

Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova v Praze
Česká republika



INTERAKCE ULTRAKRÁTKÝCH LASEROVÝCH PULSŮ S POLOVODIČOVÝMI NANOSTRUKTURAMI

(Disertační práce)

Jana Preclíková

Praha, červen 2010

Předmluva

Intenzivní rozvoj nanotechnologií v minulých desetiletích umožnil vznik mnoha jedinečných materiálů, se kterými se můžeme setkávat v každodenním životě. Uvedme např. fotokatalytické materiály na bázi TiO_2 , ZnO ; kompozitní materiály s výjimečnými mechanickými vlastnostmi z uhlíkových nanotrubiček, textilie obohacené o nanočástice stříbra vykazující antibakteriální účinky.

Z optických aplikací jsou polovodičové a kovové nanočástice využívány k barvení skel, výrobě optických filtrů. Na bázi polovodičových kvantových teček byla vyvinuta aktivní laserová prostředí, kvantové tečky v biologii slouží jako fluorescenční značky. Polovodičové nanostruktury přispívají též k rozvoji levných fotovoltaických článků. Kovové nanočástice slouží často jako optické antény pro lokální zesílení elektromagnetického pole. Tohoto jevu je nejčastěji využíváno pro zesílení Ramanova rozptylu, příp. zvýšení účinnosti fotovoltaických článků.

Kombinací kovových a polovodičových nanočástic vznikají materiály s unikátními vlastnostmi. Jedním příkladem je nanokompozitní materiál Ag-TiO_2 , který vykazuje mnohobarevný fotochromický jev. Tento materiál se zabarvuje dle barvy světla, jakým je osvětlován. Nicméně mikroskopická povaha tohoto jevu není ještě úplně známa.

Avšak stejně neznámý je i přesný charakter relaxačních procesů a interakcí nosičů náboje s okolním prostředím u mnoha jiných nanomateriálů. Situace je komplikována přítomností mnoha energetických stavů lokalizovaných v zakázaném pásu energií, které pocházejí od atomů na povrchu. Obsazení a charakter těchto stavů lze velmi dobře ovlivňovat změnami okolních podmínek.

Optická spektroskopie je nedestruktivní metoda umožňující studování interakce světla s nosiči náboje v nanostrukturách. Je-li rozšířena o časově rozlišené metody, umožňuje sledování relaxačních procesů vybuzených nosičů náboje, sledovat fononové, spinové interakce a přechody mezi energetickými hladinami molekul, atomů; zkoumat přenos nosičů náboje mezi jednotlivými subsystémy atd..

V této disertační práci jsou shrnuty poznatky získané během mého postgraduálního doktorandského studia na katedře chemické fyziky a optiky MFF UK. Řada z nich již byla publikována v odborných časopisech [1-7]. Cílem práce bylo zkoumat polovodičové nanostruktury pomocí metod optické časově rozlišené spektroskopie. Zaměřili jsme se na dva materiály: (1) nanokrystalické diamantové filmy (2) nanokompozitní materiál tvořený stříbrnými nanočásticemi v matici oxidu titaničitého.

Práce je členěna do třech samostatných kapitol. V první části úvodní kapitoly (1.1) jsou shrnuty obecné optické vlastnosti polovodičových a kovových nanočástic. Druhá část úvodní kapitoly (1.2) popisuje experimentální metody optické spektroskopie, jež byly použity v rámci této práce.

Kapitola (2) je věnována nanokrystalickým diamantovým filmům, kapitola (3) Ag-TiO_2 nanokompozitu. Obě kapitoly jsou členěny následovně - nejdříve je shrnut současný stav poznání daného materiálu, pak je uvedena příprava a základní charakterizace studovaných vzorků, v následujících podkapitolách jsou shrnuty a interpretovány získané experimentální výsledky.

Závěrem bych ráda poděkovala za odborné vedení, podporu a poskytnutou svobodu při vymýšlení a realizaci experimentů svému školiteli prof. RNDr. Petru Malému, DrSc. Ohromný dík patří doc. RNDr. Petru Němcovi, Ph.D. a doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. za pomoc při realizaci experimentů, za morální povzbuzování a za ochotu naslouchat a radit. Mé poděkování patří Doc. RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. (PřF UK) a Mgr. Pavlu Adamovi (ÚFE AV ČR) za poskytnutí laboratorního zázemí pro přípravu první zkušební

sady fotochromických filmů Ag-TiO₂, prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za charakterizaci Ag-TiO₂ filmů pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Kolegům, rozjíveným doktorandům, děkuji za přátelskou atmosféru a tvůrčí prostředí, Braňu Dzurňákovi a Pavlu Galářovi za poskytnutá experimentální data. Velké poděkování patří rodičům a manželovi za pochopení, pomoc a podporu během celého studia.

Obsah

PŘEDMLUVA	3
OBSAH	5
1 ÚVOD	9
1.1 Optické vlastnosti nanostruktur	10
1.1.1 Polovodičové nanostruktury	10
Povrch polovodičových nanostruktur	10
1.1.2 Kovové nanostruktury	11
1.2 Experimentální metody, zpracování dat	11
1.2.1 Transmise a extinkce, studium fotoindukovaných změn	11
1.2.2 Časově integrovaná luminiscence	12
1.2.3 Ultrarychlé doznívání luminiscence, metoda součtové frekvence	13
2 DIAMANT A NANODIAMANT	15
2.1 Úvod	16
2.2 Optické vlastnosti diamantu	17
2.2.1 Intrinšické optické vlastnosti	17
Absorpce	17
Index lomu	18
Luminiscence	18
2.2.2 Extrinšické optické vlastnosti	19
Substituční příměsi	20
Barevná lokalizovaná centra	20
Interakce světla s lokalizovaným centrem	21
N-V lokalizované centrum	22
Si-V lokalizované centrum	22
2.2.3 Diamant z pohledu časově rozlišené spektroskopie	23
2.3 Povrchové vlastnosti diamantu	23
2.3.1 Povrchová vodivost	24
2.3.2 Jevy na rozhraní polovodič – elektrolyt	24
2.4 Nanokrystalický diamant	27
2.4.1 Práškové nanodiamanty	27
2.4.2 Nanokrystalické diamantové filmy a membrány	28
Metody přípravy a aplikace	28
Vlastnosti rozhraní zrn	29
Charakterizace rozhraní pomocí Ramanovy spektroskopie a dalších metod	29
Elektrická vodivost	29
Teoretické studie	30
Optické projevy energetických stavů spjatých s hranicemi zrn	30
Nanodiamant a rozhraní zrn z pohledu časově rozlišené spektroskopie	31
2.5 Příprava a charakterizace nanokrystalických diamantových filmů a membrán	32
Diskuze	33
2.6 Optické vlastnosti nanokrystalických diamantových filmů a membrán	34
2.6.1 Transmise	34
Diskuze	34
2.6.2 Luminiscence	35
Diskuze	36
2.6.3 Závěr	37
2.7 Ultrarychlé děje v nanokrystalickém diamantu	38
2.7.1 Ultrarychlá fotoluminiscence - spektrální závislost, závislost na depozičních podmínkách	38
Diskuze	40
2.7.2 Ultrarychlá fotoluminiscence - srovnání s časově rozlišenou transmisí	40
Diskuze	40
2.7.3 Ultrarychlá fotoluminiscence - teplotní závislost	42
Diskuze	42

2.7.4 Závěr	43
2.8 Fotoindukované jevy na nanokrystalických diamantových filmech a membránách	45
2.8.1 Změny časově integrované fotoluminiscence a transmise	45
2.8.2 Změny ultrarychlé fotoluminiscence	48
Diskuze	49
2.8.3 Závěr	51
3 NANOKOMPOZIT Ag-TiO₂.....	53
3.1 Úvod.....	54
3.2 Optické vlastnosti oxidu titaničitého, stříbrných nanočástic a nanokompozitu Ag-TiO ₂	55
3.2.1 Oxid titaničitý.....	55
Index lomu	55
Absorpce	55
Luminiscence	56
3.2.2 Nanokrystalický TiO ₂	57
Absorpce	57
Luminiscence	57
3.2.3 Stříbrné nanočástice.....	57
Optická extinkce.....	58
3.2.4 Nanokompozit Ag-TiO ₂	59
Mnohobarevný fotochromický jev	60
Luminiscence	62
3.3 Příprava nanokompozitu Ag-TiO ₂	63
3.3.1 Optimalizace parametrů přípravy.....	63
Diskuze.....	66
3.3.2 Závěr	66
3.4 Fotochromická transformace.....	67
3.4.1 Vliv tlaku okolní atmosféry.....	67
Diskuze.....	67
3.4.2 Vliv vlnové délky a intenzity osvětlení.....	67
Diskuze.....	69
3.4.3 Analýza počáteční fáze fotochromické transformace.....	70
3.4.4 Závěr	72
3.5 Luminiscence Ag-TiO ₂ nanokompozitu - vliv okolních podmínek.....	73
3.5.1 Luminiscence nanokrystalického TiO ₂	73
Diskuze.....	76
3.5.2 Luminiscence Ag-TiO ₂	80
Diskuze.....	82
3.5.3 Závěr	84
SHRNUTÍ.....	86
ZÁVĚR.....	88
SUMMARY.....	89
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	91
LITERATURA.....	92

Název práce: *Interakce ultrakrátkých laserových pulsů s polovodičovými nanostrukturami*

Autor: *Jana Preclíková*

Katedra (ústav): *Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze*

Školitel: *Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.*

Abstrakt: *Disertační práce je věnována optické spektroskopii (luminiscence, transmise, ultrarychlá luminiscence) nanokrystalických diamantových filmů a stříbrných nanočástic v matici oxidu titaničitého. U obou materiálů byl detailně studován vliv laserového osvětlení na změnu optických vlastností ve viditelné oblasti spektra za různých podmínek.*

Nanokrystalický diamant vykazuje ve viditelné spektrální oblasti silnou subpikosekundovou a pikosekundovou fotoluminiscenci, jejíž charakter (intenzita a rychlost doznívání) se mění s laserovým osvětlením a okolním tlakem vzduchu. Změny ve fotoluminiscenci jsou doprovázeny změnou optické tloušťky filmů. Jevy byly přiřazeny fotoindukovaným adsorpčním procesům, které ovlivňují elektronové stavy pocházející od atomů na povrchu a na hranicích zrn, jejichž energie leží v zakázaném pásmu diamantu.

Zavedli jsme a optimalizovali metodu přípravy nanokompozitních Ag-TiO₂ filmů vykazujících mnohobarevný fotochromický jev. Z analýzy počátečních fází fotochromické transformace jsme určili, že s laserovým osvětlením dochází k modrému posuvu plasmonových frekvencí rezonujících stříbrných nanočástic. Fotoluminiscenční měření potvrdila, že během fotochromické transformace dochází k nárůstu počtu Ag⁺ iontů v nanokompozitu. Na základě fotoluminiscenčních měření byly rozlišeny dva příspěvky k zářivé rekombinaci v nanokrystalickém TiO₂ - zářivou rekombinaci autolokalizovaných excitonů a luminiscenci z povrchových stavů - jejichž relativní poměr lze měnit vlnovou délkou excitace, teplotou žíhání vzorku a tlakem okolního vzduchu.

Klíčová slova: *optická spektroskopie, ultrarychlá luminiscence, povrchové stavy, nanokrystalický diamant, oxid titaničitý, stříbrné nanočástice, fotochromický jev*

Title: *Interaction of ultrashort laser pulses with semiconductor nanostructures*

Author: *Jana Preclíková*

Department: *Department of chemical physics and optics, Charles University in Prague*

Supervisor: *Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.*

Abstract: *The thesis is devoted to the optical spectroscopy (photoluminescence, transmission, ultrafast photoluminescence) of nanocrystalline diamond films and silver nanoparticles in titanium dioxide matrix. We studied the influence of the laser irradiation on optical properties of both materials under various conditions.*

Nanocrystalline diamond exhibits strong subpicosecond and picosecond photoluminescence parameters of which (intensity and decay rate) change with the laser irradiation and ambient air pressure. The effects are accompanied by a change in optical thicknesses of the nanocrystalline diamond films. We assigned the phenomena to light induced adsorption processes which influence the subgap states originating from surface and grain-boundaries atoms.

We implemented and optimized the preparation technique of the nanocomposite Ag-TiO₂ films exhibiting the multicolour photochromic effect. The analysis of the initial stages of the photochromic transformation revealed that during the laser irradiation the plasmon frequency of the resonating silver nanoparticles was blue shifted. The photoluminescence spectroscopy confirmed an increase in number of the Ag⁺ ions during the photochromic transformation. The photoluminescence of the nanocrystalline TiO₂ is due to the two types of radiative transitions: the recombination of the self trapped excitons and the transitions related to the surface states. The ratio between the two photoluminescence contributions can be changed by the excitation wavelength, temperature of samples annealing and the ambient air pressure.

Keywords: *optical spectroscopy, ultrafast photoluminescence, surface states, nanocrystalline diamond, titanium dioxide, silver nanoparticles, photochromic effect*

1 Úvod

Úvodní kapitola je rozdělena do dvou podkapitol. V první podkapitole jsou stručně shrnuty nejdůležitější obecné vlastnosti polovodičových a kovových nanočástic. Podrobné informace o fyzikálních vlastnostech studovaných nanostruktur jsou uvedeny v prvních částech kapitol (2) Diamant a nanodiamant a (3) Ag-TiO₂ nanokompozit. Širší pojednání o interakci světla s polovodičovými nanokrystaly může být nalezeno např. v [8], s kovovými nanostrukturami např. v [9].

Druhá úvodní podkapitola obsahuje popis experimentálních metod optické spektroskopie, jež byly využity v rámci této disertační práce.

1.1 Optické vlastnosti nanostruktur

1.1.1 Polovodičové nanostruktury

Nanokrystaly (částice o velikosti ~ 1-100 nm) stojí na pomezí mezi světy krystalů a molekul. Zatímco interakce fotonů s nosiči náboje v objemových krystalech je nejčastěji uvažována ve schématu pásové struktury (vodivostní, valenční pás), u molekul absorpce fotonů způsobují přechody elektronů mezi jednotlivými molekulárními orbitaly.

Zmenšíme-li velikost krystalu řádově na velikost Bohrova poloměru excitonu v daném materiálu, dochází k prostorovému omezení pohybu nosičů náboje. Omezíme-li pohyb nosičů náboje v jednom, dvou, resp. třech směrech, hovoříme o vzniku kvantových jam, drátů, resp. teček. Nejjednodušším modelem pro odhad vlastností vzniklých polovodičových nanostruktur je aproximace efektivní hmoty, ve které jsou nosiče náboje uvažovány jako částice v potenciálové jámě. Tímto modelem lze odhadnout hustotu energetických stavů dané nanostruktury a předpovědět optické vlastnosti.

Například v kvantových tečkách (objekty, kde je pohyb nosičů náboje omezen ve všech směrech) vznikají lokalizované energetické hladiny, jejichž poloha je odvozena od energetické struktury příslušného objemového materiálu a je laditelná velikostí částic. U nanokrystalů pocházejících z polovodičů s nepřímým zakázaným pásem dochází v důsledku prostorového omezení nosičů náboje zároveň k zvýšení pravděpodobnosti zářivých přechodů.

Druhým teoretickým přístupem předpovídajícím vlastnosti polovodičových nanokrystalů (zejména malých) jsou postupy kvantové chemie, např. metoda lineární kombinace atomových orbitalů. Vlastnosti nanočástice jsou odvozeny od charakteru vlnových funkcí atomů mříže. Např. u nanokrystalů CdSe je nejvyšší obsazený molekulární orbital (obdoba valenčního pásu) odvozen od *4p* orbitalu aniontu selenu a nejnižší neobsazený molekulární orbital (obdoba vodivostního pásu) od *5s* orbitalu kadmia [8].

Povrch polovodičových nanostruktur

Zmenšování objemu krystalů je doprovázeno nárůstem počtu atomů, které jsou na povrchu, příp. v jeho blízkosti (u nanokrystalu o velikosti jednotek nanometrů jsou na povrchu řádově desítky procent atomů). Povrchové atomy s kývavými vazbami, pokroucenými vazbami a absorbáty dávají vzniknout mnoha reálným energetickým stavům lokalizovaným v zakázaném páse energií. Tyto stavy silně ovlivňují relaxační procesy vybuzených nosičů náboje, např. zhasí fotoluminiscenci. Velmi často je hledán vhodný způsob pasivace povrchových stavů - buď navázáním vhodných atomů, příp. molekul [10], nebo pokrytím nanočástice polovodičem se širším zakázaným pásem [11].

Nanokrystalické materiály jsou velmi citlivé na změny okolního prostředí (složení, pH, tlak okolních plynů, teplota), neboť vnější molekuly a atomy mohou silně ovlivňovat

stavy v zakázaném pásu pocházející od povrchových atomů. Např. u nanočástic ZnO a GaN byly v důsledku změny kyselosti prostředí pozorovány výrazné změny ve fotoluminiscenci, jež byly přiřazeny posunu Fermiho hladiny (určující obsazení hladin lokalizovaných v zakázaném pásu) v důsledku změny chemického potenciálu elektronu v adsorbované vodní vrstvě [12]. Tyto jevy budou podrobně rozebrány v kapitole 2.3.2.

Velký počet atomů na povrchu polovodičových nanokrystalů, jež jsou ovlivnitelné okolními podmínkami, je přínosný pro fotokatalytické a senzorické aplikace.

1.1.2 Kovové nanostruktury

U kovových nanočástic může světlo při splnění určitých podmínek vybudit kolektivní oscilace vodivostních elektronů vůči kladně nabitým jádrům atomů mříže. Tyto oscilace se označují jako povrchové plasmony, příp. částicové plasmony. U malých nanočástic mohou být kmity elektronů vybudeny v celém objemu, neboť penetrační hloubka elektromagnetického pole na optických frekvencích se u vzácných kovů pohybuje okolo 30 nm [9]. Vlastní frekvence plasmonových kmitů je dána především velikostí a tvarem nanočástice a polarizovatelností daného kovu a okolního prostředí.

Je-li frekvence dopadajícího světla shodná s vlastní frekvencí plasmonových kmitů nanočástice, dochází k silnému lokálnímu zesílení elektromagnetického pole. Tohoto jevu se využívá např. pro zesílení Ramanova rozptylu.

Podrobněji budou optické vlastnosti stříbrných nanočástic rozebrány v kapitole 3.2.3.

1.2 Experimentální metody, zpracování dat

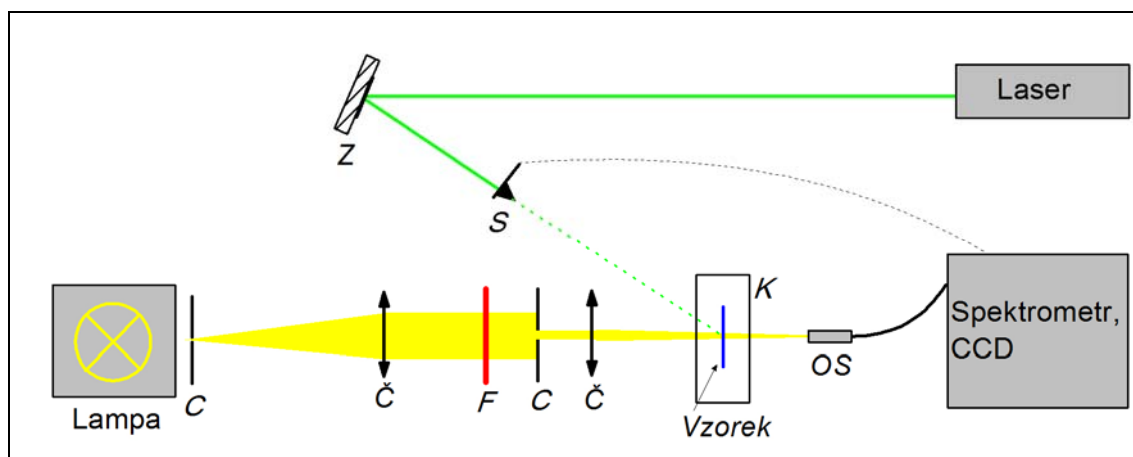
V této podkapitole budou představena experimentální uspořádání pro měření transmise, fotoluminiscence a doznívání fotoluminiscence, jež byla použita pro zkoumání optických vlastností nanokrystalických diamantových filmů a Ag-TiO₂ nanokompozitu. Stručně budou uvedeny i metody zpracování získaných dat.

1.2.1 Transmise a extinkce, studium fotoindukovaných změn

Základní optickou charakterizaci vzorků jsme prováděli měřením transmise. Transmisní spektra byla měřena jednak na komerčním spektrometru (Analytik Jena, Specord) v oboru vlnových délek 190-1100 nm, jednak ve vlastnoručně postavené sestavě v oboru 300-1030 nm (viz obr. 1.1). Výhody postavené sestavy jsou: 1. možnost měření transmisních spekter za různých tlaků okolního vzduchu a teplot (je-li vzorek umístěn v komoře kryostatu), 2. možnost sledování fotoindukovaných změn v transmisním spektru během laserového osvětlování. Extinkce Ext byla z transmisních spekter $T[\%]$ vypočtena dle vztahu $Ext = -\ln(T[\%]/100)$.

Uspořádání se skládalo ze zdroje bílého světla (halogenová žárovka se stabilizovaným zdrojem napětí, $\lambda > 290$ nm), následně bylo světlo kolimační optikou dovedeno na vzorek a do sběrného optického vlákna, příp. na šterbinu mřížkového spektrometru, kde bylo spektrum snímáno pomocí detektoru CCD (Andor DV420A), příp. lineárním polem diod (Oriel, model 77112; USB4000, Ocean Optics). Pomocí optických filtrů bylo bílé světlo lampy kompenzováno tak, aby v celém studovaném spektrálním oboru byl minimalizován šum (s ohledem na spektrální citlivost CCD a výstupní spektrum

lampy). Zároveň byly použity hranové filtry pro eliminaci zkreslení spekter druhým difrakčním řádem mřížky.



Obr. 1.1 Experimentální uspořádání pro měření transmise/extinkce vzorků během laserové expozice. Značení: C - clona, Č - spojná čočka, F - optický(é) filtr(y), K - komora kryostatu, OS - optická sonda (světlovodné vlákno), S - závěrka (elektronicky synchronizovaná se spektrometrem), Z - zrcadlo.

Pro studování fotoindukovaných změn byl na vzorek doveden laserový svazek (ve většině případů nefokusovaný). Aby nedocházelo k přesvětlení CCD detektoru rozptýleným světlem z laserového svazku v průběhu snímání transmisního spektra, byl laserový svazek zastaven mechanickou závěrkou, jež byla prostřednictvím TTL (tranzistor-tranzistorová logika) pulsů synchronizována se spektrometrem.

Průměr fokusovaných svazků byl měřen metodou skenovací hrany [13]. Pro určení intenzity laserového světla byla použita pyroměrka (Spectra – Physics, model 407A), příp. křemíkový detektor (Newport, 1815-C).

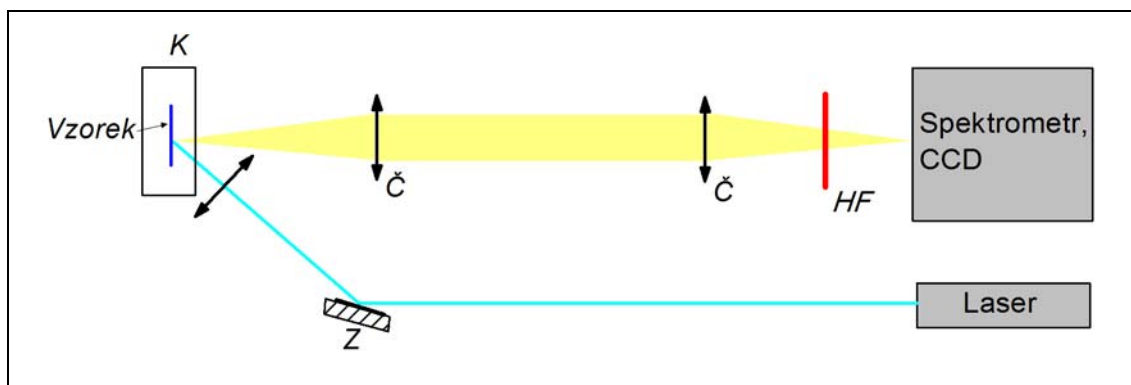
Fotoindukované změny byly navozovány následujícími lasery, v závorce je uveden maximální výstupní výkon na dané vlnové délce pro kontinuální lasery, střední výkon pro pulsní laser:

- He-Ne (Melles Griot), kontinuální režim, 633 nm (10 mW)
- He-Ne (Carl Zeiss Jena), kontinuální režim, 543 nm (1 mW)
- He-Ne (Melles Griot), kontinuální režim, 594 nm (10 mW)
- Ar⁺ (ILA 120, Carl Zeiss Jena), kontinuální režim, 458 nm (10 mW), 476 nm (120 mW), 488 nm (650 mW), 496 nm (90 mW), 502 nm (6 mW), 514 nm (320 mW)
- He-Cd (Omnichrome T2056-MA03, Melles Griot), kontinuální režim, 325 nm (15 mW), 442 nm (35 mW)
- Ti:Safir (Tsunami 3960D, Spectra Physics), pulzní režim (70 fs, 82 MHz), 405 nm (35 mW).

1.2.2 Časově integrovaná luminiscence

Fotoluminiscenční (PL) spektra byla měřena pomocí mřížkového spektrometru vybaveného CCD detektorem (Andor DV420A), viz obr. 1.2. Pro excitaci byly použity lasery: He-Ne, He-Cd a Ti:Safir. Konkrétní výstupní vlnové délky a výkony jsou uvedeny na seznamu v předchozí podkapitole.

Získaná spektra byla korigována na spektrální citlivost uspořádání (danou především difrakční účinností mřížky, citlivostí CCD detektoru a použitým hranovým filtrem). Použitý detektor a optické filtry umožňovaly studovat PL spektra v oboru vlnových délek 326-1000 nm, se spektrálním rozlišením 0,5 nm. Mřížka použitého spektrometru lineárně rozmítala vlnové délky λ , při vynášení PL spekter v závislosti na energii fotonu $h\nu$, byl použit korekční přepočít: $I(h\nu) = \lambda^2 I(\lambda)$. I značí PL intenzitu na dané vlnové délce, resp. energii fotonu [14].



Obr. 1.2 Experimentální uspořádání pro měření fotoluminiscence. Značení: Č - spojná čočka, HF - hranový filtr, K - komora kryostatu, Z - zrcadlo.

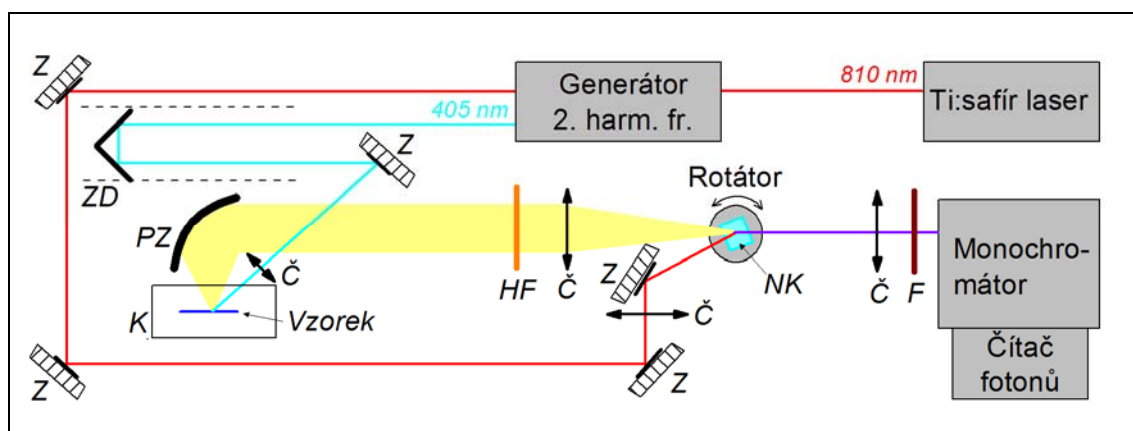
1.2.3 Ultrarychlé dozívání luminiscence, metoda součtové frekvence

Pro studování dozívání ultrarychlé luminiscence na subpikosekundové a pikosekundové škále jsme využili metodu generace součtové frekvence, jež byla vyvinuta J. Shahem [15]. V této metodě je časového rozlišení PL signálu dosaženo pomocí optického hradlování femtosekundovými pulsy. Uspořádání používané v rámci této práce je zobrazeno na obr. 1.3.

Jako zdroj laserových pulsů byl použit femtosekundový titan: safírový laser, jehož výstup tvořily pulsy na vlnové délce 810 nm, dlouhé 70 fs s opakovací frekvencí 82 MHz, středním výkonem 1 W. Svazek byl naveden do generátoru druhé harmonické frekvence s nelineárním krystalem BBO (β -boritan barnatý), kde část svazku byla transformována na vlnovou délku 405 nm. Laserové svazky byly prostorově separovány. Modrý svazek, vedený přes zpoždovací dráhu, sloužil k buzení fotoluminiscenčního signálu. PL signál byl sbírán pomocí parabolického zrcadla a následně pomocí další kolimační optiky fokusován na nelineární krystal (BBO) umístěný na rotátoru. V tomto nelineárním krystalu docházelo k prostorovému překrytí PL signálu s laserovými (hradlovacími) pulsy na původní vlnové délce (810 nm). V případě, že byly splněny podmínky sfázování (natočení krystalu) a dopad PL signálu se časově shodoval s dopadem sondovacího pulsu, docházelo ke generaci fotonů na součtové frekvenci. Signál součtové frekvence byl kolimován do monochromátoru a následně detekován pomocí fotonásobiče, který čítal jednotlivé fotony.

Jelikož signál na součtové frekvenci byl generován pouze v případě současného dopadu PL světla a sondovacího laserového pulsu, změnou zpoždění mezi excitačními a sondovacími pulsy mohly být sledovány PL dynamiky. Studované vlnové délky byly měněny synchronizovaným natočením nelineárního krystalu (změna podmínek sfázování) a mřížky monochromátoru. Časové rozlišení postaveného uspořádání bylo 250 fs, spektrální 10 nm. V daném uspořádání mohly být PL dynamiky studovány v oboru vlnových délek 450-700 nm. Systém umožňoval měření PL spekter v různých časových okamžicích po dopadu excitačního pulsu – v tomto případě bylo synchronně točeno s nelineárním

krystalem a mřížkou monochromátoru, zároveň byly kompenzovány disperzní jevy změnou zpoždění mezi excitačním a hradlovacím pulsem. Vše bylo řízeno počítačem s využitím programu vyvinutého doc. RNDr. F. Trojánkem, Ph.D..



Obr. 1.3 Experimentální uspořádání pro měření dozívání ultrarychlé fotoluminiscence metodou součtové frekvence. Značení: Č - spojná čočka, F - optický filtr UG11, HF - hranový filtr GG435, NK - nelineární krystal, K - komora kryostatu, PZ - parabolické zrcadlo, Z - zrcadlo, ZD - zpoždovací dráha.

2 Diamant a nanodiamant

2.1 Úvod

Diamant je tvořen kovalentně vázanými atomy uhlíku, které jsou uspořádány do plošně centrované kubické mříže. Diamant s nepřímým pásem zakázaných energií, širokým 5,5 eV, je považován za polovodič, neboť jej lze systematicky dopovat, jak donory (dusík, fosfor), tak akceptory (bór). Technologie přípravy umělých diamantů za vysokých tlaků a teplot (*HTHP – high temperature high pressure*) byla objevena v 50. letech 20. století; takto připravené krystaly našly uplatnění především v mechanických a klenotnických aplikacích. Roku 1981 byla objevena příprava diamantů a diamantových vrstev depozicí z plynné fáze (*CVD – chemical vapour deposition*). Tato metoda umožňuje jak depozici objemových krystalů, tak i depozici homoepitaxních, polykrystalických i nanokrystalických diamantových vrstev na různé substráty – diamant, křemík, sklo, kovy, polymery atd. Optimalizace a zlevnění depozice diamantových vrstev společně s úspěšným vývojem technologie dopování vedly k rozvoji diamantové elektroniky a optoelektroniky [16,17].

Diamantová elektronika a optoelektronika si neklade za cíl nahradit křemíkové technologie, ale nachází uplatnění v aplikacích, které využívají unikátních diamantových vlastností – extrémní tepelné vodivosti ($20 \text{ W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$), vysokého průrazného pole (10 MV.cm^{-1}), vysoké elektronové i děrové pohyblivosti (elektrony: $4500 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, díry: $3800 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Tyto vlastnosti umožňují extrémní miniaturizaci součástek a vysoké přenosové frekvence [18]. V roce 2001 byla realizována ultrafialová (235 nm) zářivá dioda na diamantovém p-n přechodu [19]. Barevné centrum tvořené atomem dusíku a vakancí v diamantové mříži představuje stabilní jednofotonový zdroj s aplikačním potenciálem v kvantovém počítání a spintronice [20,21].

Jedinečné vlastnosti nabízí i povrch diamantu. V případě zakončení povrchu diamantu atomy vodíku se v přechodové oblasti utváří vrstva vykazující silnou děrovou vodivost [22]. Tento jev umožňuje na diamantu vytvářet (např. hrotem mikroskopu atomárních sil) tranzistorové struktury, kde vodivá část je tvořena H-terminovaným povrchem a izolující část zoxidovaným povrchem [23]. Zároveň vlastnosti této vodivé vrstvy jsou velmi citlivé na složení okolní atmosféry a změny mohou být využity v senzorických aplikacích [24,25].

Přihlédneme-li dále k velké chemické stabilitě diamantu a relativně snadné funkcionalizaci povrchu kovalentně vázanými organickými molekulami, nabízí se diamant jako velmi vhodný materiál pro bioelektronické aplikace: např. biosenzory a neuron – polovodičová rozhraní [26,27].

Z pohledu nanotechnologií jsou aplikačně důležité dvě modifikace diamantu: detonační nanodiamant a nanokrystalické diamantové (NCD) filmy. Detonační nanodiamant je na jedné straně hojně využíván v průmyslu jako brusivo a aditivum do transformátorových a mazacích olejů [28]. Na druhé straně jsou vyvíjeny technologie, jak tento dostupný materiál zbavit nediamantových fází uhlíku, biofunkcionalizovat a využít v nanomedicíně jako mířené přenašeče léků a fluorescenční značky [29].

Nanokrystalické diamantové filmy připravené metodou chemické depozice z plynné fáze lze nanést na mnoho různých substrátů – skla, kovy, polymery [30]; následným odleptáním křemíkového substrátu lze získat unikátní tenké NCD membrány [31]. Nanokrystalický diamant představuje materiál, kde se snoubí jedinečné vlastnosti objemového diamantu s vlastnostmi, které jsou spjaty s vysokou hustotou hranic zrn a s členitostí povrchu NCD. Až doposud nebyla realizována studie ultrarychlých dynamik nosičů náboje v nanokrystalickém diamantu. Situaci se snažíme napravit na Odělení

kvantové optiky a optoelektroniky KCHFO MFF UK, kde studujeme nanokrystalický diamant časově rozlišenými optickými metodami od roku 2007.

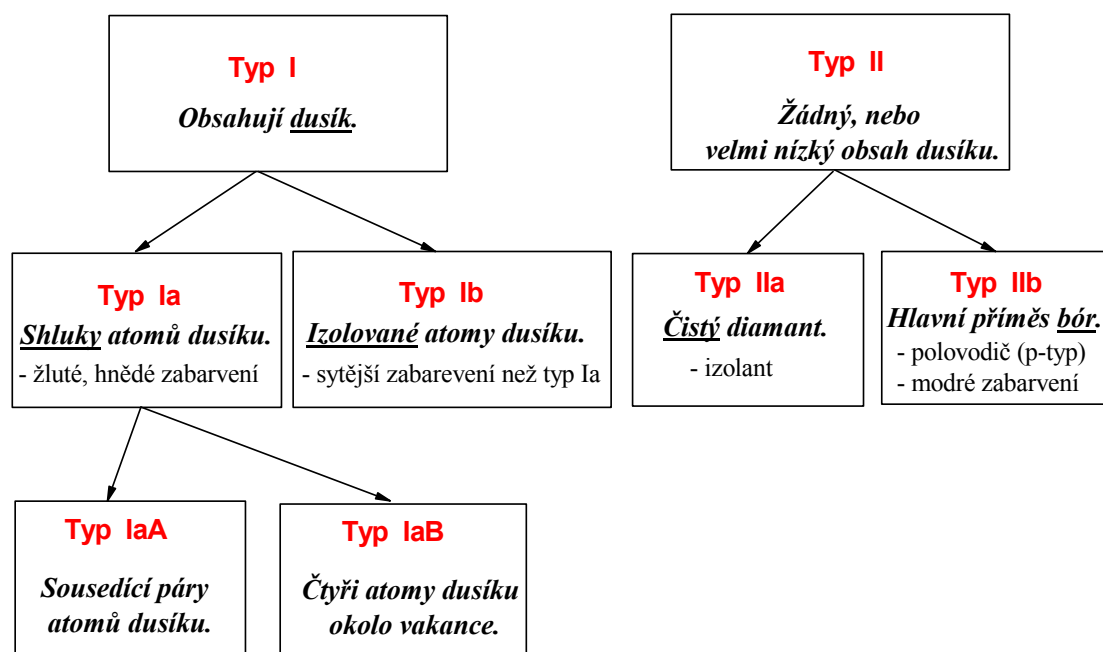
2.2 Optické vlastnosti diamantu

Diamant je polovodič s nepřímým zakázaným pásem 5,5 eV a s prvním přímým přechodem na 7,3 eV [32,33]. Z těchto hodnot vyplývá, že čistý diamant (třída IIa, viz obr. 2.1) je ve viditelné oblasti transparentní a začíná absorbovat v okolí vlnové délky 225 nm. V ultrafialové oblasti je pozorována i intrinsická luminiscence pocházející z rekombinace excitonů [34].

Avšak přírodní i syntetické diamanty lze najít (příp. vyrobit) s mnoha různými příměsemi, které silně ovlivňují absorpční a luminiscenční vlastnosti diamantu. Dle optické absorpce bylo navrženo klasické rozdělení diamantů do tříd dle příměsí a jejich struktury uvnitř diamantové mříže, viz obr. 2.1. [34].

Diamant je výjimečný materiál pro studium barevných center – díky jeho transparentnosti ve viditelné oblasti, stabilitě barevných center a slabé elektron-fononové vazbě [20]. Barevných center bylo v diamantu popsáno více než 100 [20].

V následujících kapitole budou podrobněji rozebrány významné intrinsické a extrinsické optické vlastnosti diamantu. Důraz bude též kladen na poznatky plynoucí z experimentů časově rozlišené spektroskopie.



Obr.2.1 Klasifikace diamantů zavedená roku 1934 R. Robertsonem, vlastnosti doplněny dle [20,34].

2.2.1 Intrinsické optické vlastnosti

Absorpce

Přesná hodnota zakázaného pásu diamantu se liší dle autora viz např. (5,47 eV [35], 5,50 eV [17]). Za pokojové teploty první absorpční přechod v čistém diamantu odpovídá energii přibližně 5,25 eV, která koresponduje procesu vytvoření excitonu (vazebná energie 80 meV [36]) za současné absorpce fotonu a absorpce transversálního optického fononu

(141 meV). Druhý práh odpovídá současné absorpci fotonu a transversálního akustického fononu (87 meV) [34]. Podrobné fononové disperzní relace pro diamant mohou být nalezeny např. v [37].

Absorpční práh je teplotně závislý, jednak díky teplotní renormalizaci šířky zakázaného pásu (s klesající teplotou šířka zakázaného pásu roste [38]) a jednak díky vymrznutí přechodů doprovázených absorpcí fononu [34].

Index lomu

Diamant je materiál s vysokou disperzí indexu lomu ($n(\lambda=400\text{ nm}) = 2,46$; $n(\lambda=800\text{ nm}) = 2,40$). Díky této vlastnosti při dokonalém výbrusu diamantový šperk ve vhodném osvětlení září všemi barvami. Disperzní relaci lze uvést ve tvaru:

$$n^2 - 1 = \frac{a\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}, \quad (2.1)$$

kde $a = 0,3306$, $b = 4,3356$, $\lambda_1 = 175,0\text{ nm}$, $\lambda_2 = 106,0\text{ nm}$ [39].

Luminiscence

Luminiscence čistého diamantu souvisí se zářivými přechody excitonů, které spektrálně spadají do okolí vlnové délky 235 nm. Pro buzení luminiscence se kromě ultrafialového světla často používá též elektronový svazek a je pozorována tzv. katodoluminiscence.

Volný exciton v diamantu má vysokou vazebnou energii $E_B = 80\text{ meV}$, díky které je luminiscence pocházející z rekombinace excitonů pozorovatelná i při pokojové teplotě [36]. Bohřův poloměr excitonu v diamantu je $a_B = 1,37\text{ nm}$ [40].

Ježto je diamant polovodič s nepřímým zakázaným pásem, excitony zářivě rekombinují pouze za asistence fononů [41]. Pro teploty nižší než 300 K nejsou pozorovány přechody, kdy by byl fonon absorbován; při vyšších teplotách (550 K) jsou pozorovány zářivé přechody excitonů s absorpcí fononu (emisní maximum okolo 5,5 eV), ale i zářivé přechody volných elektronů a děr [37]. Při nízkých teplotách bývají nejčastěji pozorovatelné čáry (značení dle P. J. Deana [37]): A - rekombinace excitonu asistovaná transversálním akustickým fononem (TA, $87 \pm 2\text{ meV}$), B₁ - rekombinace excitonu asistovaná transversálním optickým fononem (TO, $141 \pm 1\text{ meV}$) a C - rekombinace excitonu asistovaná longitudiálním optickým fononem (LO, $163 \pm 1\text{ meV}$), B₂ a B₃ jsou LO fononové repliky píku B₁ [42].

Tvary luminiscenčních čar odpovídajících rekombinaci volných excitonů jsou dány hustotou stavů excitonů váženou Maxwellovou - Boltzmannovou rozdělovací funkcí

$$I_{LUM}(E) \propto \sqrt{E} \exp(-E/k_B T_{eff}), \quad (2.2)$$

kde E je kinetická energie excitonu, k_B je Boltzmannova konstanta a T_{eff} je efektivní teplota excitonů. Z analýzy tvarů luminiscenčních čar lze odhadovat doby chladnutí excitonů v diamantu po excitaci laserovými pulsy [43].

Při excitaci 3 ns pulsy s vlnovou délkou 223,2 nm (5,554 eV) byla hodnota kvantového výtěžku luminiscence pocházející z rekombinace volných excitonů při teplotě 83 K experimentálně určena na $\eta = 2,27 \cdot 10^{-2}$, konstanta dohasínání luminiscence na

energii 5,27 eV (pík B₁) byla $\tau = 52 \text{ ns}$ (luminiscence dohasíná monoexponenciálně). Z těchto dat byla odhadnuta zářivá doba života excitonů $\tau_R = \tau / \eta = 2,3 \text{ } \mu\text{s}$ [44].

Luminiscence B₁ má nejvyšší intenzitu a nejpomaleji doznívá při teplotě $\sim 150 \text{ K}$ (doby života pro různé teploty jsou: 85 K – 40 ns, 125 K – 70 ns, 300 K – 20 ns). S rostoucí teplotou na intervalu 75 – 150 K se doba života excitonů prodlužuje, pro vyšší teploty začíná klesat. Pozorovaná závislost byla velmi dobře vysvětlena modelem uvažujícím tři procesy: anihilaci excitonů (teplotně nezávislý člen), termálně aktivovanou ionizaci excitonů (zvyšuje se s rostoucí teplotou) a navázání excitonů na mělké příměsi (klesá s rostoucí teplotou) [45].

