú taktiež intenzívne študované (Mével a kol., 2003; Seidel a kol., 2016; Stepanov a kol., 2016).

2.2.1 Experimentálna realizácia

Aj napriek tomu, že za generovaním superkontinua stojí rada lineárnych (difrakcia a grupová disperzia) a nelineárnych javov (autofokusácia, automodulácia fázy, delenie pulzu, zostrmovanie hrany pulzu, multifotónová absorpcia a generácia elektrónovej plazmy), experimentálna realizácia je pomerne jednoduchá. Je potrebné fokusovať laserový zväzok do vhodného nelineárneho média.

Kľúčové pre generovanie kontinua je, aby zväzok dosahoval kritického výkonu, ktorý závisí na vlnovej dĺžke laseru a lineárnom a nelineárnom indexe lomu ako (Dubietis a kol., 2017)

$$P_{cr} = \frac{3,72\lambda^2}{8\pi n_0 n_2}. \quad (2.14)$$

Výkon P_{cr} udáva hranicu pre minimálnu vstupnú energiu pulzov. Zväzok namierený na médium je zväčša fokusovaný spojnou šošovkou tak, aby ďalším samostatným fokusovaním dosiahol v médiu ohniska. V prípade, že zväzok diverguje

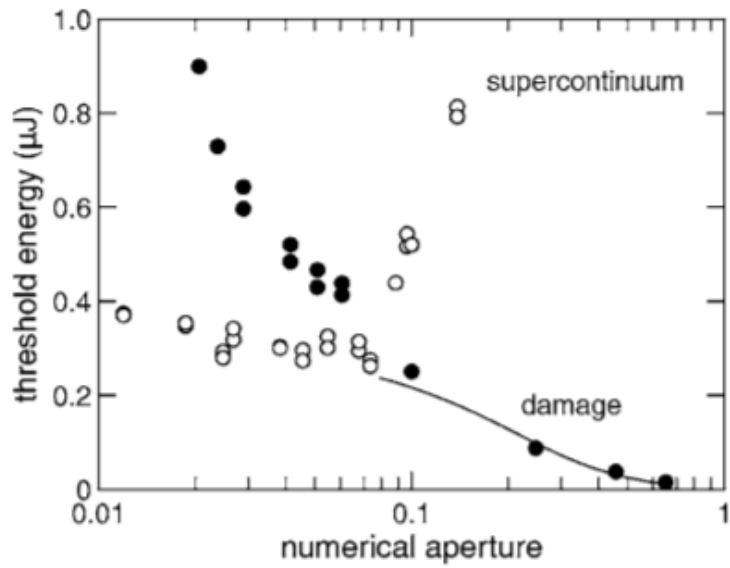
(prejde ohniskom šošovky pred vstupom do média) musí výkon pulzu niekoľkonásobne presahovať P_{cr} .

Hlavným limitujúcim faktorom v generovaní superkontinua je poškodzovanie média v dôsledku nelineárnej absorpcie. Poškodzovanie média je však možné potlačiť opatrnou voľbou vstupných parametrov, ktoré ovplyvňujú fokusáciu - vstupná energia pulzov W_{in} a numerická apertúra NA . Vplyv voľby numerickej apertúry na generované superkontinuum je študovaný v práci autorov Ashcom a kol. (2006). Ich štúdia poukazuje na to, že „interakciu femtosekundových pulzov s transparentnými materiálmi je možné rozdeliť do troch režimov v závislosti na NA . Pre NA väčšie než 0,25 je pozorované jedine poškodzovanie média a nie je pozorované generovanie kontinua. Pre NA v rozmedzí 0,15 a 0,05 je pozorované generovanie superkontinua, ale po niekoľkých pulzov sa ukazuje kumulácia poškodenia média. Nakoniec, v režime malých apertúr, kde NA je pod 0,05, je prahová energia pre poškodenia média značne vyššia než prahová energia pre generovanie superkontinua.“ Výsledky sú zhrnuté na obrázku 2.2.

Okrem podmienok fokusovania rolu hrá aj hrúbka použitého média. Bradler a kol. (2009) študovali vplyv hrúbky kryštálu YAG na intenzitu generovaného infračerveného kontinua. Zrejme existuje spodná hranica hrúbky, pod ktorú materiál neprodukuje kontinuum, pretože svetlo nie je propagované po dostatočnú diaľku, aby dosiahlo významného spektrálneho rozšírenia.

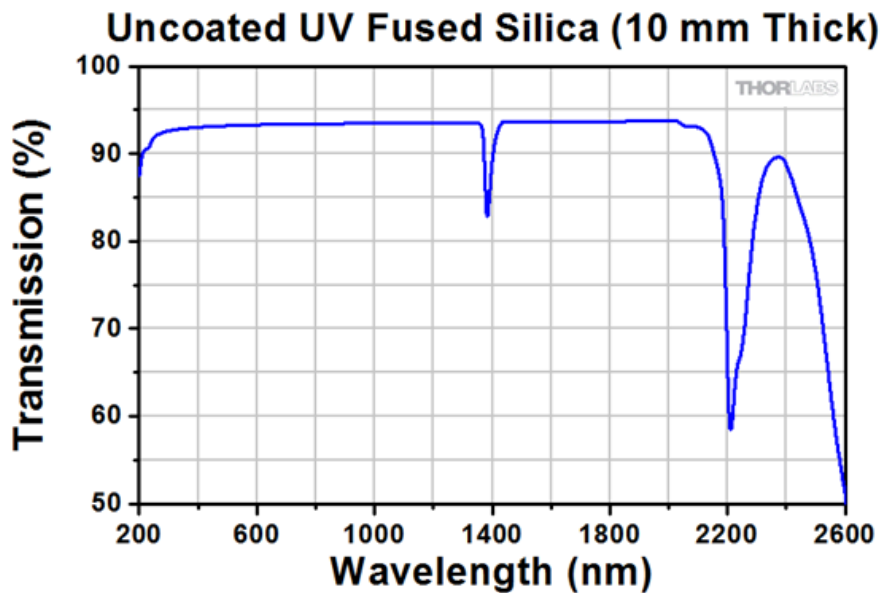
2.2.2 Generovanie kontinua v tavenom kremeňi

Používaným médiom pre generovanie kontinua v tejto práci je tavený kremeň (fused silica). Tavený kremeň je materiál s vysokou transmisivitou vo viditeľnej oblasti (Obrázok 2.3), je možné ho vyrobiť v pomerne čistej forme, a je mechanicky stabilný. Pre generovanie superkontinua sa odsvedčil vďaka širokému zakázanému pásu a odolnosti voči poškodeniu. Pretože ako vstupný zväzok je použitý zväzok z Ti:Sapp laseru na vlnovej dĺžke 800 nm, relevantné sú parametry taveného kremeňa na tejto vlnovej dĺžke. Merania sú vykonávané vo viditeľnej oblasti, a preto sa zameriame na pravé krídlo kontinua. V prípade taveného kremeňa spadá do oblasti normálnej GVD (Dubietis a kol., 2017). Graf grupovej disperzie je na obrázku 2.4. Kontinuum generované za týchto podmienok môže pokrývať celú viditeľnú oblasť a zasahovať až do 390 nm (Fang, 2003). Kľúčovým parametrom, ktorý vystupuje vo vzťahu pre zmenu vo frekvencií vplyvom automodulácie (1.7) je nelineárny index lomu n_2 (Obrázok 2.5). Pre 800 nm je nelineárny index lomu taveného kremeňa $n_2 \approx 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ (Milam, 1998).



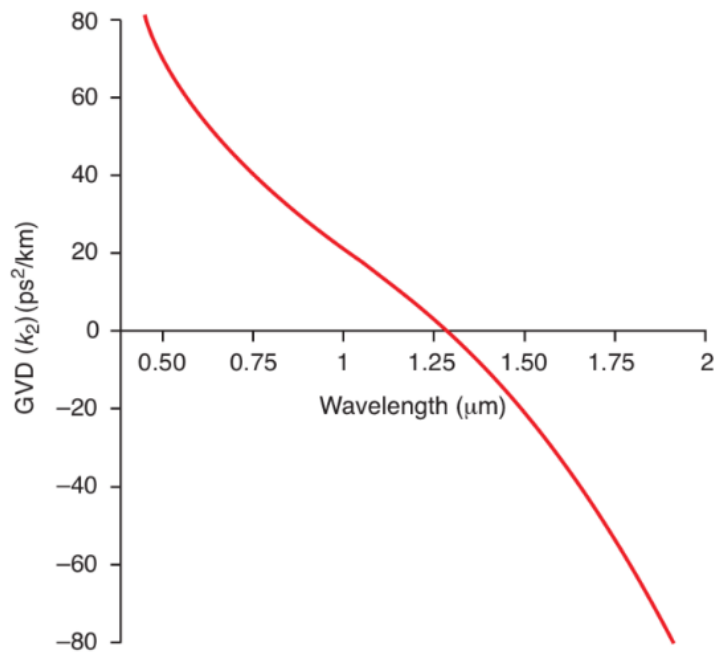
Obrázok 2.2: Prahová energia pre generovanie kontinua (prázdne krúžky) a prahová energia poškodenia materiálu (čierne krúžky) v závislosti na numerickej apertúre pre tavený kremeň.

Prevzaté z (Ashcom a kol., 2006).

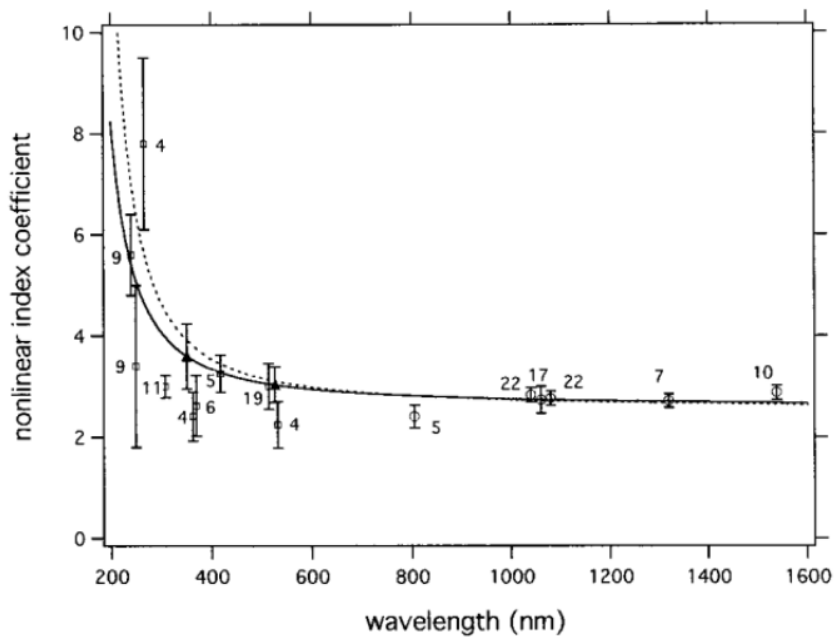


Obrázok 2.3: Optická priepustnosť taveného kremeňa.

Prevzaté z thorlabs.com.



Obrázok 2.4: Grupová disperzia taveného kremeňa
 Prevzaté z (Stegeman, 2012)



Obrázok 2.5: Nelineárny index lomu n_2 taveného kremeňa.

Veľkosť nelineárneho indexu lomu (nonlinear index coefficient) je uvedená v násobkoch $10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$. Data sú preložené krivkami teoretických modelov. Číslovanie odpovedá referenciám v pôvodnom článku. Prevzaté z (Milam, 1998).

2.3 Vlastnosti študovaných materiálov

Pre overenie funkčnosti postaveného usporiadania sme zvolili dva materiály, ktorých vlastnosti sú dobre známe. Pôvodne mali byť skúmané tiež farebné centrá v diamante, avšak v čase merania a vypracovania bakalárskej práce vhodné vzorky neboli k dispozícii.

2.3.1 Rodamín 6G

Rodamín 6G patrí k najznámejším laserovým farbivám. Podobne ako u väčšiny iných farbív, je jeho molekula (Obrázok 2.6) veľká a obsahuje radu konjugovaných väzieb. Usporiadanie konjugovaných väzieb vedie k veľkému elektrickému dipólu μ (naznačený na obrázku), ktorý sa prejavuje pri interakcii svetla s elektrónami molekuly. Preto sú optické dipólové prechody silné.

Pre tieto molekuly je typické široké absorpčné spektrum so silnými absorpčnými maximami (Obrázok 2.7), ktoré zodpovedajú prechodom medzi singletnými stavmi molekúl $S_0 \rightarrow S_n$. Elektrónové stavy pozostávajú z rady kvazispojitých vibračne-rotačných stavov (Obrázok 2.8). Vzniká tak spojité rozloženie energetických stavov v rámci každého elektrónového stavu. Optické prechody medzi týmito stavmi vedú k širokým, spojitým absorpčným a luminiscenčným pásom. Elektrónové stavy sa podľa spinu rozlišujú na singletné (S) a tripletné (T). Optické prechody medzi singletnými, resp. tripletnými stavmi sú povolené, prechody $S - T$ sú spinovo zakázané.

V laseroch sa využíva prechod medzi stavmi $S_0 \rightarrow S_1$. V základnom elektrónovom stave sú v termodynamickej rovnováhe obsadené rotačno-vibračné stavy približne s váhou $\exp(-\Delta E/k_B T)$. Z nich sú možné absorpčné prechody do stavov elektrónovej hladiny S_1 . Medzi rotačno-vibračnými stavmi môže dochádzať k veľmi rýchlym prechodom na škále jednotiek pikosekúnd alebo stoviek femtosekúnd, čo vedie k rýchlej relaxácii obsadenia excitovaných stavov a prevláda obsadenie najnižších rotačne-vibračných stavov S_1 . Odtiaľ môže dochádzať k žiarivým prechodom (fluorescenciám) do ľubovoľných rotačne-vibračných stavov S_0 . Vďaka spomenutým prechodom sa spektrá absorpcie a fluorescencie čiastočne prekrývajú a majú zrkadlovú podobu. Z vyšších vibračných stavov dochádza opäť k rýchlej relaxácii do dolných stavov. Zmienaná postupnosť procesov: absorpcia, relaxácia, emisia, relaxácia, predstavuje tiež cyklus používaný v laseroch. Farbivové lasery sa tak riadia k štvorhladinovému laserom (schéma na obrázku 2.9).

Pre kontinuálny režim laseru predstavuje istý problém existencia tripletných stavov. Priamy optický prechod medzi stavom S_0 a T_1 je síce spinovo zakázaný, ale môže dochádzať k nežiarivému prechodu (typicky s nanosekundovými časovými konštantami) $S_1 \rightarrow T_1$. Optické prechody medzi T_1 a vyššími stavmi sú povolené a spektrálne sa u RH6G prekrývajú s oblasťou fluorescencie a vedú tak k optickým stratám v lasere. Spektrálny priebeh jednotlivých účinných prierezov je uvedený na obrázku 2.10.

Rodamín 6G sa používa v laseroch najčastejšie vo forme roztoku vo vhodných organických rozpúšťadlách, napríklad etanole, metanole, apod. Vďaka silnému dipólu molekuly, nastáva výrazná dipól-dipól interakcia s polárnymi rozpúšťadlami. Dochádza k posunu maxim optických prechodov až o desiatky nanometrov (Ogunsipe, 2018). Pre lasery je nutné tiež voliť vhodnú koncentráciu roztoku farbiva. Op-

tický zisk i absorpcia sú úmerné koncentrácii molekúl, na druhú stranu, pre vyššie koncentrácie dochádza k interakcii medzi molekulami (vznik dimérov), čo vedie k modifikácii optických spektrier a k vzniku nežiarivých prechodov, ktoré z hľadiska laserov sú nepriaznivé (Lu a Penzkofer, 1986; Barzan a Hajiesmaeilbaigi, 2018).

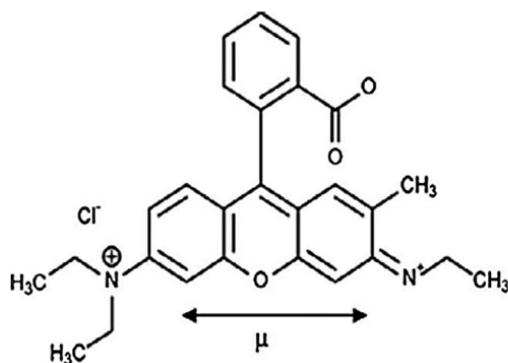
2.3.2 Sklo dopované nanokryštálmi polovodiča CdSSe

Ide o hranový filter vyrobený z farebného skla dopovaného nanokryštálmi polovodiča CdS_xSe_{1-x} . Polovodiče sú v skle v podobe nanokryštálov, u komerčných filtrových skiel s rozmermi spravidla 10 – 30 nm. Pri tejto veľkosti dochádza k malému priestorovému obmedzeniu pohybu elektrónov (priemer nanokryštálov je väčší než Bohrov polomer excitónu 3,2 nm pre CdS a 5,6 nm pre CdSe), preto sa neprejavuje významne jav priestorového kvantovania a elektrónové energetické stavy zodpovedajú objemovému polovodiču. Absorpčná hrana filtru tak zodpovedá polohe zakázaného pásu, ktorý sa dá meniť zmenou molárneho faktoru x v širokom rozsahu. CdS a CdSe sú polovodiče s priamym zakázaným pásom 2,50 eV (496 nm) a 1,75 eV (710 nm) pri izbovej teplote.

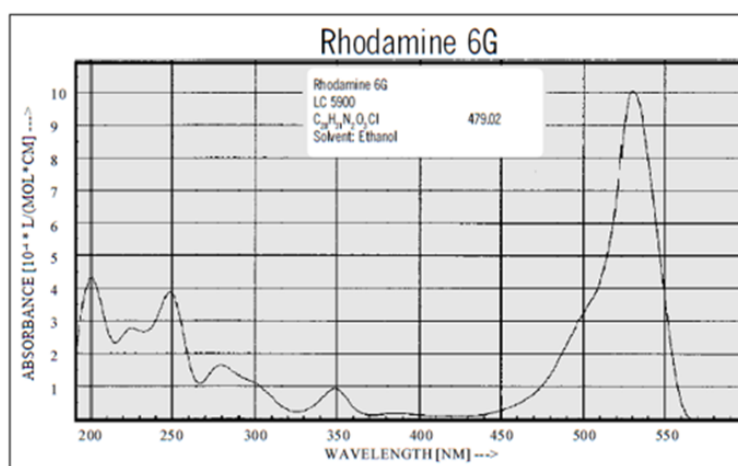
Zvolená vzorka bol komerčný filter (VEB Jaener Glaswerk) s označením 1754 (alternatívne označenie OA57) hrúbky 2,0 mm. Transmisia troch vybraných filtrov je na obr. 2.11. Molárny faktor je $x = 0,73$, stredný priemer polovodičových nanokryštálov je 24 nm (Němec, 1999). Absorpčná hrana, ktorá sa určuje podľa podmienky, kedy je absorpčný koeficient rovný 5 cm^{-1} , vychádza 2,2 eV (približne 560 nm).

Energetické stavy elektrónov v polovodičoch majú pásový charakter. V rovnováhe je úplne zaplnený valenčný pás, absorpcia fotónu môže viesť k excitácii elektrónu do pôvodne prázdneho vodivostného pásu (Obrázok 2.12). Absorpčná hrana je daná veľkosťou zakázaného pásu E_g . Musí platiť podmienka $\hbar\omega \geq E_g$. Elektróny vo vodivostnom páse môžu opäť zaplňovať prázdne miesta (diery) vo valenčnom páse, ide o tzv. rekombináciu (Obrázok 2.13). Rekombinácia môže byť žiarivá, kedy je energia vyžiarená ako fotón, alebo nežiarivá, ktorá vedie k zahrievaniu materiálu.

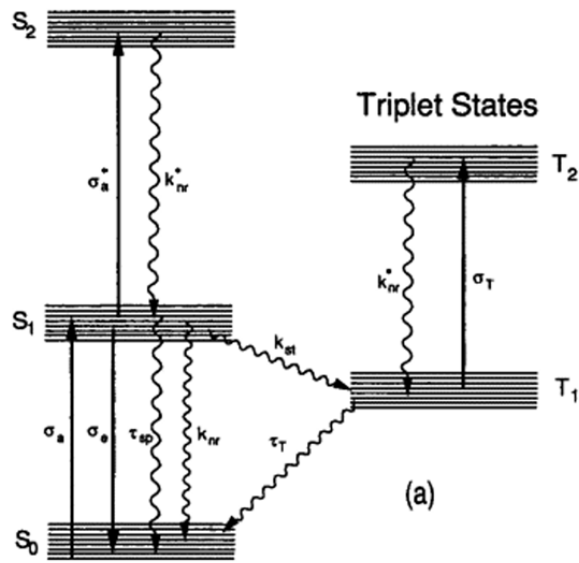
Pri tejto vzorke, podobne ako pre polovodičové nanokryštály všeobecne, hrá dôležitú rolu prítomnosť povrchu nanokryštálu. Časť fotoexcitovaných nosičov náboja je zachytená do povrchových stavov, ktoré majú iné vlastnosti než objemové stavy. Dynamika nosičov náboja je tak zložitejšia, môže zahŕňať celú radu mikroskopických procesov (Malý a kol., 1993).



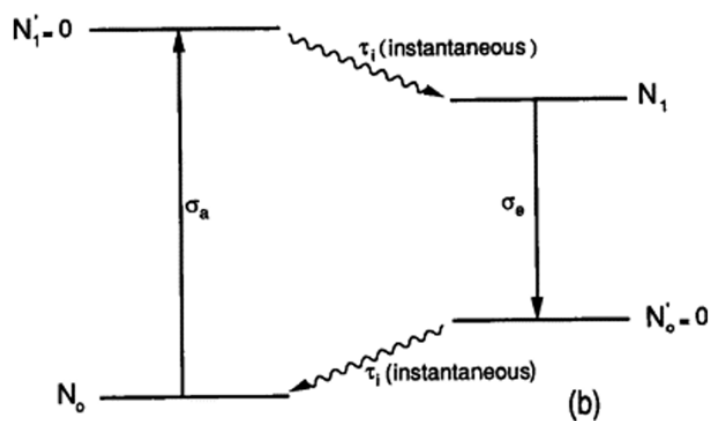
Obrázok 2.6: Štruktúra molekuly rodamínu 6G.
 Prevzaté z (Barzan a Hajiesmaeilbaigi, 2018).