2.2.2 Extrinsické optické vlastnosti

V přírodních diamantech se vyskytují nejčastěji jako příměsi atomy dusíku a bóru. V závislosti na formě jejich integrace (jednotlivé atomy, páry, shluky) dochází ke změně optických vlastností diamantu, jak absorpce, tak i luminiscence. Studium optických vlastností slouží ke klasifikaci přírodních diamantů (viz obr. 2.1) a napomáhá rozpoznávání falzifikátů v podobě syntetických drahokamů.

Diamantové technologie umožnily přípravu syntetických diamantů dopovaných širokou škálou prvků (dusík, bór, fosfor, síra, selen, tellur, nikl, křemík, lithium...). Avšak vhodný donor (ve formě substitučního atomu) s nízkou aktivační energií umožňující n-typovou vodivost za pokojových teplot ještě nebyl nalezen. U mnoha prvků je hlavním problémem tvoření shluků atomů prvku místo rovnoměrné integrace příměsi do diamantové mřížky. Takto obohacený diamant pak nevykazuje očekávané změny ve vodivosti. Nyní je intenzivně experimentálně hledán (teoreticky předpověděný) elektronový donor s nízkou aktivační energií mezi komplexy tvořenými vakancemi, atomy vodíku a příměsovými atomy [17].

Významným objevem pro diamantovou optoelektroniku byla roku 2001 realizace zářivého p-n přechodu na bázi bórem a fosforem dopovaného diamantu, který emituje světlo na vlnové délce 235 nm (5,27 eV) [19].

Při studiu luminiscenčních vlastností obohaceného diamantu se lze pravděpodobně setkat se všemi významnými zářivými jevy, které jsou charakteristické pro objemové krystalické polovodiče: donor-akceptorová rekombinace a luminiscence vázaných excitonů jsou popsány např. v [37,46,47]; luminiscence pocházející z interakcí nosičů náboje ve stavech zakázaného pásu s nosiči z valenčního a vodivostního pásu jsou studovány v [34,37]; barevných center bylo nalezeno, uměle vytvořeno a popsáno několik set [20,48]; intenzivně byly a jsou studovány optické projevy dislokací a vakancí [49-51].

Interpretace luminiscenčních spekter diamantu je poměrně netriviální, neboť některé významné luminiscenční pásy různého původu se spektrálně překrývají – např. takzvaný A-pás v modro-zelené oblasti. Luminiscence v této oblasti byla spojována s donor-akceptorovou rekombinací [37], s přítomností bóru a dislokací [47] a u CVD diamantů i s hydrogenací povrchu [52]. Přesný původ luminiscence lze pak odhadovat z přesné znalosti složení vzorků a doplňujících experimentů.

Podobně složitá situace nastává i u vybraných lokalizovaných barevných center, neboť u některých se téměř spektrálně shodují polohy jejich nulfonyonových luminiscenčních čar (ZPL) – např. skupina center S1, H3 a 3H se $ZPL = 2,46 \text{ eV}$ [53] a pár center G2.11 a Si-V se $ZPL = 1,68 \text{ eV}$ [53,54]

V následujícím textu budou stručně shrnuty elektronické vlastnosti významných substitučních příměsí diamantu, uvedena optická odezva barevných center a podrobněji rozebrány vlastnosti dvou barevných center – N-V centra s jedinečným aplikačním

potenciálem a Si-V centra, které se poměrně často vyskytuje na vzorcích deponovaných na křemík.

Substituční příměsi

Vysoká hustota diamantové mříže (mřížková konstanta $a=3,56 \text{ \AA}$ [17]) ztěžuje rovnoměrnou integraci příměsových atomů. Polohu atomů uhlíku v krystalické mříži mohou zaujímat pouze malé atomy. Substituční poloha v diamantové krystalické mříži byla doposavad opakovaně pozorována u dusíku (Ib přírodní, umělé), bóru (IIb přírodní, umělé) a fosforu (umělé) [17].

Dusík je elektronový donor, odpovídají mu energetické hladiny ležící 1,7 eV pod vodivostním pásem. Zodpovídá za žluté zbarvení diamantů a substituční atomy dusíku jsou v literatuře označovány jako centra N_S, P1 a C [48].

Fosfor představuje též elektronový donor avšak s nižší aktivační energií 0,6 eV, která byla potvrzena i z optických studií donor-akceptorových rekombinací [55]. Fosfor se nevyskytuje v přírodních diamantech a příprava CVD vrstev obohacených fosforem byla vyvinuta roku 1997 [56], roku 2001 byla vyrobena zářivá dioda na diamantovém p-n přechodu [19].

Bór je elektronový akceptor s aktivační energií 0,37 eV [17], zodpovídá za modré až modrošedé zbarvení diamantů (IIb) a způsobuje děrovou vodivost diamantu i při pokojových teplotách. Při vysoké míře dopování ($> 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) vykazuje bórem obohacený diamant (dokonce i ve formě nanokrystalických filmů) supravodivý přechod u teplot okolo 2 K [57,58].

Barevná lokalizovaná centra

Barevných center v diamantu je nepřehledné množství [48]. Vyskytují se jak v přírodních nemodifikovaných diamantech, tak v syntetických diamantech i v nanodiamantech. Mnoho barevných center vzniklo samovolně při růstu krystalu, jiná byla vytvořena uměle – např. iontovou implantací, ozařováním, žíháním, příp. kombinací více těchto metod.

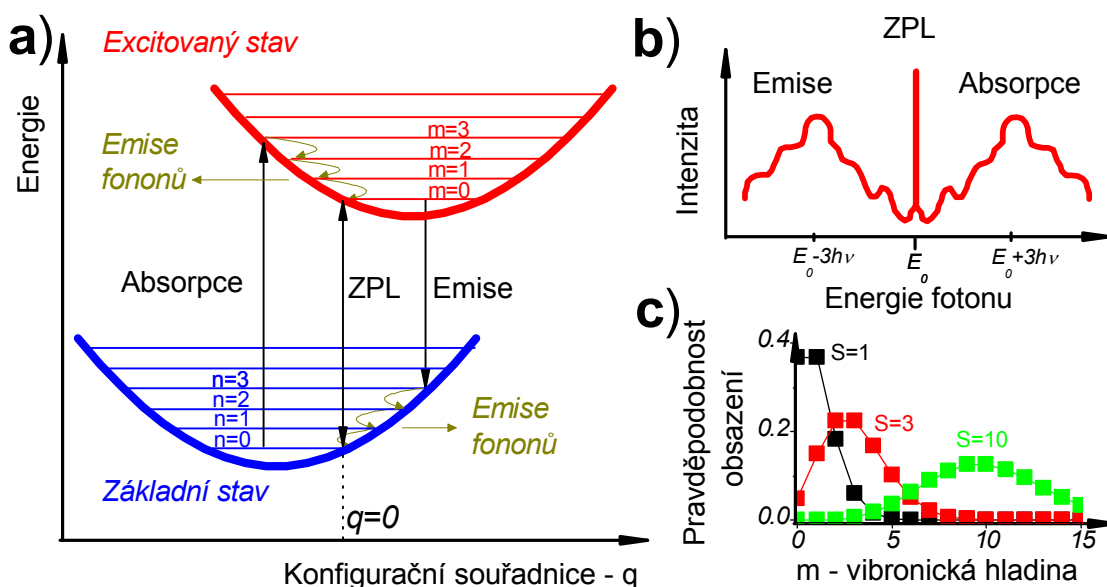
Samotné značení barevných center není jednoduché a jednotné. Odvíjí se buď od činitele vzniku defektu (např. N1 (*natural*), GR8 (*general radiation*)), od mikroskopické struktury centra (např. N-V centrum tvořené atomem dusíku v blízkosti vakance), od specifických vlastností centra (např. S=1 centrum, jantarové centrum), nebo název nemají a značí se dle spektrální polohy nul fononového přechodu např. 1,40 eV centrum [53,59].

Symetrii barevného centra lze určit pomocí zkoumání polarizačních vlastností luminiscence, Starkova a Zeemanova jevu, studií vlivu mechanického namáhání atd.. Znalost barevných center a podmínek jejich vzniku je důležitá pro určení původu diamantu (především v klenotnictví). Mikroskopická povaha mnohých center ještě nebyla uspokojivě vysvětlena. Barevná centra jsou zajímavá z hlediska studia interakce mezi fonony krystalové mříže a elektronovými hladinami defektu; vlivu krystalového pole na degeneraci hladin příměsi. Výjimečná stabilita některých barevných center v diamantu otevírá možnost jejich aplikace v kvantovém počítání. Především centra N-V a NE8 představují nadějně jednofotonové zdroje [20,60,61]. Též nanodiamanty se stabilními barevnými centry by se mohly stát kvalitními fluorescenčními značkami [62].

Interakce světla s lokalizovaným centrem

Při emisi, resp. absorpci fotonu barevnými centry přechází elektron mezi jednotlivými vibronickými (vibračně-elektronovými) hladinami defektu. Energie zúčastněného fotonu je rovna energii čistě elektronového přechodu mezi základním a excitovaným stavem zmenšenou, resp. zvětšenou o energii n fononů, kde n je celé přirozené číslo.

V přiblížení jednodimenzionálního modelu konfigurační souřadnice jsou fononové módy mříže zjednodušeně reprezentovány souřadnicí q . V analogii kvantového harmonického oscilátoru jsou vibronické hladiny od sebe vzdáleny o energii jednoho fononu, tato energie často odpovídá vlastní frekvenci kmitů barevného centra. Obecně platí, že základní a excitovaný vibronický stav defektu nabývají minimální energie pro jiný vibrační stav mříže (jiná q).



Obr. 2.2 a) Schéma interakce elektromagnetického záření s barevným lokalizovaným centrem – model konfigurační souřadnice. b) Zrcadlová symetrie absorpčních a emisních spekter lokalizovaného centra. c) Pravděpodobnost obsazení m -té vibronické hladiny excitovaného stavu lokalizovaného centra pro různé hodnoty Huangova-Rhysova faktoru, v limitě $T \rightarrow 0$ K [14,53].

Dle Franckova – Condonova principu jsou nejpravděpodobnější elektronové přechody, při kterých se nemění vibrační stav mříže (q se zachovává), viz obr. 2.2(a)). Po excitaci do vyššího vibronického stavu (např. $m = 3$) dochází k relaxaci elektronu do stavu $m = 0$ za současné emise m fononů. Poté elektron vertikálně přechází na vyšší vibronické hladiny základního stavu a díky emisi fononů zaujímá nejnižší energetický stav.

V limitě $T \rightarrow 0$ K je obsazena v základním stavu pouze nejnižší vibronická hladina. Normalizovaná pravděpodobnost přechodu na m -tou hladinu excitovaného stavu je dána poissonovským rozdělením

$$W_{m0} = S^m e^{-S} / m!, \quad (2.3)$$

kde parametr S , je tzv. Huangův – Rhysův faktor (viz obr. 2.2(c)). Hodnota S vypovídá o síle elektron – fononové interakce, pro vyšší S dochází k větší interakci vzbuzeného centra a matrice. Nejpravděpodobnější Franckův – Condonův přechod je na hladinu $m = S$, při těchto přechodech je rozdíl mezi energií absorbovaného a emitovaného fotonu roven

$$E_{\text{absorpce}} - E_{\text{emise}} = 2 \cdot S \cdot E_{\text{fonon}} \quad (2.4)$$

Z modelu konfigurační souřadnice pro luminiscenční a absorpční spektrum (příp. excitační spektrum luminiscence) vyplývá zrcadlová symetrie (viz obr. 2.2(b)) kolem hodnoty nul fononového přechodu ZPL (zero phonon line). ZPL přechod nastává mezi nejnižšími hladinami základního a excitovaného stavu, tj. bez účasti fononů.

Charakteristická zrcadlová symetrie absorpčních a luminiscenčních spekter bývá porušena pouze při Jahnově – Tellerově jevu, kdy dochází k sejmutí degenerace elektronových hladin defektu v důsledku celkového snížení energetické bilance systému [14,53,63].

N-V lokalizované centrum

N-V lokalizované barevné centrum je defekt tvořený atomem dusíku v těsném sousedství vakance, symetrie defektu je C_{3v} . Lze jej připravit ozářením a následným žíháním na dusík bohatých Ib diamantů [20], příp. jej lze připravit iontovou implantací dusíku [61]. V závislosti na koncentraci donorů a akceptorů v okolní matici se toto centrum vyskytuje ve dvou modifikacích – neutrální $(N-V)^0$ se ZPL na 2,156 eV (575 nm) a záporně nabitě $(N-V)^-$ se ZPL na 1,945 eV (638 nm). Ve vhodně připravených krystalech lze laserovým osvětlením vybudit připojený elektron a přepnout centrum do neutrálního stavu [61]. Z korelačních měření bylo ukázáno, že v obou případech jde o jednofotonový zdroj [64]. U záporně nabitěho centra byla určena hodnota Huangova – Rhysova faktoru na 3,7 [65]. Doba dohasínání luminiscence (na ZPL 638 nm) v přírodních Ib diamantech je $13,0 \pm 0,5$ ns, tato hodnota je teplotně nezávislá v oboru teplot 77-700 K [66]. Další měření odhalila biexponenciální závislost s dvěma složkami $2,0 \pm 0,1$ ns a $8,0 \pm 0,2$ ns při pokojové teplotě, pro teplotu 5 K bylo pozorováno prodloužení dlouhé složky na 9,0 ns [67].

Díky stabilitě, možnosti přesné prostorově řízené implantace [68] a spinovým vlastnostem jsou N-V centra v diamantech uvažována jako vhodný materiál pro kvantové počítání [21]. Druhým slibným využitím jsou opticky stabilní, biokompatibilní fluorescenční značky z nanodiamantů s N-V centry [60,62].

Si-V lokalizované centrum

Objevení barevného centra tvořeného atomem křemíku v těsném sousedství vakance je spojeno s umělou přípravou diamantů – kde se diamant často dostává do krystalu z výchozích surovin [69], nebo u CVD depozice dochází k přenosu křemíkových atomů ze substrátu do diamantového filmu [70]. V luminiscenčních měřeních se Si-V projevuje nul fononovým přechodem na 1,682 eV (738 nm). Podobně jako N-V centrum vykazuje fotochromické chování, tj. intenzita luminiscence a absorpce je ovlivnitelná UV osvětlením. Pravděpodobně dochází ke změně náboje centra z kladně nabitěho (opticky neaktivního) na neutrální. Energetické hladiny Si-V centra leží vysoko v pásu zakázaných energií, neboť byl pozorován přenos vodivostních elektronů na excitovanou hladinu centra. Z měření fotoluminiscenčních excitačních spekter je základní stav předpovězen na energii 2,05 eV pod minimem vodivostního pásu [70].

Detailní měření ukázala, že ve skutečnosti je luminiscenční čára na 1,682 eV tvořena souborem 12 čar, z nichž vždy čtveřice odpovídá jednomu ze tří přirozeně se vyskytujících izotopů křemíku [69]. Teoretickou analýzou naměřených dat byla předpovězena symetrie defektu D_{3d} a odhadnuta zářivá doba přechodu na 3 ns [71]. Avšak z měření polarizace luminiscence a z Ramanova rozptylu byla symetrie Si-V defektu určena na C_2 nebo D_2 [72]. Experimentálně byla doba dohasínání luminiscence Si-V centra určena

z katoluminiscenčních měření CVD diamantů na 2,4 ns [54], fotoluminiscenční měření ukázala, že doba dohasínání se liší pro homoepitaxní a polykrystalické filmy. U těchto vzorků je jiný i teplotní průběh závislosti – u homoepitaxních filmů je doba dohasínání 4 ns (5 K) a 2,7 ns (300 K), zatímco polykrystalické filmy jsou teplotně nezávislé s dobou dohasínání 1 ns [73]. Přesnější studie ukázala dobu dohasínání luminiscence Si-V centra u CVD filmů 950 ps [74]. Z měření přechodové transmise byla v nanokrystalických diamantových filmech určena doba života excitovaného stavu Si-V centra 2,4 ns [5].

2.2.3 Diamant z pohledu časově rozlišené spektroskopie

Časově rozlišená spektroskopie nabízí možnost jak sledování dohasínání luminiscence, tak i měření světlem indukovaných změn v transmissi a reflexi. Zkoumány jsou jak dynamické projevy intrinsických optických vlastností (nutnost UV excitace - $\lambda < 225$ nm), tak dynamiky spjaté s příměsovými stavy v zakázaném pásu a barevnými centry. Časově rozlišená spektroskopie diamant poměrně dlouho opomíjela a publikovaných prací zabývajících se dynamikami procesů v diamantech je poměrně málo – okolo 10.

Časově rozlišená luminiscenční měření se zabývají dohasínáním luminiscence barevných center (detailní výsledky pro Si-V a N-V centrum jsou uvedeny v kapitole 2.2.2), studiem vlivu rozhraní v polykrystalickém materiálu [74], pozorováním luminiscence spjaté s excitony (viz kapitola 2.2.1) a s tvorbou elektron-děrové kapaliny. Poprvé byla kondenzace elektronů a děr v diamantu pozorována roku 2000 [75]. Pomocí rozmitací (streak) kamery byla studována dynamika tvorby elektron-děrových kapek na pikosekundové škále v závislosti na intenzitě excitace [76]. Naměřená data byla vysvětlena kinetickým modelem [77].

Metoda excitace a sondování byla v reflexním uspořádání použita ke sledování oscilací koherentních optických fononů, kdy byl při excitaci sub 10 fs laserovými pulsy na vlnové délce 395 nm nalezen oscilující signál s frekvencí 40 THz. Tato frekvence fononových kmitů přesně odpovídá hodnotám určeným z Ramanova rozptylu na diamantu (1330 cm^{-1}) [33].

Ke zjištění dob života a difúzních délek nosičů v HTHP a CVD diamantech byla použita metoda přechodné mřížky – doba života nosičů se pohybovala v rozmezí 0,17-2,8 ns, klesala s koncentrací dusíku, který se chová jako nezářivé rekombinační centrum. Difúzní délky byly naměřeny v rozmezí 0,5 μm v CVD filmech až 1,6 μm v Ila HTHP diamantech [78].

2.3 Povrchové vlastnosti diamantu

Vlastnosti diamantu se velmi mění s úpravou povrchu. Diamantový povrch zakončený vodíkem vykazuje zápornou elektronovou afinitu $\chi = -1,3$ eV, tj. vodivostní pás leží nad vakuovou hladinou [35]. Za běžných podmínek (na vzduchu, při pokojové teplotě) vodíkem zakončený diamant vykazuje vysokou plošnou p-typovou vodivost – 10^{-5} S, což je netradičně vysoká hodnota pro materiál, který se nedopovaný při běžných podmínkách chová jako izolátor. Hodnoty plošných vodivostí u hladkých povrchů izolátorů se pohybují v řádu 10^{-12} S [79]. U neterminovaného povrchu a u zoxidovaného povrchu elektrická vodivost nebyla pozorována. Kombinace těchto jevů byla využita pro realizaci tranzistorových povrchových struktur a senzorů [23-25].

Klíčovou roli při vzniku povrchové vodivosti hraje pravděpodobně tenká adsorbovaná vrstva vody. Vrstva vody vysoká několik nanometrů je v normálních

podmínkách (pokojová teplota, vzduch) přítomna na polovodičích, ať se makroskopicky chovají hydrofilně nebo i hydrofobně [80]. Z elektrochemického pohledu při vhodně nastavených hodnotách redoxního potenciálu povrchové vodní vrstvy a valenčního a vodivostního pásu polovodiče může docházet k přechodu nosičů náboje přes rozhraní, a tím k plnění, resp. vyprazdňování stavů v zakázaném pásu energií a ve vodivostním pásu, což ovlivňuje nejen vodivostní ale i luminiscenční vlastnosti materiálu [12,81].

2.3.1 Povrchová vodivost

Roku 1989 M. Landstrass a K. V. Ravi pozorovali vysokou povrchovou vodivost u nedopovaného CVD diamantu vystaveného působení standardním atmosférickým podmínkám [22]. Později bylo ukázáno, že při depozici z plynné fáze vznikají diamanty s povrchovými vazbami nasycenými atomy vodíku a povrchová vodivost byla prokázána i u přírodních diamantů, jejichž povrch byl hydrogenován [82]. Od tohoto okamžiku se mnoho pracovních skupin snaží jev vysoké povrchové vodivosti H-terminovaných diamantů vysvětlit. Zatím nebyl navržen přesný mikroskopický model, který by byl akceptován celou širokou diamantovou vědeckou komunitou. Avšak některé rysy má většina modelů společné: H-terminovaný diamant se zápornou elektronovou afinitou, adsorbovaná povrchová vodní vrstva (za běžných atmosférických podmínek) a následná výměna nosičů náboje přes rozhraní typu polovodič – elektrolyt. Modely se liší v přesném mikroskopickém charakteru vodivé vrstvy. Bylo navrženo, že vodivost je způsobena protony pohybující se diamantovou mříží [83]. V případě, že se autoři shodnou na děrové vodivosti, tak panují rozpory v umístění vodíkových akceptorů – zda jsou umístěny pouze na povrchu, nebo do jaké hloubky pod povrchem zasahují (maximální navržená hloubka byla 30 nm) [82]. Někteří autoři vysvětlují vznik povrchové vodivosti pomocí jiných adsorbátů (např. NO₂) než je voda [84].

Pro interpretaci našich experimentálních výsledků je klíčové uvést model navržený pracovní skupinou L. Leye [82], který byl rozvinut a sérií experimentů potvrzen V. Chakrapaniovou [81]. Tento model je založen na přechodu elektronů z H-terminovaného diamantu do povrchové vrstvy vody. V podpovrchové oblasti diamantu následně vzniká o elektrony ochuzená kladně nabitá vrstva vykazující silnou děrovou vodivost. Tyto jevy s nejvyšší pravděpodobností ovlivňují i optické vlastnosti nanokrystalického diamantu.

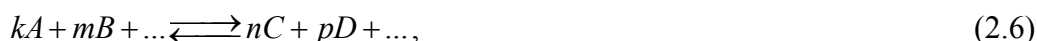
2.3.2 Jevy na rozhraní polovodič – elektrolyt

Při kontaktu polovodiče s elektrolytem může docházet k přechodu elektronů přes rozhraní. Směr a míra přenosu elektronů závisí na poloze valenčního pásu (příp. poloze obsazených stavů v zakázaném pásu energií) polovodiče vůči chemickému potenciálu elektronu μ_e v kontaktním roztoku. Chemický potenciál elektronu v elektrolytu závisí na koncentracích molekul a iontů v roztoku, parciálním tlaku reaktantů v okolní atmosféře a teplotě.

Chemický potenciál μ částice může být odvozen z Nerstovy rovnice, která uvádí do souvislosti standardní redukční potenciál redoxní reakce E_0 za standardních podmínek (teplota 25°C, parciální tlak 1 atm, koncentrace 1 mol) a redukční potenciál E za daných podmínek (teplota, tlak, koncentrace). Nerstova rovnice je odvozena ze změny Gibbsovy energie pro danou reakci a nejčastěji bývá uvedena ve tvaru [85,86]:

$$E = E_0 - \frac{R.T}{\nu.F} \cdot \ln Q, \quad (2.5)$$

kde R plynová konstanta ($8,314 \text{ J.K.mol}^{-1}$), T je teplota, ν je počet vyměňovaných elektronů v redoxní reakci, F je Faradayova konstanta (96487 C.mol^{-1}) a Q je reakční kvocient, který je pro chemickou reakci



definován jako:

$$Q = \frac{\{C\}^n \cdot \{D\}^p}{\{A\}^k \cdot \{B\}^m}. \quad (2.7)$$

$\{X\}$ značí aktivitu dané látky, což je bezrozměrná veličina, která odpovídá „efektivní“ koncentraci sloučeniny. Pro zředěné roztoky je shodná s hodnotou koncentrace dané látky vyjádřené ve formě molárních zlomků X_x , což je počet molů n_x reagující látky vztažený k celkovému počtu molů n_{celkem} v roztoku:

$$\{X\} = x_x = \frac{n_x}{n_{celkem}}. \quad (2.8)$$

U plynů (v přiblížení ideálního plynu) je aktivita rovna:

$$\{X\} = \Phi_x \frac{p}{p^{ATM}}, \quad (2.9)$$

kde Φ_x je poměr počtu částic plynu x ku celkovému počtu částic, p je celkový tlak plynu a p^{ATM} je tlak jedné atmosféry ($101,325 \text{ kPa}$), příp. dle některých autorů tlak 1 bar (100 kPa) [85]. V případě roztoků s vysokou koncentrací a u neideálních plynů, do definic daných vztahy (2.8) a (2.9), přibývá ještě tzv. aktivní koeficient v (2.8), resp. fugicitní v (2.9), které vyjadřují fakt, že molekuly, příp. ionty reagují mezi sebou.

Pro srovnání chemického potenciálu elektronu μ_e ve vodném roztoku a v polovodiči je praktické převést rovnici (2.5) do tvaru vyjadřujícího energii jedné částice, kde μ_0 značí chemický potenciál elektronu v roztoku za standardních podmínek a k je Boltzmannova konstanta:

$$\mu_e [eV] = \mu_0 [eV] - \frac{kT}{\nu} \ln Q. \quad (2.10)$$

Elektrochemický potenciál povrchového vodního filmu je dle [81] nastaven interakcí molekul vody, hydroxylového (OH^-) a hydroniového iontu (H_3O^+) s rozpuštěnými molekulami kyslíku pomocí páru oxidačně-redukčních reakcí (2.11, 2.12). Za kyselých podmínek ve vodném roztoku převládá množství iontů H_3O^+ , které se chovají jako elektronové akceptory a redukují molekuly kyslíku:



Komplementární reakce, dominující v zásaditých podmínkách, je oxidace hydroxylového iontu (elektronového donoru):



Obě výše uvedené reakce jsou spojeny reakcí ustavující rovnováhu vody:



Pro výpočet chemického potenciálu dle rovnice (2.10) je zapotřebí znát hodnotu redukčního elektrochemického potenciálu E_0 v roztoku za standardních podmínek*. Pro reakci (2.11) je to 1.23 V, pro reakci (2.12): 0.40 V vztaheno vůči standardní vodíkové elektrodě (SHE)[†]. Chemický potenciál elektronu standardní vodíkové elektrody vůči vakuové hladině je -4,44 eV [81]. Budeme-li psát Nerstovu rovnici např. pro reakci (2.11) (pro reakci (2.12) díky vzájemnému propojení (2.11) a (2.12) reakcí (2.13) vychází stejné hodnoty μ_e), tak $\mu_0 = -4,44 - 1,23 \text{ eV} = -5,67 \text{ eV}$, pro standardní teplotu (298 K) $kT = 0,0257 \text{ eV}$, $\nu = 4$, aktivita molekul kyslíku při tlaku 1 atm je 0,21 a s využitím definice $pH = -\log\{H_3O^+\}$, dojdeme k praktickému vyjádření chemického potenciálu elektronu v povrchové vodní vrstvě při atmosférickém tlaku:

$$\mu_e [eV] = -5,66 + 0,0592 \cdot pH. \quad (2.14)$$

Pro kyselý roztok (pH=0) vychází $\mu_e = -5,66 \text{ eV}$, zatímco pro zásaditý roztok (pH=14) je $\mu_e = -4,83 \text{ eV}$. Atmosférická voda díky rozpuštěným molekulám CO_2 je považována za mírně kyselou s pH=6, s $\mu_e = -5,30 \text{ eV}$.

Dle W. Zhanga není chemický potenciál elektronu ve vodném roztoku nastaven pouze reakcemi (2.11) a (2.12), ale je zapotřebí uvážit ještě třetí reakci – oxidaci vodíku [88]:

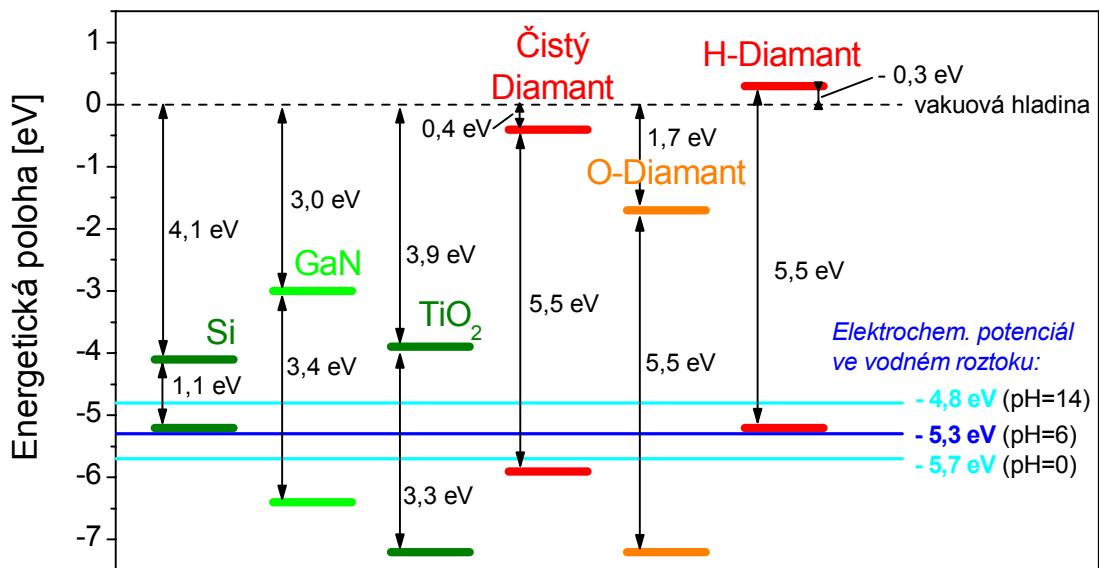


Tato reakce byla navržena v prvním článku navrhuující dopování povrchové vrstvy diamantu skrz výměnu elektronů s povrchovou vodní vrstvou [82].

Šířka zakázaného pásu energií je u diamantu 5,47 eV a elektronová afinita χ (poloha vodivostního pásu vůči vakuové hladině (kladná hodnota pro vodivostní pás ležící energeticky níže než vakuová hladina)) závisí na úpravě povrchu. Pro čistý povrch diamantu je $\chi = 0,4 \text{ eV}$, pro vodíkem zakončený $\chi = -1,3 \text{ eV}$ a pro zoxidovaný $\chi = 1,7 \text{ eV}$ [35]. Nicméně bylo teoreticky předpovězeno a experimentálně naměřeno, že elektronová afinita H-terminovaného diamantu při kontaktu s vodou roste oproti hodnotě určené ve vakuu na hodnotu $\chi = -0,3 \text{ eV}$ [81], příp. $\chi = -0,5 \text{ eV}$ [89]. Energetická bilance hladin vybraných polovodičů a chemického potenciálu elektronu ve vodných roztocích s různým pH je zobrazena na obr. 2.3.

* Tabulkové hodnoty standardního redukčního potenciálu reakcí E_0 se zpravidla vztahují k standardní vodíkové elektrodě (SHE). Jejich fyzikální význam je ten, že je-li v galvanickém článku spojena SHE a elektroda, které odpovídá potenciál E_0 , v případě kladné hodnoty potenciálu dochází k toku elektronů z SHE směrem ke druhé elektrodě (pro záporné hodnoty je tok opačný) a napětí článku je rovno E_0 [87].

† Standardní vodíková elektroda (SHE) - elektroda realizovaná platinovým plechem, který je v kontaktu s bublinami vodíku o tlaku 1 atm ve vodném 1 M roztoku H_3O^+ . Na této elektrodě dochází k rozkladu (resp. syntéze) vodíku: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ [87].



Obr. 2.3 Poloha energetických hladin vybraných polovodičů ve srovnání s chemickým potenciálem elektronu ve vodných roztocích o různém pH – vztaheno k vakuové hladině, uvedeny jsou též elektronové afinity a šířky zakázaného pásu energií podle [35,81,82,90].

Při kontaktu elektrolytu s polovodičem elektrony přecházejí do místa s nižším chemickým potenciálem, dokud nedojde k vyrovnání hodnot chemického potenciálu elektronu v polovodiči a chemického potenciálu elektronu v roztoku. V případě vodíkem terminovaného diamantu lze směr tohoto elektronového přenosu ladit pomocí pH kontaktního roztoku – jak je patrné z obr. 2.3 v kyselých roztocích (nízké pH) dochází k přenosu elektronů z valenčního pásu diamantu do roztoku a naopak v zásaditých (vysoké pH) roztocích dochází k přenosu elektronů z roztoku do diamantu [81].

Tento elektronový transfer byl experimentálně pozorován nejen u diamantu, ale i u jiných širokopásových polovodičů (GaN, ZnO), kde změnou okolního pH byla laděna Fermiho mez a obsazení energetických stavů v zakázaném pásu [12]. Podmínky, za kterých lze přenos elektronů pozorovat, jsou především: čisté rozhraní (bez povrchové bariéry tvořené např. oxidem daného materiálu) a velký rezervoár chemických reaktantů (hlavně H_2O , O_2 , CO_2) ustavujících rovnováhu na rozhraní. Nicméně i za splnění těchto podmínek je u polovodičů s úzkým pásem zakázaných energií elektronový přechod maskován intrinsickou vodivostí [81].

2.4 Nanokrystalický diamant

Nanokrystalický diamant se vyskytuje ve dvou formách – jednotlivé nanokrystaly (nejčastěji jako prášek, nebo v koloidních roztocích) a nanokrystalický film, kde jednotlivá zrna se sebou těsně sousedí a jsou na sebe navázána.

2.4.1 Práškové nanodiamanty

Jednotlivé nanodiamanty jsou připravovány nejčastěji detonační metodou, kdy vznikají za vysokých teplot a tlaků (20-30 GPa, 3000-4000 K) v rázové vlně při výbuchu např. směsi trinitrotoluenu a hexogenu. Tato metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století v Sovětském svazu [28,91]. Jednotlivé nanodiamanty lze připravit také pomocí laserové

ablace grafitu [92], bezsubstrátové CVD [93], mletím mikrodiamantů [29]. Detonace a ablace vedou ke vzniku nanokrystalů o velikosti jednotek nanometrů pokrytých vrstvou uhlíku v nediamantové fázi. Pomocí bezsubstrátové CVD a mletí jsou připravovány krystaly o velikosti desítek až stovek nanometrů.

Technologickými problémy zůstává čištění vzniklých částic od nediamantové fáze, prevence tvoření shluků a získání vzorku s úzkou disperzí velikostí krystalitů.

Nanodiamant je již v současnosti průmyslově vyráběn a používán pro leštění a broušení, jako olejové aditivum a jako zárodečný materiál pro CVD depozici. V materiálovém výzkumu se pracuje na přípravě polymerových-nanodiamantových kompozitů s vysokou odolností, nanobiologie zkoumá uplatnění nanodiamantů s barevnými lokalizovanými centry jako fluorescenčních značek, nanomedicína se zabývá jejich vhodnou povrchovou funkcionalizací a využitím jako cílených přenašečů léčiv [28,29,60,62].

2.4.2 Nanokrystalické diamantové filmy a membrány

Metody přípravy a aplikace

Nanokrystalické diamantové filmy jsou připravovány metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Tato metoda je založena na růstu diamantových vrstev z plynných uhlovodíků (nejčastěji metanu). Ve standardní CVD proceduře je do reaktoru přiváděn zdrojový plyn uhlíku a vodík v poměru přibližně 1:100 [94,95], pro růst ultrananokrystalických filmů (velikost zrn do 5 nm) je vodík nahrazen argonem [96]. Do reaktoru může být ještě přiveden plyn, který zaručuje dopování vznikajících vrstev – např. B_2H_6 [94]. V reaktoru je nutné zařídit vznik vodíkových a uhlovodíkových radikálů, které se ochotně navazují na vznikající diamantovou vrstvu. Nejčastěji se k aktivaci plynné plasmu používají termální metody (např. wolframové žhavicí vlákno (*HF-hot filament*)), elektrické metody (mikrovlnné záření (*MW*), elektrický výboj (*DC*), radiofrekvenční záření (*RF*)) a plamen (např. spalování směsi acetyleny a kyslíku) [95].

Další parametr, který výrazně ovlivňuje charakter vznikajících diamantových vrstev, je způsob tvoření krystalových zárodků. Pro usnadnění a urychlení počátečního růstu se používá vibrační leštění povrchu substrátu nanodiamantovým prachem, ultrazvuková lázeň v koloidním roztoku diamantových nanokrystalů, příp. v mikrovlnných reaktorech lze přiložením napětí na substrát v počáteční fázi depozice urychlit uchytávání uhlovodíkových radikálů (metoda *BEN* – bias enhanced nucleation) [17,95,97].

Chemická depozice nanokrystalických diamantových filmů má kromě typu depozičního reaktoru a způsobu zárodečného růstu další řadu proměnných – především teplotu a typ substrátu, tlak a složení depozičního plynu. Změnou těchto parametrů lze ladit charakter připravené vrstvy – velikost a orientace krystalitů (jednotky nanometrů, mikrony až homoepitaxní vrstva), množství amorfního uhlíku na rozhraních mezi zrny, prolákliny mezi zrny, hrubost povrchu atd. [17,95,96].

Neustálá optimalizace CVD technologie diamantových vrstev potřebná pro většinu aplikací vyžaduje zvýšení depoziční rychlosti, snížení teploty substrátu, minimalizaci množství nediamantové fáze ve filmech, vysoké homogenitě a souvislosti filmu, hladkému povrchu a zvětšení plochy pokrývaného substrátu.

Nanokrystalické membrány jsou připravovány depozicí NCD filmu na křemíkový substrát, který je následně chemicky odleptán [31].

CVD diamantové filmy jsou používány pro pokrývání nástrojů (např. vrtáky, ostří), jako vrstvy dobře odvádějící teplo v integrovaných obvodech a u výkonných laserových diod, jako odolné optické komponenty, filtry akustických vln a detektory částic [95].

Intenzivní výzkum je směřován k vývoji nanodiamantových vrstev, na jejichž povrchu nebude těžké pěstovat živé buňky, a tyto pak umožní výrobu takřka tělu vlastních implantátů [98]. Nanokrystalické diamantové filmy byly použity k výrobě prototypů biotranzistorů a senzorů [26,25]. Záporná elektronová afinita H-terminovaného povrchu umožňuje výzkum displayů na bázi studené katody [95]. Z nanokrystalických diamantových membrán jsou vyvíjeny laditelné čočky [99].

Nanokrystalické diamantové vrstvy mají řadu vlastností téměř shodnou s vlastnostmi objemového diamantu. Avšak mnoho nových jevů a často i komplikací vyvstává z přítomnosti různých nediamantových fází uhlíku přítomných na hranicích zrn a povrchu filmu.

Vlastnosti rozhraní zrn

Uhlík je silně polymorfní prvek. Z krystalických forem uhlíku jsou běžné dvě – diamant a grafit. Tyto krystalické formy, ač tvořeny jedním prvkem, vykazují naprosto opačné vlastnosti – diamant je nejtvrďší brusivo, grafit vynikající mazivo; diamant je čirý, grafit černý; nedopovaný diamant je elektrický izolant, zatímco grafit vykazuje pro určité orientace vysokou vodivost, diamantu se užívá pro odvod tepla, materiály na bázi grafitu výborně tepelně izolují. Z mnohotvárnosti uhlíkových hybridizací (sp , sp^2 , sp^3 , resp. dvojnásobnosti, trojnásobnosti, čtyřnásobnosti) pramení široká rozmanitost organických sloučenin [87].

Na hranicích zrn a na povrchu nanokrystalického diamantu se vyskytuje nediamantová fáze uhlíku, tj. takové atomy uhlíku, které nemají na sebe kovalentně navázané čtyři sousední atomy uhlíku. Hranice zrn jsou tvořeny směsí atomů uhlíku v sp^2 a sp^3 hybridizaci, které jsou neuspořádaně navázané mezi sebou. Materiál obsahuje nenasyčené vazby (\Rightarrow přítomnost π elektronů v p orbitalech), objevují se kývavé vazby (*dangling bonds*), na povrchu zůstává navázaný vodík (díky CVD depozici z metanu ve vodíkové atmosféře), adsorbují se molekuly z okolí [17].

Charakterizace rozhraní pomocí Ramanovy spektroskopie a dalších metod

Různé fáze uhlíku přítomných v nanokrystalických filmech se výrazně projevují v Ramanově rozptylu. Krystalickému diamantu odpovídá pás na 1332 cm^{-1} , grafitu na 1560 cm^{-1} , neuspořádanému uhlíku 1350 cm^{-1} . V některých nanokrystalických filmech byla prokázána i přítomnost trans-polyacetylenů s výraznými ramanovskými pásy na 1150 cm^{-1} a 1480 cm^{-1} při excitaci na vlnové délce 488 nm. U bórem dopovaných diamantů se objevuje pás na 1230 cm^{-1} [17,100-102]. Podrobná studie ukázala, že odezva Ramanova rozptylu sp^2 fáze je až 100x silnější než odezva Ramanova rozptylu na diamantové mřížce [103].

Přítomnost adsorbovaných prvků (a určení typu vazby) na povrchu a hranicích zrn polykrystalického diamantu lze dokázat např. pomocí spektroskopie elektronových ztrát s vysokým rozlišením (HREELS) nebo pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) [104,105].

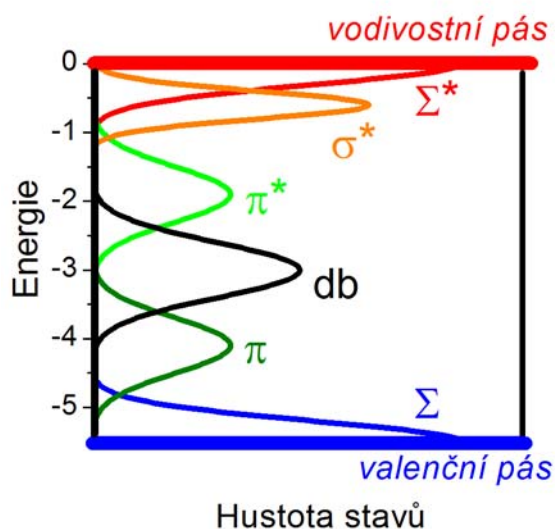
Elektrická vodivost

Elektrická vodivost nanokrystalických diamantových filmů se diametrálně liší pro filmy dopované/nedopované a pro filmy s různou velikostí zrn. Bórem dopované nanokrystalické diamantové filmy vykazují p-typovou polovodičovou vodivost, při zvýšení koncentrace bóru nad $2 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ je pozorován Mottův přechod ke kovové vodivosti.

Z výsledků nízkoteplotních měření bylo ukázáno, že sousedící nanokrystalická zrna bórem dopovaného NCD mohou být velmi dobře elektricky propojena v regionech o velikosti přibližně 5 nm [17,106]. V nedopovaných a dusíkem dopovaných nanokrystalických filmech byl pozorován elektronový transport související s π stavy lokalizovanými na hranicích zrn s přeskoky (hopping) elektronů v kývavých vazbách [17,102].

Teoretické studie

Z teoretických studií vyplývá, že minimálně 40% uhlíkových atomů na hranicích zrn je trojvazných, tloušťka hranic je odhadována na 0,3 nm, kývavé vazby mohou být snadno nasyceny vodíkovými atomy (průměrná vazebná energie 3,5 eV), dopování dusíkem zvyšuje množství π elektronů a díky neuspořádaným atomům uhlíku se objevuje mnoho energetických stavů v zakázaném pásu [107,108]. Hustota energetických stavů v zakázaném pásu související s nediamantovou fází uhlíku je schematicky nakreslena na obr. 2.4. Neuspořádané čtyřvazné atomy na hranicích zrn způsobují redukci pásu zakázaných energií díky Σ , Σ^* chvostovým stavům, sp^2 hybridizované atomy uhlíku dávají vzniknout pásům π , π^* , na Fermiho hladině jsou předpovězeny stavy odvozené z kývavých vazeb db a čtyřvazné atomy se silně pokroucenými vazbami - s vazbou delší než 184 pm (C-C vazba v diamantu je dlouhá 154 pm) dávají vzniknout energetickému pásu σ^* [107,109].



Obr. 2.4 – Přibližné schéma hustoty energetických stavů v zakázaném pásu energií diamantu pocházejících od neuspořádaných atomů na rozhraních zrn NCD, podrobnosti v textu, dle [109].

Optické projevy energetických stavů spjatých s hranicemi zrn

Optické přechody spojené se stavy pocházejícími od nediamantových fází uhlíku spadají do viditelné oblasti spektra. Absorpční přechody mezi π - π^* pásy byly pozorovány pomocí fototermální deflexní spektroskopie (PDS) a bylo nalezeno, že energetická vzdálenost a šířka π - π^* pásů úzce souvisí s dopováním dusíkem a metodou přípravy vzorku. U nedopovaných NCD filmů byla vyhodnocena vzdálenost π - π^* pásů 3-3,5 eV se šířkou pásu okolo 1 eV [110,111]. S rostoucím množstvím dusíku v NCD bylo pozorováno přiblížení π , π^* pásů na 2,1-2,5 eV a pokles šířky pásu na 0,4-0,53 eV [109].

V luminiscenci se vedle píků a pásů spojených s barevnými lokalizovanými centry (nejčastěji N-V a Si-V) objevují několik set nanometrů široké luminiscenční pásy ve viditelné oblasti, jejichž tvar a intenzita se mění s parametry a dobou depozice. Při excitaci vlnovou délkou 514 nm (2,41 eV) se maximum více jak 200 nm širokého luminiscenčního pásu pozorovalo na energii okolo 2 eV [112,113]. Podrobnější studie ukázala spektrální závislost polohy maxima širokého luminiscenčního pásu na vlnové délce excitace – při excitaci 458 nm (2,71 eV) se maximum posunulo na 2,2 eV. Teplotní měření neukázalo žádné spektrální změny v širokém luminiscenčním pásu, při zchlazení z 300 K na 20 K intenzita luminiscence třikrát narostla. Na základě průběhu teplotní závislosti intenzity luminiscence $I(T)$, která byla velmi dobře odpovídala modelu pro amorfnní materiály s plynulou distribucí aktivačních energií

$$\frac{I_0}{I(T)} - 1 \sim \exp\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (2.16)$$

kde I_0 je intenzita luminiscence pro teploty jdoucí k nule a T_0 je konstanta, byl navržen exponenciální pokles hustoty stavů $N(E)$ v zakázaném pásu energií od vodivostního pásu

$$N(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right). \quad (2.17)$$

E označuje energii pod vodivostním pásem, E_0 je konstanta, která odráží neuspořádanost materiálu (roste s mírou neuspořádanosti). U různě deponovaných vzorků byla objevena korelace intenzity luminiscence širokého pásu s množstvím grafitické fáze v NCD a původ pásu byl připsán optickým přechodům ve stavech spjatých s amorfnním uhlíkem s atomy v sp^2 hybridizaci [114].

Nanodiamant a rozhraní zrn z pohledu časově rozlišené spektroskopie

Na nanodiamantech a nanokrystalických diamantových filmech nebyla doposud provedena rozsáhlejší studie časově rozlišených optických procesů vyjma dvou prací o dohasínání luminiscence.

Pomocí rozmítací kamery byly u detonačních nanodiamantů (o velikosti ~5 nm) při excitaci 6-10 ps pulsy na vlnové délce 300 nm objeveny ultrarychlé složky luminiscence s konstantami 60 ps a 350 ps, jejichž původ byl připsán povrchovým stavům nanokrystalů [115].

V polykrystalických CVD diamantových filmech byly rozmítací kamerou při laserové excitaci 30 ps, 532 nm objeveny široké PL pásy s dobou pohasínání 55 ps a 650 ps, tyto PL pásy byly přiřazeny sp^2 nediamantové fázi uhlíku [74].

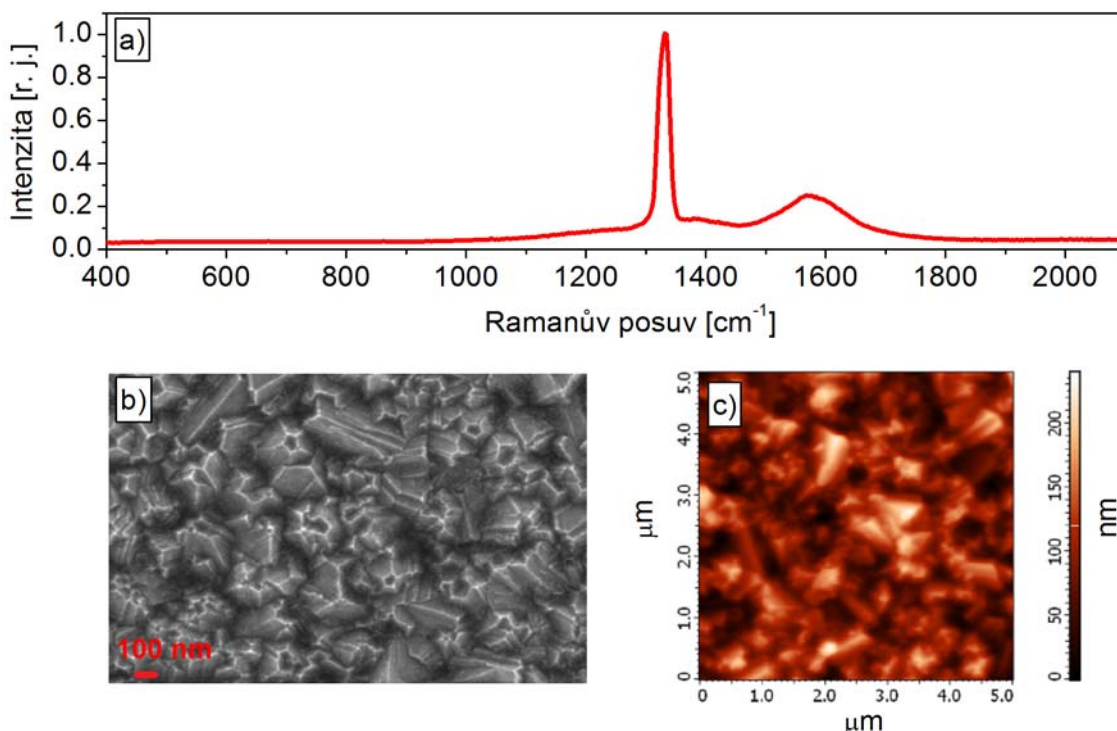
2.5 Příprava a charakterizace nanokrystalických diamantových filmů a membrán

Nanokrystalické (NCD) filmy a membrány zkoumané v rámci této disertační práce byly připraveny v Laboratoři diamantových vrstev a uhlíkových nanostruktur (vedené dr. A. Kromkou) na Fyzikálním ústavu AV ČR.

Jako substráty byly použity křemenná skla, příp. pro přípravu membrán křemíkové podložky v orientaci (100), jejichž prostřední část byla následně chemicky odleptána a vznikly samonosné diamantové membrány [31].

Depozice probíhala v eliptickém reaktoru Aixtron P6 metodou rozkladu plynů v mikrovlnném výboji. Hodnoty depozičních parametrů se lišily pro jednotlivé vzorky. Nicméně v rámci našich optických měření jsme nepozorovali žádnou systematickou změnu optických vlastností se změnou parametrů (vyjma změn v interferenční modulaci vyvolané rozdílnou tloušťkou vzorků). Pro představu uvedeme reprezentativní hodnoty depozičních parametrů vzorku NCD070328c (diamantová membrána), jenž je nejčastěji zmiňován v následujících kapitolách. Nukleární proces byl realizován 40 minutovou lázní substrátů ve vodné suspenzi diamantového nanoprášku. Depozice probíhala v mikrovlnném výboji s výkonem 1500 W, při teplotě 850°C, celkovém tlaku plynů 35 mbar a poměrem depozičních plynů metan:vodík 3:300. Doba depozice byla 3 h.

Základní charakterizace vzorku NCD070328c (NCD membrány s tloušťkou okolo 1100 nm) pomocí Ramanovy spektroskopie, rastrovacího elektronového mikroskopu a mikroskopu atomárních sil je na obr. 2.5.



Obr. 2.5 NCD membrána (NCD070328c) a) Ramanovo spektrum, b) zobrazení povrchu pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, c) zobrazení povrchu mikroskopem atomárních sil v topografickém módu. [Data byla získána v rámci spolupráce s FÚ AV ČR: Martin Ledinský (a), Karel Hruška (b), Bohuslav Rezek (c).]

Diskuze

V Ramanově spektru převládají dva pásy (obr. 2.5(a)), z nichž úzký pás na 1332 cm^{-1} je přiřazován diamantové fázi uhlíku, zatímco široký pás na 1560 cm^{-1} grafitové fázi uhlíku. Odhadované množství grafitové fáze ve zkoumaných NCD filmech jsou jednotky procent [116], neboť účinnost Ramanova rozptylu sp^2 fáze je přibližně 100x silnější než u sp^3 fáze uhlíku [103].

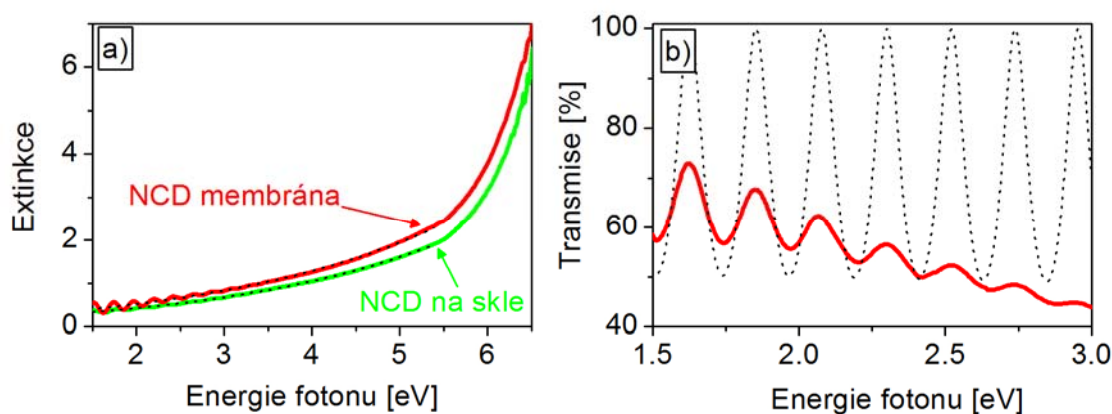
Ze zobrazení povrchu NCD membrány vyplývá, že velikost jednotlivých diamantových krystalů se pohybuje v řádu několika set nanometrů, viz obr. 2.5(b). Z analýzy dat získaných mikroskopem atomárních sil (obr. 2.5(c)) byla určena celková hrubost povrchu na 38 nm [116].

Tato charakterizace je typická pro všechny NCD filmy a membrány studované v rámci této disertační práce, není-li uvedeno jinak.

2.6 Optické vlastnosti nanokrystalických diamantových filmů a membrán

2.6.1 Transmise

Transmisní spektra nanokrystalických diamantových (NCD) filmů na skle a NCD membrán byla měřena pomocí UV-VIS spektrofotometru Specord (Analytik Jena) v rozsahu vlnových délek 190-1100 nm. Získané výsledky jsou zobrazeny na obr. 2.6. Na obr. 2.6(a) je transmisní spektrum přepočteno na extinkční spektrum ($Ext = -\ln(T[\%]/100)$), z kterého je dobře patrná energie šířky zakázaného pásu – absorpční hrana u 5,5 eV a pozvolný nárůst extinkce ve viditelné oblasti spektra. V pravém panelu je zobrazena silně interferenčně modulovaná transmise diamantové membrány ve viditelné oblasti spektra (červená křivka).



Obr. 2.6 a) Srovnání extinkčního spektra NCD membrány (NCD070328c) a NCD filmu (NCD070829) deponovaného na křemenné sklo. Přerušované tečkované čáry - exponenciální fit extinkce pod absorpční hranou b) Červená čára - transmisní spektrum NCD membrány (NCD070328c) ve viditelné oblasti, černá přerušovaná čára – model propustnosti monokrystalické diamantové vrstvy o tloušťce 1,1 μm s indexem lomu dle rovnice (2.1) ve vzduchu.

Diskuze

V extinkčním spektru NCD je patrná absorpční hrana na energii 5,5 eV, tato hodnota je plně v souladu se šířkou zakázaného pásu objemového krystalu diamantu. V oblasti energií pod zakázaným pásem je extinkce ovlivněna především rozptylem světla na rozhraních nanokrystalů a částečně absorpcí světla díky optickým přechodům v energetických stavech lokalizovaných v zakázaném pásmu, které pocházejí od povrchových stavů a stavů na hranicích zrn (viz model na obr. 2.4). Nárůst extinkce v oblasti pod zakázaným pásem energií má exponenciální závislost, viz přerušované čáry v obr. 2.6(a).

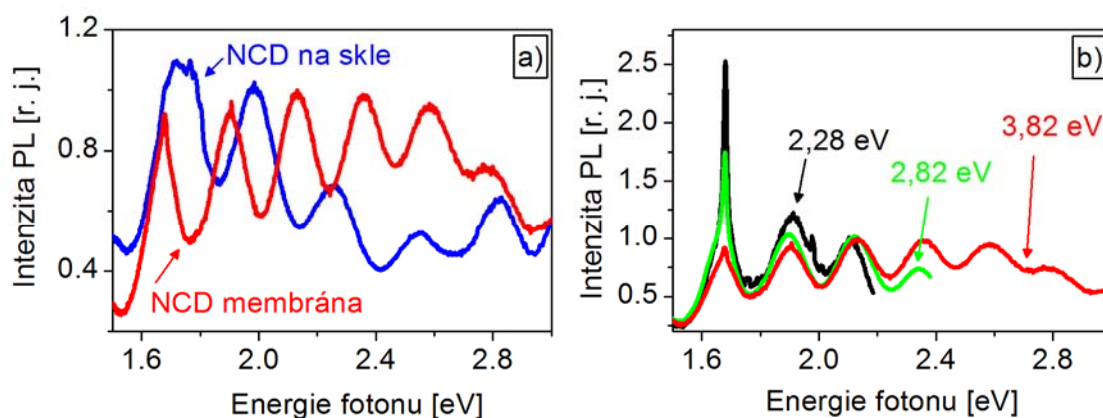
Celkový charakter extinkčních spekter se nijak výrazně neliší pro všechny studované NCD membrány a tenké filmy na skle (srov. křivky v obr. 2.4). Avšak ve viditelné oblasti jsou transmisní spektra silně ovlivněna interferencí na tenké vrstvě (obr. 2.6(b)). Polohy interferenčních minim a maxim se výrazně liší pro jednotlivé vzorky – odvíjí se od tloušťky vrstvy. Celková modulace průběhu transmise byla silnější u NCD membrán oproti NCD filmům na skle, což je v souladu s očekáváním, že míra modulace je určena

kontrastem hodnot indexu lomu, který je vyšší u systému ($n_{\text{vzduch}} - n_{\text{NCD}} - n_{\text{vzduch}}$) než u systému ($n_{\text{vzduch}} - n_{\text{NCD}} - n_{\text{sklo}}$).

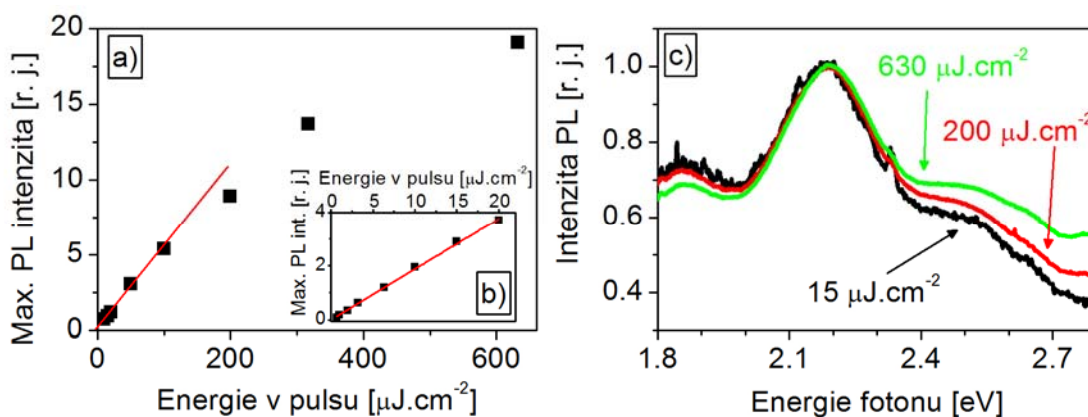
Interferenční modulaci transmise NCD membrán lze velmi uspokojivě modelovat propustností Fabryova-Perotova rezonátoru ($n_{\text{vzduch}} - n_{\text{NCD}} - n_{\text{vzduch}}$), kde je index lomu n_{NCD} nahrazen indexem lomu objemového diamantu s disperzní relací dle (2.1), absorpce prostředí byla zanedbána. Z polohy interferenčních minim a maxim lze odhadnout tloušťku membrány. Tloušťka membrány s transmisním spektrem na obr. 2.6(b) byla pomocí této metody odhadnuta na 1,1 μm .

2.6.2 Luminiscence

Srovnání fotoluminiscenčního spektra NCD filmu na skle a NCD membrány za pokojové teploty a atmosférického tlaku při excitaci kontinuálním laserovým světlem na vlnové délce 325 nm je na obr. 2.7(a). Vliv vlnové délky excitace na PL NCD membrán je zobrazen na obr. 2.7(b), pro buzení byly použity kontinuální lasery s emisí na 325 nm, 442 nm a 543 nm. NCD filmy a membrány emitují světlo v celé studované spektrální oblasti.



Obr. 2.7 a) Srovnání PL spekter NCD filmu na skle (NCD070829) a NCD diamantové membrány (NCD070328c) při excitaci kontinuálním laserem na vlnové délce 325 nm (3,82 eV). b) PL spektra NCD membrány (NCD070328c) pro různé excitační vlnové délky 325 nm (3,82 eV), 442 nm (2,82 eV), 543 nm (2,28 eV).

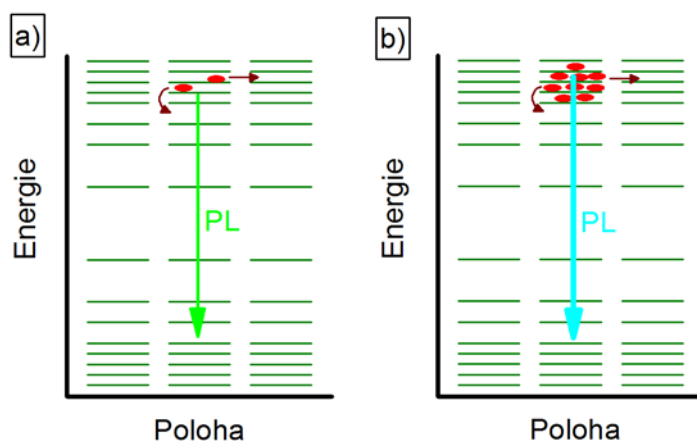


Obr. 2.8 Vliv intenzity femtosekundové pulsní excitace (400 nm, 1 kHz, 100 fs) na časově integrovanou luminiscenci NCD membrány (NCD090417). a), b) Intenzita PL v maximu v závislosti na energii v pulsu. c) Normovaná PL spektra pro energie pulsu: 15, 200 a 630 $\mu\text{J.cm}^{-2}$.

Vliv intenzity excitace na PL spektra je zachycen na obr. 2.8. Pro buzení byly použity femtosekundové laserové pulsy (100 fs) na vlnové délce 400 nm s opakovací frekvencí 1 kHz. Energie v pulzu byla měněna v rozsahu $15\text{--}630 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nejdříve dochází k lineárnímu nárůstu intenzity PL s rostoucí energií v pulsu, pro větší energie se tento nárůst zpomaluje. Zároveň se mění tvar spektra - klesá poměr PL v červené vůči PL v modré oblasti spektra.

Diskuze

Luminiscenční spektra NCD filmů a membrán, buzená vlnovými délkami s odpovídací energií menší než je energie zakázaného pásu diamantu (5,5 eV), jsou široká a pokrývají celou oblast viditelného spektra. Interpretace počtu a tvaru pásů je ztížena silnou interferenční modulací spekter. Od širokého a intenzivního PL pozadí, jehož původ je přisuzován atomům uhlíku v nediamantové fázi (sp^2 hybridizace, pokroucené a kývavé vazby viz model na obr. 2.4), adsorbátů a příměsových atomů (především dusíku), výrazně vystupuje úzká PL čára na energii 1,68 eV (738 nm). Intenzita této čáry v poměru k širokému PL pásu roste s přibližující se vlnovou délkou excitace (viz obr. 2.7(b)). Nulfonyonový přechod na energii 1,68 eV byl dříve pozorován u barevného centra tvořeného atomem křemíku v sousedství vakance (Si-V) [69], avšak blízká hodnota energie 1,67 eV odpovídá nulfonyonovému přechodu neutrální vakance [53]. U NCD filmů a membrán se úzká PL čára na 1,68 eV objevuje pouze u vzorků deponovaných na křemíkový substrát, nikoliv na sklo. Z této skutečnosti usuzujeme, že pozorujeme nulfonyonový přechod Si-V centra. Toto přiřazení bylo potvrzeno i měřením přechodné transmise $\Delta T/T$ metodou excitace a sondování na vlnové délce 738 nm, kdy byla nalezena doba dozívání přechodné transmise 2,4 ns [5]. Tato hodnota je plně v souladu s teoretickými předpoklady: 3 ns [71] a experimentálně získanou dobou dohasínání PL z tohoto centra: 2,7 ns [73].



Obr. 2.9 Schematické vysvětlení spektrální změny PL NCD filmů s rostoucí intenzitou excitace: a) nízká energie v pulsu, b) vysoká energie v pulsu.

S rostoucí intenzitou femtosekundové pulsní excitace (100 fs, 400 nm, 1 kHz) nejdříve dochází k lineárnímu nárůstu PL signálu, pro hodnoty energie v pulsu okolo $100\text{--}200 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ začíná být nárůst sublineární (obr. 2.8(a)). Zároveň PL spektrum s narůstající intenzitou excitace mění svůj tvar, začíná narůstat PL v modré oblasti na úkor PL v červené oblasti spektra. Tento jev lze vysvětlit saturací energetických stavů lokalizovaných v zakázaném pásu s rostoucí intenzitou excitace. Excitací, s energií fotonu menší než je energie zakázaného pásu, jsou excitovány nosiče do stavů energeticky lokalizovaných

v zakázaném pásu. Vybuzené nosiče mohou díky kvazikontinuálnímu charakteru stavů v zakázaném pásu chladnout, prostorově driftovat a zářivě rekombinovat, viz zjednodušené schéma na obr. 2.9. Míra chladnutí a prostorového driftu se zvyšuje s počtem volných stavů v daném místě a na dané energii. Je-li vybuzeno příliš mnoho nosičů, nemohou jak unikat v prostoru, tak i snižovat svoji energii (chladnout), zůstávají v místě excitace a zářivě rekombinují, zdůrazňuje se PL spektrum na vyšších energiích.

2.6.3 Závěr

Ze základní optické charakterizace NCD vzorků vyplývá, že fotoluminiscenční a transmisní spektra jsou silně ovlivněna interferencí na tenké vrstvě. Z interference a disperzní relace indexu lomu pro objemový diamant lze odhadnout tloušťku diamantových filmů a membrán.

Z výrazného nástupu optické extinkce na energii 5,5 eV je patrné, že NCD má stejně široký zakázaný pás jako objemový diamant. Avšak výrazný nárůst extinkce v oblasti energií menší než 5,5 eV a silná širokospektrální fotoluminiscence naznačují přítomnost energetických stavů v zakázaném pásu.

U vzorků deponovaných na křemíkový substrát byl nalezen výrazný úzký PL pás na energii 1,68 eV, který jsme přiřadili barevnému centru tvořenému atomem křemíku v sousedství vakance (Si-V).

2.7 Ultrarychlé děje v nanokrystalickém diamantu

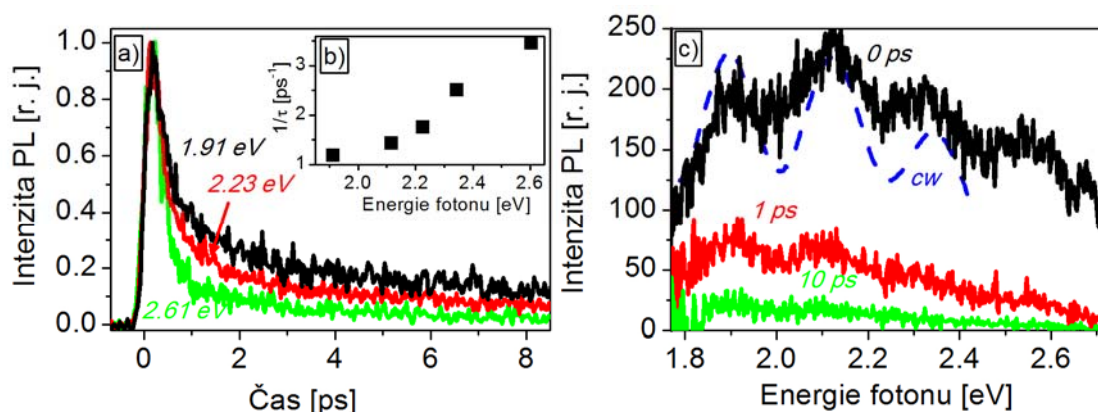
V této kapitole budou uvedeny výsledky měření dohasínání ultrarychlé luminiscence NCD získané metodou sčítání frekvencí (uvedené v kap. 1.2.3). Bude diskutována spektrální a teplotní závislost dohasínání luminiscence, vliv povrchové terminace a substrátu NCD na PL doznívání. Uvedena bude též souvislost ultrarychlého dohasínání PL s měřením přechodné transmise metodou excitace a sondování.

2.7.1 Ultrarychlá fotoluminiscence - spektrální závislost, závislost na depozičních podmínkách

Časově rozlišená luminiscence NCD byla měřena metodou sčítání frekvencí. PL byla buzena laserovými pulsy s délkou 70 fs, opakovací frekvencí 82 MHz na vlnové délce 405 nm (3,06 eV). Doznívání PL bylo měřeno ve spektrálním oboru 450 - 710 nm (1,75 - 2,75 eV) s časovým rozlišením 250 fs a spektrálním rozlišením 10 nm.

Z obr. 2.10(a) je patrné, že fotoluminiscence NCD doznívá rychleji na vyšších energiích fotonu. Pokles má netriviální průběh, jenž jsme charakterizovali efektivní dobou dohasínání PL τ , která je dána intervalem, za který PL signál poklesne z maximální hodnoty na $1/e$. Reciproká hodnota τ narůstá s energií fotonu, viz obr. 2.10 (b). Rychlejší dohasínání ultrarychlé složky fotoluminiscence v modré spektrální oblasti je patrné i z časového vývoje PL spektra, viz obr. 2.10(c).

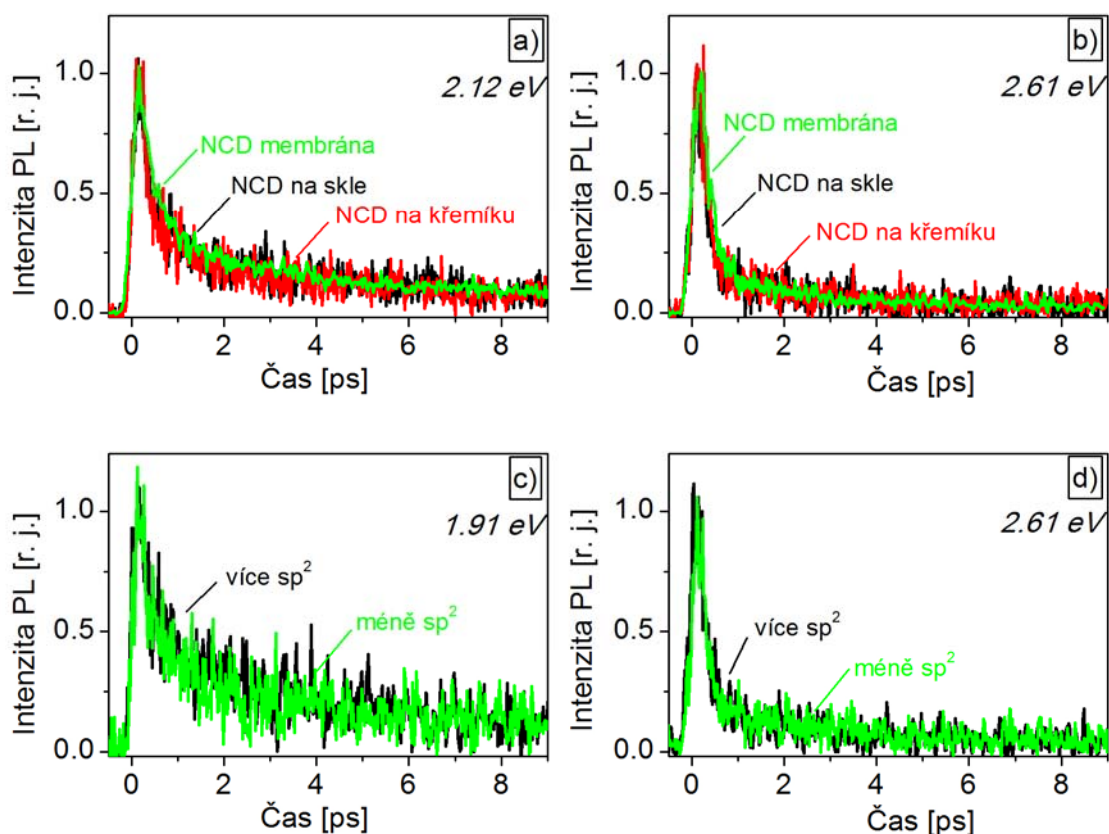
Při změně energie budících pulsů v rozsahu 2-20 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ nebyly pozorovány žádné změny v rychlosti dohasínání PL, intenzita PL lineárně narůstala.



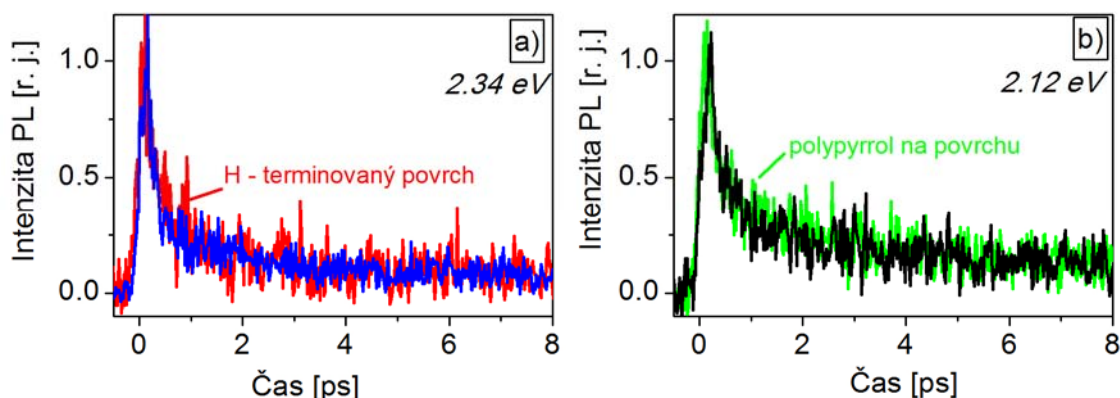
Obr. 2.10 Nanokrystalická diamantová membrána (NCD070328c), ultrarychlá luminiscence - excitace (405 nm (3,06 eV), 70 fs, 82 MHz) měřeno při 300 K a atmosférickém tlaku. a) Dohasíná PL na třech různých energiích fotonu. b) Reciproká efektivní doba života PL v závislosti na energii fotonu. c) Vývoj PL spektra ultrarychlé luminiscence (0 ps, 1 ps, 10 ps po excitaci) ve srovnání s časově integrovanou kontinuálně buzenou (2,82 eV) PL (modrá přerušovaná čára).

Srovnání dynamik dohasínání PL tří různých NCD vzorků (NCD film na skle, NCD film na křemíku, NCD membrána) je ukázáno na obr. 2.11(a),(b). Stejně tak je zde ukázána i závislost PL dynamik na množství sp^2 fáze v NCD filmech deponovaných na skle. Množství sp^2 fáze roste s množstvím metanu přítomného během depozice, v daném případě byly depoziční poměry vodík:metan u vzorku NCD070827 300:3 a u vzorku NCD071022b 500:2,5 [117].

Na doznívání PL při standardních podmínkách (300 K, atmosférický tlak vzduchu) nemělo vliv pokrytí povrchu NCD filmu polypyrrolem ani vodíková terminace povrchu, viz obr. 2.12.



Obr. 2.11 a),b) Srovnání doznívání PL pro vzorky připravené na různé substráty: sklo (NCD070827), křemík (NCD070328c) a NCD membrány (NCD070328c) na energiích fotonu 2,12 eV (a) a 2,61 eV (b). c),d) Srovnání doznívání PL NCD filmů (zelená(NCD071022B), černá (NCD070827)) deponovaných na sklo s různým obsahem sp^2 fáze na energiích fotonu 1,91 eV (c) a 2,61 eV (d). Všechna měření probíhala za pokojové teploty a atmosférického tlaku.



Obr. 2.12 Doznívání PL pro různě modifikované povrchy NCD filmů na skle při 300 K a atmosférickém tlaku. a) Doznívání PL na 2,34 eV vzorku NCD070828 s H - terminovaným povrchem (červená) a s neupraveným povrchem (modrá). b) Doznívání PL na 2,12 eV vzorku NCD070827 s povrchem pokrytým polypyrrolem (zelená), s neupraveným povrchem (černá).

Diskuze

PL měření vypovídala o relaxačních dějích souvisejících s energetickými stavy nacházejícími se v zakázaném pásu diamantu, neboť fotoluminiscence byla buzena světlem s vlnovou délkou 405 nm (3,06 eV), což odpovídá energii fotonu menší, než je energie zakázaného pásu diamantu (5,5 eV). Lineární závislost intenzity fotoluminiscence na výkonu budícího světla naznačuje jednofotonový charakter studovaných procesů. Náběh PL signálu je velmi rychlý na všech studovaných vlnových délkách (< 250 fs, v časovém intervalu kratším, než je rozlišovací schopnost naší sestavy).

PL dynamiky jsou neexponenciální. Hlavní pokles PL nastává během první pikosekundy po excitaci. Rychlost dohasínání PL je spektrálně závislá, rychlejší na vyšších energiích fotonu, což vede k charakteristickému vývoji spektra po excitaci zachycenému na obr. 2.10(c), kdy PL intenzita s narůstající dobou po dopadu excitačního pulsu je silnější v červené oblasti. Na základě podobnosti PL spektra měřeného při kontinuální excitaci s PL spektrem získaném těsně po femtosekundové excitaci (0 ps, 1 ps) lze soudit, že v PL procesech NCD buzených s energií fotonu menší než je energie zakázaného pásu diamantu převládá subpikosekundová složka fotoluminiscence.

Spektrální závislost rychlosti dohasínání PL, jež je kvantifikována pomocí reciprokových efektivních dob dohasínání (obr. 2.10 (b)), lze ve zjednodušeném modelu vysvětlit pomocí relaxace nosičů náboje kontinuem stavů v rámci analogie s ostatními nanokrystalickými a amorfními látkami. Míra relaxace odpovídá počtu volných stavů na dané energii. Zvyšující se hustota stavů směrem od středu zakázaného pásu k valenčnímu a vodivostnímu pásu pravděpodobně zapříčiňuje i exponenciální nárůst extinkce v oblasti energií fotonu < 5,5 eV (viz obr. 2.6(a)).

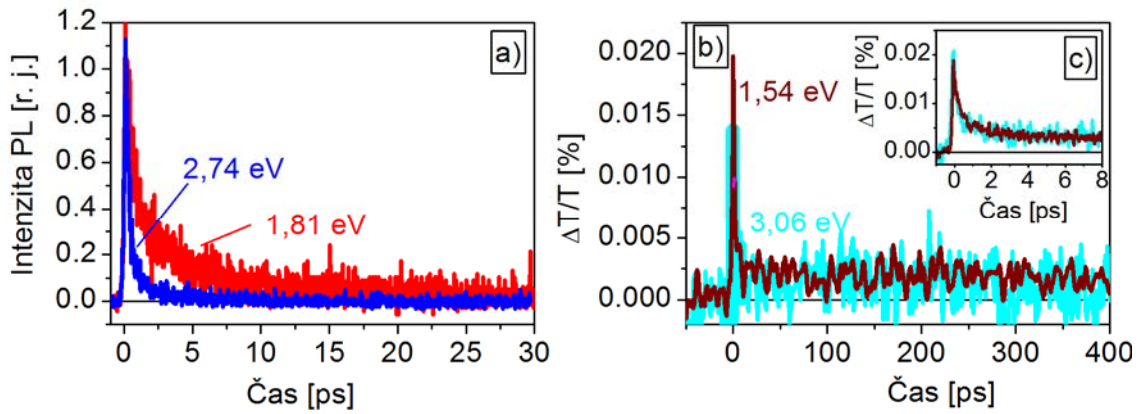
Jak je patrné z obr. 2.11 a 2.12 substrát ani povrchová H-terminace, příp. pokrytí polypyrrolem nijak neovlivňují dynamiky dohasínání fotoluminiscence. To znamená, že relaxace nosičů není spjata s extrinsickými stavy odvozenými od substrátu ani povrchové terminace vodíkem. Dynamiky se nemění ani s narůstajícím podílem sp^2 fáze v NCD.

2.7.2 Ultrarychlá fotoluminiscence - srovnání s časově rozlišenou transmisí

Srovnání dohasínání ultrarychlé PL NCD membrány s dozníváním přechodné transmise měřené metodou excitace a sondování je zobrazeno na obr. 2.13. Metoda excitace a sondování byla použita v degenerovaném provedení, tj. vlnová délka excitačního pulsu byla shodná s vlnovou délkou sondovacího pulsu. Na obr. 2.13(b) je výsledek změny transmise vybuzené femtosekundovými laserovými pulsy se středními energiemi fotonu 1,54 eV a 3,06 eV, opakovací frekvencí 82 MHz, délkou 80 fs a excitační energií $20 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ [5].

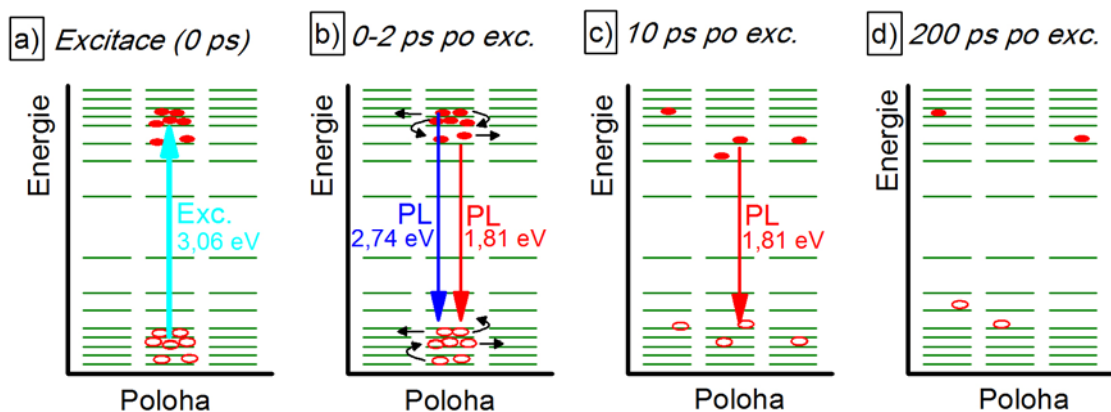
Diskuze

Jak doznívání ultrarychlé fotoluminiscence, tak i doznívání přechodné transmise vykazují výrazný pokles během prvních dvou pikosekund po excitaci. Zatímco průběh počátečního poklesu je u fotoluminiscence spektrálně závislý, u přechodné transmise tomu tak není (srov. obr. 2.10(a) a 2.13(c)). Další výrazný rozdíl je patrný na delších časových intervalech. Fotoluminiscence ustává na všech sledovaných vlnových délkách během prvních 30 ps (obr. 2.13(a)), avšak u přechodné transmise ($\Delta T/T$) je patrný nenulový signál i několik set pikosekund po dopadu excitačního pulsu (obr. 2.13(b)).



Obr. 2.13 a) Dohasínání ultrarychlé PL na energiích fotonu 1,81 eV a 2,74 eV. b) Přechnodná transmise (měřeno degenerovanou metodou excitace a sondování s použitím laserových pulsů 70 fs, 82 MHz na energiích fotonu 1,54 eV a 3,06 V). c) Detail počátku změny přechnodné transmise, barevné značení shodné s b). Byla studována NCD membrána (NCD070328c) při teplotě 300 K a atmosférickém tlaku [5].

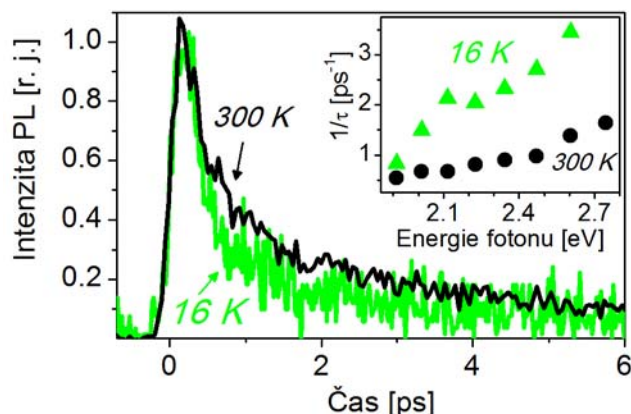
Pozorované dynamiky PL a přechnodné transmise jsou vysvětlitelné pomocí jednoduchého modelu schematicky znázorněného na obr. 2.14. Uvažme situaci s excitací na vlnové délce 405 nm (energie fotonu 3,06 eV), jež byla použita jak pro buzení PL, tak i $\Delta T/T$. Nosiče náboje jsou vybudeny především do energetických stavů lokalizovaných v zakázaném pásu (obr. 2.14(a)). Těsně po excitaci souběžně dochází k prostorovému úniku, chladnutí a zářivé rekombinaci excitovaných nosičů (obr. 2.14(b)). Rychlejší dohasínání PL v modré oblasti může být vysvětleno narůstající hustotou stavů směrem k okrajům zakázaného pásu, neboť míra chladnutí a prostorového driftu je tím větší, čím větší je počet volných stavů v daném místě a na dané energii, tj. červená PL dohasíná pomaleji než modrá PL, viz obr. 2.14(c). Dohasínání PL je pravděpodobně způsobeno vysokou mírou prostorové separace vybudovaných nosičů, neboť zářivá rekombinace nosičů může proběhnout, pouze pokud se v daném místě překrývají vlnová funkce elektronu a díry. Nicméně z měření $\Delta T/T$ vyplývá, že vybudené nosiče jsou ve vzorku patrné i několik set pikosekund po excitaci, nicméně díky prostorové separaci nemohou již zářivě rekombinovat (obr. 2.14(d)).



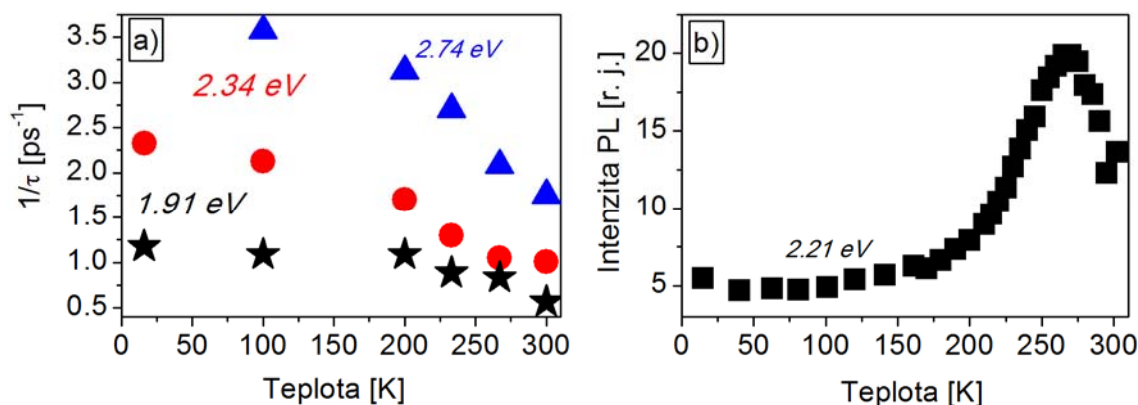
Obr. 2.14 Schématická představa ultrarychlé relaxace vybudovaných nosičů v NCD po vybudení femtosekundovými laserovými pulsy na energii fotonu 3,06 eV.