Obrázok 2.7: Absorpčné spektrum rodamínu 6G v etanole.
 Prevzaté z (Brackmann, 2000).

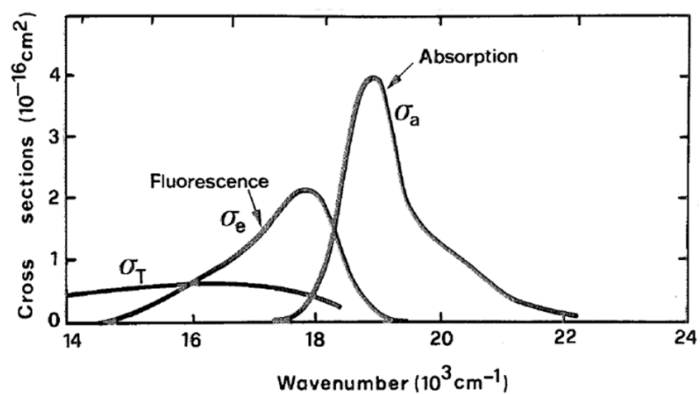


Obrázok 2.8: Schéma stavov elektrónov v rodamíne 6G. Elektrónové stavy sa podľa spinu rozlišujú na singletné S a tripletné T . Každý z elektrónových stavov je tvorený kvazispojitým pásmom vibračných (vibračne-rotačných) hladín. Prevzaté z (Svelto, 2005).

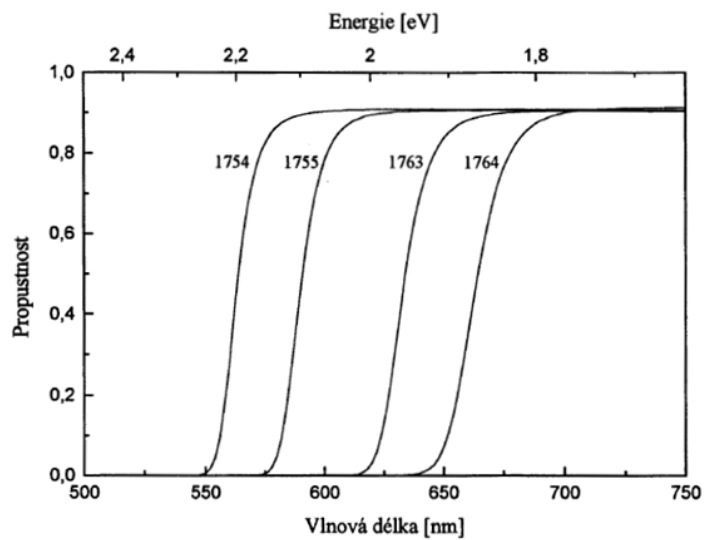


Obrázok 2.9: Obr. Štvorhladinový model laseru s aktívnym prostredím rodamín 6G.

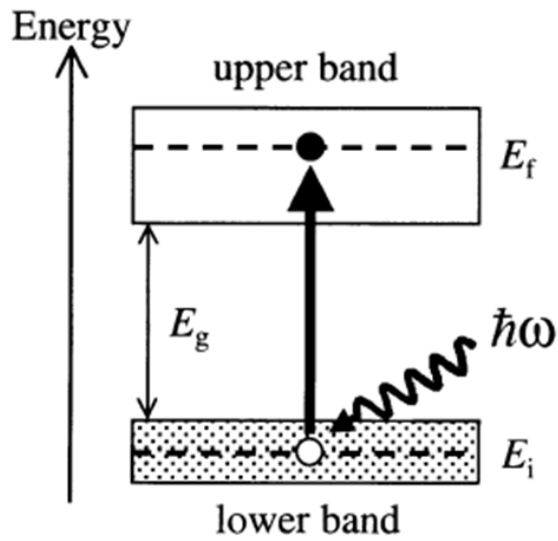
Prevzaté z (Svelto, 2005).



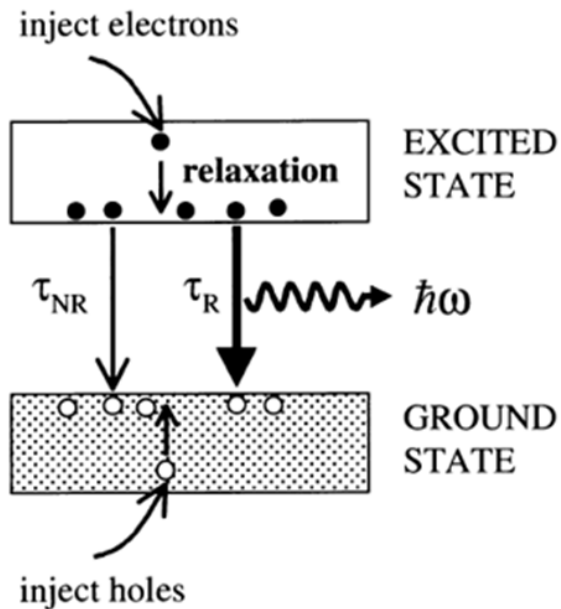
Obrázok 2.10: Spektrálny priebeh účinných prierezov. Absorpčné prierezy σ_a ($S_0 \rightarrow S_1$), σ_T ($T_1 \rightarrow T_2$) a prierezu stimulovanej emisie σ_e ($S_1 \rightarrow S_0$). Prevzaté z (Svelto, 2005).



Obrázok 2.11: Optická priepustnosť vybraných hranových filtrov. Prevzaté z (Němec, 1999).



Obrázok 2.12: Schéma pásov v objemovom polovodiči.
 Optický prechod znázornený šípkou hore je možný, pokiaľ absorbovaný fotón (znázornený vlnovkou) má energiu $\hbar\omega$ väčšiu než je šírka zakázaného pásu E_g .
 Prevzaté z (Fox, 2001).



Obrázok 2.13: Rekombinačné procesy v polovodiči s priamym zakázaným pásom.
 NR – nežiarivé procesy, R - luminiscencia. Prevzaté z (Fox, 2001).

3. Experimentálne výsledky a diskusia

3.1 Stavba metódy excitácie a sondovania

Základom laserového systému (firma Newport – Spectra Physics) je diódami čerpaný laser Millennia X a titan-safírový laser Tsunami. Pulzy sú tu ďalej zosilňované v titán-safírovom regeneratívnom zosilovači Spitfire Pro F čerpanom Q-spínaným pevnolátkovým laserom Empower (Newport - Spectra Physics). Výsledkom sú 100 fs pulzy na vlnovej dĺžke 800 nm s opakovacou frekvenciou 1 kHz a energiou 3,5 mJ. Kilohercový systém je vhodný pre meranie vybraných vzoriek s dlhými dobami života.

Dve tretiny výstupného zväzku sú oddelené deličom zväzku M1 a slúžia k čerpaniu optického parametrického zesilovača Topas, ktorý umožňuje generovať pulzy na vlnových dĺžkach od strednej UV do blízkej IR oblasti 235 – 2600 nm alebo (0,5 – 5,3 eV) s energiou 1 – 500 μJ v závislosti na použitej vlnovej dĺžke. Zvyšná tretina výkonu z výstupu zo zosilovača bola použitá ako sondovací pulz pre generovanie femtosekundového kontinua.

V detailnej schéme experimentálneho usporiadania (Obrázok 3.1) sú zrkadlá značené M, filtry F, šošovky L a irisové clonky I. Excitačný zväzok je vedený z parametrického zosilovača Topas cez filter F6 - lowpass, ktorý odfiltruje zvyšky červeného a infračerveného svetla z excitácie po prechode parametrickým generátorom. Potom je zväzok vedený na oneskorovaciu dráhu s rohovým reflektorom M11. V ceste zväzku je počítačom ovládaná uzávierka shutter, ktorou je excitácia blokována počas referenčného merania, irisová clonka I5, ktorou je upravovaný polomer zväzku a filter F7, ktorým je upravovaná intenzita excitačného zväzku.

Zväzok použitý ku generovaniu femtosekundového sondovacieho kontinua je vedený zrkadlami M2 až M6. Prechádza šedým filtrom F1 s premenlivou optickou hustotou, čím je možné regulovať výkon zväzku, a clonkou I1, ktorou je upravená numerická apertúra spojnej šošovky L1, za účelom optimalizácie fokusovacích podmienok pre generovanie superkontinua. Fokuseovaný zväzok následne prechádza dostičkou z taveného kremeňa FS, v ktorej je generované biele kontinuum. K dostičke je pripojený motor, ktorý ňou vibruje a stabilizuje profil kontinua odstránením koherenčnej zrnitosti, ako je vidieť na fotografii usporiadania na obrázku 3.2. Zväzok je fokusovaný do vzorky, kde sa jeho dráha kríži s dráhou excitačného zväzku, ďalej je spojnou šošovkou L4 upravený do rovno-bežného zväzku, a ďalšou spojnou šošovkou L5 je fokusovaný na vstupnú štrbinu detektora. Pred dopadom na detektor je použitá rada cloniek. Priestorovou filtráciou sa takmer úplne podarilo odstrániť nesmerované luminiscenčné svetlo. Hranový filter F4 spektrálne odfiltruje excitačné svetlo. Po kolimácii, spektrálnom a priestorovom filtrovaní, je zväzok vedený na vstupnú štrbinu spektrografu (50 μm) mriežkového spektrografu Oriol MS127i, a meraný pomocou detektoru CCD Andor DV420A chladeného Peltierovým článkom na –60 °C.

Označenie	Typ
F1	Šedý filter s nastaviteľnou optickou hustotou
F2	Shortpass FESH0750/ FES0700
F3	Otočný šedý filter
F4	Longpass FEL0500
F5	NDUV03A
F6	Shortpass FES0650
F7	Šedý filter modulujúci intenzitu excitácie

Tabuľka 3.1: Prehľad použitých filtrov

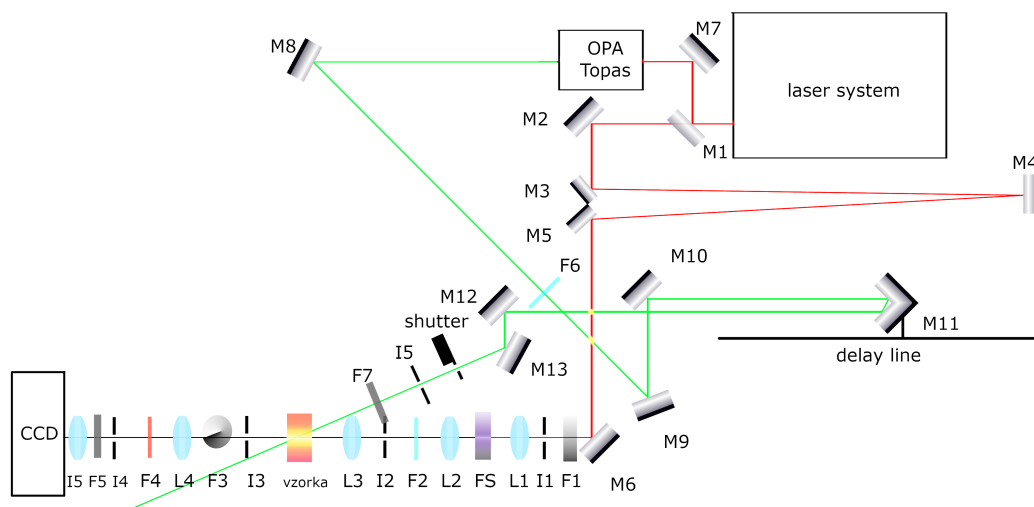
Označenie	Ohnisková vzdialenosť (cm)	Typ
L1	10	
L2	5	Q 20D
L3	10	10D BK75
L4	7,5	AC254-075-A-ML
L5	10	

Tabuľka 3.2: Prehľad použitých šošoviek

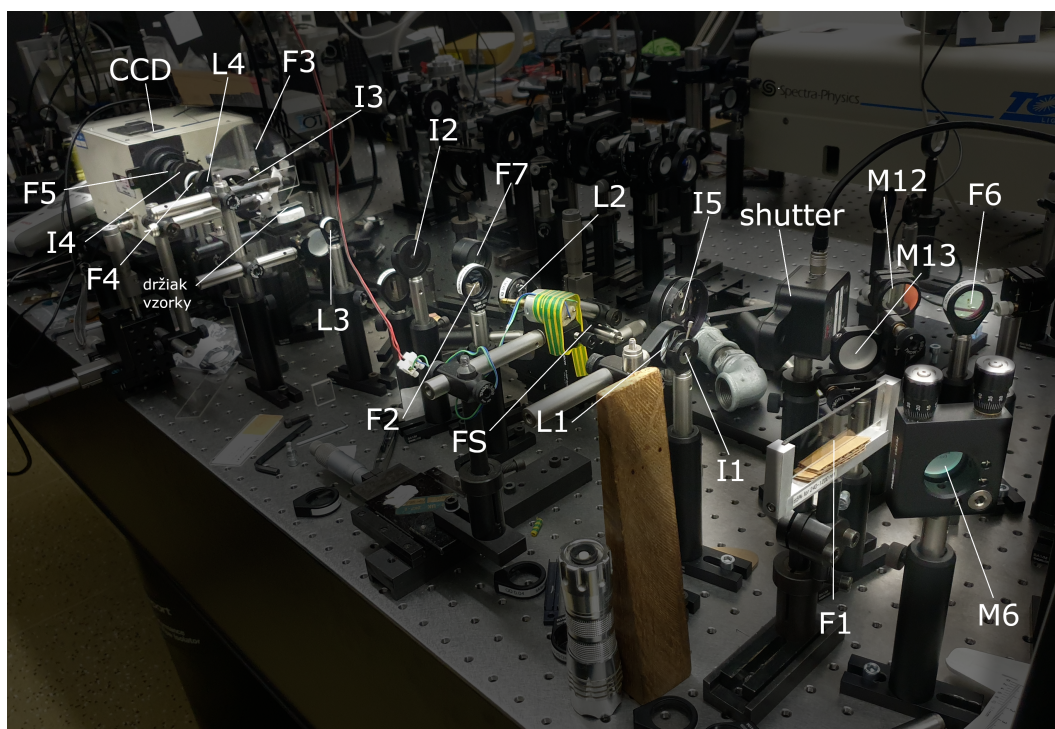
Spektrograf komunikuje s počítačom a je riadený špeciálnym softwarom, vytvoreným doc. Trojánkom z KCHFO. Vo finálnej podobe usporiadania bola použitá jednakanálová detekcia. V prvom kroku je pri zavretej uzávierke *shutter* zaznamenávaná referencia (v teórii $I_{ref}(\lambda)$), ktorá predstavuje spektrum transmitovaného kontinua pri prechode neexcitovanou vzorkou. V druhom kroku je pri otvorenej uzávierke, kedy na vzorku dopadá pulz excitačný aj pulz kontinua, zaznamenané spektrum transmitovaného kontinua pri prechode excitovanou vzorkou $(I_s + I_l)(\lambda)$. Aj napriek priestorovej filtrácii, v spektre sondovacieho pulzu sa všeobecne môže vyskytnúť aj malý príspevok luminiscencie, $I_l(\lambda)$, ktorý je možné dopredu zaznamenať a následne odčítať. Podielom sodnovania a referencie, dostávame signál podľa vzťahu (2.11). Jeden záznam obsahujúci spektrá $I_{ref}(\lambda)$, $I_s(\lambda)$ a ich podiel $S(\lambda)$ pozostáva z priemerovania 50 jednorázových meraní, čo sa zdá byť optimálne pre zníženie šumu z fluktuácií kontinua a súčasného udržania primeranej doby merania (napr. vzhľadom k poškodzovaniu kremennej dosičky na generovanie kontinua a vzhľadom k zmenám vo vzorke, ku ktorým dochádza pri ožarovaní).

Taktiež bolo testované usporiadanie pre dvojkanálovú detekciu. Zväzok kontinua bol rozštený pred vstupom do vzorky na dva rovnobežné zväzky. Horný sa krížil vo vzorke s excitačným zväzkom a spodný bol použitý ako referenčný. Následne boli zo záznamu CCD vybrané pásy uprostred stôp, z ktorých bola počítaná I_s a I_{ref} . Vzhľadom na iné chyby a fluktuácie, to však k zlepšeniu citlivosti v tomto usporiadaní nevedlo.

Časová závislosť je do merania vnesená prostredníctvom oneskorovacej dráhy (*delay line*, Obrázok 3.1). Poloha dráhy, pre ktorú sa pulzy vo vzorke stretnú v rovnakom čase, tj. poloha v ktorej je oneskorenie sondovania oproti excitácie $t = 0$, môže byť určená nezávislým meraním, avšak vzhľadom na to, že priebežnými zmenami v optických prvkoch (napr. výmena filtru), dochádza k posuvom, poloha $t = 0$ bola vo výsledkoch merania pokladaná tam, kde sa začína objavovať signál.



Obrázok 3.1: Schéma experimentálneho usporiadania. Zrkadlá sú značené M , irisové clonky I , filtre F , šošovky L . Zväzok z laseru v IR oblasti (800 nm) je vyznačený červenou farbou, excitačný zväzok generovaný v OPA je na tomto obrázku značený zelenou farbou (použitá excitácia vo viditeľnej oblasti), širokopásmové kontinuum generované v kremennej dosťičke je vyznačené čiernou farbou.



Obrázok 3.2: Fotografia experimentálneho usporiadania. Značenie prvkov odpovedá značeniu na (3.1).

3.2 Optimalizácia generovania superkontinua

V tejto časti riešime praktický problém optimalizácie generovania bieleho kontinua. Limitujúcim faktorom pre použitie kontinua ako širokospektrálneho sondovania je poškodzovanie kremennej dosičky, v ktorom je kontinuum generované.

Ako je vyložené v časti 2.2.1, je možné kvalitu generovaného kontinua výrazne ovplyvniť regulovaním energie vstupných pulzov W_{in} a numerickej apertúry NA . Istý vplyv na tvar a stabilitu kontinua má aj hrúbka použitej dosičky d_{FS} a samozrejme aj kvalita dosičky. Pozorujeme, že opotrebovaná dosička, v ktorej je kumulované nevratné poškodenie materiálu, produkuje časovo nestabilné kontinuum, ktoré preblikáva.

3.2.1 Postup merania

Na základe štúdií (Ashcom a kol., 2006; Bradler a kol., 2009) predpokladáme, že pri nižších hodnotách numerickej apertúry bude modrá časť spektra výraznejšie posilnená už pri malých vstupných energiách. Vplyv na generované kontinuum môže mať aj hrúbka použitej dosičky, pričom kratšia dosička skracuje propagačnú dĺžku zväzku a tým obmedzuje priestor pre spektrálne rozširovanie. K dispozícii boli 3 dosičky o rôznych hrúbkach, avšak dopredu nebol známy stav ich opotrebovania.

Vstupný zväzok mal vlnovú dĺžku 800 nm a energiu $W_0 = 285\text{ }\mu\text{J}$. Vstupnú energiu W_{in} je možné regulovať šedým filtrom s premennou optickou hustotou OD_{F1} a numerickej apertúru NA šošovky s ohniskovou vzdialenosťou $f_{L1} = 10\text{ cm}$ je možné regulovať polomerom clonky r_{I1} . Bol systematicky zaznamenávaný tvar spektra generovaného superkontinua pre:

- optické hustoty filtru $OD_{F1} = \{0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8\}$,
- priemery clonky $r_{I1} = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}\text{ mm}$,
- a 3 rôzne dosičky o hrúbkach $d_{FS} = \{2, 3, 4\}\text{ mm}$.

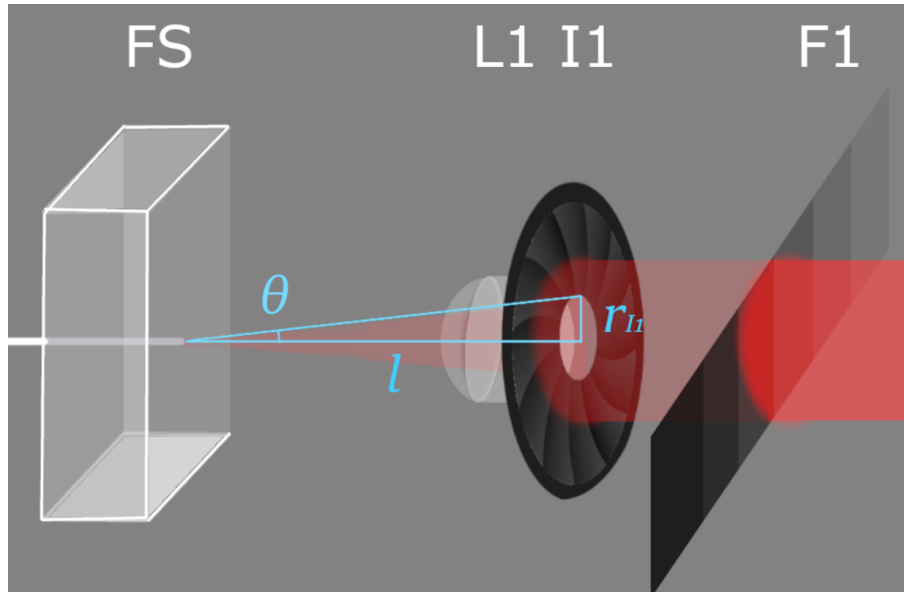
Pre energiu zväzku po prechode filtrom platí

$$W_{in}(OD) = W_0 10^{-OD}.$$

Hodnoty sa s nameranými však zhodujú len čiastočne. Priamo merané hodnoty sú zaznamenané v tabuľke (3.3). Numerickej apertúra je udaná polomerom clonky r_{I1} (Obrázok 3.3). Pre $n_{vzduch} \approx 1$ pri vzdialenosti doštičky od clonky $l \approx 10\text{ cm}$ je uhol θ , pod ktorým svetlo vstupuje do doštičky daný ako

$$NA \approx \theta \approx \sin\theta \approx \tan\theta = \frac{r_{I1}}{l}.$$

Pri úplne otvorenej clonke je vzdialenosť ohniska zväzku od clonky maximálna. Poloha FS doštičky, v ktorej sa superkontinuum generuje, je počas merania fixovaná pred týmto ohniskom, pretože pri doštičke umiestnenej v ohnisku nebolo možné nastaviť vstupný výkon a numerickej apertúru tak, aby nedochádzalo k takmer okamžitému poškodzovaniu dosičky, a tým k zníženiu schopnosti média generovať kontinuum.