2.7.3 Ultrarychlá fotoluminiscence - teplotní závislost

Teplotní závislost dohasínání fotoluminiscence byla zkoumána u NCD filmů deponovaných na křemíkový substrát. Se snížením teploty z 300 K na 16 K dochází k nepatrnému zrychlení doznívání PL na všech studovaných vlnových délkách, viz obr. 2.15.



Obr. 2.15 Teplotní závislost ultrarychlé luminiscence NCD filmu na křemíku (NCD070327b). Hlavní panel - dohasínání PL na energii fotonu 2,12 eV při teplotách 16 K a 300 K, tlak v komoře kryostatu 2 Pa. Menší panel - spektrální závislost reciproké efektivní doby života PL pro teplotu 16 K a 300 K.



Obr. 2.16 a) Teplotní závislost recipročních efektivních dob života PL na energiích fotonu 1,91 eV, 2,34 eV a 2,74 eV pro NCD film na křemíku (NCD070327b), tlak vzduchu v kryostatu 2 Pa. b) Teplotní závislost časově integrované PL (vynesena hodnota maxima na 2,21 eV) vzorku (NCD070323e) buzené kontinuálním laserem (325 nm), tlak vzduchu v kryostatu 2 Pa [3].

Teplotní závislost dohasínání PL pro tři různé energie fotonu je vynesena na obr. 2.16(a). Rychlost dohasínání byla kvantifikována pomocí recipročných efektivních dob doznívání PL.

Na obr. 2.16(b) je ukázána teplotní závislost časově integrované fotoluminiscence buzené kontinuálním laserem s výstupní vlnovou délkou 325 nm. Vynesena je hodnota PL signálu na energii fotonu 2,21 eV. Se změnou teploty nedocházelo ke změnám tvaru spektra [3].

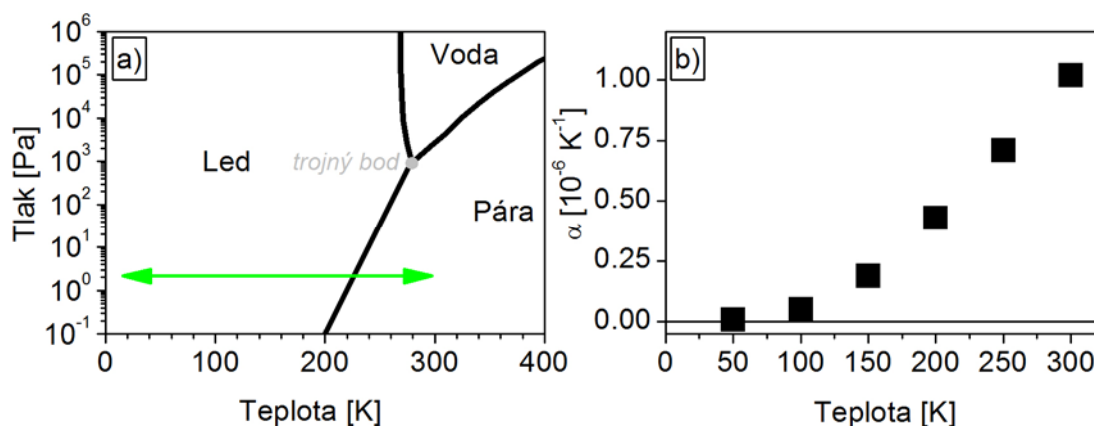
Diskuze

Při studiu teplotní závislosti (10-300 K) intenzity časově integrované fotoluminiscence bylo zjištěno, že maximální hodnoty PL je dosaženo při teplotě vzorku

270 K, viz obr. 2.16(b). Intenzita PL klesá směrem k vyšším i nižším teplotám. Nejvýraznější nárůst intenzity PL (čtyřnásobný) probíhá v oblasti od 220 K do 270 K, v oboru teplot 10-220K jsou změny PL pouze velmi mírné. Tlak v kryostatu byl držen na 2 Pa. Výrazný nárůst PL intenzity pro $T > 220$ K byl přiřazen fázové přeměně vody z ledu na vodní páru. Při tlaku 2 Pa dochází u 220 K k překročení fázového rozhraní, srov. s fázovým diagramem vody (obr. 2.17(a)) [3]. Výrazný vliv vodních molekul na povrchovou vodivost H-terminovaného diamantu byl potvrzen např. v [79,118].

Se snižující se teplotou dochází ke zrychlování dohasínání ultrarychlé PL na všech studovaných vlnových délkách. Podíváme-li se podrobněji na průběh teplotní závislosti reciprokových efektivních dob dohasínání PL (obr. 2.16(a)), je patrné, že k nejvýraznějšímu zpomalení dohasínání dochází při změně teploty z 200 K na 300 K. V teplotním intervalu 16-200 K se rychlost dohasínání nijak dramaticky nevyvíjí, největší změny nastávají pro $T > 200$ K.

Zrychlování dohasínání fotoluminiscence probíhá pravděpodobně v důsledku zvyšování počtu rekombinačních (nezářivých) center se snižující se teplotou. Otázkou zůstává, zda pozorované změny jsou způsobeny pouze vznikem ledových krystalků na povrchu a v pórech NCD (pro $T < 220$ K) nebo zda množství rekombinačních center je ovlivněno i narůstajícím napětím v hranicích zrn v důsledku teplotního smršťování jednotlivých diamantových nanokrystalů. Teplotní závislost lineárního koeficientu teplotní roztažnosti diamantu α je vynesena na obr. 2.17(b) [119]. Výraznější změna velikosti diamantových nanokrystalů s narůstající teplotou nastává pro $T > 150$ K. Diamantový nanokrystal o délce 100 nm se při poklesu teploty z 300 K na 10 K zmenší o 0,01 nm, což je přibližně desetina délky kovalentní nasycené vazby C-H (např. molekula metanu CH_4 má délku vazby 109 pm [120]). Vyloučena není ani možnost, že dochází ke změně mechanického napětí NCD v důsledku rozpínání zamrzající vody v pórech.



Obr. 2.17 a) Fázový diagram vody. Zelená šipka označuje oblast, ve které jsme se pohybovali při měření teplotní závislosti rychlosti dohasínání PL. b) Teplotní závislost koeficientu lineární teplotní roztažnosti diamantu α [119].

2.7.4 Závěr

Metodami femtosekundové spektroskopie (PL, časově rozlišená transmise) jsme zkoumali relaxace nosičů náboje po excitaci laserovými pulsy se střední vlnovou délkou odpovídající energii fotonu menší, než je energie zakázaného pásu. Tj. studovali jsme děje probíhající v energetických stavech lokalizovaných v zakázaném pásu diamantu. Tyto stavy souvisejí s povrchem a s hranicemi diamantových zrn, jsou tvořeny především atomy uhlíku v nediamantové fázi (sp^1 , sp^2 hybridizace; pokroucené, kývavé vazby) a

adsorbovanými atomy (např. atomy vodíku zbylé po CVD depozici z metanových radikálů), molekulami (z okolní atmosféry).

Srovnání měření časově integrované PL a ultrarychlé PL ukázalo, že subpikosekundová složka tvoří výrazný podíl celkové fotoluminiscence NCD. PL dohasíná pomaleji v červené oblasti spektra, což jsme interpretovali měnící se hustotou stavů v zakázaném pásu energií. V souladu s průběhem extinkce NCD předpokládáme, že hustota stavů v zakázaném pásu narůstá směrem k valenčnímu a vodivostnímu pásu.

Z měření časově rozlišené transmise vyplynulo, že část nosičů náboje zůstává vybuzena i několik set pikosekund po excitaci, tj. není dosaženo rovnovážného stavu. Avšak ultrarychlá fotoluminiscence doznívá již během prvních 30 ps po excitaci. Tento jev přisuzujeme velmi rychlé prostorové separaci vybuzených nosičů, neboť nepřekrývají-li se vlnové funkce elektronu a díry v prostoru, nemůže dojít k jejich zářivé rekombinaci. Rychlá prostorová separace naznačuje kvazikontinuální charakteru stavů v zakázaném pásu NCD.

S poklesem teploty z 270 K na 16 K, dochází jednak k výraznému poklesu intenzity časově integrované PL a jednak ke zrychlení doznívání ultrarychlé složky PL. Největší změna nastává mezi teplotami 200-270 K. Pro vysvětlení jevu navrhuje dvě hypotézy: 1. nárůst mechanického napětí na hranicích zrn v důsledku teplotně vyvolaných změn velikosti diamantových nanokrystalů, 2. vliv sublimace/kondenzace vrstvy ledu z/na NCD film/u v důsledku zvýšení/snížení teploty.

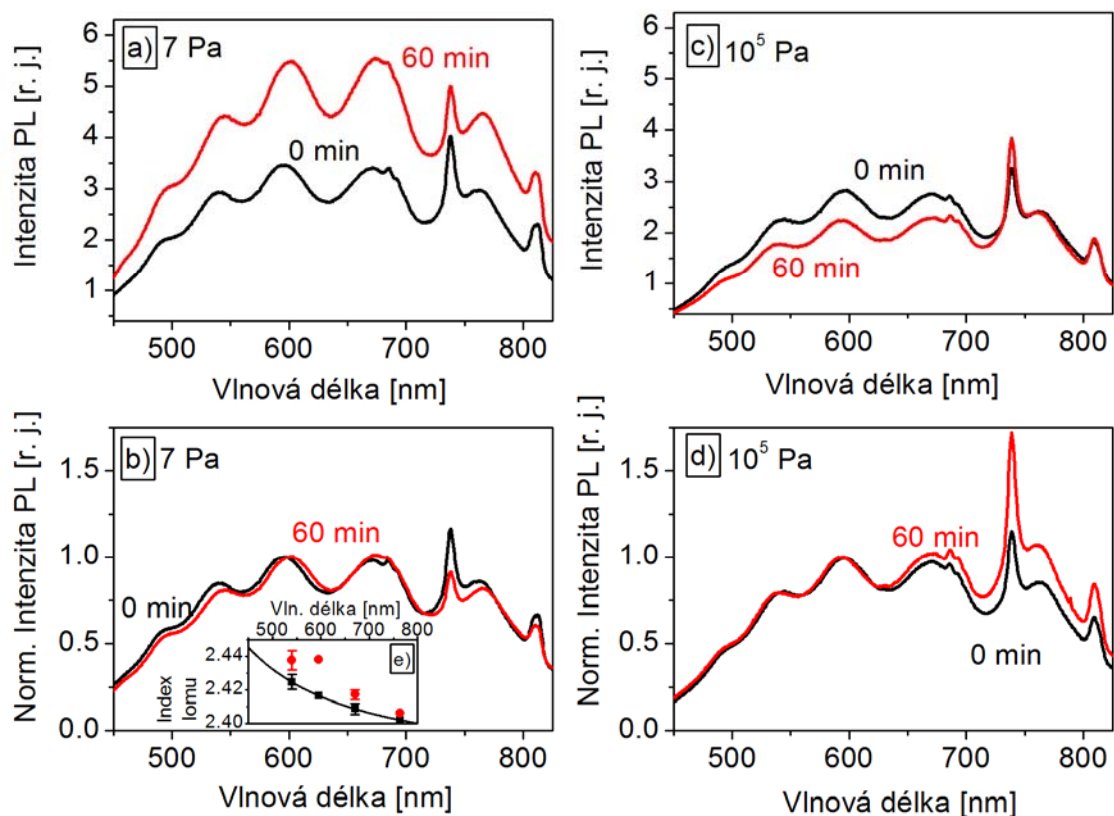
Charakter doznívání ultrarychlé fotoluminiscence (při $T = 300$ K, atmosférickém tlaku) se nijak neliší pro NCD membrány a NCD filmy na různých substrátech (sklo, křemík), nebyl objeven ani vliv H-terminace NCD a pokrytí povrchu NCD polypyrrolem.

2.8 Fotoindukované jevy na nanokrystalických diamantových filmech a membránách

Optické vlastnosti NCD filmů a membrán se výrazně mění s laserovým osvětlením. Charakter změn výrazně závisí na okolním tlaku vzduchu. Změny jsou pozorovány, jak v PL spektrech (změna tvaru, intenzity), v optické tloušťce membrán (z PL měření, transmisních měření), tak i ve změnách doznívání ultrarychlé fotoluminiscence. Pozorované změny nemají trvalý charakter, jsou vratné.

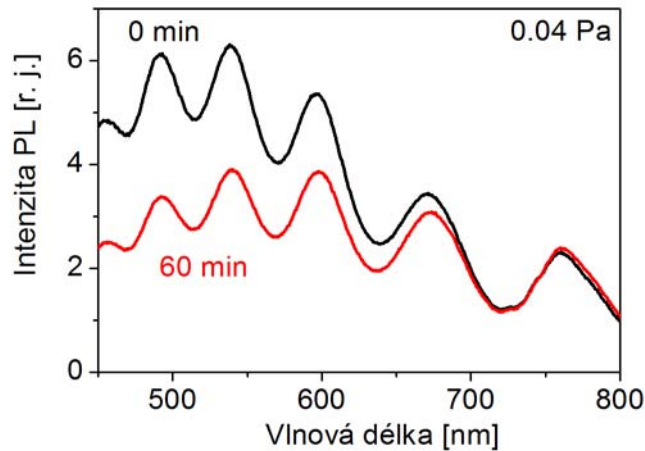
2.8.1 Změny časově integrované fotoluminiscence a transmise

Časově integrovaná fotoluminiscence se vyvíjí s dobou osvětlování, obr. 2.18. Roste v oblasti tlaků vzduchu 10^0 - 10^2 Pa, klesá pro tlaky 10^3 - 10^5 Pa. Vývoj PL spekter byl pozorován u expozice kontinuálním a kvazikontinuálním (70 fs, 82 MHz) laserem, nikoliv u osvětlení pulsním laserem (100 fs, 1 kHz). Nárůst PL za nízkých tlaků byl pozorován pouze při expozici vlnovými délkami 325 nm a 405 nm, osvětlení vlnovou délkou 442 nm již nevedl k fotoindukovaným změnám PL [3]. Pro velmi nízké tlaky 10^{-2} Pa byl i při kontinuálním osvětlování 325 nm pozorován pokles PL, obr. 2.19.

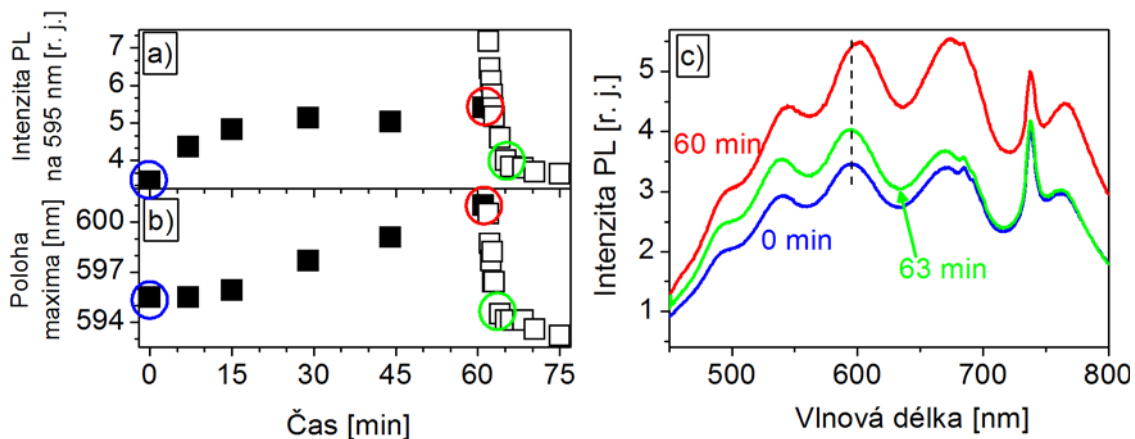


Obr. 2.18 Změny PL NCD membrány (NCD070328c) s osvětlováním (excitace a osvit: 405 nm, 70 fs, 82 MHz, $70 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), černá - PL spektrum na začátku osvětlování (0 min), červená - PL spektrum po 60 min osvětlování. a) Absolutní PL spektra při okolním tlaku 7 Pa, b) Normovaná PL spektra při okolním tlaku 7 Pa, c) Absolutní PL spektra při okolním tlaku 10^5 Pa, d) Normovaná PL spektra při okolním tlaku 10^5 Pa. e) Disperze indexu lomu objemového krystalu diamantu (černá čára), body - hodnoty indexu lomu získané z poloh interferenčních maxim před (černé) a po osvětlení (červené).

Na obr. 2.18 je zachycena absolutní změna PL spekter NCD membrány při osvětlování (70 fs, 82 MHz, 405 nm): (a) za tlaku vzduchu 7 Pa, (c) 10^5 Pa. V dolní části obrázku jsou vynesena stejná spektra, normována na hodnotu lokálního PL maxima v okolí 600 nm.



Obr. 2.19 Změna PL spektra NCD membrány (NCD070328c) na začátku a po 1 h osvětlování kontinuálním laserem (325 nm, 3000 W.cm^{-2}) při okolním tlaku vzduchu 0,04 Pa [Data poskytnuta B. Dzurňákem].

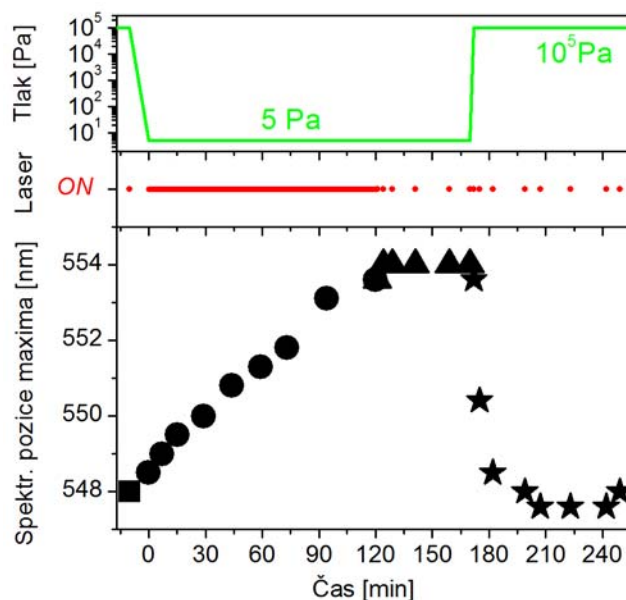


Obr. 2.20 Časový vývoj změn PL NCD membrány (NCD070328c) s osvětlováním (excitace a osvit: 405 nm, 70 fs, 82 MHz, $70 \mu\text{J.cm}^{-2}$). Prvních 60 min byl držen tlak v komoře na 7 Pa (plné čtverce), v čase 60 min byl napuštěn atmosférický tlak (prázdné čtverce), vzorek byl stále osvětlován. a) Vývoj intenzity PL na vlnové délce 595 nm. b) Vývoj spektrální polohy interferenčního maxima v okolí vln. délky 597 nm. c) PL spektra v časech 0 min (modrá), 60 min (červená) a 63 min (zelená), odpovídající body v grafech a) a b) jsou zakroužkovány odpovídající barvou.

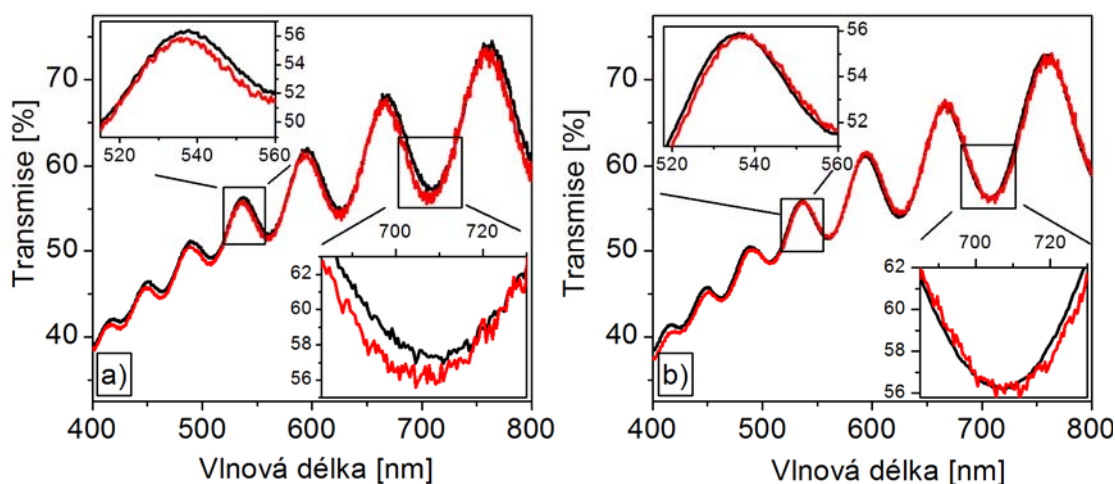
Z obr. 2.18 je patrné, že s osvitom nedochází pouze ke změně intenzity PL, ale mění se i optická tloušťka vzorku. Časový vývoj nárůstu PL a posunu interferenční funkce (charakterizované spektrální polohou maxima v okolí vlnové délky 597 nm) při osvětlování za tlaku 7 Pa a skokovém zvýšení tlaku vzduchu na 10^5 Pa (v čase $t=60$ min) jsou vyneseny v obr. 2.20. Napuštění vzduchu je doprovázeno razantním nárůstem PL, který je následován výrazným poklesem a současným posuvem interferenční funkce zpět. Následné osvětlování za atmosférického tlaku vede k poklesu PL a dalšímu modrému posuvu interferenční modulace.

Teplotní původ pozorovaných změn byl vyloučen experimentem, jehož průběh je zaznamenán na obr. 2.21. Na vzorku byly vyvolány fotoindukované změny laserovým osvitom při okolním tlaku vzduchu 5 Pa, za dvě hodiny nepřetržitého osvětlování došlo k nárůstu PL a modrému posuvu interferenční modulace. Následně byl vzorek ponechán ve

vyčerpané komoře, avšak laserový svazek byl zastíněn a využíván pouze pro krátká měření PL spekter. Po dobu 50 min nebyla pozorována žádná změna v PL spektru při uchování exponovaného vzorku za tlaku okolního vzduchu 5 Pa. Poté byl do komory vpuštěn vzduch (také bez soustavného laserového osvětlování).



Obr. 2.21 Dolní panel - posun interferenční modulace NCD membrány (NCD070329), charakterizovaný spektrální pozicí maxima v okolí vlnové délky 550 nm v průběhu následujícího experimentu: nejdříve byla změřena PL na vzduchu, pak byla komora vyčerpaná na tlak 5 Pa, následovalo 2 h kontinuální laserové osvětlování (405 nm, 70 fs, 82 MHz, 70 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Poté byl tlak v komoře držen na 5 Pa po dobu 50 min, laserový svazek byl zastíněn, vzorek byl exponován pouze krátce (10 s) pro změření PL spekter. Následně byl do komory vpuštěn vzduch. Přesný průběh hodnoty tlaku v komoře a expozice vzorku laserovým světlem (souvislá čára - kontinuální osvit; body - krátký osvit nutný pro změření PL) v průběhu experimentu jsou zachyceny v horních panelech.

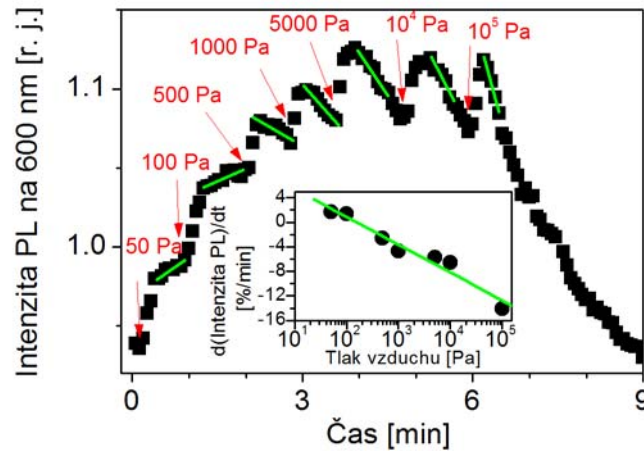


Obr. 2.22 Změny v transmisním spektru NCD membrány (NCD070328c) během 1 hod laserového osvětlování (kontinuální laser: 325 nm, 1000 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) a) při atmosférickém tlaku vzduchu, b) při tlaku vzduchu 5 Pa.

Změna optické tloušťky NCD membrán byla potvrzena i měřením změn transmise při současném laserovém osvětlování za různých okolních tlaků vzduchu, viz obr. 2.22. Měření bylo realizováno v uspořádání popsaném v kap. 1.2.1.

Každé skokové zvýšení okolního tlaku vzduchu v oboru hodnot 10-10⁵ Pa vyvolává okamžitý nárůst PL během prvních 10 s po změně, tato rychlá změna je následována

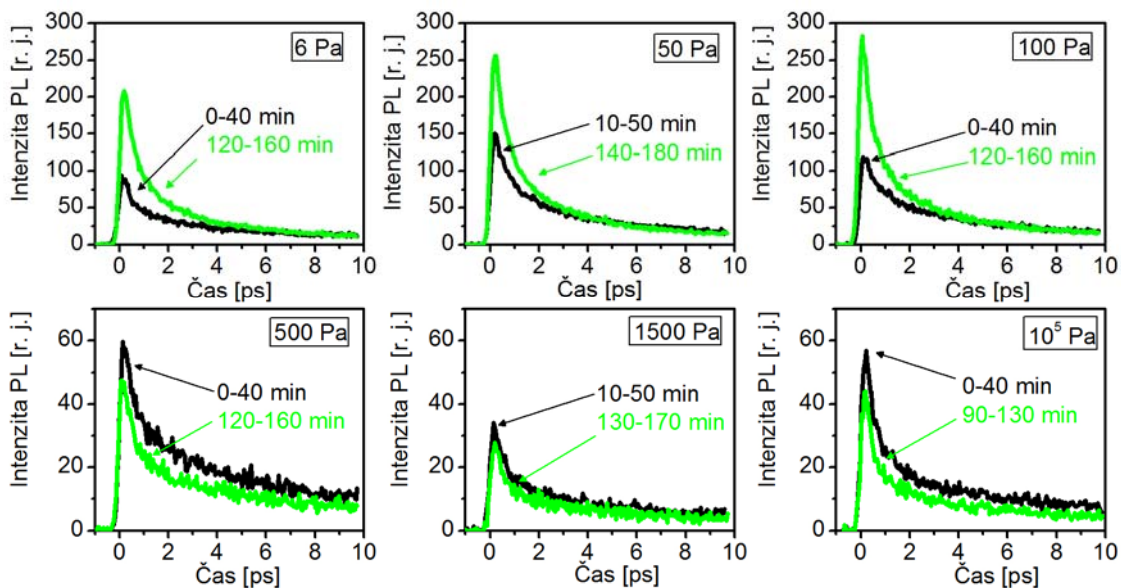
pomalejší změnou PL intenzity, jejíž charakter se mění pro nízké tlaky vzduchu (PL dále roste) a pro vysoké tlaky vzduchu (PL začíná klesat), viz obr. 2.23.



Obr. 2.23 Změna intenzity PL NCD membrány (NCD070328c) při osvětlování (405 nm, 70 fs, 82 MHz, $70 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) v průběhu krokového zvyšování tlaku vzduchu v komoře. Místa zvýšení tlaku jsou označena šipkou s hodnotou nastaveného okolního tlaku vzduchu. Zelné úsečky - lineární aproximace dat. Menší panel: časová derivace pomalých změn PL (zelené úsečky, nárůst pro $p < 500 \text{ Pa}$, pro $p > 500 \text{ Pa}$ pokles), zelená čára naznačuje lineární závislost rychlosti změny PL na $\ln p$.

2.8.2 Změny ultrarychlé fotoluminiscence

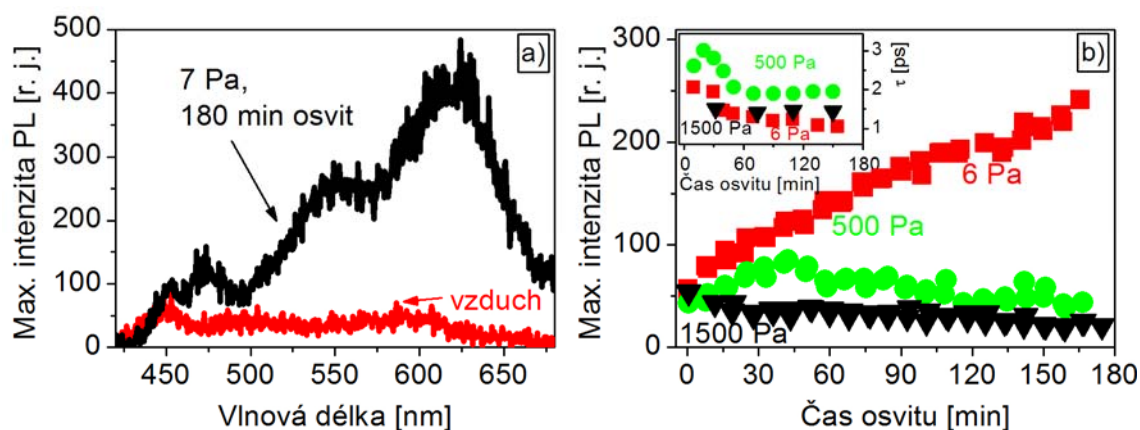
Fotoindukované změny časově integrované fotoluminiscence a transmise jsou doprovázeny i výraznými změnami v ultrarychlém doznívání PL. Na obr. 2.24 jsou zobrazeny dynamiky PL na začátku (měřené zpravidla během prvních 40 min osvětlování) a ke konci (1,5-3 h osvětlování), studována byla vlnová délka 616 nm. Buzení PL (osvětlování vzorku) bylo realizováno femtosekundovými laserovými pulsy: 405 nm, 70 fs, 82 MHz, $70 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$.



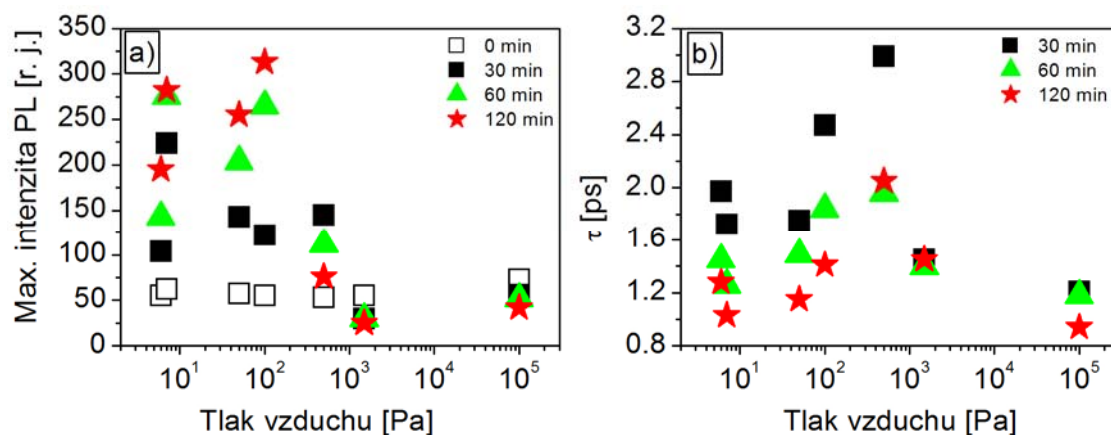
Obr. 2.24 Průběhy doznívání PL NCD membrány (NCD070328c) na začátku a ke konci osvětlování (405 nm, 70 fs, 82 MHz) na vlnové délce 616 nm za různých okolních tlaků vzduchu.

Spektrální průběh PL signálu v čase $t=0$ ps je zobrazen na obr. 2.25(a), kde jsou srovnána spektra NCD filmu na skle za atmosférického tlaku vzduchu a po 3 h osvětlování za tlaku vzduchu 7 Pa.

Data (z obr. 2.24) byla analyzována metodou, kdy ke každé křivce zachycující PL dynamiku (za daného okolního tlaku a v daném čase osvětlování) byla přiřazena dvě čísla: maximální hodnota PL (v čase $t=0$ ps) a efektivní doba dozívání τ . Tato jednoduchá analýza nám umožnila souhrnně zobrazit fotoindukovaný vývoj PL dynamik za různých tlaků, viz obr. 2.25(b) a obr. 2.26.



Obr. 2.25 a) PL spektrum měřené v čase $t=0$ ps NCD filmu na skle (NCD070827) za atmosférického tlaku vzduchu (červená) a po 180 min osvětlování za tlaku vzduchu 7 Pa (černá). b) Časový vývoj hodnoty PL v čase $t=0$ ps (hlavní panel) a efektivní doby dozívání (malý panel) na vlnové délce 616 nm pro různé tlaky vzduchu, vzorek NCD membrána (NCD070328c).



Obr. 2.26 a) Závislost maximální hodnoty PL intenzity (čas $t=0$ ps) na vlnové délce 616 nm na hodnotě okolního tlaku vzduchu, jednotlivé body odpovídají hodnotám po různých dobách osvětlení (0, 30, 60, 120 min). b) Závislost efektivní doby dozívání na vlnové délce 616 nm na okolním tlaku vzduchu, jednotlivé body reprezentují hodnoty získané po různé expoziční době (30 min, 60 min, 120 min). Vzorek NCD070328c.

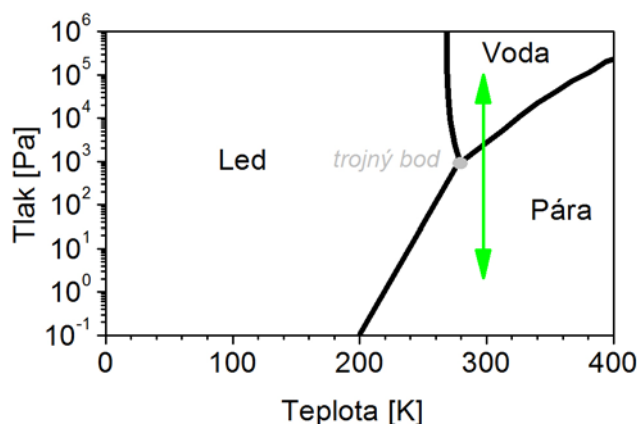
Diskuze

Z obr. 2.18(c) je patrné, že intenzita PL nulfonyonové čáry (738 nm) barevného centra Si-V narůstá s osvětlením bez ohledu na hodnotu okolního tlaku vzduchu. Toto chování lze přiřadit fotochromickému chování tohoto barevného centra, které bylo již dříve pozorováno [70].

Charakter ostatních fotoindukovaných změn silně závisí na okolním tlaku vzduchu. Diametrálně se liší pro tlaky vzduchu 10^0 - 10^2 Pa (růst PL, zrychlování dohasínání, nárůst optické tloušťky) a pro vyšší tlaky 10^3 - 10^5 Pa (všeobecný pokles intenzity PL, pokles optické tloušťky, nevýrazné změny v rychlosti dohasínání PL).

Na základě předložených experimentálních výsledků optických měření a teorie interakce adsorbované vodní vrstvy s polovodičovými materiály (viz kap. 2.3) navrhujeme interpretaci založenou na vlivu adsorbované povrchové vody na charakter fotoindukovaných změn.

Na obr. 2.27 je zobrazen fázový diagram vody, zelená šipka vyznačuje hodnoty tlaku a teploty, za kterých jsme studovali fotoindukované změny NCD. Při pokojové teplotě dochází k překročení křivky fázového rozhraní kapalina-plyn u vody za tlaku 2500 Pa [120]. Avšak tato hodnota platí pro ideálně hladký povrch, u členitého povrchu (v řádu nanometrů) může dojít k výraznému posunu kondenzačního bodu v důsledku Kelvinova jevu [121]. Přítomnost povrchové vody za běžných atmosférických podmínek byla prokázána mikroskopem atomárních sil a rastrovacím tunelovacím mikroskopem i na silně hydrofobních površích [80].



Obr. 2.27 Fázový diagram vody. Zelená šipka označuje podmínky, ve kterých jsme se pohybovali při studování vlivu okolního tlaku vzduchu na fotoindukované změny NCD.

V oblasti tlaků 10^3 - 10^5 Pa fotoindukované změny nejsou tak výrazné a jejich průběh je pravděpodobně ovlivněn interakcí nosičů náboje s adsorbovanou vrstvou vody. Adsorbovaná vrstva vody jednak může bránit přímé adsorpci molekul vzduchu na povrch a jednak chemické potenciál elektronu v adsorbované vodní vrstvě může ovlivňovat polohu Fermiho hladiny (určující obsazení stavů v zakázaném pásu) NCD [12,81]. Teorii vlivu chemického potenciálu elektronu na intenzitu PL NCD podporuje pozorování změn PL při skokových změnách okolního tlaku vzduchu obr. 2.22, kde rychlost druhé složky změn intenzity PL sleduje závislost $dI_{PL}/dt \propto -\ln p$. Podle Nerstovy rovnice (vztah 2.8) je chemický potenciál elektronu také úměrný $-\ln p$, dosažením hodnot pro redoxní reakce v povrchové vodní vrstvě vychází $\mu_e(1000 \text{ Pa}) = -5.27 \text{ eV}$, $\mu_e(10^5 \text{ Pa}) = -5.30 \text{ eV}$. Lineární závislost na $\ln p$ byla objevena i u povrchové vodivosti H-terminovaného diamantu a charakter změn vodivosti se měnil okolo tlaku vzduchu 1000 Pa [83].

V intervalu tlaků vzduchu 10^0 - 10^2 Pa jsou změny optických vlastností NCD způsobeny fotoindukovanou adsorpcí molekul vzduchu na nechráněný NCD film. K tomuto závěru jsme dospěli na základě dvou pozorování. Za první, nárůst fotoluminiscence NCD nebyl pozorován pro velmi nízké tlaky (10^{-2} Pa) vzduchu, tj. když v okolí vzorku nejsou přítomny téměř žádné molekuly (obr. 2.19). Toto pozorování vyloučilo i desorpční původ pozorovaných změn. Za druhé, míra fotoindukovaných změn narůstala s okolním tlakem vzduchu (maximální změny okolo tlaku 100 Pa, viz obr. 2.24),

tj. zvyšovala se s počtem molekul v okolní atmosféře. V rámci jednoduchého modelu prezentovaného na obr. 2.14 předpokládáme, že přítomnost adsorbovaných molekul/atomů vede k nárůstu počtu stavů lokalizovaných v zakázaném pásu, které zvětšují míru zářivé rekombinace (nárůst intenzity PL) i míru prostorového úniku a chladnutí vybuzených nosičů (zrychlení doznívání PL).

Změna optické tloušťky $\Delta(n.d)$ NCD membrány ($d=1,1 \mu\text{m}$) s osvitem při nízkém tlaku (obr. 2.18(c)) se pohybuje okolo 20 nm. Na základě analýzy poloh interferenčních maxim jsme získali hodnoty indexu lomu NCD membrány před a po osvit (viz obr. 2.18(e)). Z těchto výsledků vyplývá, že fotoindukované změny jsou spektrálně závislé – výraznější v modré oblasti, z čehož usuzujeme, že se jedná spíše o fotoindukovanou změnu indexu lomu.

Bohužel, z dosavadních experimentů (osvit za sníženého tlaku vzduchu, v dusíkové, heliové atmosféře [3]) se nám nepodařilo najít onu klíčovou molekulu, která by byla zodpovědná za pozorované fotoindukované změny NCD při nízkých tlacích. Ze skutečnosti, že fotoindukovaná adsorpce probíhá při osvitě 405 nm a nikoli při osvitě 442 nm, soudíme, že minimální hodnota energie fotonu spouštějící fotoreakci leží v rozmezí 2,82-3,06 eV. Podobný energetický práh - 400 nm byl pozorován u zhášení fotovodivosti NCD [109]. Nezbytné je konstatovat, že rychlost (nikoliv charakter) fotoindukovaných reakcí mimo jiné závisí na dosud neznámém parametru, který se mění na časovém horizontu dnů. Nelze tudíž vyloučit, že se na reakci může podílet nějaký slabě zastoupený plyn v atmosféře, jehož koncentrace se mění s rozptylovými podmínkami. Povrchová vodivost H-terminovaného diamantu je např. silně ovlivněna koncentrací oxidu dusičitého [84]. Koncentrace NO_2 v oblasti (Praha 2, Karlov) se mění v rozsahu 20-130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pro jednotlivé dny [122].

2.8.3 Závěr

Optické vlastnosti NCD filmů a membrán se silně mění s osvitem, charakter změn je přepínatelný okolním tlakem vzduchu. V oblasti nízkých tlaků vzduchu 10^0 - 10^2 Pa dochází k nárůstu intenzity PL, zrychlení doznívání PL a nárůstu optické tloušťky vzorků. Změny jsou vratné (s napuštěním vzduchu). Jejich původ jsme přisoudili fotoindukované adsorpci vzdušných molekul, energetický práh fotoreakce se pohybuje okolo 3 eV. Adsorbované molekuly zvyšují počet stavů v zakázaném pásu diamantu a index lomu NCD.

V oblasti tlaků nad 1000 Pa jsou vybuzené nosiče náboje pravděpodobně ovlivněny interakcí s adsorbovanou povrchovou vodní vrstvou, v níž se s okolním tlakem vzduchu mění chemický potenciál elektronu μ_e . Hodnota μ_e klesá s narůstající hodnotou okolního tlaku vzduchu, při změně z 1000 Pa na 10^5 Pa hodnota μ_e poklesne o 0,03 eV.

Studium fotoindukovaných jevů NCD přispívá k hlubšímu porozumění jevu povrchové vodivosti H-terminovaného diamantu, k pochopení role světla při funkcionalizaci NCD povrchů a k vývoji optických senzorů na bázi NCD.

3 Nanokomposit Ag-TiO₂

3.1 Úvod

Oxid titaničitý je široce využívaný průmyslový materiál. Díky vysokému indexu lomu (2,3-2,7) a snadné dostupnosti je od roku 1917 využíván jako netoxický bílý pigment s komerčním názvem titanová běloba, v potravinářském průmyslu je označen E171 [123]. Roku 1965 Akira Fujishima objevil, že fotoelektrochemické sluneční články s elektrodou z oxidu titaničitého oproti platinové elektrodě lze efektivně využít ke světlem vyvolané disociaci vody a výrobě vodíku [124]. Tento objev podnítil dva nové aplikační směry využití TiO_2 : ve slunečních člancích a jako fotokatalytický materiál. O rozvoj fotovoltaiických článků na bázi TiO_2 se zasloužil M. Grätzel, který vývoj hybridních slunečních článků dotáhl k úspěšné průmyslové výrobě. Tyto kompozitní sluneční články kombinující oxid titaničitý a organická barviva, která posilují spektrální citlivost ve viditelné oblasti [125]. V druhém směru byly optimalizovány fotokatalytické reakce na povrchu TiO_2 pro boj s organickými nečistotami v životním prostředí [126]. Objev dokonalé smáčivosti TiO_2 (kontaktní úhel 0°) indukované UV světlem umožnil vznik nové generace samočisticích materiálů [127]. Smáčivost zaručuje, že plochy pokryté vrstvou TiO_2 se nemlíží a zároveň s každým deštěm dochází k jejich dokonalému omytí.

Stříbrné nanočástice silně interagují se světlem z viditelné oblasti spektra. Silná absorpce a rozptyl světla je způsobena vybuzením koherentních oscilací volných elektronů v nanočástici (nazývaných částicový plazmon). Spektrální pozici maxima plazmonové rezonance lze efektivně ladit tvarem, velikostí a indexem lomu okolního prostředí nanočástice [128]. Optické vlastnosti kovových nanočástic se využívají k výrobě barevných skel, filtrů a k zesílení Ramanova rozptylu [129,130]. Mimo optickou oblast stříbrné nanočástice nacházejí uplatnění díky přirozeným baktericidním účinkům v dezinfekci vody, ran a ve vývoji antibakteriálních tkanin [131].

Kombinace nanočástic ušlechtilých kovů s oxidy přechodných kovů dává vzniknout nepřebornému množství kompozitních materiálů s řadou unikátních vlastností. V první řadě je dopování kovovými nanočásticemi používáno pro zlepšení fotovoltaiických a fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého, neboť posouvá spektrální citlivost materiálu do viditelné oblasti [132-135]. Kovové nanočástice též mohou sloužit k ukládání fotoexcitovaných elektronů z vodivostního pásu polovodiče [136]. Ag-TiO_2 nanokompozit vykazuje vysokou hodnotu nelinearity 3. řádu [137] a bývá používán jako substrát pro studium zesíleného Ramanova rozptylu [138].

Roku 2002 Y. Ohko objevil unikátní vlastnost Ag-TiO_2 nanokompozitního materiálu – mnohobarevnou fotochromickou odezvu [139]. Fotochromické materiály mění vratně své absorpční spektra s osvitom a jsou hojně využívány pro výrobu samozabarvovacích skel a holografických médií. Zatímco běžné fotochromické materiály (skla dopovaná AgCl , CuCl ; filmy na bázi organických molekul [140]) mění své optické vlastnosti pouze mezi dvěma stavy (např. mění svoji barvu z čiré na hnědou). Ag-TiO_2 nanokompozit může měnit svoji původní šedou barvu různě, v závislosti na charakteru osvětlování. Zpravidla exponované místo Ag-TiO_2 nanokompozitu přejímá barvu dopadajícího světla.

V rámci této disertační práce byla zavedena a optimalizována příprava Ag-TiO_2 fotochromických filmů se širokou spektrální odezvou na KCHFO, MFF UK [6]. Fenomenologická analýza napomohla interpretaci počátečních stádií fotochromické transformace [7]. Luminiscenční spektroskopie byla úspěšně využita ke sledování přenosu vybuzených elektronů mezi oxidem titaničtým, stříbrnými nanočásticemi a molekulami vzduchu.

3.2 Optické vlastnosti oxidu titaničitého, stříbrných nanočástic a nanokompozitu Ag-TiO₂

3.2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je polovodič, tvořený silným iontovým krystalem. Valenční pás je odvozen od *2p* orbitalů kyslíku, vodivostní od *3d* orbitalů titanu. Nedopované TiO₂ tíhne k nestechiometrickému poměru kyslíku a titanu – krystaly vykazují kyslíkový deficit, který vede k přirozené *n*-typové vodivosti [141]. Nejběžnější a nejpoužívanější krystalové modifikace TiO₂ jsou anatas a rutil. Obě tyto fáze krystalizují v tetragonální soustavě, avšak mají rozdílné uspořádání atomů v elementární buňce [142,143], z čehož vyplývají odlišné fyzikální vlastnosti; vybrané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3.1.

	Anatas	Rutil
Rozměry elem. buňky [Å]	a=b=3,733; c=9,37	a=b=4,584; c=2,953
Hustota [kg/m ³]	3830	4240
Šířka zakázaného pásu [eV]	3,2	3,0

Tab. 3.1. Přehled vybraných fyzikálních vlastností anatasu a rutilu [143].

Index lomu

Index lomu rutilu je vyšší než index lomu anatasu [144]. Ježto oba krystaly mají tetragonální symetrii, vykazují anizotropní chování. Disperzní relace pro řádný (*n_o*) a mimořádný (*n_e*) index lomu rutilu byly změřeny a následně aproximovány vztahy [145]:

$$n_o^2 = 5,913 + \frac{2,441 \cdot 10^5}{\lambda^2 [nm] - 0,803 \cdot 10^5}, \quad (3.1)$$

$$n_e^2 = 7,197 + \frac{3,322 \cdot 10^5}{\lambda^2 [nm] - 0,843 \cdot 10^5}. \quad (3.2)$$

U anatasu není podobná studie objemového krystalu známa. U syntetických anatasových krystalů se index lomu silně mění (o několik desetín) s depozičními parametry a hodnoty různých autorů se značně rozcházejí. Disperzní křivky objemového krystalu anatasu (bez aproximačního vztahu) lze nalézt např. v [144], kde *n* = 2,7-2,8 pro *hν* = 1,6 eV a *n* = 3,3-3,4 pro *hν* = 3,1 eV. Löbl a spol. uvádějí disperzní relace pro polykrystalické TiO₂ tenké filmy různých krystalických fází připravené pomocí magnetronového naprašování, získané hodnoty indexu lomu jsou 2,2-2,3 pro *hν* = 1,6 eV a 2,4-2,6 pro *hν* = 3,1 eV [146].

Absorpce

Absorpční spektra rutilu a anatasu vykazují dichroickou povahu a exponenciální náběh. Při pokojové teplotě leží absorpční hrana u anatasu v okolí energie 3,2 eV, u rutilu v okolí 3,0 eV. S klesající teplotou se absorpční hrany rutilu i anatasu posouvají k vyšším energiím, při změně z 300 K na 4 K dochází k posunu přibližně o 0,1 eV [144].

Exponenciální nárůst absorpce je typický pro Urbachovu hranu, kdy je počátek absorpce ovlivněn interakcí nosičů náboje s fonony a nedokonalostmi krystalové mříže. U anatasu je tento nárůst mnohem pozvolnější než u rutilu, což je přisuzováno vzniku

autolokalizovaných excitonů a nižší kompaktnosti krystalické mříže. Z analýzy změny charakteru Urbachovy hrany pro různé teploty byly určeny energie interagujících fononů: 25 a 31 meV [147] a 46 meV [148].

Luminiscence

Obě krystalické fáze TiO₂: anatas a rutil mají výrazně odlišná luminiscenční spektra. Zatímco u rutilu dominují zářivé přechody volných excitonů (úzké čáry na energiích: 3,01 eV, 2,96 eV, 2,90 eV [149,150]), u anatasu dominuje luminiscence ze zářivých přechodů autolokalizovaných excitonů (STE) – pás široký přibližně 0,7 eV s maximem okolo 2,5 eV (300 K), jehož intenzita s klesající teplotou roste, dochází k červenému posunu maxima pásu na 2,3 eV (při T = 4 K) a k jeho zúžení [142,151,152].

Výrazný rozdíl charakteru luminiscence u obou fází je vysvětlován dominancí různých relaxačních procesů po excitaci. Zatímco u anatasu excitované nosiče způsobují distorzi mříže a zůstávají zachyceny v místě defektu, u rutilu se excitované nosiče pohybují mříží. Ve velmi zjednodušeném modelu je míra lokálního přenosu excitace silně ovlivněna vzdáleností mezi jednotlivými ionty titanu a počtem potenciálních sousedních míst, na které se může excitace přenést. Ježto vzdálenosti iontů titanu jsou u rutilu menší a základní TiO₆ osmistěn tvořící rutilovou mříž přímo sousedí s deseti obdobnými osmistěny, zatímco u anatasu sousedí pouze s osmi, tak u rutilu oproti anatasu převládá přenosový relaxační mechanismus nad deformačním mechanismem [142].

Z experimentů časově rozlišené spektroskopie vyplývá, že fotoluminiscence spojovaná s STE v anatasu má pomalou a rychlou složku. Rychlá složka je spojována s přímým formováním STE z elektronů ve vodivostním pásu. Pomalá je přiřazována opožděnému utváření autolokalizovaných excitonů z elektronů, které byly nejprve zachyceny na mělkých elektronových pastech a následně termálně uvolněny [153-157]. Přesné doby života jednotlivých komponent se liší v závislosti na intenzitě a vlnové délce excitace, studované vlnové délce luminiscence, teplotě, způsobu růstu krystalu a následném žihání v kyslíkové atmosféře. Pozorované doby života pomalé i rychlé složky se mezi jednotlivými autory liší i o několik řádů a pohybují se v rozmezí 10⁻⁸ s - 10⁻⁵ s [153-157].

Fotoluminiscence z autolokalizovaných excitonů v TiO₂ je polarizovaná. Složka kolmá vůči ose *c* krystalu má šířku v půlce maxima (FWHM) 0,6 eV a maximum na 2,3 eV, rovnoběžná složka s osou *c* je širší - 0,7 eV a modře posunutá o 0,05 eV [158,159].

Dopování oxidu titaničitého hliníkem vedlo k výrazné změně teplotního chování fotoluminiscenčního pásu spojovaného s STE emisí. Zatímco u nedopovaných TiO₂ krystalů dochází k modrému posunu fotoluminiscenčního maxima s rostoucí teplotou, v případě hliníkem dopovaných krystalů tomu bylo v důsledku zachytání excitonů na atomech příměsi naopak [142].

T. Sekyia a kol. ukázali, že je-li množství defektů v anatasových krystalech měněno žiháním krystalů v kyslíkové, příp. vodíkové atmosféře, nedochází k žádné výrazné změně luminiscence pocházející z autolokalizovaných excitonů [155].

Vyjma luminiscence pocházející z STE, byla u anatasových krystalů pozorována fotoluminiscence spojovaná s kyslíkovými vakancemi (široký pás v okolí energie 2,40 eV) a s excitony vázanými na redukované ionty titanu (pás v okolí 2,40 eV) [157]. Ionizované kyslíkové vakance tvoří barevná centra v anatasové i rutilové fázi, tato centra vykazují fotoluminiscenční pás na energii 1,53 eV se šířkou 0,06 eV [160].

3.2.2 Nanokrystalický TiO₂

Absorpce

S klesající velikostí nanokrystalů TiO₂ dochází v důsledku prostorového omezení nosičů náboje (*quantum confinement effect*, více viz např. [8]) k modrému posunu absorpční hrany [161,162]. Velikost Bohrova poloměru excitonu v anatasu je odhadována na 0,75-1,9 nm. Hodnoty se liší, neboť v literatuře uváděné hodnoty efektivní hmotnosti elektronu ve vodivostním pásu TiO₂ nejsou jednotné [161]. Experimentálně byl u koloidního roztoku TiO₂ anatasových nanočástic o velikosti 1,2 nm pozorován modrý posuv absorpční hrany o 150 meV [161].

Luminiscence

V luminiscenčních spektrech nanokrystalických TiO₂ prášků a koloidních roztoků se začíná projevovat výrazný vliv povrchových stavů a adsorbátů. Luminiscence pocházející z povrchových stavů se spektrálně překrývá s luminiscencí z autolokalizovaných excitonů (široký zelený pás), což výrazně ztěžuje interpretaci fotoluminiscenčních spekter [152,163-168]. Luminiscenci z povrchových stavů lze dobře excitovat i vlnovými délkami, které odpovídají menším energiím fotonu, než je energie šířky zakázaného pásu anatasu (3,2 eV). Maximum fotoluminiscenčního pásu se posouvá souhlasně s vlnovou délkou excitace [88,165,166]. Excitace světlem s energií fotonu menší, než je energie zakázaného pásu, by neměla umožňovat vznik autolokalizovaných excitonů, avšak někteří autoři pozorovali STE fotoluminiscenční pás i při excitaci světlem s energií fotonu 2,71 eV u nanokrystalů anatasu [166].

Dalším způsobem jak určit původ luminiscence je využití časově rozlišené spektroskopie s možností měření fotoluminiscenčních spekter v různých časových oknech po excitaci. Případně přidání akceptorů děr nebo elektronů do koloidních roztoků, které efektivně zhasí luminiscenci spojenou s povrchovými stavy. Těmito cestami byl u anatasových nanokrystalů o velikosti 24-127 nm objeven příspěvek k luminiscenci z rekombinace autolokalizovaných excitonů a ze zářivé rekombinace excitonů vázaných na kyslíkové vakance a Ti³⁺ stavy za účasti fononů [152].

U malých anatasových a rutilových nanočástic bylo pozorováno luminiscenční spektrum sestávající se z několika úzkých pásů v okolí energie zakázaného pásu. Zatímco autoři Y. Zhu a kol. [169] a M. Niederberger [170] a kol. interpretovali původ této luminiscence jako zářivou rekombinaci prostorově omezených excitonů. N. D. Abazovic [171] a kol. a N. Serpone a kol. [172] přiřadili původ těchto luminiscenčních pásů na základě srovnání s teoretickou studií optických přechodů v oxidu titaničitým [173] přímým optickým přechodům: 3,59 eV, 3,45 eV, nepřímým optickým přechodům: 3,19 eV, 3,05 eV, 2,91 eV a rekombinačním procesům z mělkých pastí (kyslíkových vakancí): 2,80 eV, 2,70 eV, 2,56 eV a 2,34 eV. Zároveň popřeli původ luminiscence z rekombinace prostorově omezených excitonů, neboť nedocházelo k posunu fotoluminiscenčních čar se změnou velikosti nanokrystalů.

3.2.3 Stříbrné nanočástice

Stříbrné nanočástice mohou dopadající světlo absorbovat a rozptylovat. Absorpce a rozptyl jsou souhrnně označovány jako extinkce. Oba jevy jsou u kovových nanočástic způsobeny vybuzením koherentních oscilací vodivostních elektronů dopadajícím

elektromagnetickým zářením. Tyto oscilace se často nazývají částicovými plasmony (dle různých autorů se u kovových nanočástic lze setkat i s termíny: plasmon, povrchový plasmon, povrchový částicový plasmon). Vlastní frekvence kmitů vodivostních elektronů nanočástice, a tím spektrální poloha plasmonové resonance, jsou laditelné tvarem, velikostí a indexem lomu okolního prostředí a složením nanočástice.

Základní teorii světelné interakce kovových částic kulových a eliptických tvarů vypracoval roku 1908 Gustav Mie, podrobnosti mohou být nalezeny např. v [174]. Pro velmi malé nanočástice (jednotky nm) je nutné do teorie zahrnout jevy plynoucí z prostorové omezenosti volné dráhy elektronu a rozptylu elektronů na povrchu [9].

V tomto teoretickém úvodu se omezíme pouze na popis interakce kovových nanočástic se světlem v kvazistatické aproximaci a na závěry plynoucí z podrobných experimentálních studií. Tento zjednodušený náhled je plně postačující pro porozumění podstatě fotochromického jevu.

Optická extinkce

Uvažme neabsorbující prostředí o indexu lomu n ($n^2 = \varepsilon_m$ kde ε_m je relativní permitivita prostředí), ve kterém se nacházejí kovové kulové nanočástice o objemu V , které jsou dostatečně vzdáleny od sebe, aby nedocházelo k jejich vzájemnému ovlivnění. Vlastnosti kovu nanočástic jsou charakterizovány komplexní permitivitou $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [9,128]. Uvažme kvazistatickou aproximaci, tj. předpokládejme, že velikost nanočástic je mnohem menší než vlnová délka interagujícího světla. Při uvážení prvního (dipólového) členu Mieho teorie, je extinkce systému kovových nanočástic popsána výrazem

$$Ext(\omega) \propto NV\omega\varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (3.3)$$

Za předpokladu, že ε_2 slabě závisí na frekvenci ω , plasmonová rezonance nastává za splnění podmínky

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m. \quad (3.4)$$

Uvážíme-li Drudeho model pro popis permitivity kovů, dostáváme

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (3.5)$$

kde γ je fenomenologická konstanta útlumu a ω_p je plasmonová frekvence, která je spjata s mikroskopickými parametry (e náboj elektronu, m_{eff} efektivní hmotnost elektronu, n_e hustota vodivostních elektronů, ε_0 permitivita vakua) následujícím vztahem

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}. \quad (3.6)$$

Kombinací rovnic (3.4), (3.5) a (3.6), v přiblížení ideálního elektronového plynu $\omega^2 \gg \gamma^2$, může být rezonanční frekvence plasmonových oscilací ω_{max} vyjádřena jako

$$\omega_{\max}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{1 + 2\varepsilon_m}. \quad (3.7)$$

Tento výraz předpovídá nárůst rezonanční frekvence s rostoucí hustotou vodivostních elektronů a pokles s narůstajícím indexem lomu okolního prostředí ($n^2 = \varepsilon_m$). Ze vztahu (3.3) lze dále vyčíst, že míra extinkce klesá se zmenšujícím se objemem částic, s klesající frekvencí dopadajícího světla a s klesajícím indexem lomu okolního prostředí.

Tento zjednodušený model předpovídá nezávislost spektrální polohy rezonanční frekvence na velikosti kulových nanočástic. Nicméně z uvážení kvadrupólových a vyšších interakčních členů v Mieho teorii vyplývá pro nanočástice větší než 10 nm červený posuv plasmonové resonance s narůstající velikostí nanočástice a tento trend byl experimentálně potvrzen.

Z experimentálních studií kombinujících zobrazení transmisního elektronového mikroskopu s optickým uspořádáním umožňujícím měření rozptylu světla jednotlivých nanočástic vyplývá, že u kovových nanočástic spektrální poloha plasmonové resonance výrazně závisí i na tvaru nanočástice. Např. stříbrné nanočástice trojúhelníkovitých tvarů reagují se světlem v červené oblasti, kdežto kulové nanočástice odpovídající velikosti rezonují v modré spektrální oblasti [175]. U podélných nanočástic bývají často pozorovány dva spektrálně oddělené rezonanční módy [128].

Uvážíme-li, že plasmonové oscilace jsou tlumeny, lze předpovědět tvar a šířku extinkčního spektra nanočástice. Předpokládáme-li, že po excitaci nanočástice dochází v důsledku plasmonových kmitů k vyzařování elektromagnetického pole $E(t)$, jež exponenciálně doznívá (konstanta útlumu γ), lze na základě Fourierovy transformace předpovědět spektrální průběh interakce ($E'(\omega)$). Získaný výsledek je Lorentzova křivka.

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-\gamma t} \quad (3.8)$$

$$E'(\omega) = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (3.9)$$

Typické hodnoty šířek plasmonových rezonancí kovových nanočástic jsou řádově 10^2 meV, které odpovídají rychlému doznívání plasmonových kmitů během 10^0 - 10^1 fs [176]. Útlum plasmonových oscilací v kovových nanočásticích je způsoben rozptylovými mechanismy: elektron - elektron, elektron - povrch, elektron - defekt, elektron - fonon. Se zmenšující se velikostí dochází k nárůstu vlivu rozptylu elektronů na povrchu, následkem čehož dochází k nárůstu šířky plasmonové resonance [128].

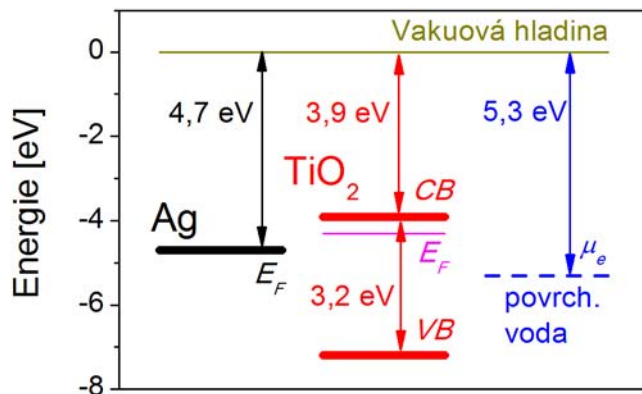
Pro větší nanočástice (průměr > 25 nm) nejsou již dokonale splněny podmínky kvazistatické aproximace a nanočástice jsou nehomogenně polarizovány dopadajícím světlem. Vznikají retardační efekty, které vedou k rozšíření šířky plasmonové resonance.

Díky protichůdnému působení retardačních jevů (dominujících u velkých nanočástic) a rozptylových jevů (převládajících u malých nanočástic), vykazují nejužší šířku plasmonových rezonancí nanočástice o velikosti 20 nm [128].

3.2.4 Nanokompozit Ag-TiO₂

Na rozhraní objemových polovodičů a kovů v závislosti na hodnotě výstupní práce kovu (Φ_M - vzdálenost Fermiho hladiny vůči vakuové hladině), výstupní práce polovodiče (Φ_S) a elektronové afinity (X_S - vzdálenost vodivostního pásu od vakuové hladiny) vznikají

buď ohmické kontakty, nebo usměrňující (Schottkyho) bariéry [177]. V případě kontaktu stříbra ($\Phi_M = 4,7$ eV [178,179]) s oxidem titaničitým (anatasem), který je přirozený polovodič typu n [141] s hodnotou elektronové afinity ($X_S = 3,9$ eV [90]), dochází na rozhraní k přechodu elektronů z vodivostního pásu TiO_2 do stříbra viz obr. 3.1. Základní teorie pro ideální kontakt objemových materiálů Ag a TiO_2 předpovídá vznik Schottkyho bariéry s výškou 0,8 eV.



Obr. 3.1 Energetické schéma stříbra, oxidu titaničitého a chemického potenciálu elektronu μ_e v adsorbované vodní ($\text{pH}=6$) vrstvě. Značení: E_F - Fermiho hladina, CB - vodivostní pás, VB - valenční pás.

Avšak v případě nanostruktur je situace komplikovanější, jednak díky srovnatelným rozměrům Ag i TiO_2 nanočástic s odhadovanou tloušťkou ochuzené/resp. obohacené vrstvy v okolí kontaktního rozhraní Ag- TiO_2 [180] a jednak díky zvýšené hustotě energetických hladin v zakázaném pásu nanokrystalického TiO_2 pocházejících od atomů na povrchu, které ovlivňují polohu Fermiho hladiny [181]. Zároveň u vybraných nanokrystalických materiálů výška Fermiho hladiny může být laděna okolními podmínkami (interakcí s elektrony v adsorbované povrchové vodní vrstvě) [81], o tomto jevu bylo pojednáno podrobněji v kapitole 2.3.2.

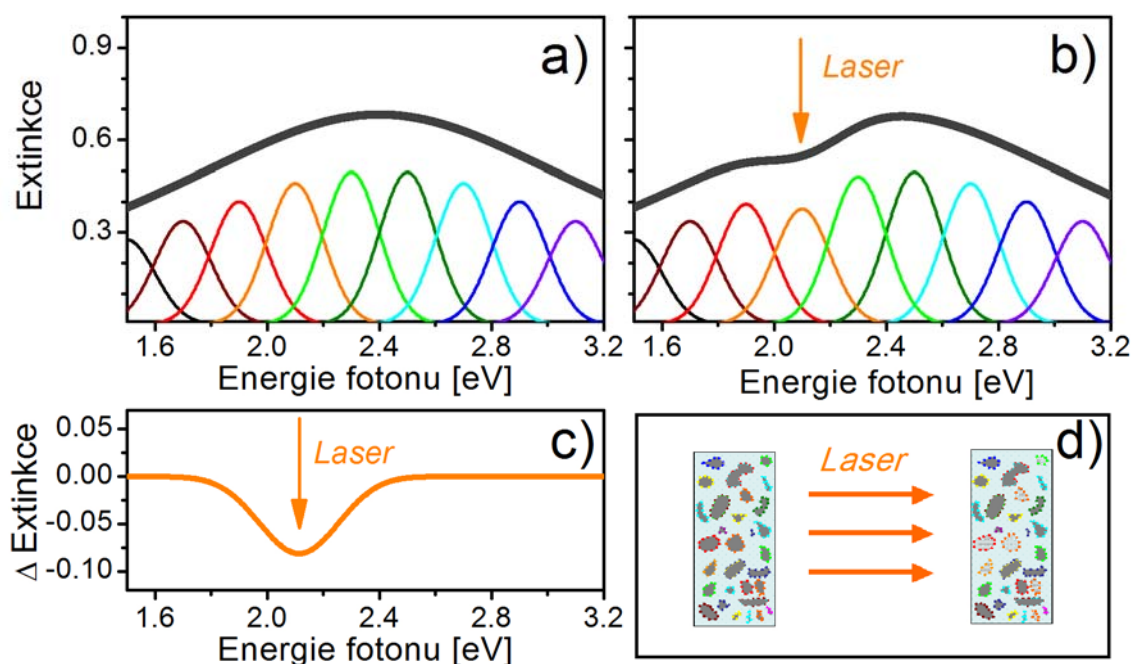
Teoretické i experimentální studie dokládají vznik potenciálové bariéry na rozhraní kovových nanočástic s polovodičem, příp. polovodičovými nanočásticemi [136,180,182-184].

Mnohobarevný fotochromický jev

Princip mnohobarevného fotochromického jevu lze vysvětlit na základě analogie se spektroskopii vypalování děr, viz. obr. 3.2. Připravíme-li materiál, jež obsahuje různě velké a různě tvarované stříbrné nanočástice, tak extinkční spektrum pokrývá širokou spektrální oblast, je silně nehomogenně rozšířené. Osvítíme-li takto připravený materiál světlem o určité vlnové délce (např. laser, příp. kombinace bílého zdroje světla s pásovými filtry), dochází k potlačení optické extinkce stříbrných nanočástic, jejichž plasmonová resonance se spektrálně překrývá s vlnovou délkou dopadajícího světla.

Na mikroskopické úrovni je potlačení optické extinkce stříbrných nanočástic, jež rezonují s dopadajícím světlem, vysvětleno přechodem elektronů ze stříbrných nanočástic do okolní TiO_2 matrice. První optický přechod stříbra je pozorován až na energii 3,87 eV, tj. předpokládá se, že elektrony na překonání potenciálové bariéry na rozhraní Ag- TiO_2 získávají energii od plasmonových kmitů (jde o jednofotonový proces, jehož přesná povaha ještě není známa) [185]. Takto vybuzené elektrony se dostanou do vodivostního pásu TiO_2 , odkud jsou buď přímo anebo skrz nerezonující stříbrné nanočástice zachytávány molekulami kyslíku ($\text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2^-$) a odváděny do okolního prostředí [182]. Tímto procesem

jsou rezonující nanočástice ochuzovány o elektrony, kladně se nabíjejí a přestávají interagovat s dopadajícím světlem, mění se zabarvení kompozitu.



Obr. 3.2 Princip mnohobarevného fotochromického jevu Ag-TiO₂ nanokompozitu. a) Nehomogenně rozšířené extinkční spektrum neexponovaného Ag-TiO₂ nanokompozitu. b) Extinkční spektrum Ag-TiO₂ nanokompozitu po osvětlení oranžovým laserem ($h\nu = 2.1$ eV). c) Rozdíl v extinkci způsobený laserovým osvětlením. d) Mikroskopická představa podstaty jevu: vlevo - neexponovaný nanokompozit s různě velkými a různě tvarovanými stříbrnými nanočásticemi (rezonanční frekvence označeny okrajovou barvou nanočástice); vpravo - laserovým osvětlením byly opticky deaktivovány nanočástice, jejichž plasmonová rezonance se překrývala s vlnovou délkou dopadajícího světla.

Vratnost procesu je založena na opačném přechodu, elektrony z vodivostního pásu TiO₂ přecházejí do Ag⁺ nanočástic, tento proces je urychlen ultrafialovým osvětlením s energií fotonu $h\nu > 3,2$ eV, který generuje v TiO₂ vodivostní elektrony [139], příp. zahřátím vzorku [185]. Naopak stabilizaci fotoindukovaných změn lze provést chemickou cestou, kdy jsou ze vzorku odstraněny kladně nabití ionty stříbra, např. v roztoku Na₂S₂O₃ [139], příp. oktadekanthiolu [186].

Schopnost reversibility fotochromické transformace Ag-TiO₂ nanokompozitu klesá s počtem osvětlovacích cyklů, vlastně nikdy nebyl pozorován úplný návrat k původnímu extinkčnímu spektru [139,185]. Nevratnost je vysvětlována tím, že v důsledku osvětlení nedochází pouze k přechodům elektronů, ale materiál prodělává i morfologické změny. Zmenšování stříbrných nanočástic během laserového osvětlení bylo pozorováno nepřímo pomocí rentgenové analýzy [187]. Mnohobarevnou fotochromickou odezvu vykazovaly i stříbrné nanočástice deponované na hladký povrch rutilové fáze TiO₂. Zároveň tyto vzorky mohly být studovány i pomocí mikroskopu atomárních sil. Tato studie ukázala, že z vybuzených stříbrných nanočástic se uvolňují ionty Ag⁺ a putují vodní vrstvou po povrchu vzorku. Z těchto iontů následně vznikají nové malé stříbrné nanočástice, nebo se tyto ionty ukládají na povrchu již stávajících nerezonujících stříbrných nanočástic [188].

Z většiny studií vyplývá výrazný vliv okolních podmínek na fotochromický jev, transformace probíhá pouze za přítomnosti kyslíku a vody [139,188]. Na základě teoretické analýzy změn extinkčních spekter bylo navrženo, že v případě chemicky připravovaných vzorků stříbrné nanočástice obalují nanočástice TiO₂ a vznikají ve tvaru slupek [189]. Fotochromického jevu Ag-TiO₂ nanokompozitu bylo již využito pro přípravu holografických mřížek [190].

Luminiscence

Fotoluminiscence nanokompozitu Ag-TiO₂ nebyla doposud podrobně systematicky studována. Několik autorů konstatovalo zhášení fotoluminiscence pocházející z nanočástic TiO₂ v důsledku přidání kationtů a atomů stříbra [191,192]. Přidání platinových nanočástic k nanokrystalickému TiO₂ vedlo k červenému posuvu a snížení intenzity širokého zeleného fotoluminiscenčního pásu. Jev byl vysvětlen odvodem elektronů z vodivostního pásu TiO₂ do platinových nanočástic, z kterých byly elektrony následně adsorbovány molekulami kyslíku [193].

Ag-TiO₂ nanokompozit vykazuje silnou dvoufotonově buzenou luminiscenci při osvětlení femtosekundovými pulsy na vlnové délce 800 nm. Původ této fotoluminiscence je přisuzován malým stříbrným nanočásticím ve specifickém uspořádání [194,195]. Tato fotoluminiscence je tvořena širokým pásem (400-700 nm) a byla pozorována i u Ag-TiO₂ filmů vykazujících fotochromickou transformaci [196].

3.3 Příprava nanokompozitu Ag-TiO₂

V přípravě nanokompozitu Ag-TiO₂ převládají dvě metody: 1. magnetronové naprašování (detaily popsány např. v [185,187,196]), 2. depozice chemickou cestou [139,187,197].

Během roku 2007 se nám podařilo zavést chemickou metodu přípravy nanokompozitu Ag-TiO₂. Při implementaci této metody jsme se inspirovali již dříve užívanými postupy [139,189,197] a modifikovali je s ohledem na naše možnosti. Chemická příprava se skládá ze dvou kroků: 1. příprava nanoporézních TiO₂ matic, 2. depozice stříbrných nanočástic do TiO₂ matic (viz obr. 3.3.1b).

TiO₂ matrice jsme připravili pomocí rotačního nanášení (750 otáček/min, 10 s) koloidního roztoku TiO₂ v etanolu na skleněné substráty a následně vyžihali ve vzdušné atmosféře po dobu 1 hod při teplotě 500 C. Koloidní roztok byl připraven z komerčních anatasových TiO₂ nanoprášků rozpuštěním v etanolu, roztoky byly důkladně mechanicky a ultrazvukově rozmíchány.

Stříbro bylo deponováno pomocí UV fotokatalytické reakce vodného roztoku AgNO₃ s oxidem titaničitým, při které dochází k redukcí stříbrných kationtů a na povrchu TiO₂ vznikají stříbrné nanočástice [198]. Jako výchozí byl použit 1 M vodný roztok AgNO₃. UV osvit byl realizován pomocí komerční lampy Counterfeit Cop vyzařující na vlnových délkách 330-400 nm s plošným výkonem 370 μW/cm².

Připravené vzorky byly důkladně opláchnuty destilovanou vodou a uchovávány ve tmě.

3.3.1 Optimalizace parametrů přípravy

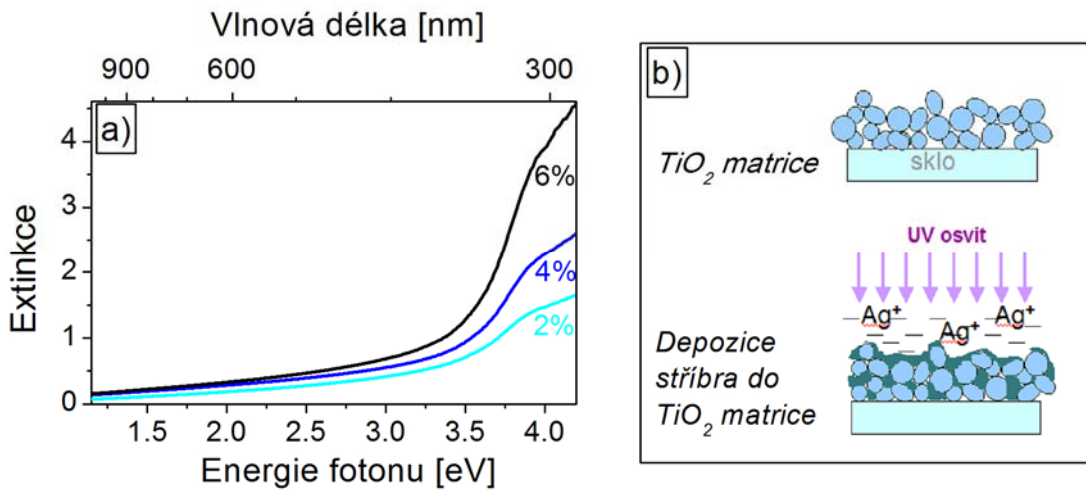
Výsledné vlastnosti Ag-TiO₂ nanokompozitu lze ovlivnit změnou parametrů přípravy, jak samotných TiO₂ matic, tak i podmínek depozice stříbra, viz tab. 3.2. V rámci této disertační práce jsme zkoumali vliv výchozího TiO₂ prášku, koncentrace TiO₂ roztoku a doby depozice stříbra do matic s ohledem na maximalizaci fotochromické odezvy.

	Parametr	
TiO ₂ matrice	TiO ₂ nanoprášek [zdroj]	Degussa (15 nm) , Nanoamor (5 nm), Nanoamor (10 nm)
	Rozpouštědlo	etanol
	Koncentrace [hm. %]	2,4,6
	Rychlost rotačního nanášení [ot./min]	750
	Doba rotačního nanášení [s]	10
	Teplota žihání [°C]	500
	Doba žihání [hod]	1
Depozice Ag	AgNO ₃ (zdroj, stáří)	PřF UK
	Rozpouštědlo	voda
	Koncentrace [M]	1
	Doba depozice [min]	3,15, 32 ,60

Tab. 3.2 Přehled nejdůležitějších parametrů přípravy Ag-TiO₂ nanokompozitu ovlivňujících výsledné vlastnosti. Hodnoty pevně držených parametrů jsou vyznačeny tučně a kurzívou. Ostatní parametry byly měněny (v uvedeném rozsahu) a zkoumán jejich vliv na výslednou fotochromickou odezvu filmů, získané nejvhodnější hodnoty jsou podtrženy a označeny červeně.

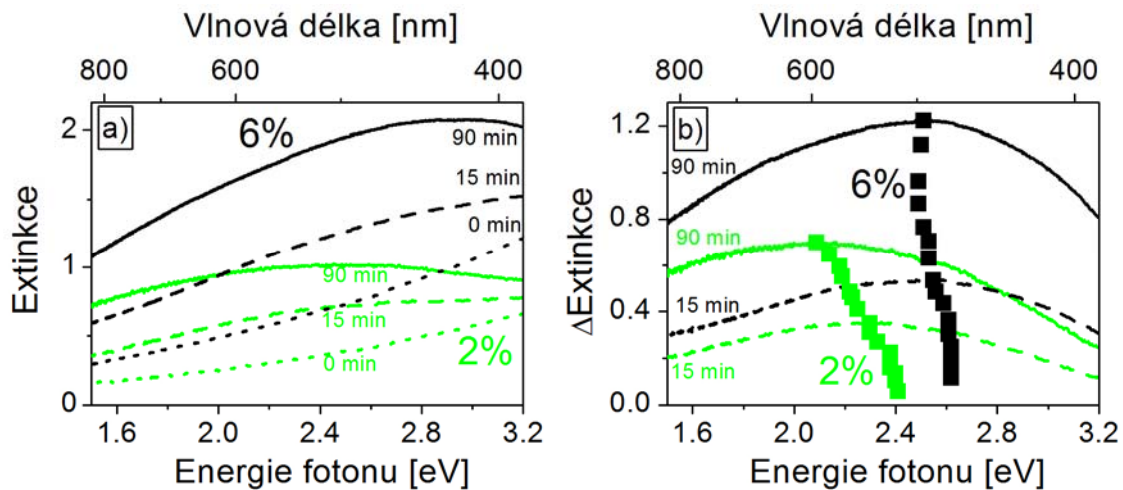
Filmy jsme připravili ze tří typů komerčních anatasových TiO₂ nanoprášků: 1. Degussa (Evonik) VP TiO₂ P90 s průměrnou velikostí 15 nm a množstvím anatasové fáze

> 90% [199], 2. Nanoamor 5 nm, 3. Nanoamor 10 nm. Ježto Ag-TiO₂ nanokompozit připravený z TiO₂ od firmy Nanoamor nevykazoval žádné fotochromické chování, dále se budeme zabývat již pouze filmy připravenými z prášku VP TiO₂ P90 (Degussa, Evonik).



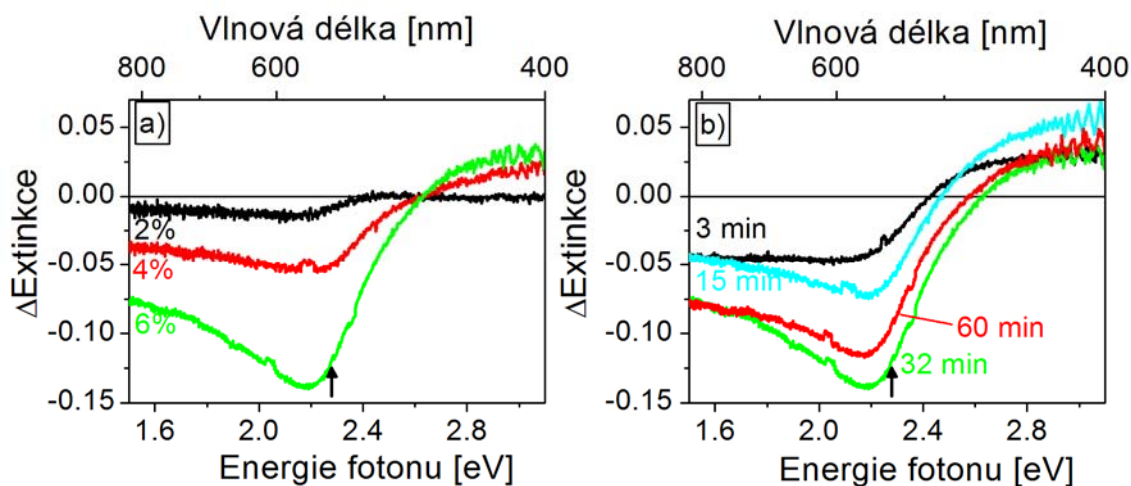
Obr. 3.3 a) Vliv koncentrace výchozího koloidního roztoku TiO₂ (2, 4 a 6 (hmotnostních) %) na extinkční spektrum výsledného porézního TiO₂ filmu na skleněném substrátu. b) Schematické zobrazení nanokrystalických TiO₂ matic a depozice stříbrných nanočástic UV fotokatalýzou z vodného roztoku AgNO₃.

Extinkce porézních nanokrystalických matic připravených z 2, 4, a 6 (hm.) % koloidních roztoků TiO₂ je zobrazena na obr. 3.3(a). Patrná je energie zakázaného pásu anatasu TiO₂ v okolí energie 3,2 eV, jež se projevuje výrazným nárůstem extinkce. Ve viditelné oblasti spektra je extinkce vzorků ovlivněna především rozptylem světla na shlucích nanokrystalů TiO₂, které se nepodařilo rozdělit v průběhu přípravy koloidního roztoku. Připravené TiO₂ matrice mají mléčně bílé zbarvení. Extinkce výsledných TiO₂ filmů roste s koncentrací výchozího roztoku. Tloušťka filmů byla pomocí mikrometrového měřítka odhadnuta jako submikronová.



Obr. 3.4 Průběh depozice stříbra do porézních matic TiO₂ připravených z různě koncentrovaných roztoků nanokrystalů TiO₂ v etanolu (zelená - 2 hm. % roztok, černá - 6 hm. % roztok). a) Extinkční spektrum po 0, 15 a 90 min depozice. b) Příspěvek deponovaných stříbrných nanočástic k extinkci. Uváženo jako rozdíl extinkčních spekter po 15 a 90 min depozice vůči extinkčnímu spektru na počátku depozice (0 min). Čtverce označují vývoj spektrální polohy maxima extinkce stříbrných nanočástic v průběhu depozice.

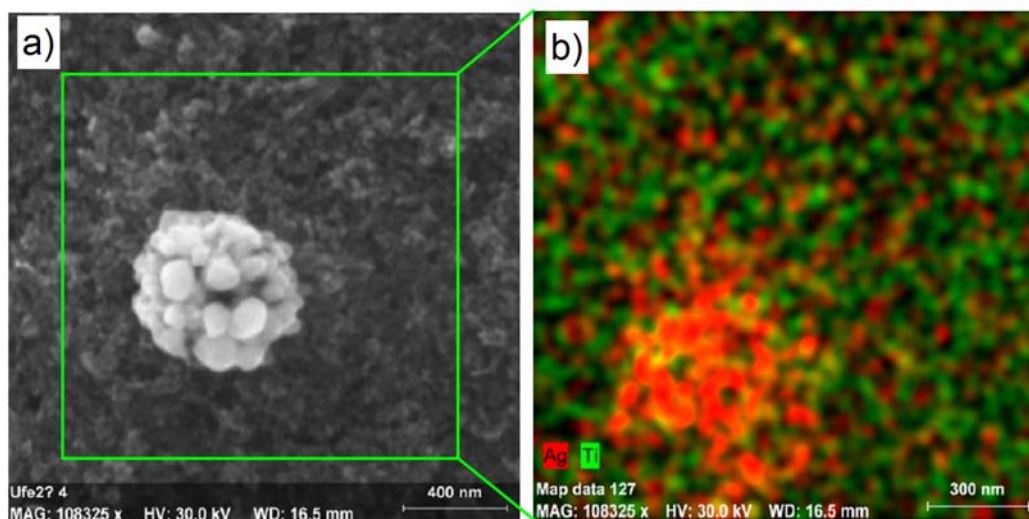
Výchozí koncentrace TiO₂ roztoků výrazně ovlivňuje nejen depozici stříbra (viz obr. 3.4), ale i míru fotochromické odezvy (obr. 3.5(a)).



Obr. 3.5 Fotochromická odezva Ag-TiO₂ filmů připravených a) do různých TiO₂ (2, 4, 6 %) matric (depozice stříbra 32 min); b) s různě dlouhou depozicí stříbra (3, 15, 32, 60 min) do 6 % matrice. Osvit: 543 nm (2,28 eV - zobrazeno šipkou), 20 mW/cm², 15 min.

Stříbro se rychleji (pozorováno z nárůstu extinkce) deponuje do TiO₂ matric připravených z koncentrovanějších roztoků, viz obr. 3.4. Výchozí matrice výrazně ovlivňuje i extinkční spektrum vzniklých stříbrných nanočástic. Stříbrné nanočástice připravené do matrice z 6 % roztoku mají rezonanční frekvence modře posunuty ve srovnání se stříbrnými nanočásticemi připravenými do matrice z 2 % roztoku, viz obr. 3.4(b).

Fotochromická odezva filmů je výrazně ovlivněna charakterem TiO₂ matrice a dobou depozice stříbrných nanočástic do filmu, viz obr. 3.5. Fotochromická odezva byla pozorována vyšší u matric připravených z koncentrovanějších koloidních roztoků TiO₂. V našich podmínkách (viz tab. 3.2) byla nalezena optimální doba fotokalalytické depozice stříbra s ohledem na maximalizaci fotochromické odezvy 30 min. Pro kratší časy depozice je změna extinkce menší, pro delší časy změna extinkce je obdobná, příp. mírně slabší (viz obr. 3.5(b)).