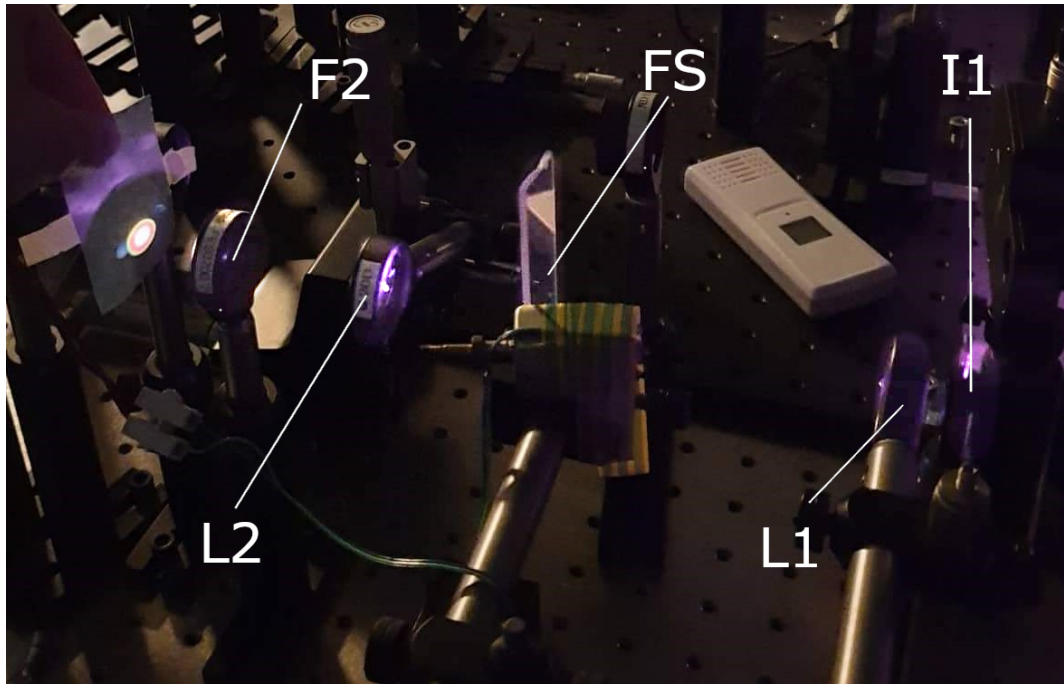


Obrázok 3.3: Usporiadanie pre optimalizáciu generovania kontinua. Menenými parametrami sú priemer clonky $I1$ a optickej hustoty filtra $F1$. Značenie prvkov odpovedá značeniu na (3.1).

Optická hustota filtra OD	Vstupná energia $W_{in}[\mu J]$
0	285
0,2	202
0,3	163
0,4	131
0,5	97
0,8	53
1,0	29

Tabulka 3.3: Závislosť vstupného výkonu na optickej hustote použitého filtra.

Úlohou merania je najmä určiť optimálne parametry usporiadania tak, aby bolo generované stabilné, ploché a široké, aby nedochádzalo k rýchlemu poškodzovaniu materiálu a aby bolo potlačené „preblikávanie“. Dôraz je kladený na celkový tvar spektra. Pre záznam je hlavná vlnová dĺžka laseru odtienená pomocou interferenčného filtra $F2$ - FES0700 (neskôr FESH0750). Pred vstupom do detektoru s CCD kamerou je intenzita svetla modulovaná otočným šedým filtrom a dáta sú následne normované na maximum v 700 nm tesne pred orezaním spektra filtrom $F2$.



Obrázok 3.4: Ukážka stopy na kontinua generovaného v 2 mm dostičke na tienidle. Na fotografií je vidieť IR svetlo fialovou. Značenie prvkov odpovedá značeniu na schéme (3.1).

3.2.2 Výsledky pozorovania

Charakteristiky kontinua sú zaznamenané spektrografom ale kvalitatívne zmeny v kontinuu je možné pozorovať aj voľným okom na tienidle za dostičkou (Obrázok 3.4). Ak je otvor clonky príliš úzky, a vstupná energia príliš slabá, môže nastať situácia, že do dostičky dopadá tak málo svetla, že kontinuum sa negeneruje. Na tienidle (IR citlivý papier) je vidieť iba slabú červenú stopu. Pri otvorení clonky sa najpr objaví biela stopa v strede lúča. Pri ďalšom rozširovaní clonky dochádza ku generovaniu farebných koncentrických kruhov (ako je vidieť aj na obrázku 3.4), ktoré sú pri slabom vstupnom výkone prevažne červené, pri vyššom vstupnom výkone sa objavujú všetky farby a kruhy sú menej výrazne oddelené od bieleného stredu. Je pozorovaná kuželová emisia, v súlade s očakávaním. Na numerickej apertúre a vstupnej energii závisí aj časová stabilita generovaného kontinua - stabilnejšie kontinuum je generované všeobecne pre vyššie výkony a väčšie apertúry. Na druhej strane, dochádza skôr k poškodzovaniu dostičky. V danom usporiadaní pri použitých vstupných energiách dokáže dostička stabilne generovať kontinuum dostatočne dlho pre účely experimentu excitácie a sondovania. Je vhodné dostičku poposunúť po každom meraní (alternatívne použiť prístroj, ktorý by ňou pomaly posúval), tak aby ku generovaniu kontinua dochádzalo v čerstvom mieste dostičky a skontrolovať profil kontinua na tienidle. Pre prehľadnosť sú uvádzané len niektoré grafy, grafy pre všetky merania sú dostupné v prílohe A.1.

Výsledky pre 2 mm dostičku

2 mm dostička produkuje kontinuum, avšak pre všetky možné kombinácie vstupnej energie a numerickej apertúry sú nárasty intenzity v modrej časti spek-

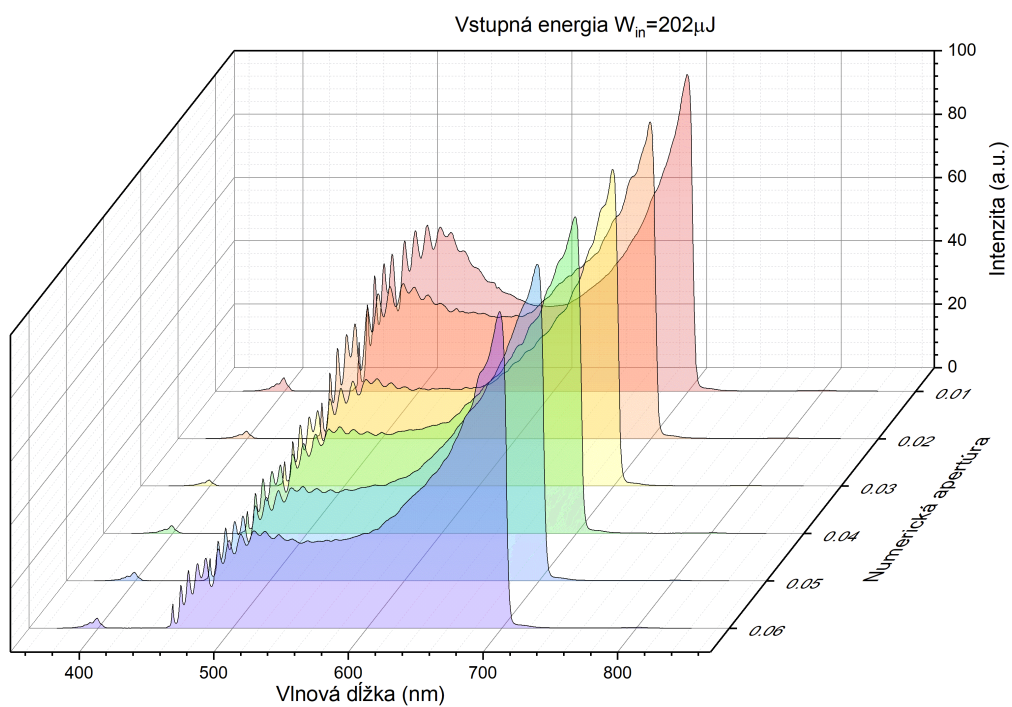
tra malé (Obrázok A.1). Celkovo, vŕšky spektrá generovaného kontinua vyzerajú veľmi podobne. Pre vyššie energie sa zdá, že numerická apertúra nemá vôbec vplyv na generované kontinuum. Pre nižšie energie sa začína slabó prejavovať očakávaná závislosť a pri maximálnej numerickej apertúre nie je kontinuum vôbec pozorované, na IR citlivom tienidle pozorujeme len slabú červenú stopu, ktorá pochádza z laseru. Taktiež pri minimálnej numerickej apertúre pri nízkych energiách nedochádza ku generovaniu kontinua, pravdepodobne z dôvodu, že vyclonený zväzok je príliš úzky a svetlo dopadajúce do dosťičky je preto príliš slabé, na to, aby dochádzalo k dostatočnej autofokusácii v rámci dráhy 2mm.

Výsledky pre 3 mm dosťičku

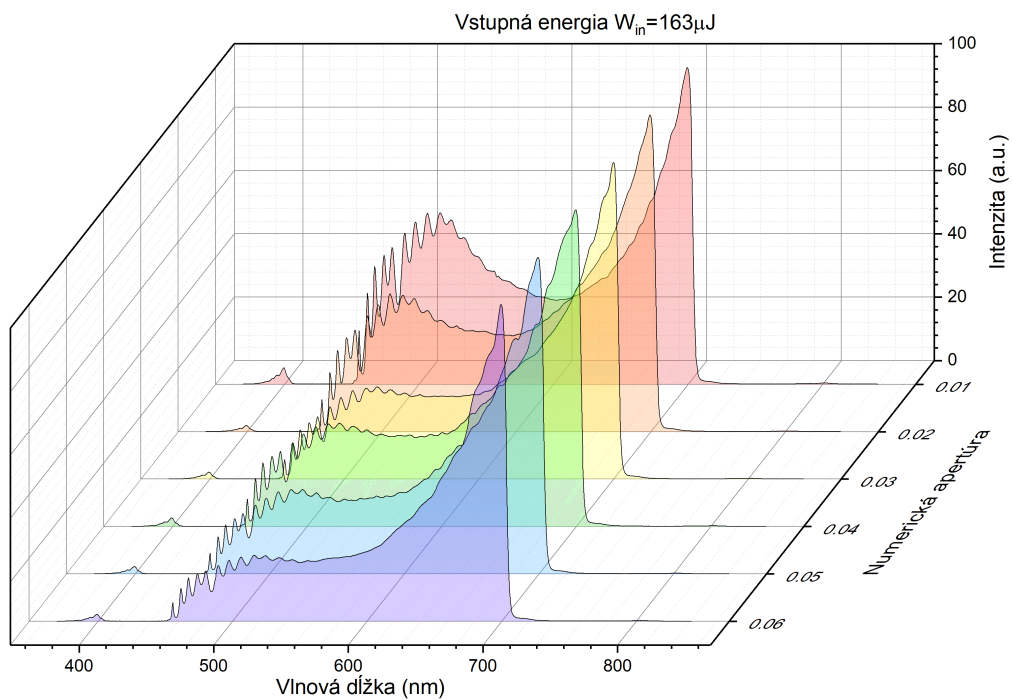
Použitá 3 mm kremenná dosťička vykazuje ukázkovú závislosť na vstupnej energii a numerickej apertúre, preto sú výsledky pre 3 mm dosťičku vynesené vo väčšej verzii pre každú hodnotu vstupného výkonu na obrázkoch 3.5–3.9. Naopak, súhrnné výsledky sú dostupné v prílohe A.2. Pre ľubovoľnú hodnotu W_{in} zo zvoleného intervalu je pozorovaná rovnaká tendencia v tvare spektra - pre $NA = 0,01$ je zaznamenaný významný nárast v intenzitách v modrej časti. Táto závislosť sa silnejšie prejavuje pre malé energie (Obrázok 3.9) než pre veľké energie (Obrázok 3.5), kde pri veľkom otvore clonky je rozšírenie do modrej oblasti menej významné, a pre malý otvor clonky je toto rozšírenie veľmi výrazné. Výhodou situácie, ktorá nastáva pre veľkosť otvoru clonky uprostred ($NA = 0,03$, $NA = 0,04$) je plochosť spektra. Výborné generovanie kontinua v 3 mm tiež prisudzujeme aj dobrej čistote materiálu.

Výsledky pre 4 mm dosťičku

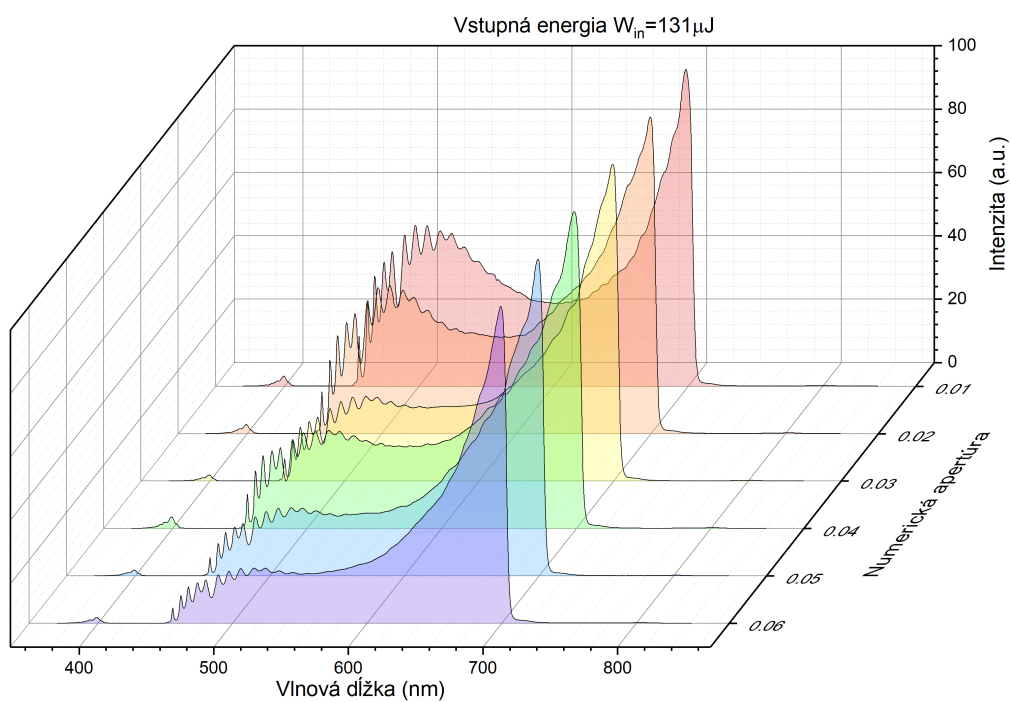
Bolo očakávané, že 4 mm dosťička bude vykazovať ešte lepšie vlastnosti než 3 mm, keďže s rastúcou dráhou v materiáli, má pulz priestor k dramatickejšiemu rozširovaniu. Pre vysoké energie vykazuje 4 mm dosťička podobné správanie ako 2 mm dosťička. Spektrá sú skoro rovnaké, tvar spektra kontinua je pre energie nad $100 \mu J$ takmer nezávislý na numerickej apertúre. Pre nízké intenzity sa naopak prejavuje závislosť na numerickej apertúre, ale tá nie je „monotónna“ - na rozdiel od 3 mm dosťičky, k najväčšiemu posilneniu modrej časti nedochádza pri $NA = 0,01$. Modrá časť je posílená pre $NA = 0,03$ a $NA = 0,04$ pri energiách $W_{in} = 97 \mu J$ a $W_{in} = 53 \mu J$ a pre $NA = 0,02$ pri $W_{in} = 29 \mu J$. $NA = 0,01$ hrá skôr v prospech vlnových dĺžok v prostrednej časti zaznamenaného spektra. Pre $NA = 0,05$ a $NA = 0,06$ už nie je generované žiadne kontinuum. Je samozrejme možné, že táto dosťička negeneruje kontinuum lepšie než predchádzajúca z dôvodu opotrebovanosti a nečistôtach v zložení. Zaujímavou črtou spektier kontinua generovaného v tejto dosťičke je aj „zvlnenie“ pre malé energie a malé apertúry, ktoré môžu byť vysvetlené interferenciou v kuže2oj emisii kontinua. Súhrnné výsledky k 4 mm dosťičke sú k nahliadnutiu v prílohe A.3.



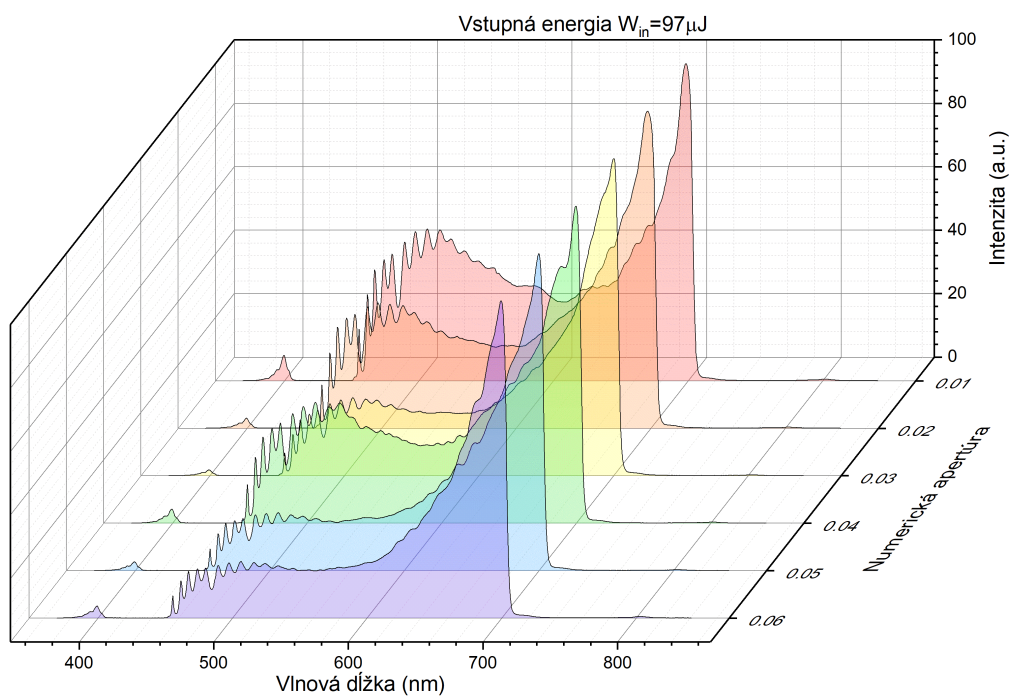
Obrázok 3.5: Spektrum femtosekundového kontinua pre rôzne hodnoty numerickej apertúry, 3 mm dosička, vstupná energia $W_{in} = 202 \mu J$.



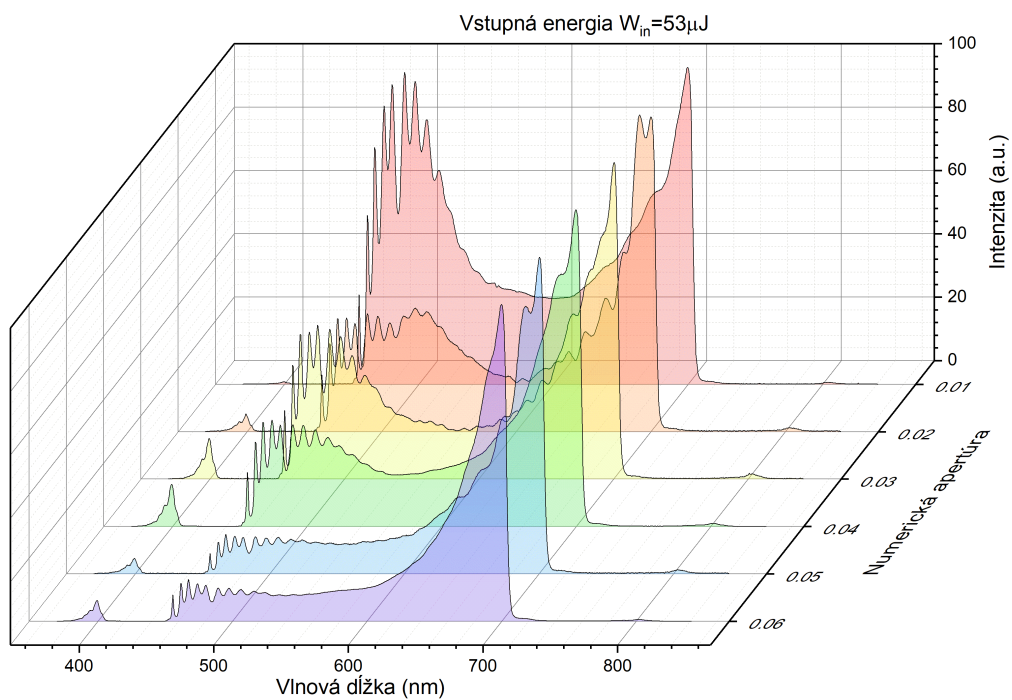
Obrázok 3.6: Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 163 \mu J$.