Obr. 3.6 a) Zobrazení Ag-TiO₂ nanokompozitu pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. b) Mapa prvků titanu a stříbra vyznačené oblasti získaná pomocí analýzy energie rentgenového záření. [Obrázky získány díky spolupráci s prof. V. Matolínem (KFPP, MFF UK)]

Morfologie připraveného Ag-TiO₂ filmu (6 % matrice, depozice Ag 30 min) byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, viz obr. 3.6.

Na základě analýzy energie rentgenového záření (charakteristické pro jednotlivé prvky) bylo objeveno, že převážná část filmu sestává z rovnoměrně prolnutých drobných nanočástic TiO₂ a stříbra (viz obr. 3.6(b)). Avšak na povrchu filmu jsou lokálně patrné i členité stříbrné nanočástice o velikosti několika set nanometrů.

Diskuze

Fotochromická odezva výsledného Ag-TiO₂ nanokompozitu je silně ovlivnitelná, jak charakterem výchozí matrice, tak i způsobem depozice stříbrných nanočástic. V průběhu depozice se výsledné extinkční spektrum stříbrných nanočástic červeně posouvá, tento posun je výraznější u vzorků deponovaných do matrice z 2 % roztoku oproti matrici z 6 % roztoku (obr. 3.4(b)). Tento posun lze vysvětlit tím, že s dobou depozice roste anizotropie a velikost výsledných stříbrných nanočástic. Tvar a velikost vzniklých stříbrných nanočástic jsou výrazně ovlivněny tvarem pórů TiO₂ matrice [139]. Menší míra posuvu extinkce s dobou růstu Ag nanočástic u 6 % matric oproti 2 % matrici je pravděpodobně způsobena tím, že do 6 % matric narůstají pravidelnější a menší stříbrné nanočástice. O čemž svědčí i celkový modrý posuv spektra u 6 % matric.

Nárůst fotochromické odezvy je více než desetinasobný u Ag-TiO₂ filmu připraveného z 6 % roztoku oproti filmu z 2 % roztoku, což značí, že samotná morfologie vzniklého filmu má velmi výrazný vliv na míru fotochromického jevu. Byla-li by hloubka vypálené díry úměrná pouze množství Ag-TiO₂ nanokompozitu, očekávali bychom pouze trojnásobný nárůst.

V rámci této disertační práce byl laděn malý počet parametrů přípravy Ag-TiO₂ filmů a v omezeném rozsahu. Bylo nalezeno, že nanoprášek VP TiO₂ P90 je vhodný pro přípravu fotochromického filmu a při zkoumání parametrů přípravy vyplynulo, že fotochromická odezva se nelineárně zvyšuje s koncentrací výchozího koloidního roztoku TiO₂. Narůstající čas fotokatalytické depozice stříbra přispívá ke zlepšení fotochromické odezvy filmu pouze do hodnoty 30 min. Delší doba depozice sice způsobuje celkový nárůst extinkce filmu, ale mírně zhoršuje míru fotochromické odezvy.

Z uvedených výsledků je patrné, že v procesu optimalizace přípravy Ag-TiO₂ jsme teprve na začátku a přehled získaných závislostí slouží pouze jako návod, jakým směrem by bylo vhodné ladit parametry pro maximalizaci fotochromické odezvy.

3.3.2 Závěr

Uspěli jsme v přípravě nanokompozitu s mnohobarevnou fotochromickou odezvou, nicméně stále nám zbývá široký optimalizační prostor pro zvýšení míry jevu. Většina deponovaného stříbra (přibližně 85 %) je totiž fotochromicky neaktivní, což je patrné ze srovnání celkové extinkce stříbrných nanočástic ~1,2 s hloubkou vypálené díry ~-0,15 (obr. 3.4(b) a 3.5(a)).

Na uvedené výsledky bylo navázáno a optimalizace byla rozvinuta v rámci diplomové práce Mgr. Pavla Galáře s názvem „Fotochromický jev v nanoporézním filmu TiO₂ s nanokrystaly Ag,“ vypracované na KCHFO MFF UK v letech 2007-2009 [200].

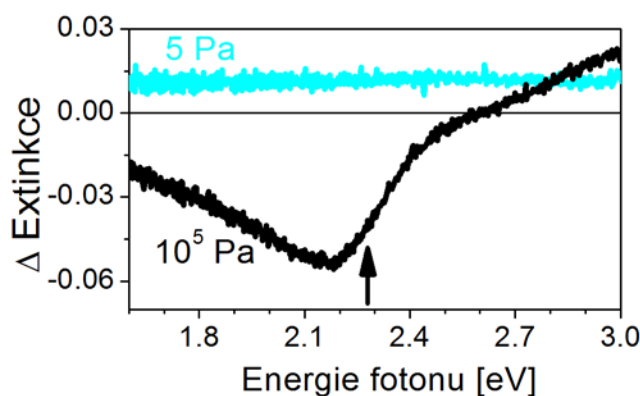
Připravené filmy nám dobře posloužily pro fotoluminiscenční spektroskopii a studium mnohobarevného fotochromického jevu.

3.4 Fotochromická transformace

U vzorků vykazujících nejsilnější fotochromickou odezvu (parametry přípravy viz tab. 3.2) jsme detailně studovali změny v extinkčních spektrech během laserové expozice v závislosti na tlaku okolní atmosféry, vlnové délce a intenzitě světla. Počáteční fázi fotoindukovaných změn jsme analyzovali a v analogii s teorií vypalování děr jsme navrhli jednoduchý fenomenologický model.

3.4.1 Vliv tlaku okolní atmosféry

Na obr. 3.4.1 jsou zobrazeny změny v extinkčním spektru vzorku po laserovém osvětlení (543 nm (2,28 eV), 20 min, 20 mW.cm⁻²) za tlaku okolního vzduchu 5 a 10⁵ Pa. Je patrné, že k vypálení díry do extinkčního spektra dochází při atmosférickém tlaku vzduchu, avšak nikoliv při sníženém tlaku vzduchu.



Obr. 3.7 Změna extinkce při laserovém osvětlení (543 nm, 20 mW.cm⁻², 20 min) při atmosférickém tlaku (černá čára) a při tlaku 5 Pa (modrá čára).

Diskuze

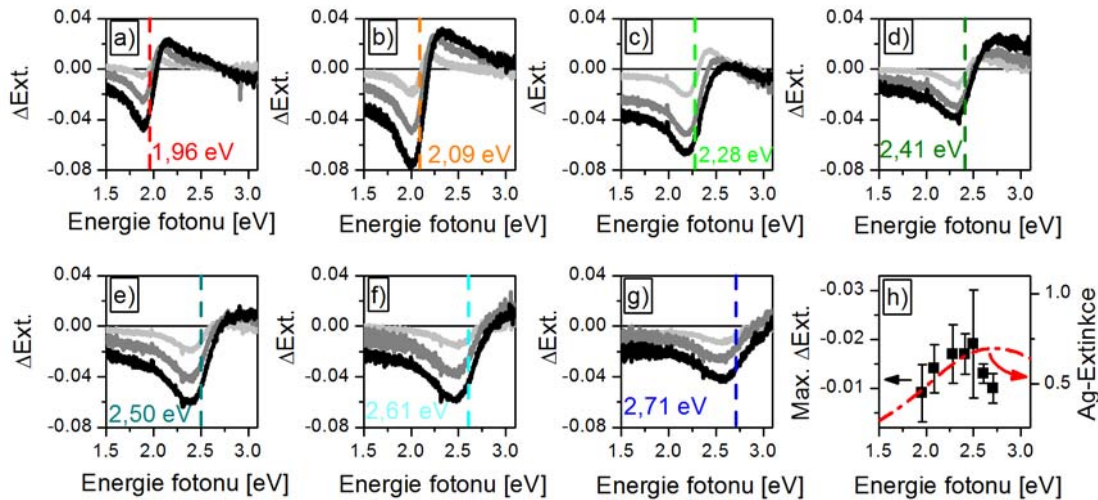
Naše měření potvrdila, že k fotoindukované změně extinkčního spektra stříbrných nanočástic dochází pouze za přítomnosti vzduchu. Toto pozorování potvrzuje fotochemickou povahu jevu, při níž dochází k interakci Ag-TiO₂ nanokompozitu s molekulami vzduchu. Tento závěr je v souladu s pozorováním ostatních skupin vyvíjejících fotochromický Ag-TiO₂ nanokompozit [139]. Y. Ohko a kol. na základě podrobných experimentů realizovaných v atmosférách různých plynů zjistili, že klíčovým plynem je kyslík a důležitá je i přítomnost vody [139,188].

Nepatrný celkový nárůst extinkce při sníženém tlaku bude diskutován v kapitole 3.5.2.

3.4.2 Vliv vlnové délky a intenzity osvětlení

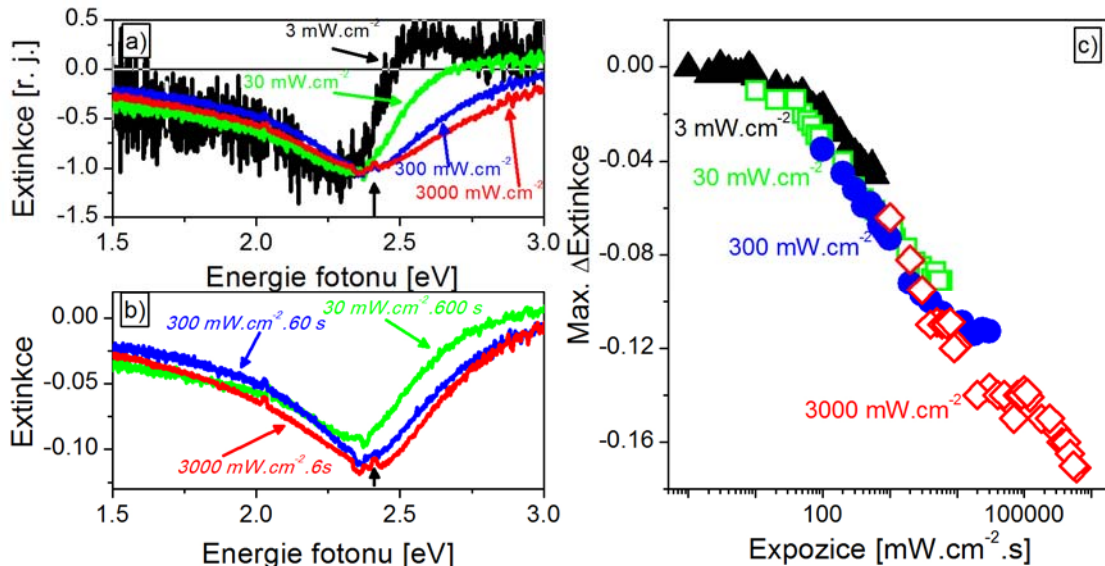
Extinkční spektra připraveného Ag-TiO₂ nanokompozitu se měnila v důsledku laserového osvětlení. Spektrum a rychlost těchto změn závisela na vlnové délce (obr. 3.8) a intenzitě světla (obr. 3.9). Maximální pokles hodnoty extinkce (pro hodnoty expozice do 3000 mJ.cm⁻²) byl pozorován zhruba na energii o 0,1 eV nižší, než odpovídala energii fotonu použitého světla a současně docházelo i k postupnému nárůstu extinkce v oblasti

vyšších energií než byla energie fotonu exponujícího světla (viz obr. 3.8). Díry vypalované do extinkčního spektra v modré oblasti jsou spektrálně širší než díry vypalované v červené oblasti.



Obr. 3.8 Změny extinkce po 1 min (světle šedá), 5 min (šedá) a 15 min (černá) osvětlení s plošným výkonem 3 mW.cm^{-2} a různými vlnovými délkami: a) 633 nm (1,96 eV), b) 594 nm (2,09 eV), c) 543 nm (2,28 eV), d) 514 nm (2,41 eV), e) 496 nm (2,50 eV), f) 476 nm (2,61 eV), g) 458 nm (2,71 eV). h) Čtverce - průměrná hloubka vypálené díry v závislosti na energii fotonu dopadajícího světla po expozici 180 mJ.cm^{-2} . Červená čára - příspěvek stříbrných nanočástic k celkové extinkci nanokompozitního filmu Ag-TiO₂.

Na obr. 3.8(h) je vynesena průměrná hloubka vypálené díry v závislosti na energii fotonu použitého světla po expozici $180 \text{ mW.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Průměrná hodnota byla určena na základě 4 měření na každé vlnové délce (2x s plošnou intenzitou 3 mW.cm^{-2} a 2x s intenzitou 6 mW.cm^{-2}), chybové úsečky udávají směrodatnou odchylku. Pro srovnání je do obrázku zakreslen počáteční příspěvek stříbrných nanočástic k extinkci vzorku před expozicí (červená čára).



Obr. 3.9 a) Srovnání tvaru vypálených děr do extinkčního spektra po 1 min osvětlení (514 nm (2,41 eV)) s různým plošným výkonem: 3 mW.cm^{-2} (černá), 30 mW.cm^{-2} (zelená), 300 mW.cm^{-2} (modrá), 3000 mW.cm^{-2} (červená). Křivky jsou normované. b) Srovnání absolutních změn extinkčního spektra při stejné hodnotě světelné expozice 18000 mJ.cm^{-2} dosažené pomocí různých plošných výkonů světla za odpovídající čas: 30 mW.cm^{-2} , 600 s (zelená), 300 mW.cm^{-2} , 60 s (modrá), 3000 mW.cm^{-2} , 6 s (červená). c) Průběh maximálního poklesu extinkce v závislosti na expozici dosahované různými hodnotami plošného výkonu: 3 mW.cm^{-2} (černá), 30 mW.cm^{-2} (zelená), 300 mW.cm^{-2} (modrá), 3000 mW.cm^{-2} (červená).

Se zvyšující se expozicí roste nejen hloubka vypálené díry, ale i její šířka. Tento trend je patrný jednak z časového průběhu vypalování děr (obr. 3.8(a-g)), ale i srovnáme-li tvar vypálených děr po 1 min osvětlování různými intenzitami (viz obr. 3.9(a)).

Na obr. 3.9(b) jsou srovnány změny extinkce po celkové expozici 18000 mJ.cm^{-2} laserovým světlem na vlnové délce 514 nm dosažené třemi různými kombinacemi výkonu a expoziční doby. Ze závislosti je patrné, že s rostoucí intenzitou výkonu se spektrální maximum vypálené díry více blíží vlnové délce exponujícího světla (odpovídající energie je označena šipkou) a mírně roste i hloubka vypálené díry.

Závislost maximální změny extinkce na expozici je vynesena v grafu 3.9(c). Maximální pokles roste s celkovou expozicí. V prvním přiblížení jev závisí na celkově dodané světelné energii a nikoliv na intenzitě s jakou byla dodávána (v oboru plošných výkonů $3\text{-}3000 \text{ mW.cm}^{-2}$). Avšak podíváme-li se podrobněji, zjistíme, že s větší intenzitou jsou při stejné expozici změny v extinkci nepatrně větší (viz též obr. 3.9(b)).

Fotoindukované změny extinkčních spekter byly samovolně nevratné (týdny) při ponechání vzorku ve tmě za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Reverzibilita v důsledku UV osvětlení nebyla studována.

Diskuze

Připravený Ag-TiO₂ materiál vykazuje mnohobarevný fotochromický jev ve studované oblasti vlnových délek 458-633 nm. Pro nízké expozice (do 3000 mJ.cm^{-2}) nedochází pouze k poklesu extinkce na vlnové délce osvětlení (jak bylo předpovězeno jednoduchým náhledem na obr. 3.2), ale zároveň je pozorován i nárůst extinkce na kratších vlnových délkách. Toto chování bude důkladně analyzováno a vysvětleno v následující kapitole. Pro velké expozice ($> 6000 \text{ mJ.cm}^{-2}$) se spektrální poloha maxima poklesu extinkce shoduje s vlnovou délkou laseru a změna extinkce má charakter symetrické vypálené díry, což je plně v souladu s modelem na obr. 3.2.

Hloubka a šířka vypálené díry rostou s expozicí. Zároveň tvar vypálených děr je spektrálně závislý. Rozšiřují se směrem k vyšším energiím fotonu, což odpovídá představě, že nanočástice s plasmonovou rezonancí v modré oblasti spektra mají širší spektrální odezvu (obr. 3.8(a-g)). Tento jev byl u nanočástic vzácných kovů teoreticky předpovězen i experimentálně změřen [128,201,202]. Průměrná hloubka vypálených děr kopíruje nárůst nehomogenně rozšířeného extinkčního spektra stříbrných nanočástic v červeno-zelené oblasti spektra (obr. 3.8(h)). Menší maximální změna extinkce v modré oblasti pravděpodobně souvisí s větší celkovou šířkou vypálených děr.

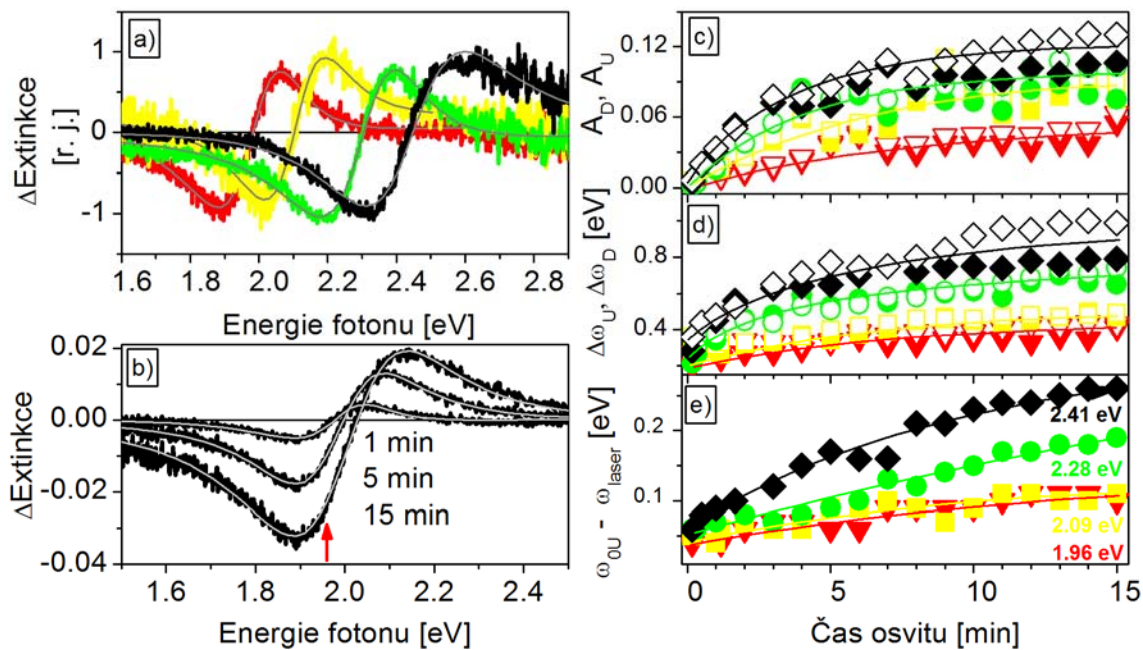
V oboru námi použitých plošných výkonů světla ($3\text{-}3000 \text{ mW.cm}^{-2}$) je celková hloubka vypálené díry závislá na celkově dodané energii. Což naznačuje, že i v režimu s nejvyšším výkonem se pohybujeme v oblasti, kde dochází k potlačení extinkce v důsledku fotochromické transformace a nikoliv v důsledku termálních změn (např. tavení stříbrných nanočástic). Dle C. Dahmena a kol. při osvětlení Ag-TiO₂ nanokompozitu kontinuálním laserovým světlem na vlnové délce 532 nm s plošným výkonem 850 mW.cm^{-2} dochází k zahřátí stříbrných nanočástic pouze v řádu mK [187].

Ze získaných dat vyplývá, že pokles extinkce probíhá tím rychleji, čím větším laserovým výkonem je Ag-TiO₂ nanokompozit osvětlován (a pokles závisí na celkově dodané energii, nikoliv na intenzitě s jakou byla energie dodávána). Tento závěr je v rozporu s pozorováními, jaká byla učiněna u Ag-TiO₂ nanokompozitu připraveného magnetronovým naprašováním, kdy pokles extinkce byl podobně rychlý při kontinuálním laserovém (532 nm) osvětlení s plošnými výkony 850 a 2350 mW.cm^{-2} [187]. Rozdíl v chování může být vysvětlen odlišnou morfologií vzorků. Zatímco magnetronovým naprašováním vznikají kulové nanočástice plně zabudované do oxidu titaničitýho [185,187],

u chemicky deponovaných nanočástic do nanoporézní TiO₂ matrice lze očekávat mnohem nepravidelnější tvar [139,189]. Obecně rychlost procesu fototransformace stříbrných nanočástic se může zvyšovat pouze do určité hodnoty výkonu laserového světla, pak nastává saturace. Hodnota saturačního výkonu je zřejmě pro vzorky připravené různými metodami odlišná. Při fototransformaci mikroskopicky dochází k přechodu vybuzených elektronů do okolní matrice, a míra tohoto přechodu je tím větší, čím větší je intenzita budícího světla a čím větší je povrch nanočástic. Proto lze u stříbrných nanočástic nepravidelných tvarů (s celkově větší plochou povrchu než mají kulové nanočástice shodného objemu) očekávat vyšší hodnotu saturační energie.

3.4.3 Analýza počáteční fáze fotochromické transformace

Z experimentálních dat jsme vypořizovali (obr. 3.8(a-d)), že pro malé osvity dochází současně k poklesu (v okolí energie laseru) i k nárůstu extinkce (na vyšších energiích než je energie laseru). Míry poklesu a nárůstu jsou zhruba srovnatelné. Toto chování může být vysvětleno tak, že v primární fázi osvitu nedochází k úplné optické deaktivaci interagujících stříbrných nanočástic, ale k modrému posunu maxima jejich rezonanční frekvence.



Obr. 3.10 Analýza experimentálních dat zachycujících počáteční fázi fotochromické transformace. a) Tvary změn extinkčních spekter v důsledku 1 min laserového osvitu (3 mW.cm^{-2}): 1,96 eV - červená, 2,09 eV - žlutá, 2,28 eV - zelená, 2,41 eV - černá. b) Časový průběh fototransformace při osvitu 1,96 eV, 3 mW.cm^{-2} . V a) i b) hladké šedé křivky vznikly užitím modelu popsáno v textu.

Vpravo: časový vývoj parametrů navrženého modelu: c) amplitudy A_U , A_D , d) spektrální šířky $\Delta\omega_U$, $\Delta\omega_D$ e) centrální energie narůstající Lorentzovy křivky vztažená k energii fotonu osvětlujícího laseru: $\omega_{0U} - \omega_{\text{laser}}$. Barvy odpovídají různým energiím fotonu exponujícího světla: červená - 1,96 eV, žlutá - 2,08 eV, zelená - 2,28 eV, černá - 2,41 eV. Otevřené symboly odpovídají: A_D , $\Delta\omega_D$, plné symboly: A_U , $\Delta\omega_U$.

Abychom lépe porozuměli pozorovaným změnám, navrhli jsme jednoduchý model. Extinkční spektrum jedné stříbrné nanočástice může být velmi dobře charakterizováno Lorentzovou křivkou (3.9). V rámci analogie se spektroskopii vypalování děr vyplývá, že tvar vypálené díry by měl být též popsán Lorentzovou křivkou. V našem případě jsme pro popis pozorovaných spektrálních změn v extinkci (ΔE) použili součet dvou Lorentzových

křivek (3.10), kdy jedna odpovídá poklesu extinkce (indexy D) a druhá nárůstu extinkce (indexy U).

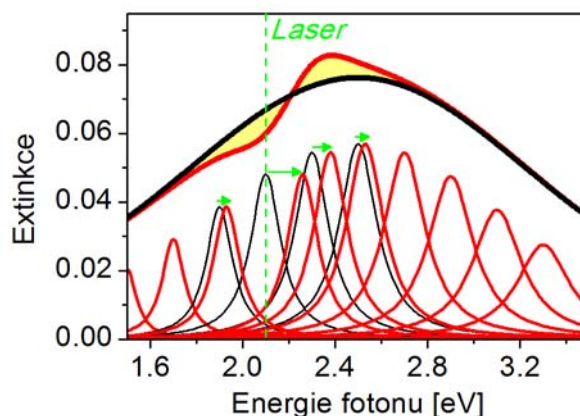
$$\Delta E(\omega) = -A_D \frac{2}{\pi \Delta\omega_D} \frac{1}{\frac{(\omega - \omega_{0D})^2}{(\Delta\omega_D/2)^2} + 1} + A_U \frac{2}{\pi \Delta\omega_U} \frac{1}{\frac{(\omega - \omega_{0U})^2}{(\Delta\omega_U/2)^2} + 1} \quad (3.10)$$

$A_{D/U}$ značí celkovou amplitudu, $\omega_{0D/U}$ centrální rezonanční frekvenci a $\Delta\omega_{D/U}$ spektrální šířku.* Centrální rezonanční frekvenci odpovídající poklesu extinkce jsme ztotožnili s frekvencí laserového světla $\omega_{0D} = \omega_{laser}$.

Shoda navrženého modelu s experimentálními daty je patrná z obr. 3.10(a), (b). Analyzovali jsme experimentální data získaná při osvětlování různými vlnovými délkami včetně časové závislosti průběhu změn. Hodnoty získaných parametrů jsou shrnuty na grafech 3.10(c-e). Ačkoliv počet volných parametrů je poměrně vysoký (amplitudy $A_{D/U}$, spektrální šířky $\Delta\omega_{D/U}$ a centrální frekvence ω_{0U}), systematická analýza velkého množství experimentálních dat nám nabídla konzistentní představu probíhajícího děje.

Amplitudy a šířky Lorentzových křivek, odpovídající nárůstu/poklesu extinkce, se v čase mění téměř shodně. Což odpovídá mikroskopické představě, že nedochází k potlačení extinkce v důsledku laserového osvětlení, ale k posunu rezonančních frekvencí interagující třídy nanočástic beze změny míry extinkce. Spektrálně integrovaná extinkce je zachována, dochází pouze k redistribuci stříbrných nanočástic v jednotlivých třídách (viz obr. 3.11).

K modrému posuvu rezonančních frekvencí interagujících stříbrných nanočástic může docházet především díky změně jejich velikosti, tvaru a indexu lomu okolního prostředí. Světlem indukovaná oxidace vybuzených stříbrných nanočástic může vést ke změně všech tří parametrů.



Obr. 3.11 Schéma shrnující představu počáteční fáze fotochromické transformace v důsledku osvětlení úzkou laserovou čarou. Překrývající se Lorentzovy křivky (slabé černé čáry) odpovídající homogennímu spektrálnímu rozšíření jednotlivých tříd stříbrných nanočástic tvoří nehomogenně rozšířené spektrum (silná černá čára). V důsledku osvětlení dochází k modrému posuvu plasmonových rezonancí interagujících tříd nanočástic (tenké červené čáry) a tento posuv je tím větší, čím více daná třída nanočástic interaguje s dopadajícím světlem. Spektrum po fotochromické transformaci je vyznačeno tlustou červenou čarou.

Dle teorie spektroskopie vypalování děr je minimální šířka vypálené díry (v limitě nulové expozice) rovna dvojnásobku homogenního rozšíření [203]. Z analýzy experimentálních dat vyplývá, že homogenní rozšíření plazmonových rezonancí stříbrných

* Frekvenci ω i spektrální šířku $\Delta\omega$ uvažujeme v jednotkách eV.

nanočástic v matrici TiO_2 se pohybuje v rozmezí 100-200 meV a roste s energií fotonu laserového světla. Toto pozorování je v soulasu s dosud publikovanými poznatky ohledně souvislosti maximální rezonanční frekvence a spektrální šířky rezonance u drobných nanočástic vzácných kovů (<20 nm) [128,201,202].

3.4.4 Závěr

Ukázali jsme, že Ag- TiO_2 nanokompozit vykazuje mnohobarevný fotochromický jev. Fototransformace probíhá v přítomnosti vzduchu, nikoliv ve vakuu, což svědčí o interakci nanokompozitu s molekulami vzduchu.

Míra fotochromické transformace především závisí na celkové expozici. Intenzita laserového výkonu (v rozsahu 3-3000 mW.cm^{-2}), s jakou bylo dané expozice dosaženo, nemá na hloubku vypálené díry v extinkčním spektru vliv, mírně ovlivňuje šířku a spektrální polohu maxima vypálené díry. Pro vysoké hodnoty expozice (> 6000 mJ.cm^{-2}) se spektrální poloha maxima změny extinkce shoduje s vlnovou délkou použitého laseru.

V počátečních fázích fotochromické transformace (pro nízké expozice do 3000 mJ.cm^{-2}) nedochází pouze k poklesu extinkce, ale je pozorován i nárůst extinkce na kratších vlnových délkách než je energie osvětlujícího laseru. Tento jev jsme vysvětlili nárůstem rezonanční frekvence interagujících nanočástic. Modrý posuv rezonančních frekvencí je zapříčiněn změnou tvaru, velikosti a okolního indexu lomu nanočástic během fotooxidace.

V rámci analogie se spektroskopii vypalování děr jsme vypracovali jednoduchý model, který nám umožnil odhadnout homogenní šířku plazmonových rezonancí stříbrných nanočástic v matrici oxidu titaničitého: 100-200 meV. Homogenní šířka je větší v modré oblasti spektra.

3.5 Luminiscence Ag-TiO₂ nanokompozitu - vliv okolních podmínek

V této kapitole se zaměříme na fotoluminiscenční (PL) spektroskopii nanokrystalických filmů TiO₂ a Ag-TiO₂ nanokompozitu. Vzorčky byly připraveny standardní metodou (viz kap. 3.3.1). Byl použit koncentrovanější - 10 (hm.) % roztok TiO₂ nanočástic, stříbro bylo deponováno po dobu 30 min. Jako substrát bylo použito křemenné sklo.

Při zkoumání fotoluminiscence nanokrystalického TiO₂ byly použity matrice bez deponovaného stříbra. Část matric byla kromě teploty 500°C vyžhána i při teplotě 700°C. Vzorčky jsou v následujícím textu označovány jako TiO₂(500°C) a TiO₂(700°C).

Luminiscenční měření jsme prováděli při různém tlaku okolního vzduchu (5 Pa a 10⁵ Pa). Zkoumali jsme teplotní závislost PL v oboru 10-300 K. K excitaci časově integrované luminiscence jsme použili dvě vlnové délky kontinuálního He-Cd laseru odpovídající jednak energii větší než je energie zakázaného pásu TiO₂ ($E_g=3,2$ eV): 325 nm (3,82 eV) a jednak energii menší - 442 nm (2,82 eV). Pro měření ultrarychlého doznívání PL jsme použili uspořádání popsané v kap. 1.2.3, kdy byla PL buzena 70 fs laserovými pulsy na vlnové délce 405 nm.

Zaměřili jsme se na část fotoluminiscenčního spektra pozorovatelného ve viditelné a v blízké UV oblasti. V následujících dvou podkapitolách bychom rádi ukázali, jak pomocí fotoluminiscenční spektroskopie lze sledovat přechody nosičů náboje nejprve v systému nanokrystalické TiO₂ - vzduch, a následovně jak je tento přenos modifikován přítomností stříbrných nanočástic. Podařilo se nám dokumentovat i změny ve fotoluminiscenčním spektru Ag-TiO₂ nanokompozitu v průběhu fotochromické transformace.

3.5.1 Luminiscence nanokrystalického TiO₂

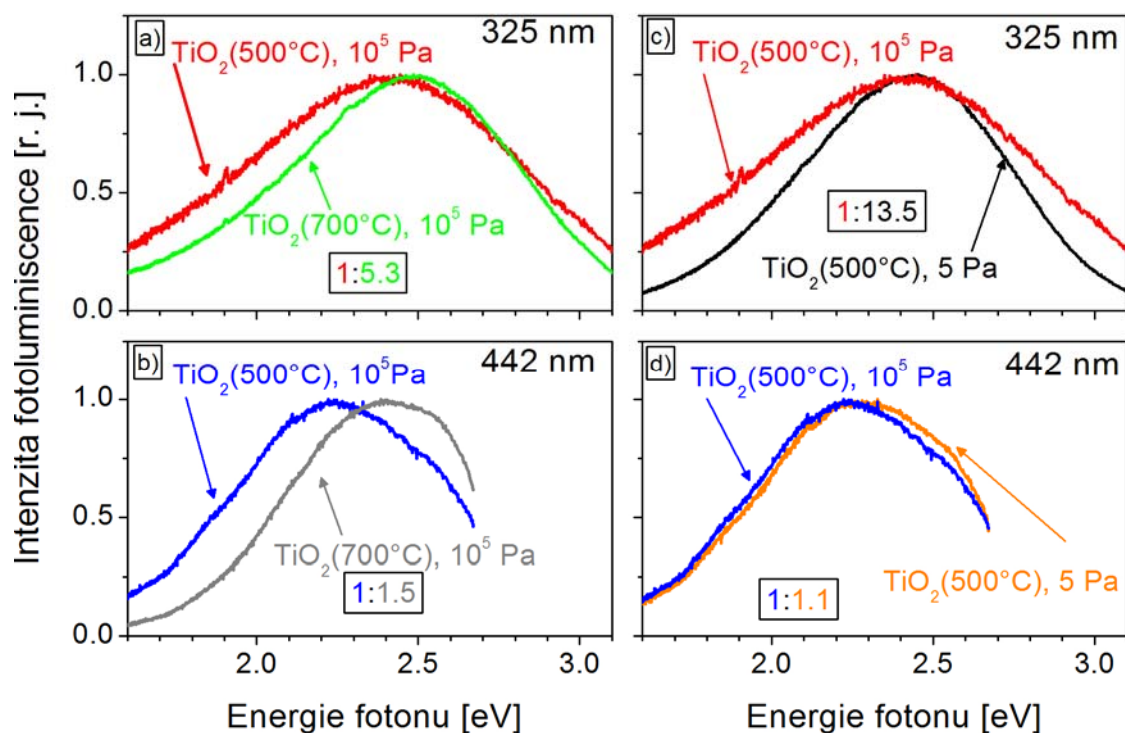
Při studiu fotoluminiscence (PL) nanokrystalického TiO₂ jsme se soustředili na odlišení intrinsické luminiscence pocházející ze zářivé rekombinace autolokalizovaných excitonů (STE) a luminiscence spjaté s povrchovými stavy. Jak bylo nastíněno v kapitole 3.2.2, oba luminiscenční procesy se projevují širokým pásem s maximem v zelené oblasti spektra.

Relativní váhu jednotlivých PL procesů jsme ladili měněním podmínek fotoluminiscenčních měření (především vlnovou délkou excitace) a teplotou žhání vzorku.

PL spektra vzorků TiO₂(500°C) a TiO₂(700°C) při excitaci s energiemi přes zakázaný pás (325 nm) a do zakázaného pásu (442 nm), za atmosférického a sníženého tlaku vzduchu (5 Pa) jsou souhrnně zobrazena na obr. 3.12.

Fotoluminiscenční spektra excitovaná 442 nm jsou užší než spektra excitovaná 325 nm a jejich tvar více závisí na teplotě žhání vzorku (srov. 3.12(a), (b)), jež ovlivňuje kvalitu povrchových stavů. Toto pozorování je v souladu s předpokladem, že pomocí excitace 442 nm (2,82 eV) budíme především PL z povrchových stavů, zatímco s excitací 325 nm (3,82 eV) jsou tvořeny v objemu nanokrystalů autolokalizované excitony. Vzorek žháný na vyšší teplotě (700 C) vykazuje vyšší intenzitu PL: 5,3x pro excitaci 325 nm a 1,5x pro excitaci 442 nm.

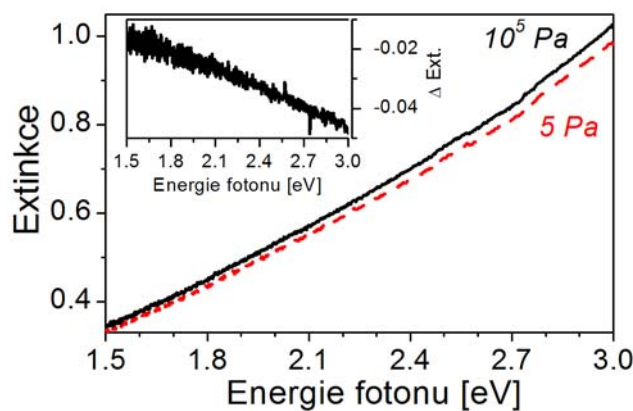
PL spektra buzená s energií přes zakázaný pás (325 nm) jsou silně závislá na okolním tlaku vzduchu. Pro nízké tlaky (5 Pa) intenzita naroste 13,5x (viz obr. 3.12(c)). U excitace s nižší energií, než je energie zakázaného pásu TiO₂, fotoluminiscenční spektrum se snižujícím se tlakem zůstane téměř nezměněno (obr. 3.12(d)), dojde k mírnému modrému posuvu a nárůstu o 10%.



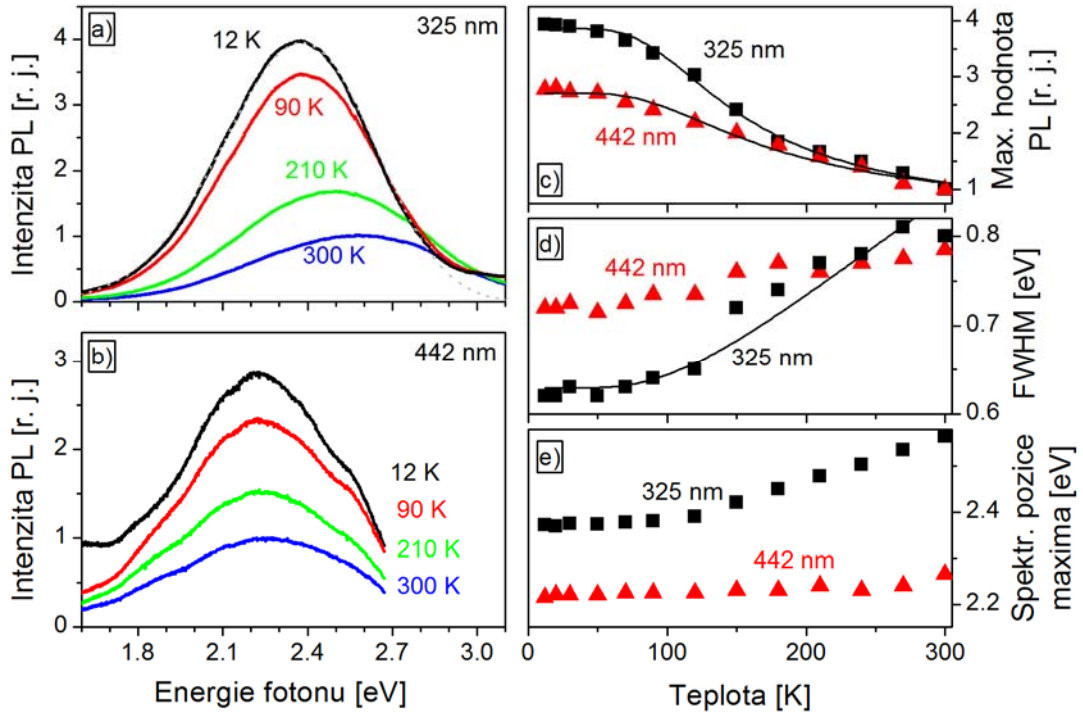
Obr. 3.12 Srovnání fotoluminiscenčních spekter nanokrystalických TiO_2 žháných za různých teplot: $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$, $\text{TiO}_2(700^\circ\text{C})$, excitovaných dvěma různými vlnovými délkami 325 nm a 442 nm a za okolních tlaků vzduchu 5 a 10^5 Pa. a) Srovnání PL vzorků $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$ a $\text{TiO}_2(700^\circ\text{C})$ při excitaci 325 nm za tlaku vzduchu 10^5 Pa. b) Srovnání PL vzorků $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$ a $\text{TiO}_2(700^\circ\text{C})$ při excitaci 442 nm za tlaku vzduchu 10^5 Pa. c) PL vzorku $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$ při excitaci 325 nm při různých tlacích vzduchu. d) PL vzorku $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$ při excitaci 442 nm při různých tlacích vzduchu.

Všechny křivky jsou normovány na maximum. Relativní poměr intenzit je vyjádřen pomocí čísel v rámečku. Barvy čísel jsou shodné s barvami křivek. Vyšší číslo znamená, kolikrát byla odpovídající PL silnější.

Okolní tlak vzduchu ovlivňuje energetické stavy v zakázaném pásu, což je dobře patrné ze změny extinkčního spektra vzorku s odčerpáním vzduchu (obr. 3.13). V důsledku poklesu okolního tlaku dochází ke snížení extinkce vzorku, a tento pokles je silnější v modré oblasti spektra. Všechny změny v PL a extinkčních spektrech se změnou tlaku okolního vzduchu jsou dokonale vratné.

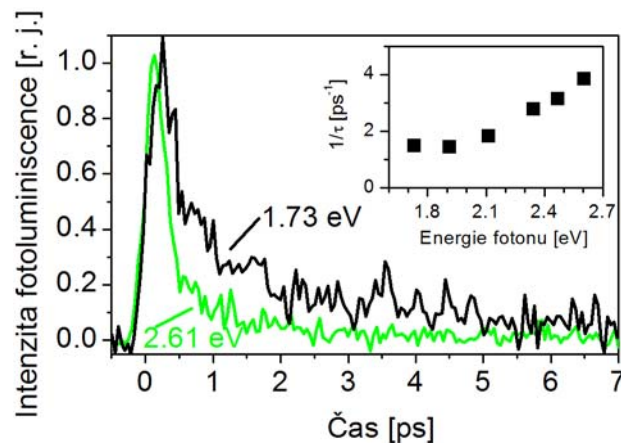


Obr. 3.13 Hlavní panel - extinkční spektrum TiO_2 matrice při tlaku vzduchu 5 a 10^5 Pa. Menší panel - rozdíl křivek znázorněných v hlavním obrázku ($\text{Ext}(10^5 \text{ Pa})$ minus $\text{Ext}(5 \text{ Pa})$).



Obr. 3.14 Teplotní závislost PL vzorku $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$. a) Excitace 325 nm, šedá tečkovaná čára - teoretický fit dle (3.11). b) Excitace 442 nm. c) Srovnání teplotní závislosti maximálních hodnot PL intenzit při excitaci 325 nm a 442 nm, tenké čáry odpovídají závislosti (3.12). d) Srovnání šířek (FWHM), tenká čára dle (3.13). e) Teplotní závislost spektrální polohy maxima PL při excitaci 325 nm a 442 nm. [PL data pro excitaci vlnovou délkou 442 nm přejata s laskavým svolením od P. Galáře]

Pro obě excitační vlnové délky jsme změřili teplotní závislost fotoluminiscence v oboru teplot 10 - 300 K (viz obr. 3.14). V obou případech intenzita fotoluminiscence narůstala s klesající teplotou. Nicméně teplotní vývoj PL spekter se výrazně lišil pro obě excitační vlnové délky. Zatímco v případě buzení přes zakázaný pás (325 nm) došlo k výraznému zúžení a červenému posuvu PL pásu o 200 meV se změnou z 300 K na 10 K. U excitace 442 nm s klesající teplotou nedošlo k žádné markantní změně PL spektra.



Obr. 3.15 Ultrarychlé dohasínání fotoluminiscence vzorku $\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$ studované metodou součtové frekvence při excitaci laserovými pulsy: 70 fs, 405 nm. Hlavní panel - pokles PL studovaný na vlnových délkách odpovídajících energiím 1,73 eV a 2,61 eV. Křivky jsou normovány. Menší panel - spektrální závislost reciproké efektivní doby života PL.

Metodou součtové frekvence jsme studovali ultrarychlé dohasínání PL nanokrystalického TiO₂. PL byla v tomto případě buzena 70 fs laserovými pulsy na vlnové délce 405 nm, což odpovídá energii 3,06 eV. Tato hodnota je též nižší než energie zakázaného pásu anatasu (3,2 eV). Měření proběhla za atmosférického tlaku a pokojové teploty. Průběh poklesu PL je neexponenciální a spektrálně závislý (viz obr. 3.15). Rychlost dohasínání PL jsme charakterizovali pomocí reciproké efektivní doby života $1/\tau$, přičemž τ odpovídá časovému intervalu, během kterého intenzita PL poklesne na 1/e maximální hodnoty. Luminiscence dohasíná rychleji na kratších vlnových délkách.

Diskuze

Pozorované chování fotoluminiscence nanokrystalického TiO₂ za různých okolních podmínek a při dvou různých excitačních režimech (přes zakázaný pás E_g , a s energií menší než E_g) svědčí minimálně o dvou odlišných PL procesech.

Teplotní závislost PL excitované přes zakázaný pás (325 nm) je shodná s teplotní závislostí PL způsobené zářivou rekombinací autolokalizovaných excitonů (STE) v objemových krystalech anatasu [142,151]. Druhý výrazný PL mechanismus dominuje při excitaci světlem s energií fotonu menší než E_g , jedná se o zářivé přechody v energetických stavech lokalizovaných v zakázaném pásu TiO₂. Tyto stavy pocházejí od povrchových atomů a defektů.

V anatasu je PL spojená s autolokalizovanými excitony tvořena širokým pásem v zelené oblasti, jenž se modře posouvá a rozšiřuje s narůstající teplotou. Z fotoluminiscenčního excitačního spektra STE luminiscence objemového krystalu anatasu vyplývá, že tato PL může být excitována pouze s energií větší než 3,2 eV [144]. Utváření autolokalizovaných excitonů v anatasu může být stručně popsáno jako následující proces: fotoexcitovaný elektron se pohybuje vodivostním pásem iontového krystalu TiO₂, díky elektrické interakci deformuje okolní krystalovou mříž, čímž je zpomalován, než se zachytí na určitém místě krystalové mříže. Následně je tímto elektronem zachycena díra a vzniká autolokalizovaný exciton [204]. Pro popis zářivých přechodů autolokalizovaných excitonů v anatasu se velmi často používá model konfigurační souřadnice (obdobně jako u interakce lokalizovaných barevných center, viz obr. 2.2), který velmi zjednodušeným způsobem uvažuje interakci autolokalizovaných excitonů s fonony [151,152].

Tvar fotoluminiscenčního spektra při teplotě 12 K a excitaci 325 nm je velmi dobře popsán (viz šedá přerušovaná čára v obr. 3.14(a)) poissonovskou distribuční funkcí (3.11), která charakterizuje PL spektrum lokalizovaného barevného centra pro $T \rightarrow 0$ K. Tato aproximace byla navržena při studiu STE v objemovém anatasu [151].

$$I_{PL}(h\nu) = C \cdot \frac{S^n \exp(-S)}{n!}, \quad n = \frac{(E_0 - h\nu)}{\hbar\omega}. \quad (3.11a), (3.11b)$$

$h\nu$ je energie fotonu, S Huangův-Rhysův faktor, E_0 odpovídá energii nul fononového přechodu, $\hbar\omega$ značí energii fononu a n charakterizuje vibronickou hladinu excitovaného stavu, C je konstanta úměrnosti. Nicméně počet volných parametrů je vysoký (čtyři: S , E_0 , $\hbar\omega$, C) a tvar spektra může být uspokojivě modelován různými (leckdy velmi odlišnými) kombinacemi hodnot.

Teplotní zhášení PL nanokrystalického TiO₂ (pro obě excitační vlnové délky) je dobře popsáno arrheniovskou závislostí s aktivační energií E_a

$$I(T) = I(0) \frac{1}{1 + a \exp(-E_a / kT)}, \quad (3.12)$$

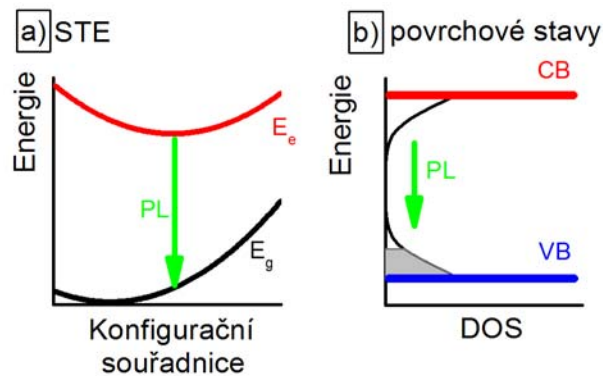
a je konstanta (spojena se zářivou dobou života a frekvenčním faktorem [14]), k je Boltzmannova konstanta, T je teplota a $I(0)$ je intenzita PL pro $T \rightarrow 0$ K. Získané hodnoty pro excitaci 325 nm jsou: $E_a = 0,035$ eV, $a = 9,6$ a pro excitaci 442 nm: $E_a = 0,034$ eV, $a = 5,2$.

Rozšiřování PL pásu při excitaci 325 nm s rostoucí teplotou (obr. 3.14d) je dobře popsáno dějem s účastí fononů (se střední energií $\hbar\omega$)

$$W(T) = W(0) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.13)$$

kde $W(T)$ a $W(0)$ značí šířky (FWHM) pásu pro teploty T a $T \rightarrow 0$ K. Získané hodnoty jsou: $W(0) = 0,63$ eV a střední hodnota energie zúčastněného fononu je $\hbar\omega = 0,032$ eV. Tato hodnota je ve velmi dobré shodě s aktivační energií E_a (určenou ze zhášení PL) a se střední hodnotou energie fononu zúčastněného v PL dějích objemového anatasu: 0,0339 eV [151]. Dříve byly střední energie fononu interagujících s excitony určeny z náběhů Urbachovy hrany absorpčního spektra objemového krystalu anatasu: 0,025 eV a 0,031 eV (hodnoty se liší dle orientace krystalu) [147].

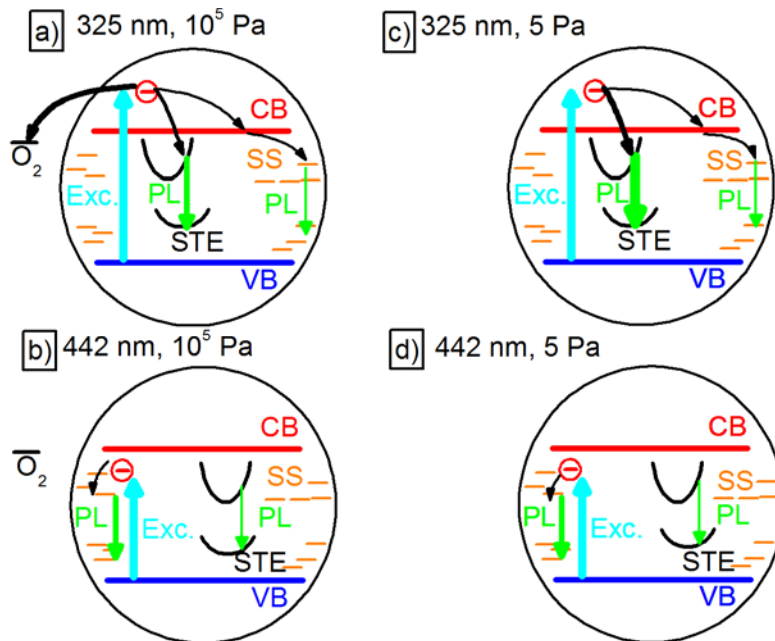
Teplotní závislost fotoluminiscenčního pásu pocházejícího ze zářivých přechodů v povrchových stavech vykazuje mnohem slabší spektrální posun a mírnější rozšíření s narůstající teplotou ve srovnání s PL z STE, zároveň nevykazuje průběh typický pro fononově doprovázený děj. Navrhujeme, že teplotní závislost PL z povrchových stavů nanokrystalického TiO_2 je ovlivněna především obsazováním stavů, které je teplotně závislé (viz obr. 3.16(b)). Plnění stavů v zakázaném pásu ovlivňuje tvar fotoluminiscenčního spektra pouze slabě.



Obr. 3.16 Schéma základních PL procesů v nanokrystalickém TiO_2 . a) zářivé rekombinace autolokalizovaných excitonů, b) luminiscence z povrchových stavů. Značení: PL - fotoluminiscence, CB - vodivostní pás, VB - valenční pás, DOS - hustota stavů.

Účast fononů při zářivé rekombinaci STE je zřejmá z teplotní závislosti šířky PL pásu a posunu jeho maxima (obr. 3.14(d), (e)). Oba průběhy sledují závislost popsanou rovnicí (3.13). Modrý posuv PL pásu s narůstající teplotou byl pozorován u vybraných barevných center v krystalu ZnS [205] a u excitonové PL organických polovodičů [206,207]. V případě barevných center v ZnS byl modrý posuv vysvětlen v rámci modelu konfigurační souřadnice uvážením rozdílné strmosti parabol základního a excitovaného stavu a skutečnosti, že za vyšších teplot jsou obsazovány vyšší vibronické hladiny. Rozdílná

strmost parabol odpovídá odlišné hodnotě efektivní silové konstanty (určující frekvenci kmitů centra) [14]. U organických polovodičů byl modrý posuv PL pásu s narůstající teplotou přiřazen zvyšující se hodnotě Huangova-Rhysova faktoru, která charakterizuje sílu elektron - fononové vazby [207]. Silný modrý posuv PL pásu o 200 meV přiřazeného zářivé rekombinaci STE v anatasu při změně teploty z 10 K na 300 K nemůže být vysvětlen pouze změnou obsazení vibračních hladin základního a excitovaného stavu (charakterizovaných odlišnými silovými konstantami) v důsledku nárůstu teploty. Pravděpodobně, s narůstající teplotou se mění rovnovážná hodnota konfigurační souřadnice a efektivní silová konstanta excitovaného stavu. Mikroskopicky to znamená, že v krystalu anatasu dochází ke změně exciton - fononové vazby a vibračních modů s teplotou. Teplotní závislost fononových modů v nanokrystalech TiO₂ byla potvrzena Ramanovým rozptylem [208]. Vysvětlení teplotní závislosti STE emise v TiO₂ překračuje rámec modelu konfigurační souřadnice.



Obr. 3.17 Schematické znázornění dominantních zářivých a nezářivých procesů za daných podmínek excitace a okolního tlaku vzduchu. a) 325 nm, 10⁵ Pa, b) 442 nm, 10⁵ Pa, c) 325 nm, 5 Pa, d) 442 nm, 5 Pa. Značení: CB - vodivostní pás, VB - valenční pás, SS - povrchové stavy, STE - autolokalizované excitony, Exc. - excitace. Intenzita daného PL procesu je vyznačena tloušťkou šipky.

Změna fotoluminiscence s okolním tlakem vzduchu je diametrálně odlišná pro PL buzenou 442 nm (téměř se nemění) a 325 nm (s poklesem tlaku více jak desetkrát narůstá), viz obr. 3.12(c), (d). Převládající zářivé a nezářivé procesy za daných podmínek excitace a okolního tlaku vzduchu jsou shrnuty na obr. 3.17. Hlavní zářivé děje jsou: 1. PL z autolokalizovaných excitonů (STE), 2. PL z energetických stavů v zakázaném pásu pocházejících od povrchových atomů (SS). Nejsilnější nezářivý proces je odvod elektronů z vodivostního pásu TiO₂. Elektrony jsou zachytávány molekulami kyslíku z okolní atmosféry [209].

Převaha jednotlivých PL dějů byla laděna použitou excitační vlnovou délkou, jak bylo popsáno výše. Nicméně na základě našich experimentálních výsledků nemůžeme vyloučit utváření autolokalizovaných excitonů v nanokrystalickém TiO₂ i při excitaci světlem s energií fotonu menší než je energie zakázaného pásu TiO₂. Tento proces byl již pozorován S. Scepanovicem a kol. [166]. Možnost utváření STE i při excitaci s energií fotonu nižší než je E_g by mohlo přispět k vysvětlení, proč u vzorku žíhaného na vyšší teplotě (700°C) pozorujeme silnější a modře posunutější PL spektrum ve srovnání se vzorkem

žíhaném při 500°C (obr. 3.12 (b)). Neboť u vzorku TiO₂(700°C) předpokládáme větší poměr objemových energetických stavů vůči povrchovým stavům než u vzorku TiO₂(500°C). K vytváření STE i v důsledku osvětlení s energií fotonu menší než E_g by mohlo docházet následujícím způsobem: přítomnost povrchových stavů zvyšuje počet energetických hladin v zakázaném pásu, z nichž většina hladin situovaná pod Fermiho mezí je obsazena elektrony. Elektrony z výše položených hladin v zakázaném pásu mohou být excitovány do vodivostního pásu i fotony s energií menší než je E_g .

Odvod fotoexcitovaných elektronů z vodivostního pásu TiO₂ plně souvisí s fotokatalytickými vlastnostmi oxidu titaničitého. Mikroskopicky probíhá jako redukce kyslíkových molekul: $O_2 + e^- \Rightarrow O_2^-$, potenciál této reakce leží 0,14 eV pod vodivostním pásem ideálního povrchu TiO₂ [210]. Přítomnost kyslíkových molekul výrazně ovlivňuje i fotovodivost oxidu titaničitého [209]. V případě excitace vlnovou délkou 442 nm jsou elektrony převážně excitovány pod energetickou hladinu, z které by mohly být zachytávány kyslíkovými molekulami, proto u této excitace není zhášení PL přítomností okolní atmosféry tak výrazné jako u excitace přes zakázaný pás – 325 nm.

Informace o stavech v zakázaném pásu nanokrystalického TiO₂ nám poskytla měření ultrarychlého doznívání fotoluminiscence, obr. 3.15. Subpikosekundová luminiscence doznívá rychleji na kratších vlnových délkách. Tento rychlý úbytek vybuzených nosičů může být vysvětlen rychlou relaxací skrz stavy v zakázaném pásu. Z jednoduchého náhledu je patrné, že míra relaxace souvisí s počtem stavů na dané energii. Neboť čím více stavů je dostupných v okolí určitého místa a určité energie, tím rychleji může docházet k prostorovému úniku nosičů a jejich teplotnímu chladnutí. Z rychlejšího doznívání PL v oblasti vyšších energií může být v rámci tohoto modelu odvozeno, že hustota stavů v zakázaném pásu narůstá směrem k jeho okrajům (tj. směrem k vodivostnímu a valenčnímu pásu). Tento závěr je plně v souladu s pozorováním změny extinkce na obr. 3.13. Pokles extinkce v důsledku ovlivnění povrchových stavů snížením okolního tlaku narůstá směrem do modré části spektra, což se dá též interpretovat narůstající hustotou stavů k okrajům zakázaného pásu.

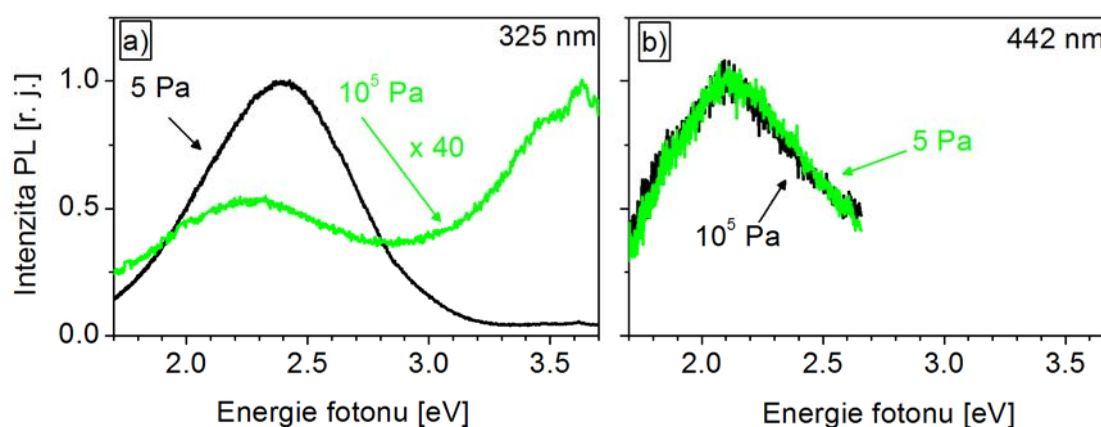
Fotoluminiscence z povrchových stavů nanokrystalického TiO₂ (excitace 442 nm) mírně narůstá a slabě se modře posouvá s poklesem okolního tlaku vzduchu, viz obr. 3.12(d). Tato změna je desetkrát slabší než změna, která byla pozorována u excitace přes zakázaný pás. Mírný nárůst a posuv fotoluminiscence z povrchových stavů a celkový pokles extinkce během snížení okolního tlaku vzduchu mohou být vysvětleny: 1. změnou hustoty povrchových stavů v důsledku odpoutání adsorbovaných molekul vzduchu nebo 2. změnou obsazení stavů v zakázaném pásu v důsledku posunu Fermiho hladiny vyvolané změnou okolních podmínek [12]. 1. Desorpce molekul kyslíku z povrchu TiO₂ byla pozorována spektroskopickými metodami u vzorků, jež byly žíhány v proudící kyslíkové atmosféře [211] nebo v důsledku UV osvětlení ve vakuu [165,212]. V důsledku úbytku atomů kyslíku se zvyšuje počet kyslíkových vakancí, zesiluje se stechiometrický nepoměr ve prospěch titanu a elektrony zůstávají u titanových iontů (ve vodivostním pásu), narůstá elektronová vodivost vzorku - Fermiho hladina se posouvá vzhůru. Otázkou zůstává, zda slabá varianta tohoto jevu může probíhat na nanokrystalickém TiO₂ ve vakuu za pokojové teploty bez UV osvětlení. 2. V důsledku interakce polovodiče s povrchovou vodní vrstvou může dojít k přeobsazení energetických stavů v zakázaném pásu díky změně chemického potenciálu elektronu μ_e v okolí polovodiče (podrobněji viz kap. 2.3.2.) navozené snížením okolního tlaku vzduchu. Tento jev byl pozorován u polovodičů s vhodně položeným vodivostním a valenčním pásem vzhledem k poloze μ_e a u polovodičů, na jejichž povrchu nevzniká oxidová bariéra [81]. V případě TiO₂ jsou obě podmínky splněny, viz obr. 3.1. Fermiho hladina v nanokrystalickém TiO₂ se díky přechodům elektronů přes rozhraní polovodič - tekutina posouvá v souladu se změnami μ_e , tak aby byla ustavována

termodynamická rovnováha. Chemický potenciál elektronu μ_e je ovlivňován redoxními reakcemi probíhajícími v povrchové vodní vrstvě. Za pokojové teploty a atmosférického tlaku vzduchu je očekávána hodnota chemického potenciálu elektronu $\mu_e = -5,30 \text{ eV}$, pokud je okolní tlak snížen na 5 Pa dochází dle Nerstovy rovnice (2.5) k posunu μ_e vzhůru na $-5,25 \text{ eV}$.

3.5.2 Luminiscence Ag-TiO₂

V minulé podkapitole jsme se soustředili na studium luminiscence nanokrystalických TiO₂ matric - na základě teplotních měření, měření s různou vlnovou délkou excitace a změnami okolních podmínek jsme odlišili dva různé zářivé procesy - spojené jednak s autolokalizovanými excitony, jednak s povrchovými stavy. V této kapitole bychom rádi ukázali, jak jsou luminiscenční projevy nanokrystalického TiO₂ ovlivněny přítomností stříbrných nanočástic a zda se PL spektrum Ag-TiO₂ nanokompozitu mění během fotochromické transformace.

Na obr. 3.19 jsou znázorněna PL spektra Ag-TiO₂ nanokompozitu při excitaci různými vlnovými délkami (opět jsme použili energii excitace přes a do zakázaného pásu TiO₂) za nízkého (5 Pa) a atmosférického tlaku vzduchu. PL excitovaná 442 nm zůstane s poklesem tlaku nezměněna (obr. 3.19(b)). V PL spektru Ag-TiO₂ nanokompozitu za atmosférického tlaku při excitaci 325 nm se objevuje nový PL pás v UV oblasti, vůči kterému je PL pás spojovaný se zářivou rekombinací STE v TiO₂ potlačen. Dojde-li k vyčerpání okolní atmosféry, dochází k výraznému (40x) zesílení PL z vnitřních stavů TiO₂, intenzita UV pásu zůstává nezměněna, následkem čehož se výrazně mění tvar PL spektra (obr. 3.19(a)). Srovnáme-li absolutní intenzitu PL buzené 325 nm při okolním tlaku 5 Pa a za pokojové teploty samotných TiO₂ matric a Ag-TiO₂ nanokompozitu, dochází v důsledku přítomnosti Ag nanočástic k poklesu signálu přibližně o pětinu. Současně stříbrné nanočástice způsobují červený posuv PL spektra (srov. modré křivky v obr. 3.21(a), (b)).

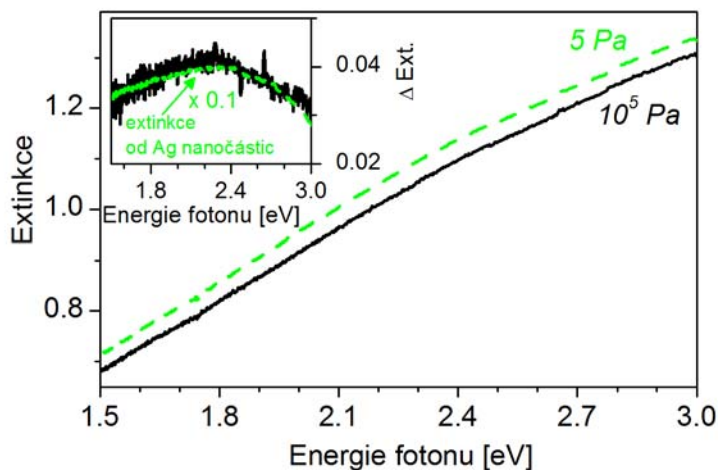


Obr. 3.19 Fotoluminiscenční spektra Ag-TiO₂ nanokompozitu za okolních tlaků 5 a 10⁵ Pa při excitaci: a) 325 nm, b) 442 nm. [PL data Ag-TiO₂ nanokompozitu při excitaci 442 nm přejata s laskavým svolením od P. Galáře]

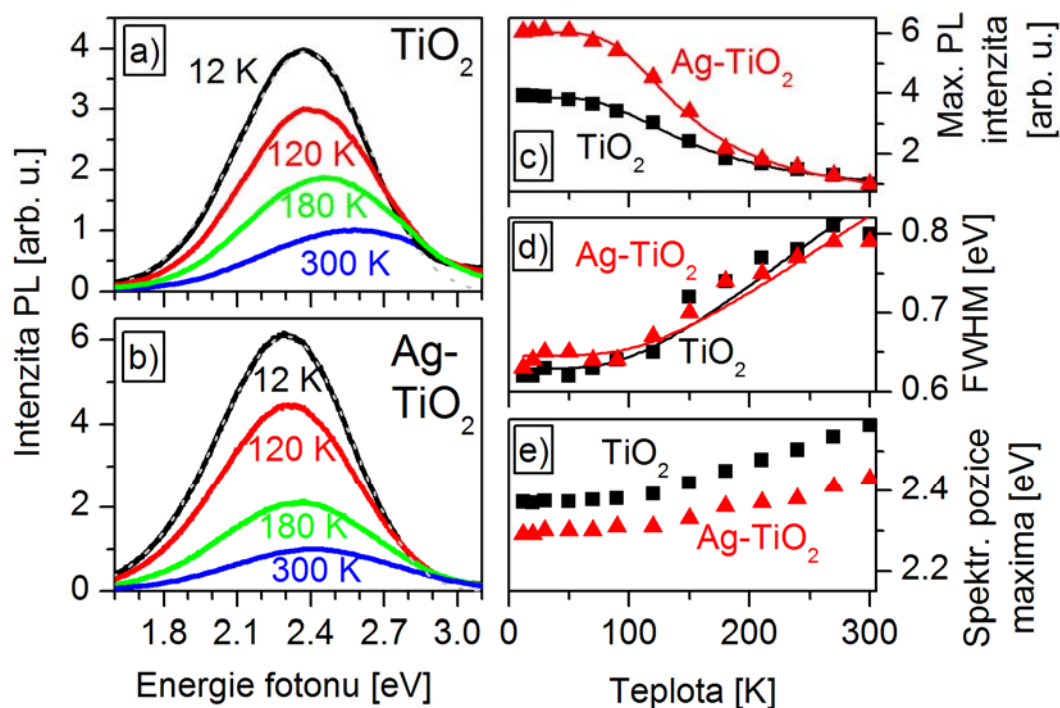
Změna okolního tlaku se odráží též ve změně extinkčního spektra Ag-TiO₂ nanokompozitu. S poklesem tlaku dochází k nárůstu extinkce, viz obr. 3.20. Spektrální průběh nárůstu extinkce má maximum okolo 2,3 eV a celkově tvar křivky kopíruje nehomogenně rozšířený tvar extinkčního spektra deponovaných stříbrných nanočástic (menší panel, obr. 3.20). Změna extinkce navozená změnou okolního tlaku je nevratná

(studováno na časovém horizontu několika hodin) na rozdíl od změny extinkčního spektra samotných TiO_2 matic (srov. obr. 3.13).

Teplotní závislost PL Ag-TiO_2 nanokompozitu jsme studovali při excitaci vlnovou délkou 325 nm, obr. 3.21. Pro srovnání jsou v tomto obrázku znovu uvedena PL spektra samotných TiO_2 matic ($\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$).



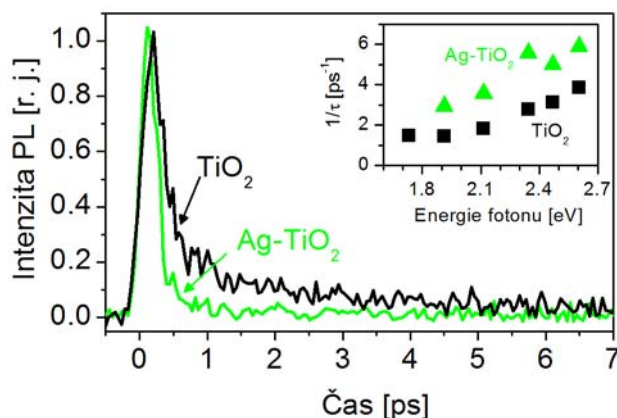
Obr. 3.20 Extinkční spektra Ag-TiO_2 nanokompozitu za okolních tlaků 5 a 10^5 Pa. Menší panel: Srovnání tlakem vyvolané změny extinkce ($\Delta\text{Ext} = \text{Ext}(5 \text{ Pa}) - \text{Ext}(10^5 \text{ Pa})$) - černá křivka - s extinkcí stříbrných nanočástic - zelená křivka (vynásobena faktorem 0,1).



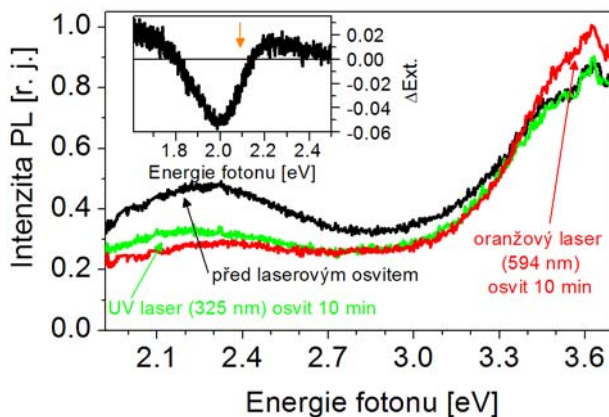
Obr. 3.21 Srovnání teplotní závislosti PL spekter a) nanokrystalického TiO_2 a b) Ag-TiO_2 nanokompozitu excitovaných 325 nm. c) Teplotní vývoj maximálních hodnot PL. d) Teplotní vývoj šířky PL pásů. e) Teplotní vývoj spektrální pozice maxima PL pásu. Značení: červené trojúhelníky - Ag-TiO_2 nanokompozit, černé čtverce - nanokrystalické TiO_2 . Hladké křivky: šedé tečkovavé v panelech a) a b), červené, resp. černé v panelech c) a d) jsou nakresleny užitím vztahů (3.11-13). [PL data Ag-TiO_2 nanokompozitu přejata s laskavým svolením od P. Galáře]

Dohasínání ultrarychlé luminiscence studované metodou součtových frekvencí Ag-TiO₂ nanokompozitu ve srovnání s TiO₂ matricemi na vlnové délce 502 nm je zobrazeno na obr. 3.22. PL Ag-TiO₂ nanokompozitu dohasíná rychleji na všech studovaných vlnových délkách než PL TiO₂ matric.

Jak je patrné z obrázku 3.23, fotochromické změny Ag-TiO₂ nanokompozitu jsou doprovázeny nárůstem intenzity PL pásu v UV oblasti. Intenzivní UV osvit vede k poklesu PL pásu spojovaného se zářivými přechody v nanokrystalickém TiO₂ ve viditelné oblasti. Zhášení PL nanokrystalického TiO₂ s UV osvitom je přisuzováno světlem indukované adsorpci kyslíkových molekul [212].



Obr. 3.22 Srovnání dohasínání ultrarychlé fotoluminiscence Ag-TiO₂ nanokompozitu (zelená) a nanokrystalického TiO₂ (černá) na energii fotonu 2,47 eV při excitaci 70 fs laserovými pulsy na vlnové délce 405 nm. Menší panel: srovnání spektrální závislosti recipročních efektivních dob života PL Ag-TiO₂ nanokompozitu (zelelé trojúhelníky) a nanokrystalického TiO₂ (černé čtverce).

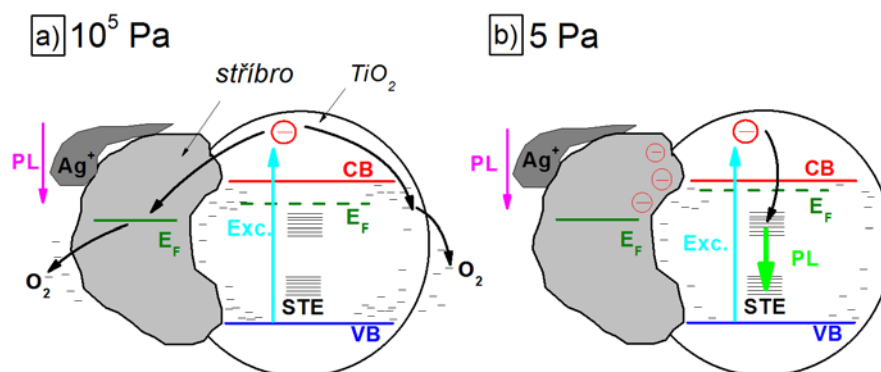


Obr. 3.23 Změna fotoluminiscenčního spektra Ag-TiO₂ nanokompozitu v důsledku laserového osvětlení (excitace 325 nm). Černá křivka - PL spektrum na začátku osvětlení. Zelená křivka - PL spektrum v důsledku 10 minutového osvětlení excitačním laserovým světlem (325 nm, ~1000 mW.cm⁻²), červená křivka - změna PL spektra v důsledku osvětlení oranžovým laserovým světlem (10 min, 300 mW.cm⁻²). Menší panel - změna extinkce v důsledku oranžového osvětlení.

Diskuze

Depozice stříbrných nanočástic zapříčinila přibližně desetinásobný pokles fotoluminiscence nanokrystalického TiO₂ a vznik PL pásu v blízké UV oblasti (měřeno při atmosférickém tlaku vzduchu). Původ UV pásu bude diskutován níže společně se změnami v PL spektrech během fotochromické transformace. I v případě Ag-TiO₂ nanomopozitu bylo pozorováno silné zhášení fotoluminiscence molekulami vzduchu. U nanokompozitu

Ag-TiO₂ je tento efekt přibližně čtyřikrát silnější. Z tohoto pozorování vyplývá, že přítomnost stříbrných nanočástic katalyzuje přenos elektronů z vodivostního pásu na molekuly kyslíku, viz obr. 3.24. Zhášení PL spektra TiO₂ v důsledku zrychleného přenosu vodivostních elektronů na okolní O₂ molekuly způsobeného přítomností nanočástic vzácných kovů bylo pozorováno u systému Pt-TiO₂ [193]. Potvrzení, že jde o zhašení PL v důsledku odvodu vodivostních elektronů, dokládá i výsledek PL měření při excitaci 442 nm, které není nijak ovlivněno změnou okolního tlaku vzduchu, viz obr. 3.19(b).



Obr. 3.24 Schematické znázornění převládajících zářivých a nezářivých procesů a polohy Fermiho hladiny v nanokompozitu Ag-TiO₂ za okolního tlaku vzduchu a) 10⁵ Pa, b) 5 Pa. Značení: PL - fotoluminiscence, Exc. - excitace, STE - autolokalizované excitony, CB - vodivostní pás, VB - valenční pás, E_F - Fermiho hladina, O₂ - molekuly kyslíku, Ag⁺ - stříbrné ionty.

Nárůst extinkce (obr. 3.20) v důsledku snížení okolního tlaku souvisí s posunem Fermiho hladiny oxidu titaničitého vzhůru. Tento posun byl podrobněji diskutován v předešlé podkapitole a může být způsoben dvěma jevy: 1. nárůstem počtu kyslíkových vakancí v důsledku desorpce kyslíkových molekul, 2. změnou chemického potenciálu elektronu v okolním prostředí Ag-TiO₂ nanokompozitu. Posun Fermiho hladiny výš způsobí nerovnovážný stav nosičů náboje na rozhraní kov - polovodič, následkem čehož dochází k přechodu elektronů z oxidu titaničitého do stříbrných nanočástic, dokud není rovnováha obnovena. Přechod elektronů do stříbrných nanočástic způsobuje nárůst extinkce pravděpodobně jednak díky zvyšování hustoty elektronového plynu v nanočásticích a jednak díky dodatečné redukci stříbrných kationtů na povrchu stříbrných nanočástic, což vede k nárůstu jejich objemu. Jak větší elektronová hustota, tak i větší objem nanočástic přispívají k nárůstu extinkce (srov. rovnice (3.3) a (3.6)). Toto tvrzení dokládá shoda tvaru změny extinkce s tvarem extinkčního spektra stříbrných nanočástic (menší panel v obr. 3.20). Nevratnost jevu (na časovém horizontu několika hodin) může být vysvětlena potenciálovou bariérou na rozhraní Ag-TiO₂, která omezuje zpětný přenos elektronů ze stříbrných nanočástic do oxidu titaničitého.

Teplotní závislost fotoluminiscence Ag-TiO₂ nanokompozitu má velmi podobný charakter jako teplotní závislost PL TiO₂ matric. Získaná data jsme analyzovali pomocí vztahů (3.11-3.13) a našli jsme hodnoty: E_a=0,045 eV, a=26,7, W(0)= 0,65 eV, ħω=0,037 eV, které jsou všechny nepatrně větší než hodnoty získané z analýzy PL spekter vzorku TiO₂(500°C). Jedním vysvětlením pro mírně odlišné hodnoty je, že v důsledku chlazení vzniká v nanokrystalech obklopených stříbrem pnutí způsobené rozdílnou teplotní roztažností stříbra (19.10⁻⁶ K⁻¹ při 300 K) [120] a TiO₂ (7-8.10⁻⁶ K⁻¹ při 300 K) [143]. PL spektra objemového krystalu anatasu vykazují modrý posuv s narůstajícím mechanickým napětím v řádu 10 meV/GPa [213]. Nicméně pomocí teplotně indukovaného pnutí nelze vysvětlit největší rozdíl fotoluminiscence Ag-TiO₂ nanokompozitu oproti

nanokrystalickému TiO_2 , a to červený posuv fotoluminiscenčního pásu v celém oboru sledovaných teplot přibližně o 0,1 eV, jehož rozdíl se zvětšuje s rostoucí teplotou (viz obr. 3.21(e)). Pozorování pravděpodobně souvisí s tím, že přítomnost stříbrných nanočástic umocňuje rychlé nezářivé procesy, jak je patrné z měření dohasínání ultrarychlé luminescence (obr. 3.22). Silná role nezářivých procesů vyplývá i z výraznějšího nárůstu fotoluminiscence Ag-TiO_2 nanokompozitu oproti nanokrystalickému TiO_2 se snižující se teplotou, neboť ty jsou v oblasti nízkých teplot potlačeny. Přítomnost stříbra ovlivňuje kvalitu povrchu nanokrystalického TiO_2 , a tím četnost nezářivých procesů. U našich vzorků při excitaci přes zakázaný pás pozorujeme PL pocházející převážně z STE, ale částečně i z povrchových stavů TiO_2 (jak je naznačeno na obr. 3.17(c)). Otázkou zůstává, zda posun PL pásu u vzorků s deponovanými stříbrnými nanočásticemi je způsoben pouze díky změně v rychlosti dozívání a intenzitě luminescence pocházející z povrchových stavů, nebo zda povrchové stavy ovlivňují i utváření autolokalizovaných excitonů. Vliv povrchu na luminescenci pocházející od autolokalizovaných excitonů byl pozorován u nanokrystalického TiO_2 [152] a nanokrystalů BaTiO_3 a SrTiO_3 [214], změny byly přiřazeny především distorzi TiO_6 osmistěnnů, jejíž míra narůstá směrem k povrchu.

V důsledku depozice stříbrných nanočástic se ve fotoluminiscenčních spektrech buzených vlnovou délkou 325 nm objevil široký pás v blízké UV oblasti. Intenzita tohoto pásu se neměnila s hodnotou okolního tlaku ani teploty. Avšak tento pás sílil v důsledku osvětlení Ag-TiO_2 nanokompozitu laserovým světlem z viditelné části spektra, tj. oblasti, kde v Ag-TiO_2 nanokompozitu jsou excitovány částicové plazmony v stříbrných nanočásticích a dochází k fotochromickému jevu. Tento pás na základě spektrální polohy a teplotní neměnnosti jsme přiřadili zářivým přechodům v elektronových hladinách kationtů stříbra, jež byly studovány např. u skel obohacených ionty Ag^+ [215,216]. Sílicí luminescence v UV oblasti během fotochromické transformace, tak podává důkaz o světlem podníceném zvyšování se množství Ag^+ iontů ve vzorku.

3.5.3 Závěr

Fotoluminiscenční spektroskopie Ag-TiO_2 nanokompozitu (resp. nanokrystalického TiO_2) odhalila tři významné fotoluminiscenční pásy, které jsme přiřadili následujícím procesům: 1. zářivá rekombinace autolokalizovaných excitonů (STE) v objemových stavech anatasové fáze TiO_2 , 2. zářivé přechody ve stavech energeticky lokalizovaných v zakázaném pásu TiO_2 (spjatých především s atomy u povrchu nanokrystalů), 3. UV pás přiřazený přechodům v rámci elektronových hladin kationtů stříbra.

Jednotlivé složky luminescence výrazně odlišně reagují na změnu okolních podmínek. STE pás je zhasen přítomností molekul vzduchu (elektrony z vodivostního pásu TiO_2 jsou zachytávány molekulami kyslíku), toto zhasení je umocněno přítomností stříbrných nanočástic v nanoporézním TiO_2 . Při snižování teploty dochází k výraznému červenému posuvu tohoto pásu, tento posuv jsme se snažili interpretovat teplotně vyvolanými změnami STE-fononové interakce v rámci modelu konfigurační souřadnice.

Luminescence pocházející ze stavů lokalizovaných v zakázaném pásu TiO_2 se pouze mírně mění s okolním tlakem vzduchu a se snižující se teplotou se téměř spektrálně nevyvíjí. Tyto mírné změny pravděpodobně souvisejí s termálním obsazením stavů v zakázaném pásu. Mírné změny fotoluminiscence povrchových stavů a extinkčního spektra nanokrystalického TiO_2 s poklesem okolního tlaku vzduchu jsme interpretovali posunem Fermiho hladiny vzhůru. Tato hypotéza byla potvrzena i nárůstem extinkce Ag-TiO_2 , který může být vysvětlen dodatečným přechodem elektronů z TiO_2 do stříbrných nanočástic při ustalování nové termodynamické rovnováhy na rozhraní Ag-TiO_2 v důsledku posunu Fermiho hladiny.

Široký pás v UV oblasti je přítomný pouze u Ag-TiO₂ nanokompozitu, jeho intenzita se nemění s okolní teplotou ani s okolním tlakem vzduchu. Původem UV pásu jsou pravděpodobně přechody mezi elektronovými hladinami kationtů stříbra. Tento pás narůstá během fotochromické transformace, což dosvědčuje, že se v důsledku osvitů Ag-TiO₂ nanokompozitu světlem z viditelné části spektra zvyšuje množství iontů Ag⁺.

Shrnutí

V rámci této disertační práce byly metodami optické spektroskopie a spektroskopie s časovým rozlišením zkoumány nanokrystalické diamantové filmy, nanoporézní TiO₂ matrice a Ag-TiO₂ nanokompozit. Studovány byly především jevy související s vysokou hustotou stavů v zakázaném pásu nanostrukturních materiálů, tyto stavy jsou odvozeny od vysokého počtu atomů na povrchu jednotlivých nanokrystalů a na hranicích zrn.

Charakter a obsazení stavů v zakázaném pásu lze měnit okolními podmínkami. Bylo pozorováno, že pouhá změna okolního tlaku vzduchu vede k podstatným změnám optických vlastností jak nanokrystalického diamantu, tak i nanokrystalického TiO₂. Změny byly jednak přisouzeny desorpčním a adsorpčním procesům měnícím charakter stavů v zakázaném pásu a jednak změně obsazení stavů v důsledku posunu Fermiho hladiny způsobené změnou elektrického potenciálu elektronu v adsorbované povrchové vrstvě vody s měnící se hodnotou okolního tlaku vzduchu.

V rámci této disertační práce byly provedeny první systematické studie ultrarychlých dynamik nosičů náboje v nanokrystalických diamantových materiálech při excitaci s energií fotonu menší, než je energie zakázaného pásu diamantu. Z výsledných dynamik monitorujících dohasínání fotoluminiscence a doznívání přechodné transmise jsme získali základní představu o relaxaci nosičů náboje související se stavy v zakázaném pásu. Rychlejší doznívání fotoluminiscence na kratších vlnových délkách vypovídá o zvyšující se hustotě stavů na vyšších energiích.

Doznívání fotoluminiscence za pokojové teploty a na atmosférickém tlaku není ovlivněno H-terminací povrchu, pokrytím nanokrystalických diamantových filmů polypyrrolem, substrátem filmů (sklo, křemík), ani množstvím sp² fáze.

Maximální intenzita fotoluminiscence je dosažena při teplotě 270 K, směrem k vyšším i nižším teplotám intenzita klesá. Se změnami teploty se nemění tvar spektra. S klesající teplotou dochází ke zrychlování dohasínání ultrarychlé složky fotoluminiscence, což jsme interpretovali narůstajícím počtem nezářivých rekombinačních center pravděpodobně v důsledku teplotního smršťování nanokrystalů doprovázeného zvyšováním napětí v hranicích zrn nebo v důsledku krystalizace ledových částic na povrchu nanokrystalických filmů.

V průběhu experimentální práce byla objevena silná fotoaktivita nanokrystalického diamantu. Systematický výzkum fotoindukovaných jevů ukázal, že osvitom za různých tlaků vzduchu lze vratným způsobem měnit index lomu nanokrystalických diamantových membrán. Osvit silně ovlivňuje jak intenzitu, tak i rychlost doznívání fotoluminiscence NCD filmů. V oboru nízkých tlaků (10⁰-10² Pa) s dobou osvětlování narůstá intenzita fotoluminiscence za současného zrychlení dohasínání PL. Pozorované změny jsme vysvětlili nárůstem počtu stavů v zakázaném pásu v důsledku adsorpčních procesů. Pro vyšší tlaky vzduchu (10³-10⁵ Pa) intenzita PL klesá a rychlost doznívání se s dobou osvitu nemění. Předpokládáme, že v tomto intervalu tlaků je na povrchu zkondenzovaná vrstva vody, která potlačuje adsorpční procesy. Zároveň rychlost pohasínání fotoluminiscence je úměrná $\ln p$, což naznačuje pravděpodobnou souvislost s hodnotou chemického potenciálu elektronu v adsorbované vodní vrstvě, který je dle Nerstovy rovnice též úměrný $\ln p$.