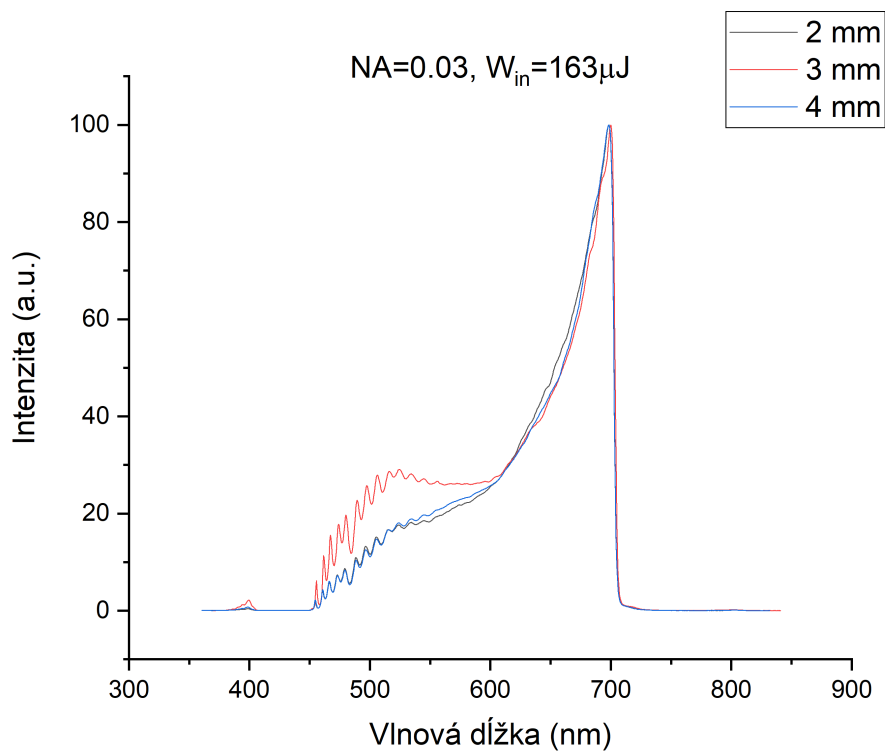
Obrázok 3.7: Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 131 \mu J$.



Obrázok 3.8: Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 97 \mu J$.



Obrázok 3.9: Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 53 \mu J$.



Obrázok 3.10: Porovnanie spektra kontinua generovaného v dosičkách pri $NA = 0,03$, $W_{in} = 163 \mu J$ na základe hrúbky dosičky.

Zhrnutie výsledkov pozorovania

Doteraz sme sa venovali energii a numerickej apertúre. Pozrime sa na vplyv hrúbky dosičky. Zdá sa, že hrúbka má vplyv na to, pri akom vstupnom výkone a numerickej apertúre je možné superkontinuum generovať, tj. kedy sú fokusovacie podmienky príliš slabé. Napríklad 4 mm hrubá dosička generuje dostatočne intenzívne superkontinuum aj pri vstupnom výkone zoslabenom filtrom s $OD = 1,0$, kým na 2 mm hrubá dosička nedokáže pri $OD = 0,8$ generovať kontinuum pre $NA = 0,01$, ani pre $NA = 0,06$. Pre prehľadné porovnanie tvarov spektier kontinua pre rôzne dosičky viď Obrázok A.4.

Vlastnosti kontinua závisia na troch upravovaných parametroch (W_{in} , NA , d_{FS}). Ukážka variácie tvaru spektra s hrúbkou je na Obrázku 3.10. Slabšie generovanie kontinua v 2 mm dosičke v porovnaní s hrubšími dosičkami môže byť pripísané nedostatočnej dráhe v látke. V prípade 4 mm dosičky, pre veľké energie je zaznamenané spektrum ako v prípade 2 mm dosičky, so slabším rozšírením do modrej časti oproti 3 mm dosičke. Pre menšie energie je zase kontinuum produkované 4 mm dosičkou silnejšie, než u 3 mm dosičke. Je možné, že dĺžka média nejakým spôsobom pôsobí proti generovaniu kontinua pri väčších energiách a numerickej apertúrach, ale je tiež možné, že lepším výsledkom bránili nečistoty v 4 mm dosičke.

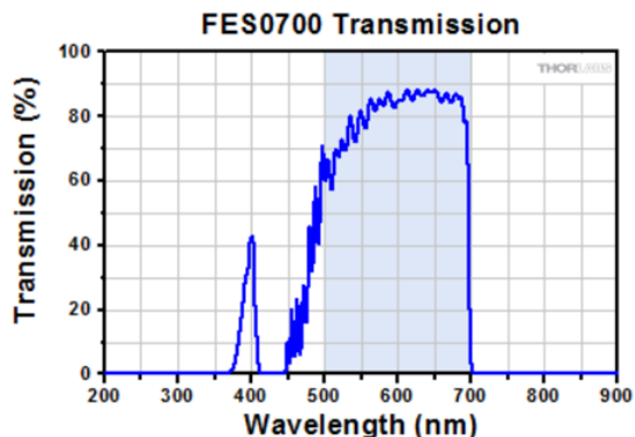
Oproti štúdiám (Ashcom a kol., 2006), sa aj pre malé numerickej apertúry nachádzame rádovo vo vyšších energiách pulzov (obrázok 2.2), avšak s pohybovaním dosičky nedochádza k výraznému poškodeniu po jednom pulze, ktoré by generovanie kontinua znemožňovalo. Dosička je poškodená natoľko, aby nemohla kontinuum stabilne generovať až po akumulovaní škody. Aj v tomto obore energií bola potvrdená rastúca závislosť intenzity generovaného superkontinua v modrej časti spektra s klesajúcou numerickej apertúrou nezávisle na hrúbke dosičky a na vstupnom výkone. Hrúbka dosičky má vplyv na minimálnu hodnotu vstupného výkonu a na minimálnu a maximálnu hodnotu numerickej apertúry, pri ktorej je superkontinuum možné generovať. Ako optimálne parametre pre ploché a stabilné kontinuum boli vybrané:

- hrúbka dosičky $d_{FS} = 3\text{ mm}$,
- vstupná energia $W_{in} = 131\ \mu\text{J}$,
- numerickej apertúra $NA = 0,03 - 0,04$.

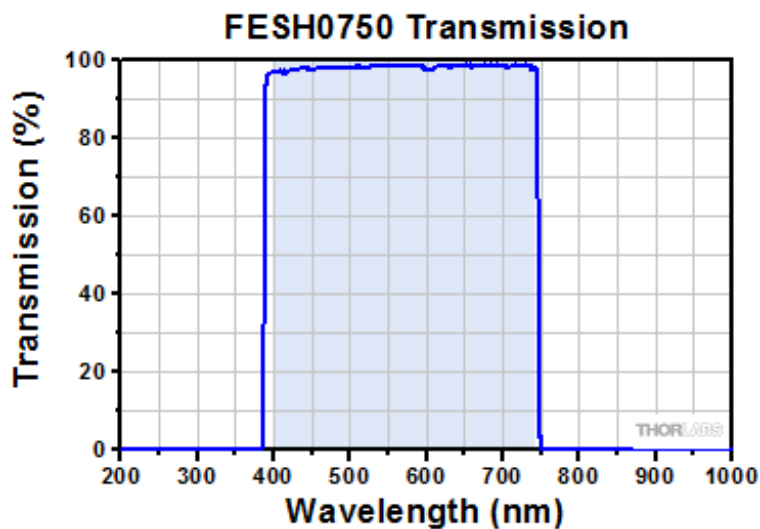
Vylepšenie záznamu za použitia lepšieho filtra

Štúdium kontinua prebiehalo s použitím filtra FES0700. Význam takéhoto filtra spočíva v ochrane detektora, ktorý by mohol byť pri dopade svetla z laseru v plnej intenzite poškodený. Nevýhodou filtra FES0700 však je, že neprepúšťa časť svetla medzi 400 a 450 nm a tiež v oblasti medzi 450 a 500 nm sú pozorovateľné interferenčné vlny. Je použiteľný prakticky pre oblasť 500 – 700 nm (Obrázok 3.11). Tie však neprípísume kontinuu, a ako je ukázané v meraniach, pri použití filtra FESH0750 už interferencia pozorovaná nie je (Obrázky A.5, A.6). Filter FESH0750 má oveľa plochšiu charakteristiku priepustnosti a tiež má aj vyššiu priepustnosť, takmer 100%. Je použiteľný v oblasti 400 – 750 nm (Obrázok 3.12).

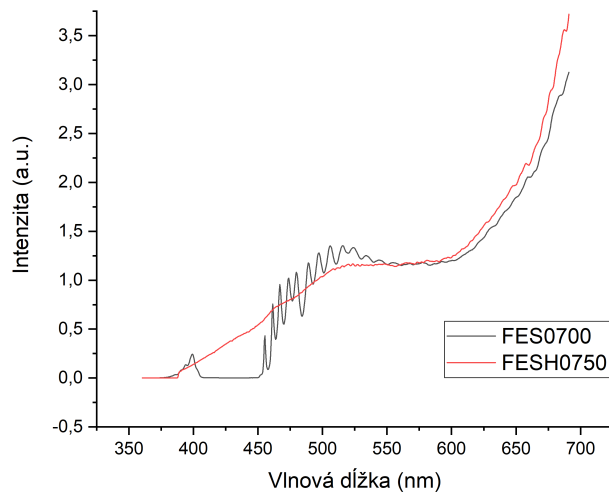
Lepší interferenčný filter - FESH0750 - bol k dispozícii až pre ďalšie merania. Typická zmena medzi spektrami zaznamenanými oboma filtermi je ukázaná na obrázku 3.13. Aby sme nemuseli opakovať celú sériu meraní, vplyv filtra na spektrum je demonštrovaný pre 3mm dosičku. Podrobné výsledky merania sú v prílohe A.1 pre fixovanú $NA = 0,02$ a premenlivú OD (A.5), a pre fixovanú $OD = 0,4$ a premenlivú NA (A.6). Nakoniec, výsledok z merania s filterom FESH0750 predstavuje akési vyhladenie a interpoláciu spektra z merania s filterom FES0700, neprišli sme teda o významné informácie o spektre kontinua.



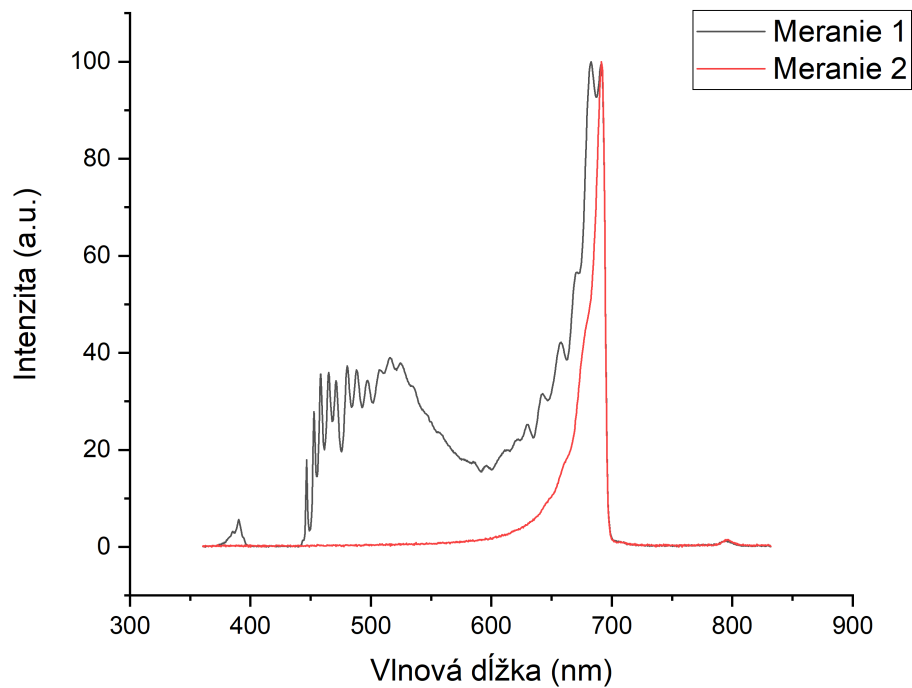
Obrázok 3.11: Transmisivita filteru FES0700.
Prevzaté z thorlabs.com



Obrázok 3.12: Transmisivita filteru FESH0750.
Prevzaté z thorlabs.com



Obrázok 3.13: Porovnanie spektra získaného kontinua pre filter FES0700, použitý v pôvodnom meraní kontinua a pre filter FESH0750, použitý pre ďalšie merania. 3mm dosička, $W_{in} = 131 \mu J$, $NA = 0,04$.



Obrázok 3.14: Porovnanie záznamov generovaného kontinua v prípade generovania v čerstvom mieste dosičky (Meranie 1) a v mieste dosičky, kde je časom kumulované poškodenie (Meranie 2) za identických podmienok ($NA = 0,02$, $W_{in} = 53 \mu J$).

3.2.3 Vyhodnotenie presnosti merania s použitím superkontinua

Superkontinuum je populárny spôsob, ako z monochromatického zdroja dostať pomerne jednoducho širokopásmový zdroj svetla požadovanej kvality. Je však potrebné vyšetriť stabilitu takéhoto zdroja.

Jednak môžeme hovoriť o dlhodobej nestabilite kontinua. Časom je kontinuum zoslabované, pretože v generujúcej dosičke dochádza ku akumulovanému poškodzovaniu (Obrázok 3.14). Pri slabých fokusovacích podmienkach je možné materiál dosičky šetriť, a navyše, ako bolo potvrdené vo výsledkoch v časti 3.2.2, nie je to na úkor spektrálnej kvality kontinua, naopak. Opatrná voľba fokusovacích podmienok môže výrazne vylepšiť spektrálne kvality kontinua. Generovanie kontinua je silne nelineárny jav. I napriek pomerne malým fluktuáciám v budiacom zväzku, dochádza v našom usporiadaní k značným fluktuáciám kontinua. Pretože fluktuácie sa nepodarilo dostatočne potlačiť, je potrebné vyšetriť ich vplyv na citlivosť merania, teda na pomer signálu k šumu.

V usporiadaní pre experiment excitácie a sondovania je možné výhodne sledovať vplyv fluktuácií kontinua na presnosť merania, ak zaznamenáme len spektrá kontinua bez vlozenej vzorky a bez excitačného zväzku. Každé meranie pozostáva z 2 záznamov spektra kontinua $I_1(\lambda)$, $I_2(\lambda)$ a ich podielu, ktorý značíme $S'(\lambda)$, aby sa nepletol so signálom $S(\lambda)$. Pri dokonale stabilnom kontinuu, by mal byť podiel S' konštantne rovný jednotke. To samozrejme nie je realita. Do merania vstupuje šum sondovacieho kontinua, šum meracieho prístroja a šum ambientného svetla. Do merania, ktoré je vykonané na vzorky vstupuje ďalej šum laseru.

Vhodným predpokladom pre „slušné systémy“ by bolo, že ide len o náhodný šum, a chyba by mala klesať úmerne s $1/\sqrt{n}$, kde n je počet priemerovaných snímkov a dostatočným počtom priemerovaní (Auböck a kol., 2012). Dôležitou charakteristikou je „shot to shot“ stabilita laseru (v našom prípade sa pohybovala okolo 3%) a výsledného sondovacieho zväzku. Ak sú fluktuácie v energii sondovacieho zväzku veľké, si môže potlačenie šumu priemerovaním žiadať veľmi dlhú akvizíčnú dobu. Otázkou je, či je možné napríklad nastaviť meranie, zamknúť laboratórium a nechať experiment prebiehať hodinu, deň alebo týždeň. Aj keby to bolo realizovateľné z hľadiska generovania kontinua, merania sú obmedzené aj poškodzovaním skúmanej vzorky. Ožarovaním vzorky môžu meniť svoje vlastnosti. Celkovo ide o maximalizáciu doby merania s prihliadnutím k obmedzeniam, ktoré kladie médium generujúce kontinuum a skúmaná vzorka. Merania sú vykonávané v režime s 50 snímkami, tj. podiel 50 priemerov.

Fluktuácie v záznamoch sa zdajú byť najmenšie práve v podmienkach, kedy je tvorené kontinuum najslabšie (Obrázok 3.15). To odpovedá situácií, kedy najväčšiu nepresnosť do merania vnáša kontinuum samotné. Šumové data boli analyzované následovným spôsobom - bola určená stredná hodnota \bar{S}' , okolo ktorej podiel osciluje a tiež bola určená stredná kvadratická odchýlka dát v súbore $\sigma_{\bar{S}'}$. Veličina \bar{S}' hovorí o celkovom posuve voči konštatnej jednotke, $\sigma_{\bar{S}'}$ hovorí o tom, aký je šum veľký. Celková chyba je potom daná súčtom v kvadráte

$$\sigma_{S'} = \sqrt{\sigma_{\bar{S}'}^2 + \bar{S}'^2}. \quad (3.1)$$

V priemere sa tieto hodnoty pohybujú okolo

$$\bar{S}' = 0,4 \cdot 10^{-2},$$

$$\sigma_{\bar{S}'} = 0,5 \cdot 10^{-2},$$

$$\sigma_{S'} = 0,6 \cdot 10^{-2},$$

a v najlepšom prípade je možné dosiahnuť presnosť

$$\bar{S}' = 0,2 \cdot 10^{-2},$$

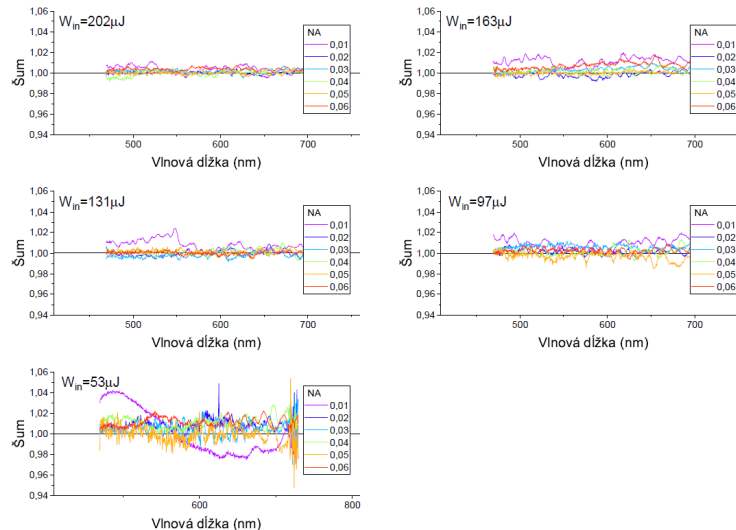
$$\sigma_{\bar{S}'} = 0,1 \cdot 10^{-2},$$

$$\sigma_{S'} = 0,3 \cdot 10^{-2}.$$

V analýze stredných hodnôt veličín \bar{S}' a $\sigma_{\bar{S}'}$ sú zahrnuté aj hodnoty prislúchajúce signálom, ktoré sú už na prvý pohľad zašumené a/alebo posunuté, takže tým, že sa systematicky vyhneme nevýhodným podmienkam (z obrázku 3.15 je vidieť, že $NA = 0,01$ a $NA = 0,06$ nie sú najšťastnejšie zvolené parametre z hľadiska šumu) sa celková chyba posunie k nižším hodnotám, tj $\sigma_{S'} = 0,4 \cdot 10^{-2}$. Započítanie \bar{S}' do chyby merania je korektné z hľadiska toho, že hodnota S kolíše náhodne okolo 1, a teda môžeme to považovať za náhodnú chybu. Relatívna chyba merania s kontinuum generovanom v tejto konkrétnej 3 mm kremennej dosičke je odhadovaná na $\sigma_{S'}/S' = 0,4\%$ z meranej hodnoty. Pretože veličinou záujmu je logaritmus signálu, je ešte potrebné spočítať ešte jeho chybu. Pre prenos chýb platí

$$\sigma_{\ln(S')} = \frac{\partial \ln(S')}{\partial S'} \sigma_{S'} = \frac{\sigma_{S'}}{S'} = 0,004, \quad (3.2)$$

čo znamená, že chyba logaritmu je pevne stanovená. To je samozrejme čisto chyba kontinua a nie sú zahrnuté ďalšie zdroje chýb. Porovnaním so strednou kvadratickou chybou pulzov laseru (neplesť s shot-to-shot stability), ktorá sa tiež pohybuje okolo 0,3 – 0,4 %, môžeme prehlásiť, že stabilita generovaného kontinua je veľmi uspokojivá.



Obrázok 3.15: Záznam šumu pre rôzne podmienky generovania kontinua v 3mm dosičke.

Pre lepšiu porovnatelnosť sú grafy v rovnakej mierke. Graf pre $W_{in} = 53 \mu J$, $NA = 0,01$ je ponechaný len pre úplnosť a nie je súčasťou vyhodnotenia.

3.3 Výsledky merania stopy zväzkov vo vzorke

Do miesta zodpovedajúceho hrane vstupu zväzkov do prostredia vzorky bola umiestnená skenovacia hrana (žiletka). Ako je vyložené v časti 1.1, bola zmeraná závislosť celkovej intenzity detekovaného signálu zo zväzku v závislosti na relatívnej polohe hrany (Obrázok 1.1). Signál zo zväzkov bol pred vstupom do detektoru modulovaný otočným šedým filtrom. Chyba merania intenzity pre sondovací zväzok bola odhadnutá na základe kolísania meranej hodnoty intenzity na 5% z meranej hodnoty. Horný odhad chyby polohy hrany je daný chybou mikrometrického meradla $\sigma_x = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$. Experimentálne dáta boli preložené funkciou úmernou teoretickej závislosti 1.2.

Z hľadiska dlhodobej nestability kontinua, bolo optimálne meranie vykonať čo najrýchlejšie, s krátkym priemerovaním a odhadom strednej hodnoty. Dlhé priemerovanie (napr. 30 s) si vyžaduje dlhšiu dobu čakania, kým prístroj ukáže spoľahlivú hodnotu za cenu toho, že sa kremenné sklo poškodzuje a ubúda vlastná intenzita kontinua. To, či je meranie vykonané zostupne alebo vzostupne so zoslabovaným konitnuom sa môže prejaviť na výsledku fitu kriviek, preto meranie bolo vykonané dvoma smermi - zostupne a vzostupne. Vidíme, že v prípade sondovacieho zväzku namerané data sú dobre aproximované teoretickou závislosťou ((1.2)) a teda môžeme prehlásiť, že model Gaussovho zväzku je v tomto prípade veľmi dobrým priblížením. Z fitu experimentálnych dat pre zostupné, vzostupné a priemer dvoch meraní boli určené pamametry zväzku (Obrázok 3.16).