Kombinací polovodičových a kovových nanočástic mohou vznikat systémy s unikátními vlastnostmi. V rámci této disertační práce byl připraven a detailně zkoumán nanokompozitní materiál tvořený stříbrnými nanočásticemi v porézní matrici oxidu titaničitého. Podařilo se nám připravit materiál vykazující mnohobarevný fotochromický jev, který v důsledku laserového osvitu měnil své zbarvení dle barvy exponujícího světla. V extinkčních spektrech se změna projevovala poklesem (vypálením díry) ve spektrálním

okolí osvětlující vlnové délky. Avšak pro nízké expozice nebyl pozorován pouze pokles extinkce, ale i současný nárůst extinkce na vyšších energiích. Pro počáteční stadia fotochromické transformace byl navržen na základě analogie se spektroskopii vypalování děr fenomenologický model. Z detailní analýzy získaných dat vyplývá, že na počátku fotochromické transformace dochází k modrému posunu rezonančních plasmonových frekvencí stříbrných nanočástic interagujících s exponujícím laserovým světlem. Z modelu též vyplývá, že minimální šířka vypálené díry do extinkčního spektra se pohybuje v řádu 100 meV.

Poprvé bylo pozorováno, že fotochromická transformace Ag-TiO₂ nanokompozitu je doprovázena změnou fotoluminiscenčního spektra v UV oblasti. Dochází k nárůstu PL pásu s maximem okolo 3,6 eV. Tento pás na základě spektrální polohy a teplotního vývoje jsme přiřadili přechodům elektronů v orbitalech kationtů stříbra. Zesilování tohoto pásu během fotochromické transformace dokazuje nárůst množství Ag⁺ kationtů v důsledku laserové excitace stříbrných nanočástic.

Na základě podrobné fotoluminiscenční studie jsme objevili existenci minimálně dvou zářivých procesů vedoucích k fotoluminiscenci nanokrystalického TiO₂ ve viditelné spektrální oblasti. Jedním je zářivá rekombinace autolokalizovaných excitonů v objemových stavech TiO₂ nanokrystalů, druhým zářivé přechody elektronů v povrchových stavech. Tyto procesy byly rozlišeny použitou vlnovou délkou excitace (přes pás/do pásu zakázaných energií), vykazovaly odlišné chování se změnou okolní teploty. Zároveň PL buzená přes pás zakázaných energií je silně zhášena přítomností molekul vzduchu. Tento jev souvisí s fotokatalytickými vlastnostmi TiO₂ a je zapříčiněn záchytem elektronů z vodivostního pásu molekulami kyslíku, jež se přeměňují v chemicky reaktivní O₂⁻ radikály. Zhášení PL (buzené přes zakázaný pás) kyslíkovými molekulami je umocněno přítomností stříbrných nanočástic. Při nízkém tlaku vzduchu (5 Pa) je PL nanokrystalického TiO₂ ovlivňována přítomností stříbrných nanočástic pouze minimálně.

Převážná část získaných výsledků byla publikována v odborných časopisech [1-7].

Závěr

Výsledky získané v rámci této disertační práce zachycují komplexní povahu nanokrystalického diamantu (NCD). Na jedné straně mohou sloužit pro porozumění procesům povrchové funkcionalizace, pro vývoj senzorických aplikací; na straně druhé ukazují NCD jako proměnlivý, chemicky reaktivní materiál. Toto jsou vlastnosti, na které musí být brán ohled v případných aplikacích.

Podrobná optická spektroskopie nanokompozitu Ag-TiO₂ nejen že pomohla porozumět hlouběji procesu fotochromické přeměny, ale zachytila i přechody elektronů v systému Ag-TiO₂-vzduch, které se i v nanosvětě přinejmenším orientačně řídí dle energetických schémat objemových materiálů (např. utvoření Schottkyho bariéry na rozhraní Ag-TiO₂).

Interpretace změn souvisejících s energetickými stavy lokalizovanými v zakázaném pásu, pocházejících od atomů na povrchu, je velmi těžká. U většiny stavů není znám jejich přesný mikroskopický původ a často se přisuzují poměrně abstraktním pojmům, jako jsou kývavé vazby, pokroucené vazby, adsorbované atomy/molekuly; u NCD jsou tyto termíny rozšířeny ještě o atomy v sp² hybridizaci. Ačkoliv jednoduchá optická měření velmi dobře monitorují změny v povrchových stavech během osvitů, se změnami teploty, tlaku; pochopení mikroskopické povahy změn neumožňují.

Hlubšího porozumění fotoindukovaným změnám v površích nanostruktur by mohlo být docíleno kombinací optických metod s komplementárními experimentálními metodami, např. infračervenou spektroskopií, spektroskopií elektronových ztrát, rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, mikroskopií atomárních sil; nebo experimenty optické spektroskopie v atmosféře, u níž by mohlo být monitorováno přesné složení.

Summary

The topic of this thesis is the experimental investigation of semiconductor nanostructures using methods of the standard and ultrafast optical spectroscopy. The studied materials were nanocrystalline diamond films, nanoporous titanium dioxide films and the nanocomposite material consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide matrices. The work was focused on the properties of subgap energy states which originate from atoms located on the grain boundaries and nanocrystal surfaces.

We observed that a change in the ambient air pressure led to a substantial change of optical properties of the nanocrystalline diamond films and of the nanocrystalline TiO₂. The observed changes were assigned to two effects. Firstly, the character of the subgap states was influenced by (light induced) desorption and adsorption processes. Secondly, the ambient conditions influenced the filling of the subgap states through Fermi level pinning effect caused by a shift of the chemical potential of electron in the surface water layer as a result of the ambient air pressure modification.

The results of the first systematic ultrafast laser spectroscopy study of the nanocrystalline diamond are reported in the thesis. The measurements of the dynamics of the ultrafast photoluminescence and the transient transmission gave us the information on charge carrier relaxation and recombination processes connected with the subgap states. Our results indicated the relaxation of the photoexcited carriers with the time constants of the order 1 ps. This was attributed to an ultrafast spatial separation of holes and electrons and their relaxation in energy within the subgap energy states. The spectral dependence of the measured decays suggested that the density of the subgap states increases towards the conduction and valence bands edges of the diamond. With the decreasing temperature (from 300 K to 10 K) the photoluminescence decay became faster and the overall photoluminescence intensity decreased. We interpreted this observation in terms of a rising number of nonradiative recombination centres with cooling due to the temperature-increased strain in the grain boundaries and/or due to the water crystallization on the porous surface. The ultrafast photoluminescence dynamics were independent of the film substrates (glass, silicon wafer) and of the surface termination (hydrogen, polypyrrol).

We found that the nanocrystalline diamond is a strongly photoactive material. The laser irradiation led to a reversible change of the optical thickness of the nanocrystalline diamond membranes, which was detected by a spectral shift of the interference modulation of the transmission and photoluminescence spectra. The direction of this shift was tuneable by changing the value of ambient air pressure. Moreover, the laser irradiation influenced the photoluminescence intensity and the ultrafast photoluminescence decay of the nanocrystalline diamond in dependence on the ambient pressure. In the pressure region of 10⁰-10² Pa the photoluminescence intensity increased and its decay became faster. We explained it by an increase in the number of the subgap states due to light induced adsorption processes. For higher pressures (10³-10⁵ Pa) the photoluminescence intensity decreased and the decay did not evolve with the time of irradiation. We supposed that the condensed surface water layer affects strongly the carrier processes in this pressure interval.

We implemented and optimized the preparation technique of the nanocomposite material consisting of silver nanoparticles embedded in TiO₂ matrix with the aim of obtaining a strong multicolour photochromic effect. The multicolour photochromic effect is based on the inhomogeneous spectral broadening of the extinction spectrum of the Ag-TiO₂ nanocomposite over the whole visible spectral region caused by different plasmon resonance frequencies of silver nanoparticles with different shapes and sizes. The optical

deactivation of the silver nanoparticles that are in spectral resonance with the irradiation laser leads to a spectrally selective increase in the transmission of the nanocomposite. We proposed a phenomenological model for the analysis of the early stages of the photochromic transformation. We found that during the laser irradiation the plasmon resonance frequency of the excited silver nanoparticles blue shifted as a result of electron depletion. The electron depletion of the silver nanoparticles during the photochromic transformation was confirmed by the results of our photoluminescence measurements showing a rise of the photoluminescence peak assigned to Ag^+ ions during the laser irradiation.

The detailed photoluminescence study of the nanocrystalline TiO_2 revealed at least two radiative recombination processes in the visible spectral region: (1) recombination of the self-trapped excitons, (2) recombination of carriers trapped in the nanocrystal surface related states. The above gap excited photoluminescence was strongly quenched by the presence of oxygen molecules which scavenged the electrons from the conduction band of the TiO_2 . This process was enhanced by the addition of silver nanoparticles.

The part of the results of this thesis was published in scientific journals [1-7].

Seznam použitých zkratek

BBO – β -boritan barnatý

BEN (bias enhanced nucleation) – zesílení tvorby zárodečných krystalů předpětím

CCD (charge coupled device) – nábojově vázaný obvod

CVD (chemical vapour deposition) – depozice z plynné fáze

DC (direct current) – stejnosměrný proud

FWHM (full width at half maximum) – šířka v půlce maxima

HF (hot filament) – žhavé vlákno

HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy) – spektroskopie elektronových ztrát s vysokým rozlišením

HTHP (high temperature high pressure) – depoziční metoda za vysokých tlaků a teplot

N-V – barevné lokalizované centrum v diamantu tvořené vakancí a atomem dusíku

NCD (nanocrystalline diamond) – nanokrystalický diamant

MW (microwave) – mikrovlnný

PDS (photothermal deflection spectroscopy) – fototermální deflexní spektroskopie

PL (photoluminescence) – fotoluminiscence

RF (radiofrequency) – radiofrekvenční

SHE (standard hydrogen electrode) – standardní vodíková elektroda

Si-V – barevné lokalizované centrum v diamantu tvořené vakancí a atomem křemíku

STE (self-trapped exciton) – autolokalizovaný exciton

TTL (transistor-transistor logic) – tranzistor -transistorová logika

UV (ultraviolet) – ultrafialový

XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) – rentgenová fotoelektronová spektroskopie

ZPL (zero phonon line) – nulfonyonová luminiscenční čára

Literatura

- [1] J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, and P. Malý, *Laser-induced refractive index changes in nanocrystalline diamond membranes*, Optics Letters 35 (2010) 577
- [2] J. Preclíková, F. Trojánek, B. Dzurňák, P. Malý, A. Kromka, B. Rezek, *Light-assisted adsorption processes in nanocrystalline diamond membranes studied by femtosecond laser spectroscopy*, Diamond & Related Materials 19 (2010) 918
- [3] B. Dzurňák, F. Trojánek, J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, and P. Malý, *Subgap photoluminescence spectroscopy of nanocrystalline diamond films*, Diam. Relat. Mater. 18 (2009) 776
- [4] J. Preclíková, F. Trojánek, A. Kromka, B. Rezek, B. Dzurňák, P. Malý, *Ultrafast photoluminescence of nanocrystalline diamond films*, phys. stat. sol. (a) 205 (2008) 2154
- [5] P. Němec, J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, F. Trojánek, P. Malý, *Ultrafast dynamics of photoexcited charge carriers in nanocrystalline diamond*, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 083102
- [6] J. Preclíková, F. Trojánek, P. Němec, P. Malý, *Multicolour Photochromic Behaviour of Silver Nanoparticles in Titanium Dioxide Matrix*, phys. stat. sol. (c) 205 (2008) 3496
- [7] J. Preclíková, P. Galář, K. Židek, F. Trojánek and P. Malý, *Multicolour Photochromic Response of Ag-TiO₂ Nanocomposite - Role of Light Illumination*, J. Nanosci. Nanotechno. 10 (2010) 2630
- [8] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press 1998
- [9] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Berlin, 1995
- [10] R. E. Bailey, A. M. Smith, S. Nie, *Quantum Dots in biology and medicine*, Physica E 25 (2004) 1
- [11] F. S. Ligler, C. A. Rowe Taitt, *Optical Biosensors: Present and Future*, Elsevier, 2002; H. Mattoussi, H. K. Kuno, E. R. Goldman, G. P. Anderson, J. M. Mauro: Chapter 17. Colloidal Semiconductor Quantum Dot Conjugates in Biosensing
- [12] V. Chakrapani, C. Pandya, K. Kash, A. B. Anderson, M. K. Sunkara, J. C. Angus, *Electrochemical Pinning of the Fermi Level: Mediation of Photoluminescence from Gallium Nitride and Zinc Oxide*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 12944
- [13] S. Nemoto, *Determination of a waist parameter of a Gaussian beam*, Applied Optics 25 (1986) 3859
- [14] I. Pelant, J. Valenta, *Luminiscenční spektroskopie – I. Objemové krystalické polovodiče*, Academia, Praha 2006
- [15] J. Shah, *Ultrafast Luminiscence Spectroscopy Using Sum Frequency Generation*, IEEE J Quantum Electronics 24 (1988) 276
- [16] C. E. Nebel, *From gemstone to semiconductor*, Nature Materials 2 (2003) 431-432
- [17] S. Koizumi, C. E. Nebel, M. Nesladek, *Physics and Applications of CVD Diamond*, Wiley-VCH Verlag, 2008, Weinheim
- [18] C. J. H. Wort and R. S. Balmer, *Diamond as an electronic material*, Materials Today 11 (2008) 22-28
- [19] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Ultraviolet Emission from a Diamond p-n junction*, Science 292 (2001) 1899
- [20] F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Single defect centres in diamond: A review*, phys. stat. sol. (a) 203 (2006) 3207

- [21] R. Hanson, F. M. Mendoza, R. J. Epstein and D. D. Awschalom, *Polarization and readout of coupled single spins in diamond*, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 087601
- [22] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, *Resistivity of chemical vapor deposited diamond films*, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 975
- [23] B. Rezek, J. A. Garrido, M. Stutzmann, C. E. Nebel, E. Snidero, P. Begonzo, *Local Oxidation of Hydrogenated Diamond Surfaces for Device Fabrication*, phys. stat. sol. (a) 193 (2002) 523
- [24] A. Helwig, G. Müller, J. A. Garrido, M. Eickhoff, *Gas sensing properties of hydrogen-terminated diamond*, Sensors and Actuators B 133 (2008) 156
- [25] M. Davydova, A. Kromka, P. Exnar, M. Stuchlik, K. Hruska, M. Vanecek, M. Kalbac, *Selective detection of phosgene by nanocrystalline diamond layer*, phys. stat. sol. a 206 (2009) 2070
- [26] W. Yang, R. J. Hamers, *Fabrication and characterization of a biologically sensitive field-effect transistor using a nanocrystalline diamond thin film*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3226
- [27] J. M. Halperna, S. Xiea, G. P. Suttonb, B. T. Higashikuboc, C. A. Chestekd, H. Luc, H. J. Chielc, H. B. Martina, *Diamond electrodes for neurodynamic studies in Aplysia californica*, Diamond and Related Materials 15 (2006) 183
- [28] D. M. Gruen, O. A. Shenderova, A. Y. Vul, *Synthesis, Properties and Application of Ultrananocrystalline Diamond*, Springer 2005
- [29] A. Krueger, *Diamond nanoparticles: Jewels for chemistry and physics*, Advanced materials 20 (2008) 2445
- [30] A. Kromka, O. Babchenko, H. Kozak, K. Hruska, B. Rezek, M. Ledinsky, J. Potmesil, M. Michalka and M. Vanecek, *Seeding of polymer substrates for nanocrystalline diamond film growth*, Diamond and Related Materials 18 (2009) 734
- [31] V. Mortet, J. D'Haen, J. Potmesil, R. Kravets, I. Drbohlav, V. Vorlicek, J. Rosa, M. Vanecek, *Thin nanodiamond membranes and their microstructural, optical and photoelectrical properties*, Diamond and Related Materials 14 (2005) 393
- [32] L. R. Saravia, D. Brust, *Band Structure and Interband Optical Absorption in Diamond*, Phys. Rev. 170 (1968) 683
- [33] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, H. Petek, *Coherent optical phonons in diamond*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 231916
- [34] A. T. Collins, *Intrinsic and extrinsic absorption and luminescence in diamond*, Physica B 185 (1993) 284
- [35] J. Ristein, *Surface science of diamond: Familiar and amazing*, Surface Science 600 (2006) 3677
- [36] R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami: *Formation of a High T_c Electron-Hole Liquid in Diamond*, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 057404
- [37] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, *Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from natural and Synthetic Aluminum – Doped Diamond*, Phys. Rev. 140 (1965) A352
- [38] K. P. O'Donnell, X. Chen: *Temperature dependence of semiconductor band gaps*, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2924
- [39] O. Madelung, *Semiconductors: data handbook*, Springer Verlag, 3rd edition 2004

- [40] G. M. Prinz, K. Thonke, R. Saurer., S. Koizumi: *Donor phosphorus interactions observed by bound exciton luminescence in CVD diamid*, Diamond and Related Materials 15 (2006) 564
- [41] S. J. Sharp, A. T. Collins, G. Davies, G. S. Joycy: *Higher resolution studies of shallow bound exciton luminescence in diamond*, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) L451
- [42] A. T. Collins, M. Kamo, Y. Sato: *Intrinsic and extrinsic cathodoluminescence from single-crystal diamonds grown by chemical vapour deposition*, J. Phys.: Condens. Matter B 1 (1989) 4029
- [43] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami: *Creation of supercooled exciton gas and transformation to electron-hole droplets in diamond*, Phys. Rev. B 68 (2003) 081202
- [44] A. Fujii, K. Takiyama, R. Maki, T. Fujita: *Lifetime and quantum efficiency of luminescence due to indirect excitons in a diamond*, Journal of Luminescence 94-95 (2001) 355
- [45] K. Takiyama, M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita, T. Oda: *Photoluminescence and decay kinetics of indirect free excitons in diamonds under the near-resonant laser excitation*, Solid state Communication 99 (1996) 793
- [46] P. J. Dean, *Bound Excitons and Donor-Acceptor Pairs in Natural and Synthetic Diamond*, Phys. Rev. 139 (1965) A588
- [47] J. Ruan, K. Kobashi, W. J. Choyke, *On the „band-A“ emission and boron related luminescence in diamond*, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3138-3140
- [48] K. Iakoubovskii, *Optical study of defects in diamond*, disertační práce, KU Leuven 2000 (staženo 23.10.2009 z <http://iak.elementfx.com/kthesis.htm>)
- [49] G. Davies, A. T. Collins, *Vacancy complexes in diamond*, Diamond and Related Materials 2 (1993) 80
- [50] G. Davies, M. F. Thomaz, M. H. Nazare, M. M. Martin, D. Shaw, *The radiative decay time of luminescence from the vacancy in diamond*, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) L13
- [51] L. S. Hounsome, R. Jones, P. M. Martineau, D. Fisher, M. J. Shaw, P. R. Briddon, S. Oberg, *Origin of brown coloration in diamond*, Phys. Rev. B 73 (2006) 125203
- [52] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, *Charakterization of the broad green band luminescence in CVD and synthetic Ib diamond*, Diamond and Related Materials 9 (2000) 1017
- [53] J. Walker, *Optical absorption and luminescence in diamond*, Rep. Prog. Phys. 42 (1979) 1605
- [54] Y. L. Khong, A. T. Collins, L. Allers, *Luminescence decay time studies and time-resolved cathodoluminescence spectroscopy of CVD diamond*, Diamond and Related Materials 3 (1994) 1023
- [55] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Saurer, S. Koizumi, *Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films*, Phys. Rev. B 59 (1999) 12924
- [56] S. Koizumi, H. Ozaki, M. Kamo, Y. Sato, T. Inuzuka, *Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films*, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1065
- [57] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Superconductivity in diamond*, Nature 428 (2004) 542
- [58] M. Nesládek, J. J. Mareš, P. Hubík, *Superconductivity and Low-Dimensional Electrical Transport in Nanocrystalline Diamond*, New Diamond and Frontier Carbon Technology 16 (2006) 323
- [59] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens: *Luminescence excitation spectra in diamond*, Phys. Rev. B 61, (2000) 10174
- [60] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, J.-F. Roch: *Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals*, Physica B 367-377 (2006) 926

- [61] T. Gaebel, M. Dohman, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup: *Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond*, Appl. Phys. B 82 (2006) 243
- [62] O. Faklaris, D. Garrot, V. Joshi, F. Druon, J.-P. Boudou, T. Sauvage, P. Georges, P. A. Curmi, F. Treussart, *Detection of Single Photoluminescent Diamond Nanoparticles in Cells and Study of the Internalization Pathway*, Small 4 (2008) 2236
- [63] A. M. Stoneham: *Theory of Defects in Solids*, Oxford, Clarendon, 1975
- [64] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Stable Solid-State Source of Single Photons*, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 290
- [65] N. B. Manson, J. P. Harrison, M. J. Sellars, *Nitrogen – vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics*, Phys. Rev. B 74 (2006) 104303
- [66] A. T. Collins, M. F. Thomaz, M. I. B. Jorge, *Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond*, J. Phys. C 16 (1983) 2177
- [67] H. Hanzawa, Y. Nisida, T. Kato, *Measurement of decay time for the NV centre in Ib diamond with a picosecond laser pulse*, Diamond and Related Materials 6 (1997) 1595
- [68] C. D. Weis, A. Schuh, A. Batra and A. Persaud, I. W. Rangelow, J. Bokor C. C. Lo, S. Cabrini, E. Sideras-Haddad, G. D. Fuchs, R. Hanson, D. D. Awschalom T. Schenkel, *Single atom doping for quantum device development in diamond and silicon*, J. Vac. Sci. Technol. B, 26 (2008) 2596
- [69] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, *Silicon defects in diamond*, Phys. Rev. B 51 (1995) 16681
- [70] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, M. Nesládek, *Photochromism of vacancy related centres in diamond*, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 189
- [71] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, S. Öberg, *The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex*, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3041
- [72] S. W. Brown, S. C. Rand, *Site symmetry analysis of the 738 nm defect in diamond*, J. Appl. Phys. 78 (1995) 4069
- [73] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Saurer, P. C. Münzinger, P. Michler, *1,681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films*, Phys. Rev. B 50 (1994) 14554
- [74] A. V. Turukhin, C.-H. Liu, A. A. Gorokhovskiy, R. R. Alfano, W. Phillips, *Picosecond photoluminescence decay of Si-doped chemical-vapor-deposited diamond films*, Phys. Rev. B 54 (1996) 16448
- [75] K. Thonke, R. Schliesing, N. Teofilov, H. Zacharias, R. Saurer, A. M. Zaitsev, H. Kanda, T. R. Anthony, *Electron-hole droplets in synthetic diamond*, Diamond and Related Materials 9 (2000) 428
- [76] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami, *Creation of supercooled exciton gas and transformation to electron-hole droplets in diamond*, Phys. Rev. B 68 (2003) 081202
- [77] J. H. Jiang, M. W. Wu, M. Nagai, M. Kuwata-Gonokami, *Formation and decay of electron-hole droplets in diamond*, Phys. Rev. B 71 (2005) 035215
- [78] T. Malinauskas, K. Jarasiunas, E. Ivakin, V. Ralchenko, A. Gontar, S. Ivakhnenko, *Optical evaluation of carrier lifetime and diffusion length in synthetic diamonds*, poster P1.07.08 conference Diamond 2007, Berlin, 9.-14.9.2007
- [79] J. J. Mareš, P. Hubík, J. Krištofik, J. Ristein, P. Strobel, L. Ley, *Influence of ambient humidity on the surface conductivity of hydrogenated diamond*, Diamond & Related Materials 17 (2008) 1356

- [80] J. Freund, J. Halbritter, J. K. H. Hörber, *How Dry Are Dried Samples? Water Adsorption Measured by STM*, *Microscopy research and technique* 44 (1999) 327
- [81] V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, G. U. Sumanasekera, *Charge Transfer Equilibria Between Diamond and an Aqueous Oxygen Electrochemical Redox Couple*, *Science* 318 (2007) 1424
- [82] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Origin of Surface Conductivity in Diamond*, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3472
- [83] B. Koslowski, S. Strobel, P. Ziemann, *Are protons involved in the hydrogen-induced surface conductivity of diamond (001)?*, *Appl. Phys. A* 72 (2001) 311
- [84] M. Kubovic, M. Kasu, *Improvement of Hydrogen-Terminated Diamond Field Effect Transistors in Nitrogen Dioxide Atmosphere*, *Applied Physics Express* 2 (2009) 086502
- [85] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 7th edition 2002
- [86] J. Obdržálek, *Nerstova rovnice srozumitelně*, (publikováno 25.5.2003 na <http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/>)
- [87] J. McMurry and R. C. Fay, *Chemistry*, Pearson Prentice Hall, 4th edition 2004
- [88] W. Zhang, J. Ristein, L. Ley, *Hydrogen-terminated diamond electrodes. II. Redox activity*, *Phys. Rev. E* 78 (2008) 041603
- [89] J. Ristein, W. Zhang, L. Ley, *Hydrogen-terminated diamond electrodes. I. Charges, potentials, and energies*, *Phys. Rev. E* 78 (2008) 041602
- [90] R. Könenkamp, *Carrier transport in nanoporous TiO₂ films*, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 11057
- [91] M. Baidakova, A. Vul', *New prospects and frontiers of nanodiamond clusters*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6300
- [92] L. Yang, P.W. May, L. Yin, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid*, *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 725
- [93] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, *Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase*, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 395
- [94] M. Ashfold, P. W. May, *Chemical vapour deposition diamond*, *Chemistry & Industry* 13 (1997) 505
- [95] P. W. May, *Diamond thin films: a 21st-century material*, *Phil Trans. R. Soc. Lond. A* 358 (2000) 473
- [96] O. A. Williams, M. Nesládek, *Growth and properties of nanocrystalline diamond films*, *phys. stat. sol. (a)* 203 (2006) 3375
- [97] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, *Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1036
- [98] L. Grausova, L. Bacakova, A. Kromka, S. Potocky, M. Vanecek, M. Nesladek, V. Lisa, *Nanodiamond as Promising Material for Bone Tissue Engineering*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 3524
- [99] A. Kriele, O. A. Williams, M. Wolfer, D. Brink, W. Müller-Sebert, C. E. Nebel, *Tuneable optical lenses from diamond thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 031905
- [100] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, *Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films*, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 268

- [101] S. Jeedigunta, P. Spagol, J. Bumgarner, A. Kumar, *Electrical contacts to nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films*, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 2037
- [102] P. Achatz, J. A. Garrido, O. A. Williams, P. Bruno, D. M. Gruen, A. Kromka, M. Stutzmann, *Structural, optical, and electronic properties of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond thin films*, *phys. stat. sol. (a)* 204 (2007) 2874
- [103] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy*, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3738
- [104] A. Laikham, A. Lafosse, Y. Le Coat, R. Azria, A. Hoffman, *Interaction of water vapor with bare and hydrogenated diamond film surfaces*, *Surface Science* 551 (2004) 99
- [105] L. Feng-Bin, W. Jia-Dao, C. Da-Rong, Y. Da-Yun, *Electronic properties of hydrogen- and oxygen-terminated diamond surfaces exposed to the air*, *Chinese Physics B* 18 (2009) 2041
- [106] J. J. Mareš, P. Hubík, J. Křištofik, M. Nesládek, *Grain boundary effects in nanocrystalline diamond*, *phys. stat. sol. (a)* 205 (2008) 2163
- [107] P. Zapol, M. Sternberg, L. A. Curtiss, T. Frauenheim, D. M. Gruen, *Tight-binding molecular dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries*, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 045403
- [108] P. Keblinski, S. R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter, *On the nature of the grain boundaries in nanocrystalline diamond*, *NanoStructured Materials* 12 (1999) 339
- [109] P. Achatz, J. A. Garrido, M. Stutzmann, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka, D. Steinmüller, *Optical properties of nanocrystalline diamond thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 101908
- [110] M. Vaněček, J. Rosa, M. Nesládek, L. M. Stals, *Evidence for the principal defects states in CVD diamond films: optical study*, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 952
- [111] M. Nesládek, K. Meykens, L. M. Stals, M. Vaněček, J. Rosa, *Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films*, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5552
- [112] V. Mortet, Z. Hubicka, V. Vorlicek, K. Jurek, J. Rosa, M. Vanecek, *Diamond growth by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition: Optical emission characterisation and effect argon addition*, *phys. stat. sol. (a)* 201 (2004) 2425
- [113] L. Bergman, B. R. Stoner, K. F. Turner, J. T. Glass, R. J. Nemanich, *Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films*, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3951
- [114] L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, R. J. Nemanich, *The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films*, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 3020
- [115] F. L. Zhao, Z. Gong, S. D. Liang, N. S. Xu, S. Z. Deng, J. Chen, H. Z. Wang, *Ultrafast optical emission of nanodiamond induced by laser excitation*, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 914
- [116] B. Rezek (FÚ AVČR) ústní sdělení.
- [117] A. Kromka (FÚ AVČR) ústní sdělení.
- [118] E. Snidero, D. Tromson, C. Mer, P. Bergonzo, J. S. Ford, C. Nebel, O. A. Williams, R. B. Jackman, *Influence of the postplasma process conditions on the surface conductivity of hydrogenated diamond surfaces*, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2700
- [119] R. T. Reeber, K. Wang, *Thermal Expansion, Molar Volume and Specific Heat of Diamond from 0 to 3000 K*, *Journal of Electronic Materials* 25 (1996) 63
- [120] J. Mikulče, B. Klimeš, J. Široký, V. Šůla, F. Zemánek, *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*, SPN, Praha 1989

- [121] R. Evans, P. Tarazona, *Theory of Condensation in Narrow Capillaries*, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 557
- [122] ing. J. Šilhavý (ČHMÚ), denní hodnoty koncentrace NO₂ ze stanice Legerova v období říjen 2007 - duben 2010
- [123] E. W. Fitzhugh, *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 3: (Ed.) Oxford University Press 1997, p. 295-355;
- [124] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature 238 (1972) 37
- [125] O. Saxl (Interview with M. Grätzel), *Taking a leaf out of nature's book: harvesting solar light*, Nanonow 3 (2007) 027
- [126] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, AAPPS Bulletin 17 (2007) 12
- [127] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces*, Nature 388 (1997) 431
- [128] S. Link, M. A. El-Sayed, *Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods*, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8410
- [129] V. Werner: *Glass Chemistry*; Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co.K; 1994
- [130] S. Nie, S. R. Emory, *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*, Science 275 (1997) 1102.
- [131] D. Parsons, P. G. Bowler, V. Myles, S. Jones, *Silver Antimicrobial Dressings in Wound Management: A Comparison of Antibacterial, Physical, and Chemical Characteristics*, Wounds 17 (2005) 222
- [132] H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. C. Bae, *Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticle TiO₂ under visible and UV light irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 37
- [133] V. Subramanian, E. Wolf, P. V. Kamat, *Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films?* J. Phys. Chem. B 105 (2001) 11439
- [134] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles*, Thin Solid Films 277 (1996) 147
- [135] C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, K. Yamada, *Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO₂ thin films*, Solar Energy Materials & Solar Cells 61 (2000) 339
- [136] T. Hirakawa, P. V. Kamat, *Photoinduced Electron Storage and Surface Plasmon Modulation in Ag@TiO₂ Clusters*, Langmuir 20 (2004) 5645
- [137] M. Anija, J. Thomas, N. Singh, A. S. Nair, R. T. Tom, T. Pradeep, R. Philip, *Nonlinear light transmission through oxide-protected Au and Ag nanoparticles: an investigation in the nanosecond domain*, Chemical Physics Letters 380 (2003) 223
- [138] L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, J. Yang, B. Zhao, W. Xu, J. R. Lombardi, *Charge-Transfer-Induced Surface-Enhanced Raman Scattering on Ag-TiO₂ Nanocomposites*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 16226
- [139] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fuji, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, and A. Fujishima, *Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles*, Nature Materials 2 (2003) 29

- [140] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials*, Chem. Rev. 100 (2000) 1817
- [141] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Lévy, *High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂)*, J. Appl. Phys. 75 (1994) 633
- [142] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, G. Burri, *Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals*, Solid state Communications 87 (1993) 847
- [143] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports 48 (2003) 53
- [144] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, *Optical properties of anatase (TiO₂)*, Solid State Communications 92 (1994) 267
- [145] J. R. Devore, *Refractive Indices of Rutile and Sphalerite*, Journal of the optical society of America 41 (1951) 416
- [146] P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, *Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation*, Thin Solid Films 251 (1994) 72
- [147] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, P. E. Schmid, *Urbach tail of anatase TiO₂*, Phys. Rev. B 52 (1995) 7771
- [148] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, Y. Mutsumoto, H. Koinuma, M. Murakami, R. Takahashi, *Temperature Dependence of Absorption Spectra in Anatase TiO₂ Epilayers*, Journal of the Physical Society of Japan 72 (2003) 2696
- [149] L. G. J. de Haart, G. Blasse, *The Observation of Exciton Emission from Rutile Single Crystals*, Journal of Solid State Chemistry 61 (1986) 135
- [150] A. Amtout, R. Leonelli, *Time-resolved photoluminescence from excitons in TiO₂*, Solid State Communications 84 (1992) 349-352
- [151] H. Najafov, S. Tokita, S. Ohshio, A. Kato, H. Saitoh, *Green and Ultraviolet Emissions From anatase TiO₂ Films Fabricated by Chemical Vapor Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 245-253
- [152] L. Cavigli, F. Bogani, A. Vinattieri, V. Faso, G. Baldi, *Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO₂ nanoparticles*, Journal of Applied Physics 106 (2009) 053516
- [153] M. Watanabe, S. Sasaki, T. Hayashi, *Time-resolved study of photoluminescence in anatase TiO₂*, Journal of Luminescence 87-89 (2000) 1234
- [154] M. Watanabe, T. Hayashi, *Time-resolved study of self-trapped exciton luminescence in anatase TiO₂ under two-photon excitation*, Journal of Luminescence 112, 88-91 (2005)
- [155] T. Sekiya, M. Tasaki, K. Wakabayashi, S. Kurita, *Relaxation process in anatase TiO₂ single crystals with different colors*, Journal of Luminescence 108 (2004) 69-73
- [156] K. Wakabayashi, Y. Yamaguchi, T. Sekiya, S. Kurita, *Time-resolved luminescence spectra in colorless anatase TiO₂ single crystal*, Journal of Luminescence 112 (2005) 50
- [157] T. Sekiya, S. Kamei, S. Kurita, *Luminescence of anatase TiO single crystals annealed in oxygen atmosphere*, Journal of Luminescence 87-89 (2000) 1140
- [158] I. Sildos, A. Suisalu, J. Aarik, T. Sekiya, S. Kurita, *Self-trapped exciton emission in crystalline anatase*, Journal of Luminescence 87-89 (2000) 290
- [159] N. Hosaka, T. Sekiya, S. Kurita, *Excitonic state in anatase TiO₂ single crystal*, Journal of Luminescence 72-74 (1997) 874

- [160] F. Montoncello, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, F. Meinardi, *Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon-replica effect*, Journal of Applied Physics 94 (2003) 1501
- [161] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Preparation and Characterization of Quantum-size Titanium Dioxide*, J. Phys. Chem. 92 (1988) 5196
- [162] G. L. Tian, H. B. He, J. D. Shao, *Effect of Microstructure of TiO₂ Thin Films on Optical Band Gap energy*, Chin. Phys. Lett. 22 (2005) 1787
- [163] W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin, *Microstructures and Visible Photoluminescence of TiO₂ Nanocrystals*, phys. stat. sol. (a) 179 (2000) 319
- [164] W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals*, Appl. Phys. B 70 (2000) 261
- [165] M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, Z. Dohcevic-Mitrovic, K. Vojisavljevic, T. Sreckovic, Z. V. Popovic, *The Effects of Nonstoichiometry on Optical Properties of Oxide Nanopowders*, Acta Physica Polonica A 112 (2007) 1013
- [166] M. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, M. Grujić-Brojčin, G. Stanišić and Z. V. Popović, *Photoluminescence of Laser-Synthesized Anatase Titanium Dioxide Nanopowders*, Materials Science Forum 494 (2005) 265
- [167] L. Forss, M. Schubnell, *Temperature Dependence of the Luminescence of TiO₂ Powder*, Appl. Phys. B 56 (1993) 363
- [168] A. Suisalu, J. Aarik, H. Mänder, I. Sildos, *Spectroscopic study of nanocrystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition*, Thin Solid Films 336 (1998) 295-298
- [169] Y. Zhu, C. Ding, G. Ma, Z. Du, *Electronic State Characterization of TiO₂ Ultrafine Particles by Luminescence Spectroscopy*, Journal of Solid State Chemistry 139 (1998) 124
- [170] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride-A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles*, Chem. Mater. 14 (2002) 4364
- [171] N. D. Abazovic, M. I. Comor, M. D. Dramicanin, D. J. Jovanovic, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljkovic, *Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO₂ Particles*, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 25366
- [172] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?* J. Phys. Chem. 99 (1995) 16646
- [173] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Electronic band structure of titanium dioxide*, Phys. Rev. B 15 (1976) 3229
- [174] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press 1999
- [175] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*, Journal of chemical physics 116 (2002) 6755
- [176] Sönnichsen C.: *Plasmons in metal nanostructures*, disertační práce, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001
- [177] J. Franc, P. Höschl, *Fyzika polovodičů pro optoelektroniku I*, elektronické skriptum MFF UK, <http://alma.karlov.mff.cuni.cz/polovodice/skriptum.pdf>
- [178] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, *On energy transfer processes at cluster-oxide interfaces: silver on titania*, Chemical Physics Letters 349 (2001) 351

- [179] H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. C. Bae, *Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticle TiO₂ under visible and UV light irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 37-44
- [180] C. Hägglund, V. P. Zhdanov, *Charge distribution on and near Schottky nanocontacts*, Physica E 33 (2006) 296
- [181] I. Mora-Seró, J. Bisquert, *Fermi Level of Surface States in TiO₂ Nanoparticles*, NanoLetters 3 (2003) 945
- [182] K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolour photochromism*, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3851
- [183] M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat, *Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level*, NanoLetters 3 (2003) 353
- [184] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Green Emission to Probe Photoinduced Charging Events in ZnO-Au Nanoparticles. Charge Distribution and Fermi-Level Equilibration*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7479
- [185] J. Okumu, C. Dahmen, A. N. Sprafke, M. Luysberg, G. von Plessen, M. Wuttig, *Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 094305
- [186] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Switchable rewritability of Ag-TiO₂ nanocomposite films with multicolor photochromism*, Chem. Commun. 2005 (2005) 1288
- [187] C. Dahmen, A. N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig, G. von Plessen, *Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 011923
- [188] K. Matsubara, T. Tatsuma, *Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO₂ Surfaces*, Adv. Mater. 19 (2007) 2802
- [189] K. Lance Kelly, K. Yamashita, *Nanostructure of Silver Metal Produced Photocatalytically in TiO₂ Films and the Mechanism of the Resulting Photochromic Behavior*, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 7743
- [190] Q. Qiao, X. Zhang, Z. Lu, L. Wang, Y. Liu, X. Zhu, J. Li, *Formation of holographic fringes on photochromic Ag/TiO₂ nanocomposite films*, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 074104
- [191] B. Liu, X. Zhao, L. Wen, *The structural and photoluminescence studies related to the surface of the TiO₂ sol prepared by wet chemical method*, Materials Science and Engineering B 134 (2006) 27
- [192] R. Vinu, G. Madras, *Photocatalytic activity of Ag-substituted and impregnated nano-TiO₂*, Applied Catalysis A: General 366 (2009) 130
- [193] F. B. Li, X. Z. Li, *The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst*, Chemosphere 48 (2002) 1103
- [194] P. Zolotavin, E. Permenova, O. Sarkisov, V. Nadtochenko, R. Azouani, P. Portes, C. Chhor, A. Kanaev, *Two-photon luminescence enhancement of silver nanoclusters photodeposited onto mesoporous TiO₂ film*, Chemical Physics Letters 457 (2008) 342
- [195] A. V. Aiboushev, A. A. Astafiev, Y. E. Lozovik, S. P. Merkulova, V. A. Nadtochenko, O. M. Sarkisov, *Enhanced luminescence of silver nanoclusters in mesoporous film*, Physics Letters A 372 (2008) 5193
- [196] H. M. Gong, S. Xiao, X. R. Su, J. B. Han, Q. Q. Wang, *Photochromism and two-photon luminescence of Ag-TiO₂ granular composite films activated by near infrared ps/fs pulses*, Optics Express 15 (2007) 13926
- [197] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior*, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 3664

- [198] B. Ohtani, Y. Okugawa, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders Suspended in Aqueous Silver Nitrate Solution. Correlation with pH-Dependent Surface Structures*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3550
- [199] A. M. Peir, C. Colombo, G. Doyle, J. Nelson, A. Mills, and J. R. Durrant, *Photochemical Reduction of Oxygen Adsorbed to Nanocrystalline TiO₂ Films: A Transient Absorption and Oxygen Scavenging Study of Different TiO₂ Preparations*, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 23255
- [200] Pavel Galář, *Fotochromický jev v nanoporézním filmu TiO₂ s nanokrystaly Ag*, diplomová práce MFF UK, 2009
- [201] K. Munechika, J. M. Smith, Y. Chen, D. S. Ginger, *Plasmon Line Widths of Single Silver Nanoprisms as a Function of Particle Size and Plasmon Peak Position*, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 18906
- [202] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos-Borja, F. F. Castellón-Barraza, A. Posada-Amarillas, *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*, Physica E 27 (2005) 104
- [203] A. E. Siegman, *Lasers*, Oxford University Press, 1986
- [204] R. Leonelli, J. L. Brebner, *Time - resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate*, Phys. Rev. B 33 (1986) 8649
- [205] S. Shionoya, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, *Nature of Luminescence Transition in ZnS Crystals*, Journal of The Physical Society of Japan 19 (1964) 1157
- [206] S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guenther, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone confirmation*, Phys. Rev. B 67 (2003) 125204
- [207] K. Asada, T. Kobayashi, H. Naito, *Temperature dependence of photoluminescence in polyfluorene thin films-Huang-Rhys factors of as-coated, annealed and crystallized thin films*, Thin Solid Films 499 (2006) 192
- [208] K. Gao, *Strong anharmonicity and phoon confinement on the lowest-frequency Raman mode of nanocrystalline anatase TiO₂*, phys. stat. sol. (b) 244 (2007) 2597
- [209] A. M. Eppler, I. M. Ballard, J. Nelson, *Charge transport in porous nanocrystalline titanium dioxide*, Physica E 14 (2002) 197
- [210] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1
- [211] K. Iijima, M. Goto, S. Enomoto, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ichikawa, H. Sakama, *Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO₂ thin films*, Journal of Luminescence 128 (2008) 911
- [212] S. Mochizuki, T. Shimizu, F. Fujishiro, *Photoluminescence study on defects in pristine nanatase and anatase-based composites*, Physica B 340-342 (2003) 956
- [213] S. Ohta, T. Sekiya, S. Kurita, *Pressure Dependence of Optical Properties of anatase TiO₂ Single Crystal*, phys. stat. sol. (b) 223 (2001) 265
- [214] J. Meng, Y. Huang, W. Zhang, Z. Du, Z. Zhu, G. Zou, *Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃*, Physics Letters A 205 (1995) 72-76
- [215] J. A. Jimanez, S. Lysenko, H. Liu, *Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses*, Journal of Applied Physics 104 (2008) 054313
- [216] E. Borsella, G. Battaglin, M.A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta, *Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: a photoluminescence spectroscopy study*, Appl. Phys. A 71 (2000) 125–132