Pre excitačný zväzok bol postup analogický. Použili sme excitačný zväzok na vlnovej dĺžke 490 nm. Excitačný zväzok je oveľa stabilnejší než sondovacie kontinuum. Odhadovaná chyba je preto len 2% meranej intezity (chybové úsečky nie sú vynášané do grafu kvôli prehľadnosti). Teoretická závislosť sa v tomto prípade zhoduje horšie s nameranými datami. Intenzita zväzku so vzdialovaním sa od centra zrejme ubúda pomalšie než gaussovská funkcia (Obrázok 3.17). Pracujeme so zväzkom, ktorý prešiel sústavou optických prvkov a mohol sa vplyvom toho deformovať, nie je vylúčené, že v parametrickom zosilovači došlo k „pokazeniu“ symetrie.

Pre metódu excitácie a sondovania je podstatné, aby stopa excitačného zväzku bola značne väčšia než stopa sondovacieho zväzku, ako je ukázané na obrázku 3.18. Z fitovania boli určené gaussovské polomery zväzkov

$$w_s = (97 \pm 1) \mu\text{m},$$

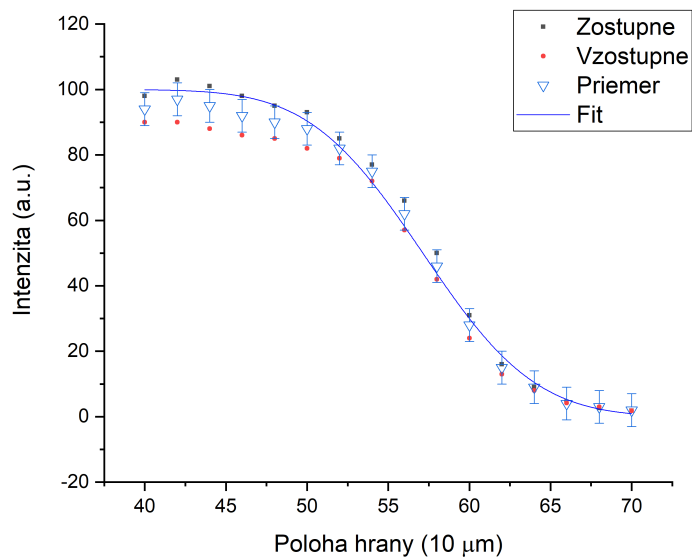
$$w_e = (680 \pm 20) \mu\text{m},$$

ktoré zodpovedajú plochám stôp

$$A_s = (29,6 \pm 0,1) 10^3 \mu\text{m}^2,$$

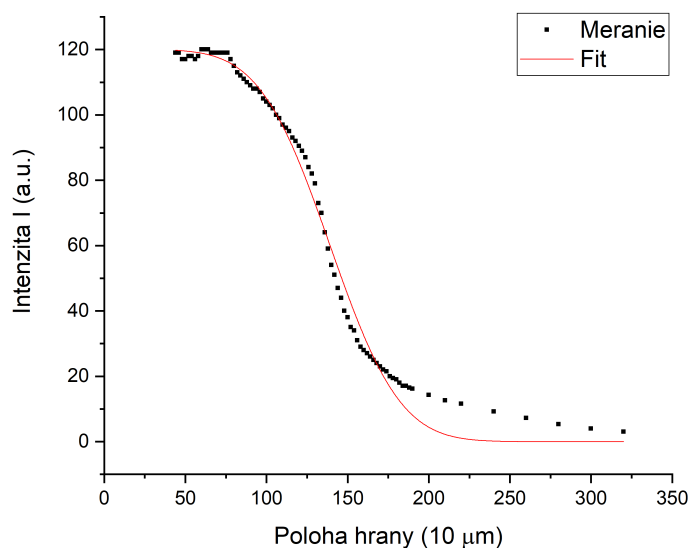
$$A_e = (1450 \pm 90) 10^3 \mu\text{m}^2.$$

Teda plocha stopy sondovania je približne 50-krát menšia než plocha stopy excitácie.



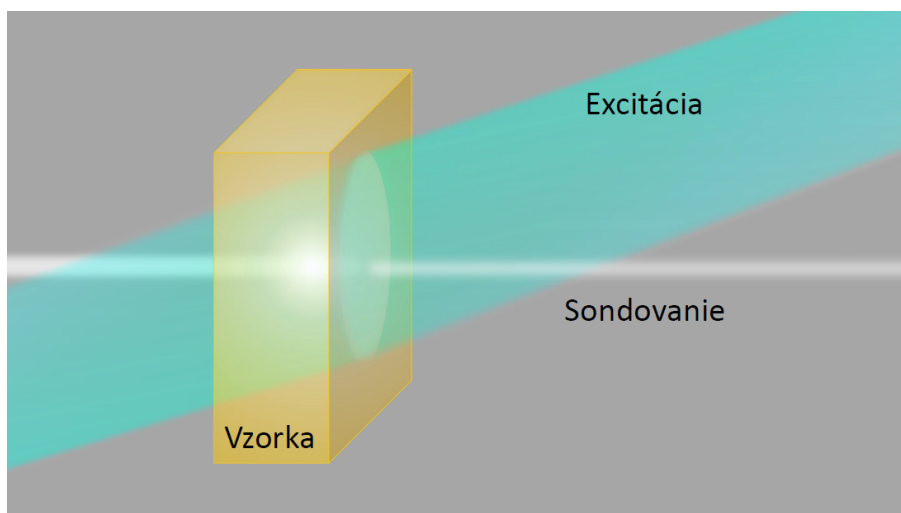
Obrázok 3.16: Intenzita dopadajúceho výseku zväzku v závislosti na relatívnej polohe skenovacej hrany pre sondovací zväzok.

Priemerná hodnota z dvoch meraní je preložená chybovou funkciou.



Obrázok 3.17: Intenzita dopadajúceho výseku zväzku v závislosti na relatívnej polohe skenovacej hrany pre excitačný zväzok.

Experimentálne hodnoty sú preložené chybovou funkciou.



Obrázok 3.18: Ilustrácia prekryvu excitácie a sondovania vo vzorke

3.4 Výsledky merania vybraných materiálov

3.4.1 Prechodná transmisia vo farbive rodamín 6G v metanole

Prvou skúšobnou vzorkou je laserové farbivo Rodamín 6G (RH6G) v metanole v kvete s hrúbkou $d = 1\text{ mm}$. Najprv bolo vykonané jednoduché transmisné meranie (Obrázok 3.19). Bol zmeraný spektrálny profil sondovacieho kontinua dopadajúceho na detektor bez vložených vzorky $I_0(\lambda)$ (plnou čiarou) a po vložení neexcitovanej vzorky $I_t(\lambda)$ (čiarkovanou čiarou). Z logaritmu podielu bol určený absorpčný koeficient α (vzťah 2.4), ekvivalentne značený $N_0\sigma_a$ (modrou čiarou).

Jednoduché transmisné meranie poskytuje informácie o vzorke v neexcitovanom stave. V oblasti $500 - 550\text{ nm}$ neboli získané spoľahlivé výsledky. Krivka bola „useknutá“ zhora oproti publikovaným dátam 2.7. Ide o problém, kedy narážame na citlivosť detektora. Hodnoty meraného transmittovaného svetla zodpovedajú skôr prístrojovému šumu, než fyzikálnemu meraniu. V oblasti do 550 nm a nad 750 nm hodnoty nezodpovedajú reálnemu signálu, ide o výsledok „0/0“ z detektorového šumu, tým pádom boli z grafu odstránené. V našom meraní je platným výsledkom absorpčná hrana v oblasti medzi 550 nm a 600 nm , kde absorpčný koeficient rýchlo klesá z 60 cm^{-1} do nuly. Z dát je odčítaný príspevok Fresnelovských strát.

Ako sa výsledok transmisného merania zmení po excitácii vzorky? Pre vzájomné oneskorenie pulzov $t = 0,8\text{ ps}$ bolo urobené vyhodnotenie rovnakým spôsobom (Obrázok 3.20). Poznáme $I_0(\lambda)$. Porovnaním spektra prejdeho svetla $I_{ref}(\lambda)$ s $I_0(\lambda)$ vidíme, že pre $570 - 640\text{ nm}$ je transmittovaného svetla viac, než svetla dopadajúceho. Pozorujeme zisk.

Vzorka je excitovaná pulzom na vlnovej dĺžke 490 nm s energiou $60\text{ }\mu\text{J}$. Molekuly sú zo základného stavu s energiou E_0 a pôvodnou koncentráciou molekúl N_0 excitované do vyšších energetických hladín. Excitovaním vzorky dochádza k súhre saturácie absorpcie a stimulovanej emisie. Práve tomu odpovedá veličina $(N_0 - N)\sigma_a - N\sigma_{em}$ (podľa vzťahu (2.10)) alebo ekvivalentne $-(g - \alpha)$ (podľa vzťahu (2.8)). Zosilnenie alebo zisk pozorujeme v časti, kde člen $N\sigma_{em}$

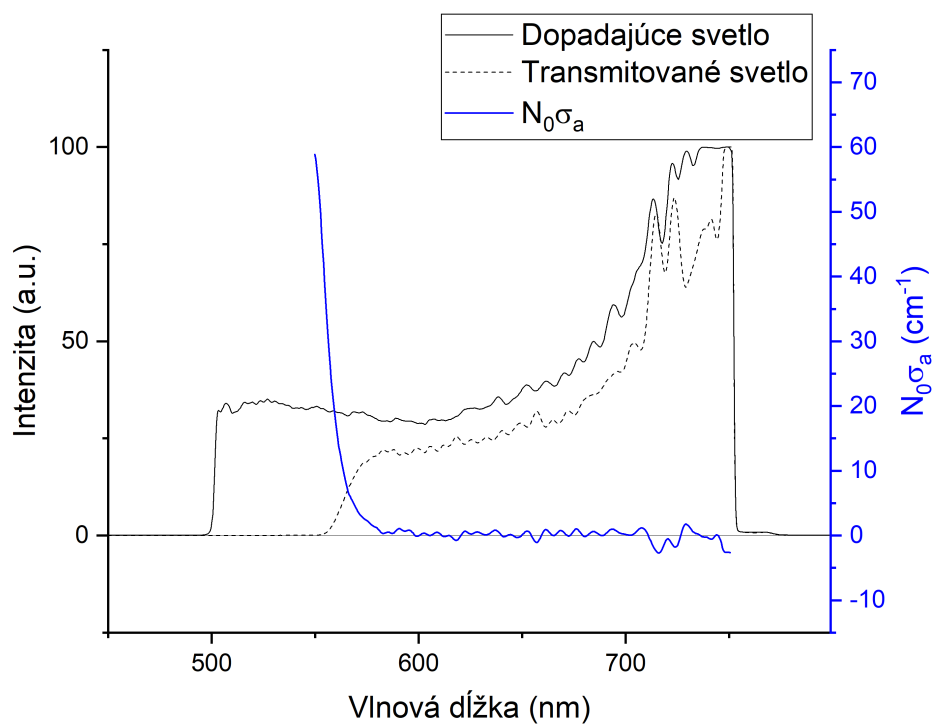
preváži nad $(N_0 - N)\sigma_a$. Zmena v modrej čiare oproti predchádzajúcemu meraniu sa prejaví v priehlbine tesne za hranou absorpcie, čo odpovedá Stokesovemu posunu spektra emisie oproti spektru absorpcie. Excitované molekuly rýchlo relaxujú do nižších energetických hladín pásu a pri prechode sondovacieho kontinua, stimulovanou emisiou deexcitujú do základného stavu, avšak vlnová dĺžka emitovaných fotónov je väčšia, než vlnová dĺžka absorbovaných fotónov.

Z aritmetiky logaritmov plynie, že rozdiel modrých kriviek na obrázkoch 3.19 a 3.20 je logaritmus signálu $\ln(S)/d$, kde signál S je definovaný vzťahom (2.11). Logaritmovaním bol určený súčin $N(\sigma_a + \sigma_{em})$ (Obrázok 3.21), ktorý odpovedá zisku g s príspevkom zmeny v absorpcii $\Delta\alpha$.

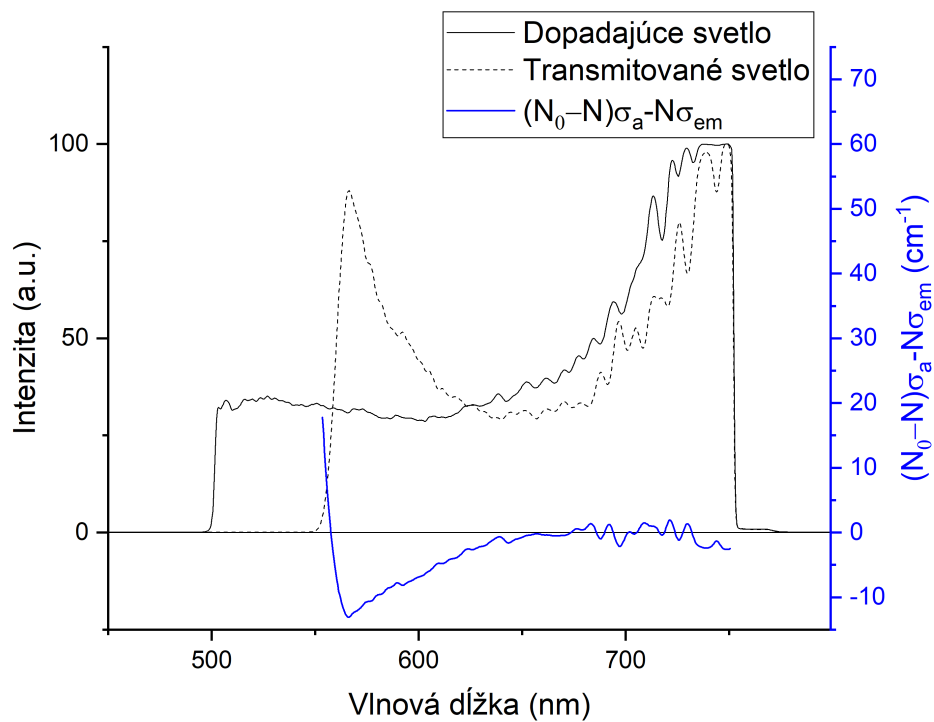
Koncentrácia $N(t)$ sa líši v závislosti na tom, aké je oneskorenie t pulzu kontinua oproti pulzu excitácie. Postupným menením vzájomného oneskorenia pulzov t bol premeraný nábeh veličiny $N(t)(\sigma_a + \sigma_{em})$ (Obrázok 3.22). Hodnota $t = 0$ je v tomto prípade stanovená pevne pre začiatok objavovania sa nejakého signálu. Pozorujeme, že sa najprv objaví úzky signál pre čas $350 fs$. Pre ďalšie časy rastie maximum krivky aj šírka krivky, ktorá je pre ďalšie časy už nemenná. Môže ísť o chirpovanie kontinua, tj, pre $t = 350 fs$ sa s excitáciou stretnú najprv meškajúce modro-posunuté vlnové dĺžky kontinua a až v $t = 500 fs$ neskôr nabehne signál pre väčšie vlnové dĺžky. To by znamenalo, že dĺžka pulzu kontinua je $t_p \approx 500 fs$. Alebo je možné, že v čase $t = 350 fs$ sú už červené dĺžky vo vzorke, ale nedošlo k relaxácii excitovaných molekúl na spodok pásu. To by bolo podporené relaxačnou dobou $\tau \approx 150 fs$.

Populácia excitovanej hladiny je závislá na intenzite excitácie. Tá bola upravovaná experimentálne prostredníctvom $F7$ (Obrázok 3.1), kde boli umiestňované filtre s rôznymi optickými hustotami. Pre 6 testovaných filtrov sa zdá, že tvar spektra sa s intenzitou excitácie nemení (Obrázok 3.23) a tiež, že $\ln(S)$ škáluje lineárne s intenzitou excitácie (Obrázok 3.24).

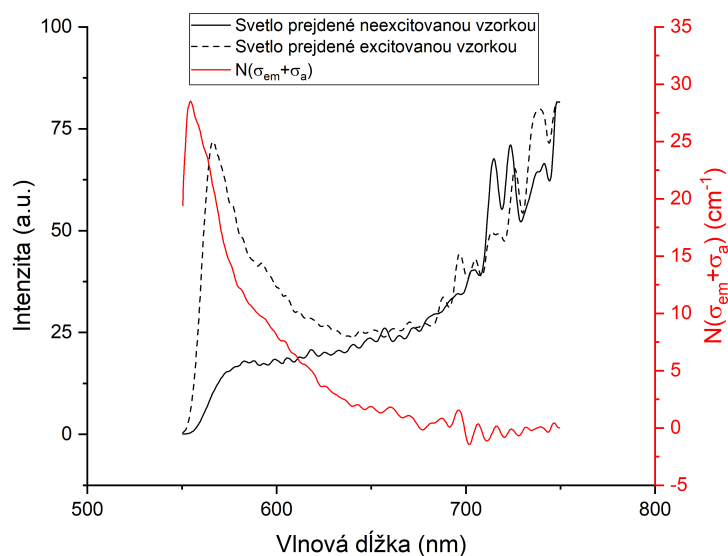
Odhadnime ešte koncentrácie absorbujúcich a excitovaných molekúl v čase $t = 0,8 ps$. Na vlnovej dĺžke $\lambda = 550 nm$ je $N_0\sigma_a(550 nm) \approx 60 cm^{-1}$. Pri účinnom priereze absorpcie $\sigma_a = 0,7 \cdot 10^{-16} cm^2$, to znamená koncentráciu molekúl v základnom stave $N_0 \approx 88 \cdot 10^{16} cm^{-3}$. Na vlnovej dĺžke $\lambda = 600 nm$, kde je $\sigma_a \approx 0$ a $\sigma_{em} = 1,4 \cdot 10^{-16} cm^2$, je podľa vzťahu (2.12) koncentrácia excitovaných molekúl $N(800 fs) \approx 4,9 \cdot 10^{16} cm^{-3}$. Z podielu $N \approx 5\%N_0$. Excitovaných je približne päť percent molekúl.



Obrázok 3.19: Absorpcia neexcitovanej vzorky RH6G v metanole. Plnou čiarou je znázornené spektrum dopadajúceho svetla, čiarkovanou čiarou je znázornené spektrum transmitovaného svetla. Modrou čiarou je znázornený absorpčný koeficient α , tiež rovný $N_0\sigma_a$. Z dát je odčítaný príspevok Fresnelovských strát.

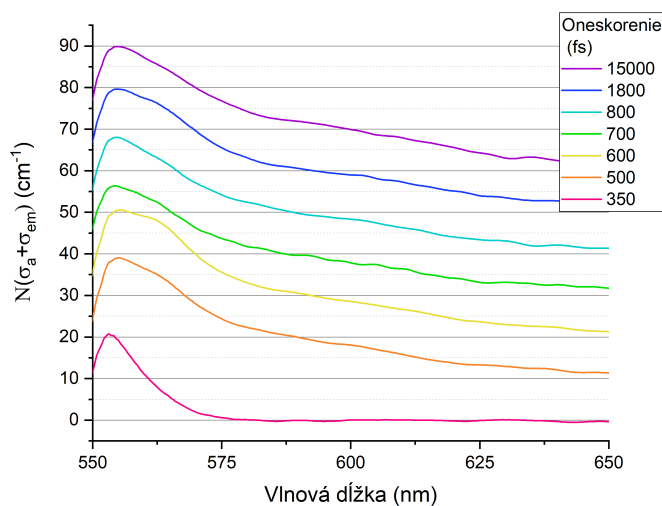


Obrázok 3.20: Absorpcia a zisk excitovanej vzorky RH6G v metanole. Plnou čiarou je znázornené spektrum dopadajúceho svetla, čiarkovanou čiarou je znázornené spektrum zesíleného svetla. Modrou čiarou je znázornená veličina $(N_0 - N)\sigma_a - N\sigma_{em}$. Dáta sú pre oneskorenie pulzov $0,8 ps$. Z dát je odčítaný príspevok Fresnelovských strát.



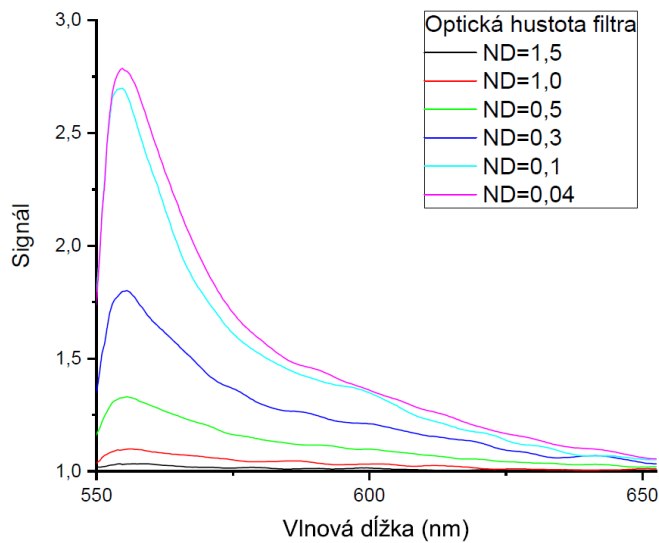
Obrázok 3.21: $N(\sigma_e + \sigma_a)$ pre oneskorenie pulzov $t = 0,8 ps$ vo vzorke vzorky RH6G v metanole.

Plnou čiarou je znázornené spektrum svetla prejdeného neexcitovanou vzorkou, čiarkovanou čiarou je znázornené spektrum zesilneného svetla. Červenou čiarou je znázornená veličina ($N(\sigma_a + \sigma_{em})$).



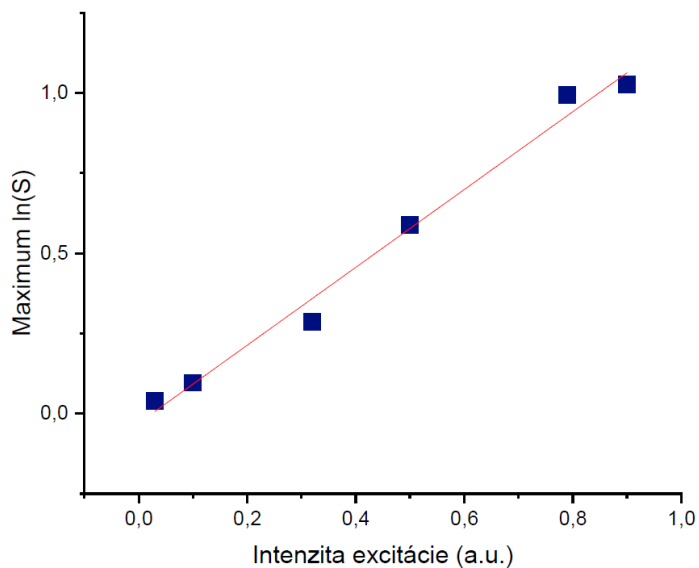
Obrázok 3.22: $N(\sigma_a + \sigma_{em})$ pre rôzne hodnoty oneskorenia sondovacieho pulzu oproti excitačnému pulzu vo vzorke RH6G v metanole.

Každý z grafov je posunutý o $10 cm^{-1}$ oproti predchádzajúcemu pre lepšiu čitateľnosť.



Obrázok 3.23: Signál S v závislosti na intenzite excitácie pre oneskorenie 40 ps vo vzorke RH6G v metanole.

Tvar krivky signálu sa so zmenou intenzity excitácie nemení.



Obrázok 3.24: Maximum $\ln(S)$ v závislosti na intenzite excitácie pre oneskorenie 40 ps vo vzorke RH6G v metanole.

Maximum $\ln(S)$ škáluje lineárne s intenzitou excitácie.

3.4.2 Prechodná transmisia v nanokryštáloch CdSSe

Druhou vzorkou bol farebný filter s označením 1754 hrúbky $d = 2,0 \text{ mm}$, ktorý predstavuje sklo dopované nanokryštálmi $CdSSe$. Excitácia bola na 490 nm s energiou $60 \mu\text{J}$.

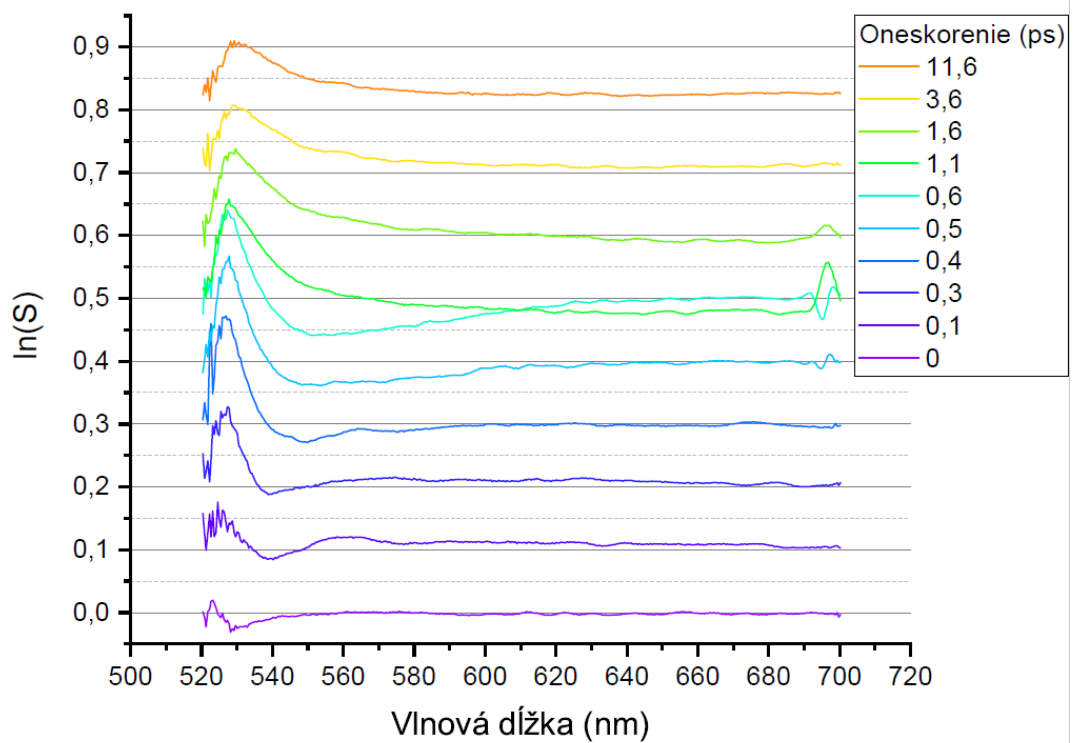
Pre filter 1754 boli zmerané signály S v závislosti na polohe oneskorovacej dráhy v rozsahu $0 - 17 \text{ ps}$ s krokom po cca 100 fs pre oblasti nábehu signálu, a postupne zväčšujúcim sa krokom pre ďalšie polohy dráhy. Bod $t = 0$ je opäť volený ako bod, kde sa signál začína objavovať (Obrázok 3.25). Pre niekoľko vlnových dĺžok, bola vyšetrená časová závislosť $\ln(S)$ (Obrázok 3.26).

Pozorovaný signál je menší než v prípade farbiva RH6G, avšak citlivosť merania s kontinuuom $0,4\%$ je stále postačujúca. Rovnako je tomu v prípade logaritmu signálu, kde je absolútna chyba $0,004$ (3.2). V tomto prípade je použité len jednoduché značenie $\ln(S)$, pretože zisk nepozorujeme. V skle s polovodičovými nanokryštálmi nemôžeme očakávať optický zisk, vzhľadom k silného vplyvu povrchových stavov, ktoré zachytávajú excitované elektróny a vedú k absorpcii z excitovaných stavov. Pozorujeme saturáciu absorpcie a indukovanú absorpciu do vyšších stavov. To o aký jav ide, určuje znamienko $\ln(S)$. Napríklad pre kladný $\ln(S)$ prevláda saturácia absorpcie. Pre záporný $\ln(S)$ prevláda excitácia do vyšších stavov.

Nábeh $\ln(S)$ v čase je pre niekoľko vlnových dĺžok v detaile zobrazený na obrázku 3.27. Pre vlnovú dĺžku 530 nm sa po vplyvom excitácie objaví nárast v $\ln(S)$, s peakom okolo hodnoty 500 fs . Nachádzame sa v oblasti pred absorpčnou hranou (asi 560 nm). Nosiče sú vyexcitované do vyššej energetickej hladiny, už nemôžu absorbovať, a tým sa zvýši priepustnosť vzorky, prevláda saturácia absorpcie.

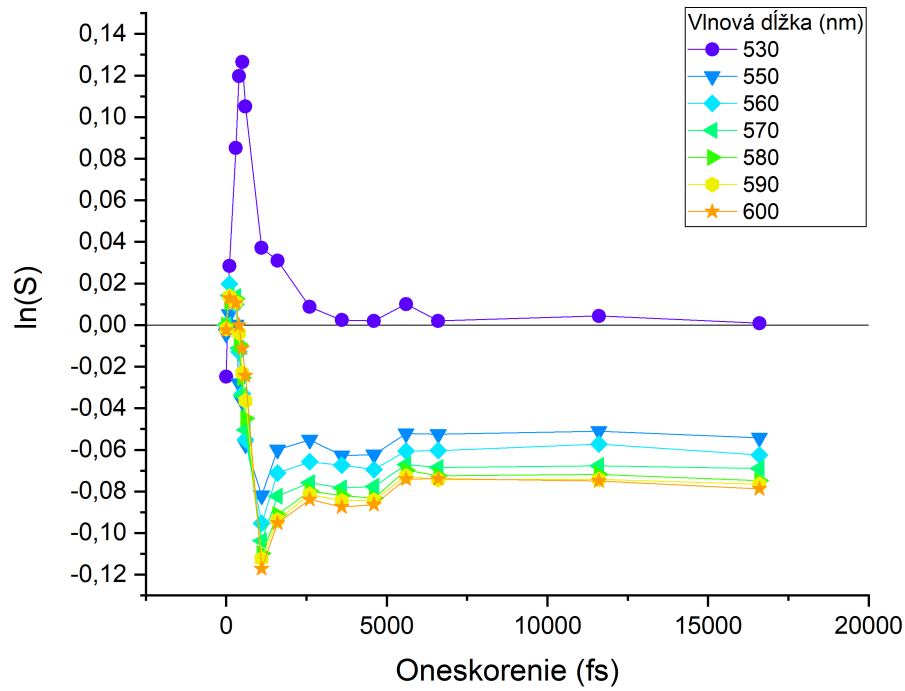
Pre väčšie vlnové dĺžky ležiace na hrane absorpcie ($550 - 580 \text{ nm}$) najprv dochádza k slabému saturovaniu absorpcie, ale s rastúcim časom objavuje pokles v $\ln(S)$, ktorý je najvýznamnejší pre $1,1 \text{ ps}$. Doba života τ týchto stavov je odhadovaná na $0,5 - 1,0 \text{ ps}$ (viď obrázky 3.28, 3.29). Experimentálne dáta boli preložené funkciami typu $A \exp(-t/\tau) + y_0$, kde y_0 je interpretovaná ako dlho žijúca zložka, ktorá sa na tomto intervale javí ako konštanta. Určené doby života pre 530 nm a 600 nm sú v rámci chyby určenia zhodné.

Prehľadná schéma elektrónových prechodov súvisiacich so sondovacím pulzom je na obrázku (3.30). Prechody sú znázornené oranžovými šípkami. V rámci objemových stavov polovodiča pozorujeme saturáciu absorpcie z valenčného pásu (VB) do vodivostného pásu (CB). Elektróny sú zachycované do hlbokých pascí (DT), súvisiacich s konečným objemom nanokryštálov, a do povrchových stavov. Šípkami hore sú znázornené prechody do vyšších stavov z hlbokých pascí a povrchových stavov. Tieto výsledky sa zhodujú s inými výsledkami v práci Šimurda (2006), kde je meraná časová závislosť signálu v podobnom filtri (Obrázok 3.31). Pre dlšie časy sa veľkosť indukovanej absorpcie nemení, čo odpovedá dlhej dobe života povrchových stavov (Němec, 1999).

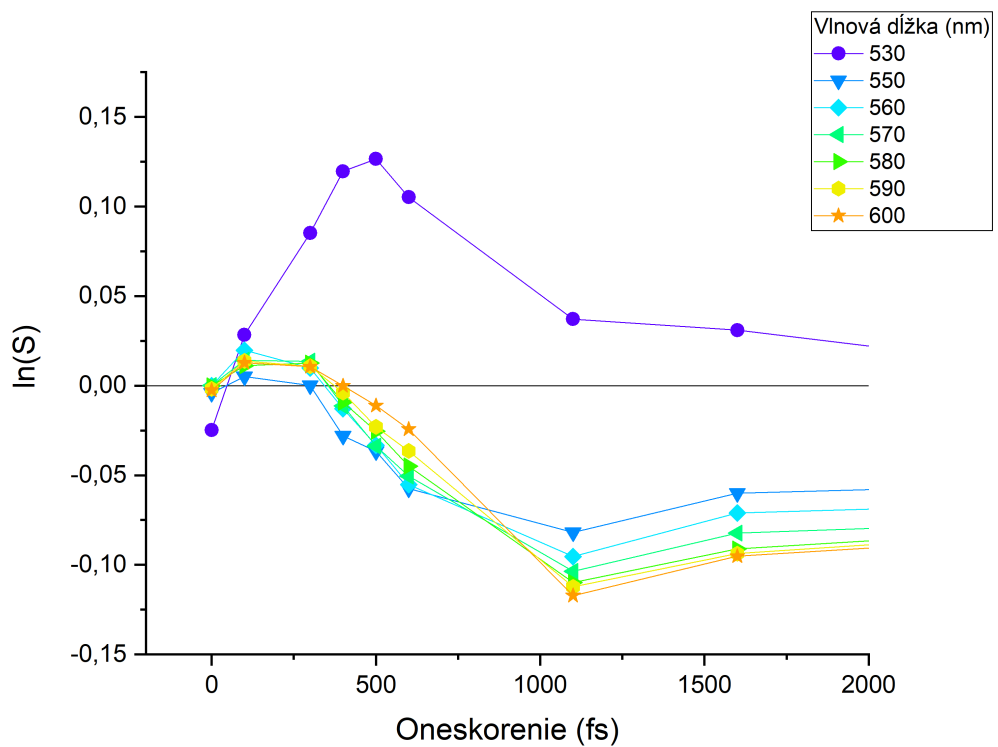


Obrázok 3.25: Spektrálne závislosti $\ln(S)$ pre rôzne hodnoty oneskorenia pulzov vo filte 1754.

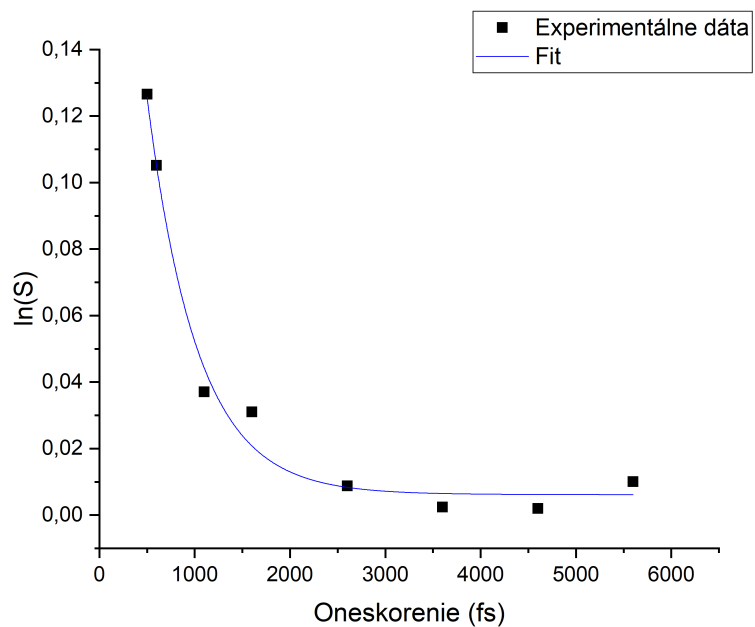
Každý graf je posunutý o 0,1 oproti predchádzajúcemu pre lepšiu čitateľnosť.



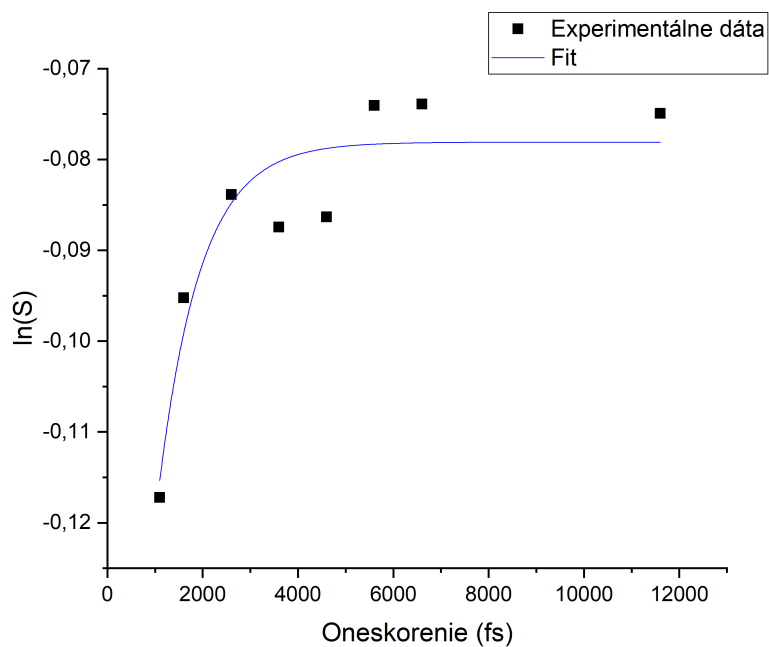
Obrázok 3.26: $\ln(S)$ v závislosti na oneskorení pulzov pre rôzne vlnové dĺžky vo filtri 1754.



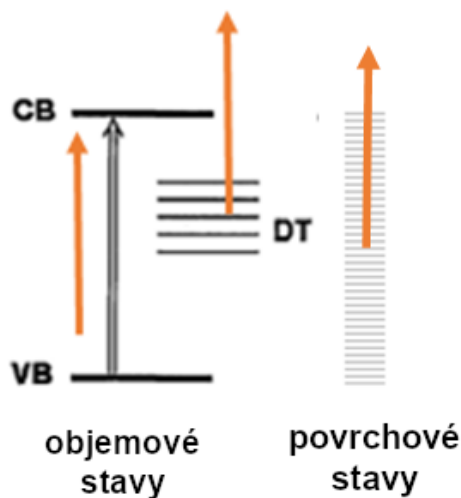
Obrázok 3.27: Nábeh $\ln(S)$ pre rôzne vlnové dĺžky vo filtri 1754.



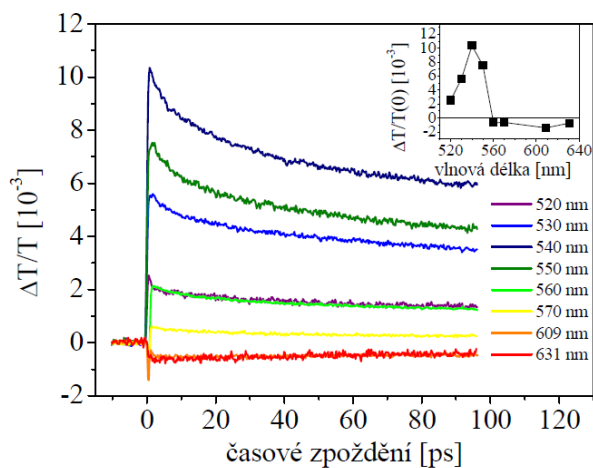
Obrázok 3.28: Fit časového poklese $\ln(S)$ pre 530 nm vo filtri 1754. Z fitu bola určená doba života excitovanej hladiny $\tau = (530 \pm 80)\text{ fs}$.



Obrázok 3.29: Fit časového poklese $\ln(S)$ pre 600 nm vo filtri 1754. Z fitu bola určená doba života excitovanej hladiny $\tau = (880 \pm 390)\text{ fs}$.



Obrázok 3.30: Schéma elektronových stavov v polovodičových nanokryštáloch. *CB* označuje vodivostný pás, *VB* označuje valenčný pás, *DT* označuje hlboké pasce. Oranžovými šípkami sú znázornené elektrónové prechody. Elektróny sú excitované do vodivostného pásu, niektoré z nich sú zachytené do hlbokých pascí a povrchových stavov, odkiaľ sú excitované do vyšších stavov.



Obrázok 3.31: Publikované meranie dynamiky a spektra (vložený obrázok) filtre 1754, excitácia 400 nm, sondovanie femtosekundovým kontinuum generovaným vo fotonickom vlákne.

Prevzaté z Šimurda (2006).

3.5 Diskusia experimentálnych výsledkov

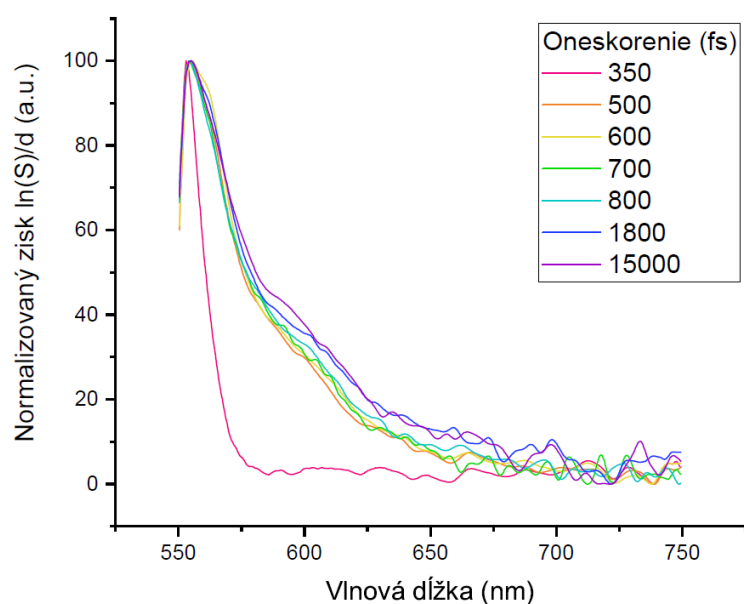
V prvej časti experimentálnej práce je dôkladne rozobraná problematika generovania femtosekundového kontinua v kremennej dosičke. Hlavným problémom generovania kontinua, ktorý bolo potrebné vyriešiť je, že médium sa pri použití plnej intenzity budiaceho IR zväzku rýchlo poškodzuje takým spôsobom, že ďalšie generovanie je znemožnené. Na základe článku Ashcom a kol. (2006), kde bolo experimentálne ukázané, že pri malej numerickej apertúre, je možné generovať kontinuum a pritom neprekročiť prah poškodenia média, bola systematicky premeriavaná závislosť tvaru spektra kontinua na numerickej apertúre a vstupnom výkone. Oproti autorom Ashcom a kol. (2006) prebiehalo meranie stále v obore pomerne vysokých vstupných energií. Ilustračne je na obrázku 3.14 zobrazené kontinuum snímané pri $NA = 0,02$ a $W_{in} = 53 \mu J$. K poškodeniu dosičky skutočne dochádza aj za týchto „slabých“ fokusovacích podmienok, Meranie 2 je výsledkom takéhoto poškodenia, Meranie 1 je záznam z kontinua generovaného v dosičke po posunutí. Ako vidíme, toto poškodzovanie nie je tak dramatické, v zmysle, že sa mu dá zamedziť posúvaním dosičky a je možné v takomto jednoduchom usporiadaní generovať kontinuum, ktoré vydrží rozumnú dobu pre meranie.

Bola preukázaná závislosť tvaru spektra kontinua na fokusovacích podmienkach a bolo umožnené vybrať optimálne podmienky. Tiež bolo zistené, že kontinuum vykazuje podobnú úroveň fluktuácií ako samotný laser, tj cca 0,4%. Hlavným výsledkom prvej časti experimentálnych výsledkov je generovanie kontinua stabilného a plochého v oblasti záujmu. Ďalšie vylepšenia sú možné použitím kvalitnejšej dosičky, pretože sa ukázalo, že aj čistota materiálu má výrazný vplyv na generované kontinuum, a kontinuálnym posúvaním dosičky, čím by bolo možné zároveň predĺžiť životnosť dosičky.

Citlivosť usporiadania nie je dostatočná pre meranie veľkých absorpcií. Aj napriek tomu, že kontinuum bolo generované v celom potrebnom obore, v prípade rodamínu nebolo možné merať absorpčný koeficient α väčší než 61 cm^{-1} . Tam je transmitované svetlo na prahu rozlíšenia detektora. Avšak pretože emisia je spektrálne posunutá oproti absorpcii, to meraniu zisku neprekáža. Problém u ziskových médií môže byť tiež luminiscencia, ktorá sa prekrýva so ziskom. V našom uporiadaní bola maximálne potlačená dôsledným priestorovým filtrovaním a zvyšok bol zaznamenaný a numericke odstránený.

Usporiadanie povoľuje meranie s dobrým časovým rozlíšením, avšak miestami dochádza k nárastom celkovej intenzity spektra, aj keď je očakávaný monotónny pokles (výraznejšie u rodamínu, ale tiež u filtru). Takýto jav môžeme vysvetliť indukovanými zmenami v indexe lomu vplyvom excitácie, čím je kontinuum viac fokusované a štrbinou detektora prejde viac svetla.

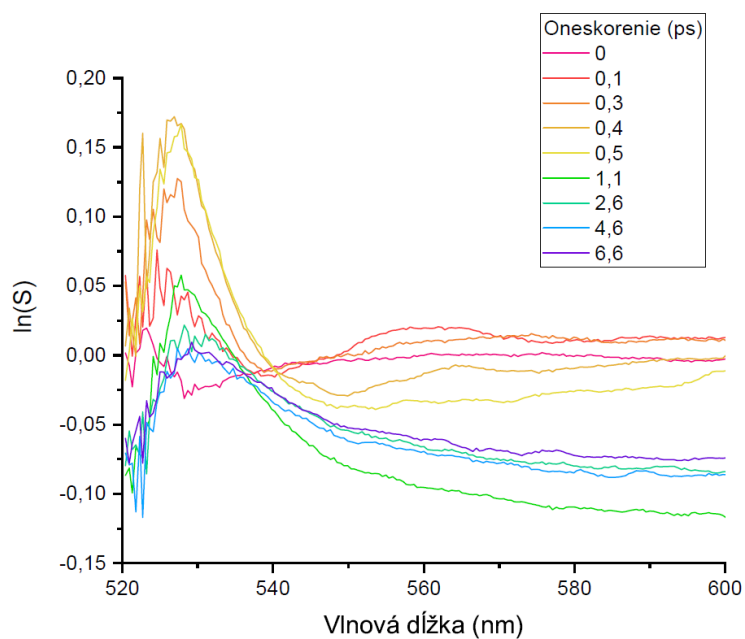
Testovanie experimentu excitácie a sondovania na metanolovom roztoku rodamínu 6G jednoznačne demonštruje možnosť merania optického zisku. Testovaním na filtri 1754 bolo zase ukázané, že je možné pozorovať aj iné javy, ktoré neprodujú zisk. Nakoniec, porovnaním priebehu oboch signálov (Obrázky 3.32 a 3.33) bol odhadnutý vplyv chirpu v kontinuu asi $500 - 600 \text{ fs}$ pre dané usporiadanie. Chirp môže byť v budúcnosti korigovaný experimentálne prostredníctvom mriežok, alebo numericke.



Obrázok 3.32: Normalizované spektrá $N(\sigma_a + \sigma_{em})$ pre rôzne hodnoty oneskorenia sondovacieho pulzu oproti excitačnému pulzu vo vzorke RH6G v metanole.

Chirp sondovania sa uplatňuje v rozmedzí 0 – 500 fs . Najprv nabieha signál z krátkych vlnových dĺžok a až potom sa objavujú ďalšie vlnové dĺžky.

Normovanie poukazuje na nemenný tvar spektier po 500 fs .



Obrázok 3.33: Spektrá $\ln(S)$ pre rôzne hodnoty oneskorenia sondovacieho pulzu oproti excitačnému pulzu vo filtri 1754.

Najprv sa objavuje nasýtenie absorpcie pre vlnové dĺžky pred absorpčnou hranou a neskôr sa objavuje signál pre väčšie vlnové dĺžky. Peak pre 530 nm a peak pre 560 nm sú navzájom posunuté o asi 600 fs .

Záver

Hlavným cieľom bakalárskej práce bola stavba a optimalizácia experimentálneho usporiadania pre meranie prechodnej transmisie metódou femtosekundovej excitácie a sondovania, ktoré by bolo vhodné pre spektrálne širokopásmové meranie optického zisku vzoriek. Usporiadanie využíva excitačný femtosekundový pulz (výstup parametrického generátoru) a sondovací pulz tvorený femtosekundovým kontinuumom.

Podrobne boli študované podmienky generovania kontinua a jeho detekcie. Vplyv fokusovacích podmienok ako je numerická apertúra NA , vstupný výkon W_{in} a hrúbka použitého média d na tvar a stabilitu kontinua generovaného v kremennej dosičke boli dôkladne preskúmané, aby bolo možné minimalizovať účinky akumulovaného poškodzovania generujúceho média a zároveň zachovať výkon a fluktuácie limitované fluktuáciami laseru. Bolo zistené, že v danom obore energií všetky 3 menené parametre majú vplyv na výsledný tvar kontinua a bolo možné zvoliť finálne parametre tak, aby bolo kontinuum ploché v oblasti záujmu. Kontinuum z hľadiska fluktuácií pri mnohonásobnom priemerovaní zachováva vlastnosti laseru s $RMS \approx 0,4\%$ s výnimkou prípadu malých apertúr, kedy sú fluktuácie väčšie.

Usporiadanie merania pre jednokanálové širokopásmové sondovanie bolo testované na dvoch vzorkách, ktorých fyzikálne vlastnosti sú dobre známe - laserove farbivo rodamín 6G (roztok v metanole) a komerčný filter 1754 (nanokryštály CdSSe).

Zisk v rodamíne bol rozobraný z pohľadu populačnej dynamiky aj z pohľadu praktických parametrov - koeficientom zisku g a absorpcie α . Optimalizované širokopásmové kontinuum bolo spoľahlivým nástrojom k záznamu celých spektier a vzhľadom k detekčným možnostiam boli získané spoľahlivé merania v spektrálnom intervale $550 - 750\text{ nm}$ s pomerom signálu k šumu väčším než 10. Meraním nábehu signálu v závislosti na časovom prekryve pulzov excitácie a sondovania bol odhadnutý chirp v kontinuu. Transmisné spektrá vzorky majú nemenný tvar pre prípad, kedy sondovanie dorazí po excitácii. Transmisné spektrá taktiež nemenia tvar s intenzitou excitácie a maximum $\ln(S)$ škáluje lineárne s intenzitou excitácie.

Vo filtre 1754 zisk pozorovaný nebol. V polovodičovej vzorke bola naopak pozorovaná saturácia absorpcie pred absorpčnou hranou (560 nm) s excitáciou nosičov do vyšších energetických hladín za absorpčnou hranou. Nábeh signálu mal podobný priebeh ako nábeh signálu u rodamínu 6G, a teda opäť sa prejavuje chirpovanie kontinua (asi $0,5\text{ ps}$). Ďalej bolo demonštrované meranie prechodnej absorpcie v tejto vzorke v dlhšom časovom intervale.

Bolo demonštrované, že postavené experimentálne usporiadanie s optimalizovaným generovaním femtosekundového kontinua je spoľahlivým a presným nástrojom pre širokopásmové sondovanie a taktiež že v postavenom usporiadaní je možné vo vybraných vzorkách merať zisk, excitáciou indukované zmeny v absorpcii a ich časový vývoj.

Usporiadanie vyniká širokou laditeľnosťou excitácie a širokopásmovým sondovaním, pre zvýšenie citlivosti pomeru signálu ku šumu, by bolo potrebné ďalej zlepšiť postup merania a detekcie a zaznamenávať jednotlivé pulzy.

Zoznam použitej literatúry

- ALFANO, R. R. a SHAPIRO, S. L. (1970). Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass. *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 584–587. doi: 10.1103/PhysRevLett.24.584. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.24.584>.
- ASHCOM, J. B., GATTASS, R. R., SCHAFFER, C. B. a MAZUR, E. (2006). Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica. *J. Opt. Soc. Am. B*, **23**, 2317–2322. URL /files/mazur/files/rep_529.pdf.
- AUBÖCK, G., CONSANI, C., MONNI, R., CANNIZZO, A., VAN MOURIK, F. a CHERGUI, M. (2012). Femtosecond pump/supercontinuum-probe setup with 20 kHz repetition rate. *The Review of scientific instruments*, **83** **9**, 093105.
- BARZAN, M. a HAJIESMAEILBAIGI, F. (2018). Investigation the concentration effect on the absorption and fluorescence properties of rhodamine 6g dye. *Optik*, **159**, 157 – 161. ISSN 0030-4026. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.01.075>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402618300871>.
- BRACKMANN, U. (2000). *Lambdachrome laser dyes*. Third edition. Lambda-Physik, Göttingen.
- BRADLER, M., BAUM, P. a RIEDLE, E. (2009). Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μ J pump pulses. *Applied Physics B*, **97**, 561–574. doi: 10.1007/s00340-009-3699-1.
- BRODEUR, A. (1999). Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media. *Journal of the Optical Society of America B*, **16**, 637. doi: 10.1364/JOSAB.16.000637.
- BRODEUR, A. a CHIN, S. (1998). Band-gap dependence of the ultrafast white-light continuum. *Physical Review Letters*, **80**, 4406–4409. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4406.
- CHERNEV, P. a PETROV, V. (1992). Self-focusing of light pulses in the presence of normal group-velocity dispersion. *Opt. Lett.*, **17**(3), 172–174. doi: 10.1364/OL.17.000172. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-17-3-172>.
- CHIN, S., PETIT, S., BORNE, F. a MIYAZAKI, K. (1999). The white light supercontinuum is indeed an ultrafast white light laser. *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, L126–L128. doi: 10.1143/JJAP.38.L126.
- CORKUM, P. B., ROLLAND, C. a SRINIVASAN-RAO, T. (1986). Supercontinuum generation in gases. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2268–2271. doi: 10.1103/PhysRevLett.57.2268. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.57.2268>.

- COUAIRO, A., JUKNA, V., DARGINAVIČIUS, J., MAJUS, D., GAREJEV, N., UT, I., VALIULIS, G., TAMOSAUSKAS, G., DUBIETIS, A., SILVA, F., HEMMER, M., BAUDISCH, M., THAI, A., BIEGERT, J., FACCIO, D., JARNAC, A., HOUARD, A., LIU, Y., MYSYROWICZ, A. a RICHARDSON, M. (2016). Filamentation and pulse self-compression in the anomalous dispersion region of glasses. doi: 10.1007/978-3-319-23084-9_6.
- DHARMADHIKARI, A. K., RAJGARA, F. A. a MATHUR, D. (2006). Depolarization of white light generated by ultrashort laser pulses in optical media. *Opt. Lett.*, **31**(14), 2184–2186. doi: 10.1364/OL.31.002184. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-31-14-2184>.
- DUBIETIS, A., TAMOSAUSKAS, G., ŠUMINAS, R., JUKNA, V. a COUAIRO, A. (2017). Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media. *Lithuanian Journal of Physics*, **57**. doi: 10.3952/physics.v57i3.3541.
- FACCIO, D., PORRAS, M. A., DUBIETIS, A., BRAGHERI, F., COUAIRO, A. a DI TRAPANI, P. (2006). Conical emission, pulse splitting, and x-wave parametric amplification in nonlinear dynamics of ultrashort light pulses. *Physical review letters*, **96**, 193901. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.193901.
- FANG, X., K. T. (2003). Evolution of a super-broadened spectrum in a filament generated by an ultrashort intense laser pulse in fused silica. *Appl Phys B*, (77), 167–170. doi: <https://doi.org/10.1007/s00340-003-1176-9>.
- FORK, R., SHANK, C., HIRLIMANN, C., YEN, R. a TOMLINSON, W. (1983). Femtosecond white-light continuum pulses. *Optics letters*, **8**, 1–3. doi: 10.1364/OL.8.000001.
- FOX, A. M. (2001). *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, The address, 1 edition.
- FU, Q., MAK, G. a VAN DRIEL, H. M. (1993). Tunable ultrashort-pulse generation and amplification using optical parametric techniques. In GOSNELL, T. R., TAYLOR, A. J., NELSON, K. A. a DOWNER, M. C., editors, *Ultrafast Pulse Generation and Spectroscopy*, volume 1861, pages 98 – 101. International Society for Optics and Photonics, SPIE. doi: 10.1117/12.147039. URL <https://doi.org/10.1117/12.147039>.
- GAETA, A. L. (2000). Catastrophic collapse of ultrashort pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3582–3585. doi: 10.1103/PhysRevLett.84.3582. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.3582>.
- GAREJEV, N., JUKNA, V., TAMOŠAUSKAS, G., VELIČKĚ, M., ŠUMINAS, R., COUAIRO, A. a DUBIETIS, A. (2016). Odd harmonics-enhanced supercontinuum in bulk solid-state dielectric medium. *Opt. Express*, **24**(15), 17060–17068. doi: 10.1364/OE.24.017060. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-24-15-17060>.
- KARDAŚ, T. M., RATAJSKA-GADOMSKA, B., GADOMSKI, W., LAPINI, A. a RIGHINI, R. (2013). The role of stimulated raman scattering in supercontinuum generation in bulk diamond. *Opt. Express*, **21**(20), 24201–24209. doi: 10.

- 1364/OE.21.024201. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-21-20-24201>.
- KOLESIK, M., KATONA, G., MOLONEY, J. a WRIGHT, E. (2003a). Theory and simulation of supercontinuum generation in transparent bulk media.
- KOLESIK, M., WRIGHT, E. M. a MOLONEY, J. V. (2004). Dynamic nonlinear x waves for femtosecond pulse propagation in water. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 253901. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.253901. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.253901>.
- KOLESIK, M., WRIGHT, E. M. a MOLONEY, J. V. (2005). Interpretation of the spectrally resolved far field of femtosecond pulses propagating in bulk nonlinear dispersive media. *Opt. Express*, **13**(26), 10729–10741. doi: 10.1364/OPEX.13.010729. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-13-26-10729>.
- KOLESIK, M., KATONA, G., MOLONEY, J. a WRIGHT, E. (2003b). Physical factors limiting the spectral extent and band gap dependence of supercontinuum generation. *Physical review letters*, **91**, 043905. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.043905.
- KUMAR, R. S. S., DEEPAK, K. L. N. a RAO, D. N. (2008). Depolarization properties of the femtosecond supercontinuum generated in condensed media. *Phys. Rev. A*, **78**, 043818. doi: 10.1103/PhysRevA.78.043818. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78.043818>.
- LU, Y. a PENZKOFER, A. (1986). *Chem. Physics*, (107), 175.
- MALÝ, P., TROJÁNEK, F. a SVOBODA, A. (1993). *J. Opt. Soc. Am. B*, (10), 1890.
- MÉVEL, E., TCHERBAKOFF, O., SALIN, F. a CONSTANT, E. (2003). Extracavity compression technique for high-energy femtosecond pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**(1), 105–108. doi: 10.1364/JOSAB.20.000105. URL <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-20-1-105>.
- MIDORIKAWA, K., KAWANO, H., SUDA, A., NAGURA, C. a OBARA, M. (2002). Polarization properties of ultrafast white-light continuum generated in condensed media. *Applied Physics Letters*, **80**(6), 923–925. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.1448146.
- MILAM, D. (1998). Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. *Appl. Opt.*, **37**(3), 546–550. doi: 10.1364/AO.37.000546. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-37-3-546>.
- NĚMEC, P. (1999). *Dynamika fotoexcitovaných nosičů náboje v nanokrystalech CdSSe a CsPbCl3, Disertační práce*. PhD thesis, MFF UK, Praha.
- NORRIS, T. B. (1992). Femtosecond pulse amplification at 250 khz with a ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation.

- Opt. Lett.*, **17**(14), 1009–1011. doi: 10.1364/OL.17.001009. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-17-14-1009>.
- OGUNSIPE, A. (2018). *J. Solution. Chem.*, (47), 203.
- PORRAS, M. A., PAROLA, A. a TRAPANI, P. D. (2005). Nonlinear unbalanced o waves: nonsolitary, conical light bullets in nonlinear dissipative media. *J. Opt. Soc. Am. B*, **22**(7), 1406–1413. doi: 10.1364/JOSAB.22.001406. URL <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-22-7-1406>.
- PRADE, B., FRANCO, M., MYSYROWICZ, A., COUAIRO, A., BUERSING, H., EBERLE, B., KRENZ, M., SEIFFER, D. a VASSEUR, O. (2006). Spatial mode cleaning by femtosecond filamentation in air. *Opt. Lett.*, **31**(17), 2601–2603. doi: 10.1364/OL.31.002601. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-31-17-2601>.
- RANKA, J. K., SCHIRMER, R. W. a GAETA, A. L. (1996). Observation of pulse splitting in nonlinear dispersive media. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3783–3786. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3783. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3783>.
- RODRIGUEZ, G., ROBERTS, J. P. a TAYLOR, A. J. (1994). Ultraviolet ultrafast pump–probe laser based on a ti:sapphire laser system. *Opt. Lett.*, **19**(15), 1146–1148. doi: 10.1364/OL.19.001146. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-19-15-1146>.
- ROTHENBERG, J. E. (1992). Pulse splitting during self-focusing in normally dispersive media. *Opt. Lett.*, **17**(8), 583–585. doi: 10.1364/OL.17.000583. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-17-8-583>.
- RULLIERE, C. (2005). *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*. Second edition. Springer-Verlag New York, New York. ISBN 978-0-387-26674-9.
- SALIMINIA, A., CHIN, S. L. a VALLÉE, R. (2005). Ultra-broad and coherent white light generation in silica glass by focused femtosecond pulses at 1.5 μm . *Opt. Express*, **13**(15), 5731–5738. doi: 10.1364/OPEX.13.005731. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-13-15-5731>.
- SANDHU, A., BANERJEE, S. a GOSWAMI, D. (2000). Suppression of supercontinuum generation with circularly polarized light. *Optics Communications*, **181**, 101–107. doi: 10.1016/S0030-4018(00)00752-5.
- SEIDEL, M., ARISHOLM, G., BRONS, J., PERVAK, V. a PRONIN, O. (2016). All solid-state spectral broadening: An average and peak power scalable method for compression of ultrashort pulses. *Optics Express*, **24**, 9412. doi: 10.1364/OE.24.009412.
- SILBERBERG, Y. (1990). Collapse of optical pulses. *Opt. Lett.*, **15**(22), 1282–1284. doi: 10.1364/OL.15.001282. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-15-22-1282>.

- SILVA, F., AUSTIN, D., THAI, A., BAUDISCH, M., HEMMER, M., FACCIO, D., COUAIRON, A. a BIEGERT, J. (2012). Multi-octave supercontinuum generation from mid-infrared filamentation in a bulk crystal. *Nature communications*, **3**, 807. doi: 10.1038/ncomms1816.
- SKUPIN, S. a BERGÉ, L. (2006). Self-guiding of femtosecond light pulses in condensed media: Plasma generation versus chromatic dispersion. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, **220**(1), 14 – 30. ISSN 0167-2789. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physd.2006.06.006>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167278906002181>.
- STEGEMAN, G. I., . S. R. A. (2012). *Nonlinear optics: Phenomena, materials, and devices*. Hoboken, N.J: Wiley.
- STEPANOV, E. A., LANIN, A. A., VORONIN, A. A., FEDOTOV, A. B. a ZHELTIKOV, A. M. (2016). Solid-state source of subcycle pulses in the midinfrared. *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 043901. doi: 10.1103/PhysRevLett.117.043901. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.043901>.
- STRICKLAND, D. a CORKUM, P. B. (1994). Resistance of short pulses to self-focusing. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**(3), 492–497. doi: 10.1364/JOSAB.11.000492. URL <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-11-3-492>.
- SVELTO, O. (2005). *Principles of Lasers*. Plenum Press, 1982.
- ŠIMURDA, M. (2006). *Ultrarychlá dynamika nosičů náboje v polovodičových nanostrukturách Disertační práce*. PhD thesis, MFF UK, Praha.
- WATANABE, W. a ITOH, K. (2001). Spatial coherence of supercontinuum emitted from multiple filaments. *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**, 592–595. doi: 10.1143/JJAP.40.592.
- WEGKAMP, D., BRIDA, D., BONORA, S., CERULLO, G., STÄHLER, J., WOLF, M. a WALL, S. (2011). Phase retrieval and compression of low-power white-light pulses. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **99**. doi: 10.1063/1.3635396.
- WILSON, K. R. a YAKOVLEV, V. V. (1997). Ultrafast rainbow: tunable ultrashort pulses from a solid-state kilohertz system. *J. Opt. Soc. Am. B*, **14** (2), 444–448. doi: 10.1364/JOSAB.14.000444. URL <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-14-2-444>.
- WITTMANN, M. a PENZKOFER, A. (1996). Spectral superbroadening of femtosecond laser pulses. *Optics Communications*, **126**(4), 308 – 317. ISSN 0030-4018. doi: [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(95\)00758-X](https://doi.org/10.1016/0030-4018(95)00758-X). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003040189500758X>.

Zoznam obrázkov

1.1	Meranie profilu gaussovského zväzku metódou skenovacej hrany.	4
1.2	Autofokusácia a automodulácia fázy.	7
2.1	Porovnanie usporiadania pre jenokanálovú a) a dvojkanálovú detekciu b) v experimente excitácie a sondovania.	9
2.2	Prahová energia pre generovanie kontinua (prázdne krúžky) a prahová energia poškodenia materiálu (čierne krúžky) v závislosti na numerickej apertúre pre tavený kremeň.	16
2.3	Optická priepustnosť taveného kremeňa.	16
2.4	Grupová disperzia taveného kremeňa	17
2.5	Nelineárny index lomu n_2 taveného kremeňa.	17
2.6	Štruktúra molekuly rodamínu 6G.	20
2.7	Absorpčné spektrum rodamínu 6G v etanole.	20
2.8	Schéma stavov elektrónov v rodamíne 6G.	21
2.9	Obr. Štvorhladinový model laseru s aktívnym prostredím rodamín 6G.	21
2.10	Spektrálny priebeh účinných prierezov.	22
2.11	Optická priepustnosť vybraných hranových filtrov.	22
2.12	Schéma pásov v objemovom polovodiči.	23
2.13	Rekombinačné procesy v polovodiči s priamym zakázaným pásom.	23
3.1	Schéma experimentálneho usporiadania.	26
3.2	Fotografia experimentálneho usporiadania.	26
3.3	Usporiadanie pre optimalizáciu generovania kontinua.	28
3.4	Ukážka stopy na kontinua generovaného v 2 mm dosičke na tienidle.	29
3.5	Spektrum femtosekundového kontinua pre rôzne hodnoty numerickej apertúry, 3 mm dosička, vstupná energia $W_{in} = 202 \mu J$	31
3.6	Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 163 \mu J$	31
3.7	Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 131 \mu J$	32
3.8	Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 97 \mu J$	32
3.9	Trojmilimetrová dosička, vstupná energia $W_{in} = 53 \mu J$	33
3.10	Porovnanie spektra kontinua generovaného v dosičkách pri $NA = 0,03$, $W_{in} = 163 \mu J$ na základe hrúbky dosičky.	33
3.11	Transmisivita filtru FES0700.	35
3.12	Transmisivita filtru FESH0750.	35
3.13	Porovnanie spektra získaného kontinua pre filter FES0700, použitý v pôvodnom meraní kontinua a pre filter FESH0750, použitý pre ďalšie merania. 3mm dosička, $W_{in} = 131 \mu J$, $NA = 0,04$	36
3.14	Porovnanie záznamov generovaného kontinua v prípade generovania v čerstvom mieste dosičky (Meranie 1) a v mieste dosičky, kde je časom kumulované poškodenie (Meranie 2) za identických podmienok ($NA = 0,02$, $W_{in} = 53 \mu J$).	36
3.15	Záznam šumu pre rôzne podmienky generovania kontinua v 3mm dosičke.	38

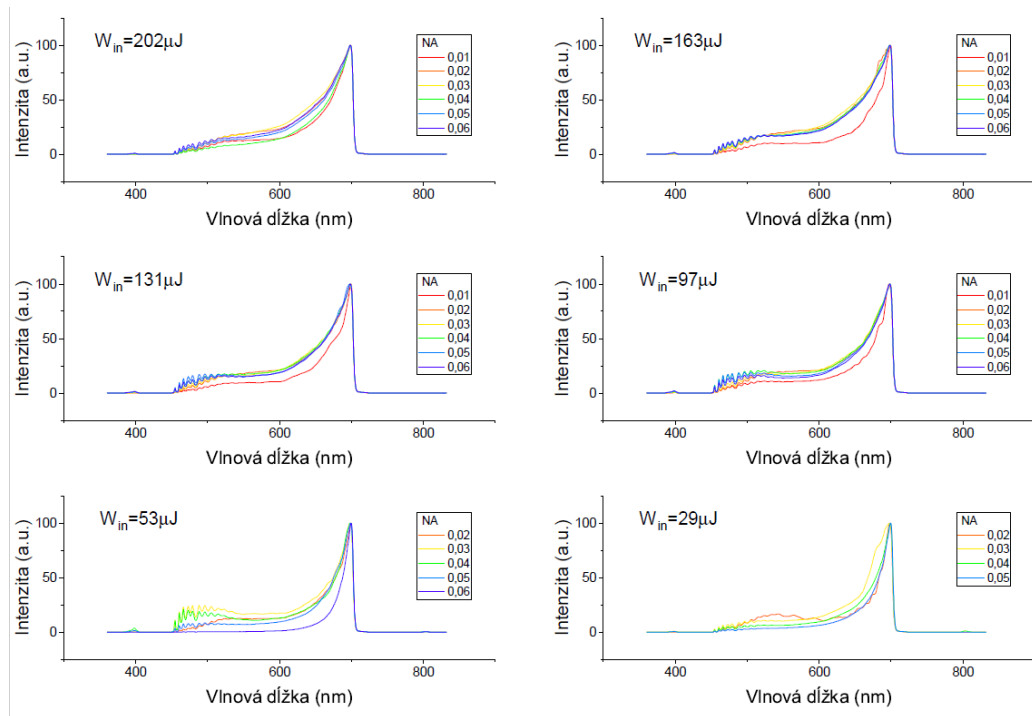
3.16	Intenzita dopadajúceho výseku zväzku v závislosti na relatívnej polohe skenovacej hrany pre sondovací zväzok.	40
3.17	Intenzita dopadajúceho výseku zväzku v závislosti na relatívnej polohe skenovacej hrany pre excitačný zväzok.	40
3.18	Ilustrácia prekryvu excitácie a sondovania vo vzorke	41
3.19	Absorpcia neexcitovanej vzorky RH6G v metanole.	43
3.20	Absorpcia a zisk excitovanej vzorky RH6G v metanole.	44
3.21	$N(\sigma_e + \sigma_a)$ pre oneskorenie pulzov $t = 0,8 ps$ vo vzorke vzorky RH6G v metanole.	45
3.22	$N(\sigma_a + \sigma_{em})$ pre rôzne hodnoty oneskorenia sondovacieho pulzu oproti excitačnému pulzu vo vzorke RH6G v metanole.	45
3.23	Signál S v závislosti na intenzite excitácie pre oneskorenie $40 ps$ vo vzorke RH6G v metanole.	46
3.24	Maximum $\ln(S)$ v závislosti na intenzite excitácie pre oneskorenie $40 ps$ vo vzorke RH6G v metanole.	46
3.25	Spektrálne závislosti $\ln(S)$ pre rôzne hodnoty oneskorenia pulzov vo filte 1754.	48
3.26	$\ln(S)$ v závislosti na oneskorení pulzov pre rôzne vlnové dĺžky vo filtri 1754.	49
3.27	Náběh $\ln(S)$ pre rôzne vlnové dĺžky vo filtri 1754.	49
3.28	Fit časového poklese $\ln(S)$ pre $530 nm$ vo filtri 1754.	50
3.29	Fit časového poklese $\ln(S)$ pre $600 nm$ vo filtri 1754.	50
3.30	Schéma elektronových stavov v polovodičových nanokryštáloch.	51
3.31	Publikované meranie dynamiky a spektra (vložený obrázok) filtre 1754, excitácia $400 nm$, sondovanie femtosekundovým kontinuum generovaným vo fotonickom vlákne.	51
3.32	Normalizované spektrá $N(\sigma_a + \sigma_{em})$ pre rôzne hodnoty oneskorenia sondovacieho pulzu oproti excitačnému pulzu vo vzorke RH6G v metanole.	53
3.33	Spektrá $\ln(S)$ pre rôzne hodnoty oneskorenia sondovacieho pulzu oproti excitačnému pulzu vo filtri 1754.	53
A.1	Tvar spektra generovaného kontinua v 2mm dosičke v závislosti na numerickej apertúre pri konštantnej vstupnej energii. Súhrnné výsledky.	63
A.2	Tvar spektra generovaného kontinua v 3mm dosičke v závislosti na numerickej apertúre pri konštantnej vstupnej energii. Súhrnné výsledky.	64
A.3	Tvar spektra generovaného kontinua v 4mm dosičke v závislosti na numerickej apertúre pri konštantnej vstupnej energii. Súhrnné výsledky.	64
A.4	Porovnanie kontinua generovaného v dosičkách pri $NA = 0,03$ na základe hrúbky dosičky.	65
A.5	Porovnanie spektra získaného kontinua pre filter FES0700, použitý v pôvodnom meraní kontinua a pre filter FESH0750, použitý pre ďalšie merania. 3mm dosička, $NA = 0,02$	65

A.6 Porovnanie spektra získaného kontinua pre filter FES0700, použitý v pôvodnom meraní kontinua a pre filter FESH0750, použitý pre ďalšie merania. 3mm dosička, $W_{in} = 131 \mu J$ 66

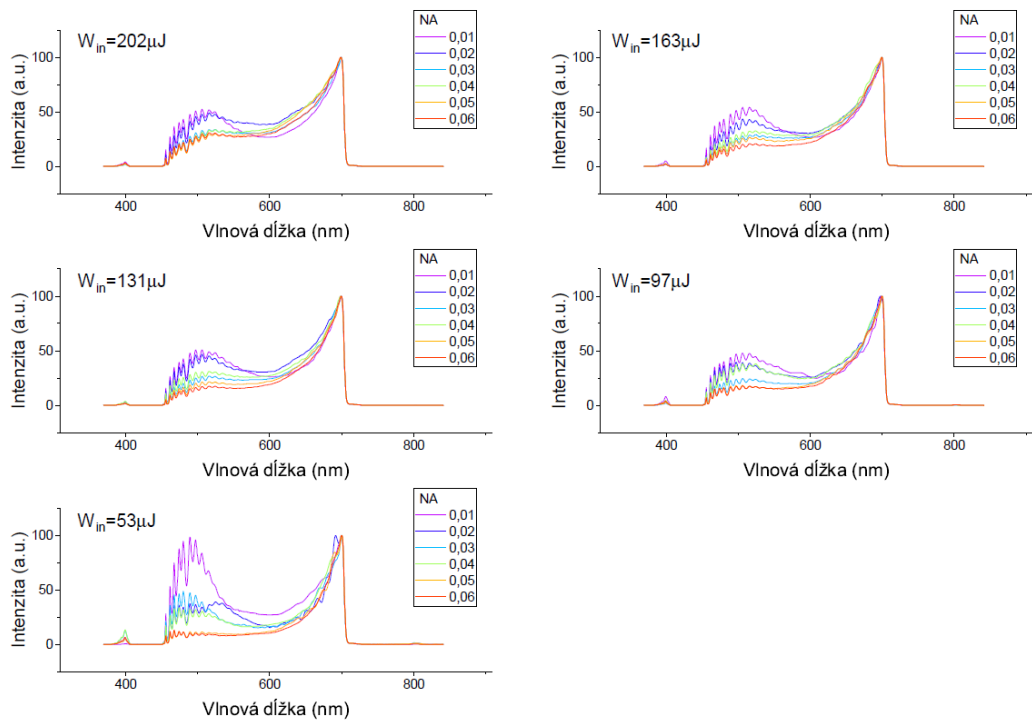
A. Prílohy

A.1 Optimalizácia generovania femtosukdového kontinua

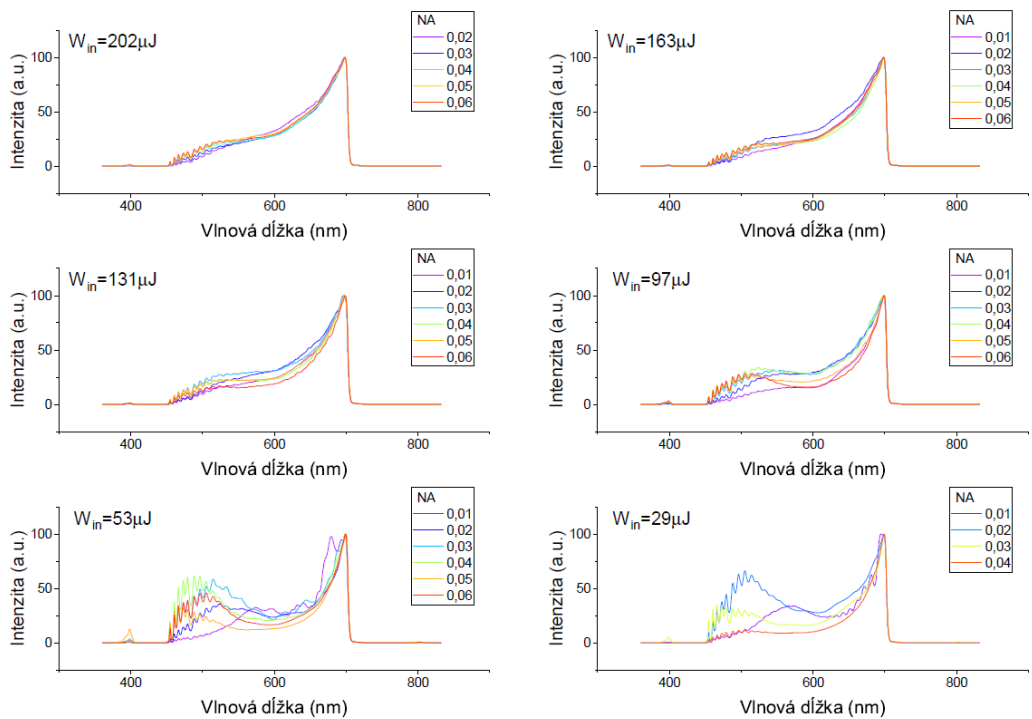
V tejto prílohe sú k dispozícii grafy zhrňujúce úplné merania k časti 3.2.2.



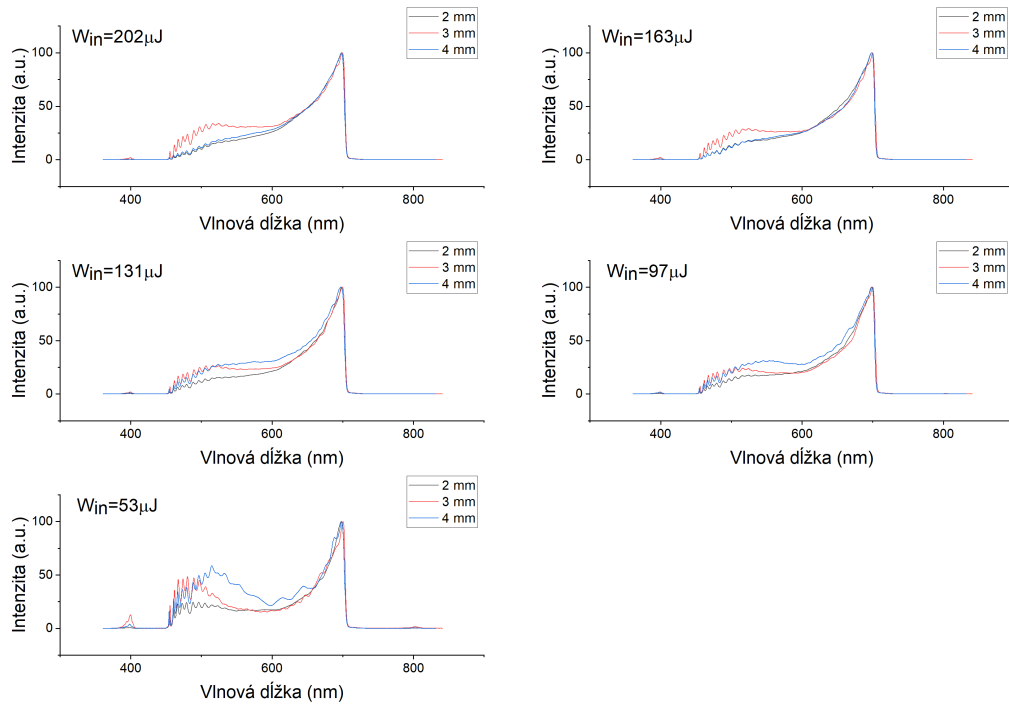
Obrázok A.1: Tvar spektra generovaného kontinua v 2mm dosičke v závislosti na numerickej apertúre pri konštantnej vstupnej energii. Súhrnné výsledky.



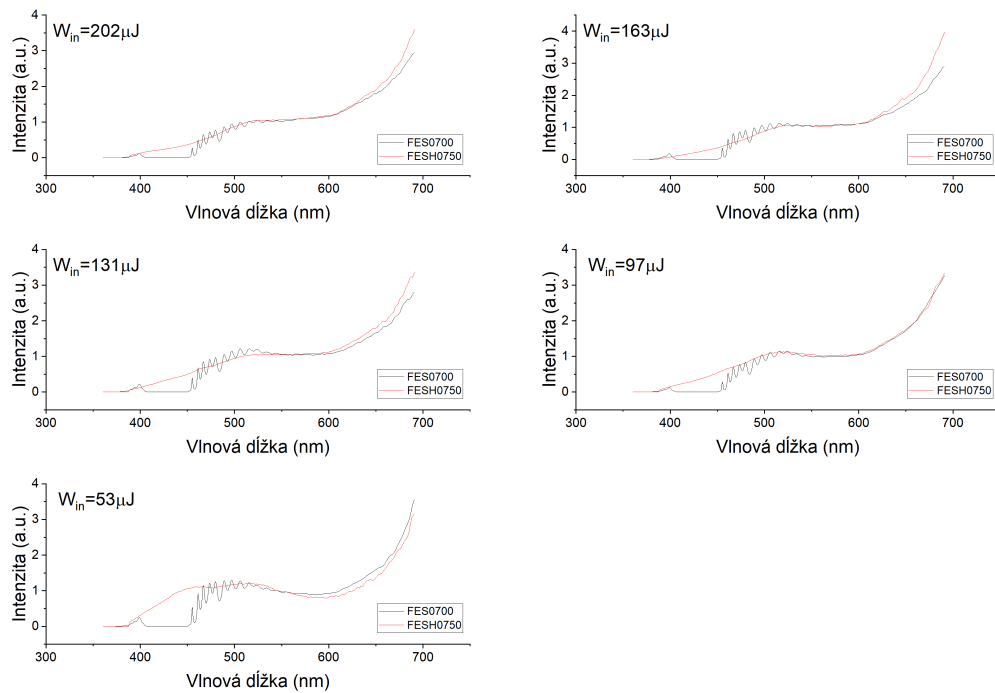
Obrázok A.2: Tvar spektra generovaného kontinua v 3mm dosťičke v závislosti na numerickej apertúre pri konštantnej vstupnej energii. Súhrnné výsledky.



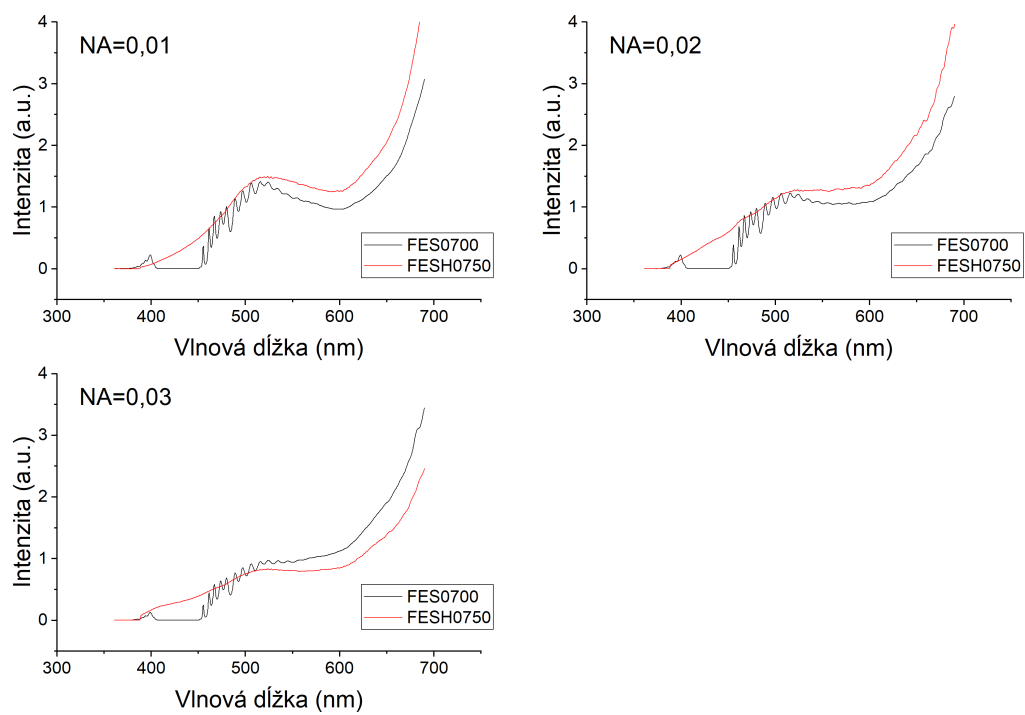
Obrázok A.3: Tvar spektra generovaného kontinua v 4mm dosťičke v závislosti na numerickej apertúre pri konštantnej vstupnej energii. Súhrnné výsledky.



Obrázok A.4: Porovnanie kontinua generovaného v doskách pri $NA = 0,03$ na základe hrúbky dosičky.



Obrázok A.5: Porovnanie spektra získaného kontinua pre filter FES0700, použitý v pôvodnom meraní kontinua a pre filter FESH0750, použitý pre ďalšie merania. 3mm dosička, $NA = 0,02$.



Obrázok A.6: Porovnanie spektra získaného kontinua pre filter FES0700, použitý v pôvodnom meraní kontinua a pre filter FESH0750, použitý pre ďalšie merania. 3mm dosička, $W_{in} = 131 \mu J$.