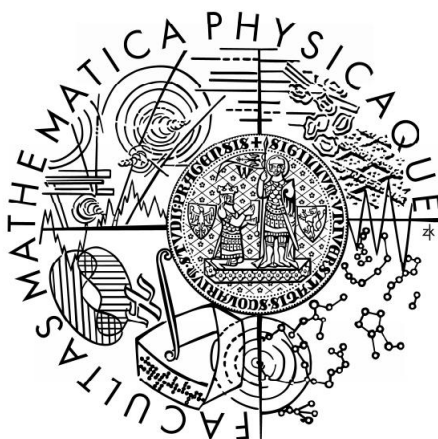


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DISERTAČNÍ PRÁCE



RNDr. Miroslav Kořínek

### Časově rozlišená spektroskopie polovodičových nanostruktur

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2014

V první řadě bych chtěl poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. a vedoucímu KChFO prof. RNDr. Petru Malému, DrSc. za vedení a pomoc s realizací experimentů, zejména však za všechnen čas společně strávený nad diskusemi věnovanými studované problematice. RNDr. Martinu Kozákovi, Ph.D. děkuji za cenné rady při měření v laboratořích KChFO. V neposlední řadě děkuji své přítelkyni Lucii, své rodině a všem blízkým za obrovskou podporu po dobu mého studia.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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

V Praze dne 12. 9. 2014

Miroslav Kořínek

**Název práce:** Časově rozlišená spektroskopie polovodičových nanostruktur

**Autor:** RNDr. Miroslav Kořínek

**Katedra/Ústav:** Katedra chemické fyziky a optiky

**Vedoucí disertační práce:** doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy v Praze

**Abstrakt:** Tato disertační práce se zabývá studiem relaxačních a rekombinačních procesů v křemíkových nanokrystalech zabudovaných do dielektrických ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) maticí, které byly připraveny v rámci evropského projektu NASCEnT (*Silicon Nanodots for Solar Cell Tandem 2010-2013*). Rozdílné hostující materiály pro křemíkové nanokrystaly nejen poskytují rozdílné transportní vlastnosti, ale také odlišným způsobem ovlivňují povrch křemíkových nanokrystalů. Rozsáhlá část práce je věnována výzkumu křemíkových nanokrystalů v matici  $\text{SiO}_2$ , jejichž optické a elektrické vlastnosti se mění v závislosti na velikosti nanokrystalů, tloušťce  $\text{SiO}_2$  bariéry mezi nanokrystaly a způsobu dodatečného žíhání. Pomocí různých metod optické spektroskopie je vytvořen ucelený obraz o dynamice fotoexcitovaných nosičů náboje na časové škále od pikosekund do milisekund. Počáteční (pikosekundová) dynamika je popsána pomocí relevantních kinetických rovnic. Navrhujeme teoretický model k popisu vlivu vzdálenosti mezi nanokrystaly na rychlost počáteční mnohočásticové rekombinace. Dále je v práci ukázáno, že P-typové dopování bórem a vodíková pasivace mají zásadní vliv na rekombinaci nosičů náboje v křemíkových nanokrystalech umístěných v  $\text{SiC}$  matici. U křemíkových nanokrystalů zabudovaných do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice je zkoumán a diskutován původ viditelné fotoluminiscence.

**Klíčová slova:** nanokrystaly, křemík, optická spektroskopie, fotoluminiscence

**Title:** Time-resolved spectroscopy of semiconductor nanostructures

**Author:** RNDr. Miroslav Kořínek

**Department:** Department of Chemical Physics and Optics

**Supervisor:** doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in Prague

**Abstract:** This Ph.D. thesis is focused on the study of relaxation and recombination processes in silicon nanocrystals embedded in dielectric ( $\text{SiO}_2$ , SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) matrices that were fabricated within the EU 7th Framework Programme Silicon Nanodots for Solar Cell Tandem (NASCEnT). Different host materials, in which silicon nanocrystals are incorporated, not only provide different transport properties, but also differently affect the nanocrystal surfaces. A large part of the thesis is devoted to research of  $\text{SiO}_2$ -embedded silicon nanocrystals having various sizes (in the order of nanometers) and various inter-nanocrystal separation, that differ also in the manner of an additional annealing. Experimental techniques of optical spectroscopy are used to monitor the photoexcited charge carrier dynamics on a wide time scale from picoseconds to milliseconds. The initial (picosecond) dynamics is characterized very well using a relevant rate equation. We propose a theoretical description of how the multiparticle recombination rate depends on the inter-nanocrystal separation. Furthermore, we show that P-type doping with boron and remote plasma hydrogen passivation have a dramatic effect on the recombination of photoexcited charge carriers in SiC-embedded silicon nanocrystals. In the case of silicon nanocrystals embedded in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix, the origin of visible photoluminescence is studied and discussed in detail.

**Keywords:** nanocrystals, silicon, optical spectroscopy, photoluminescence

*Výsledek však není to nejdůležitější. Nejdůležitější je průběh, setrvalost, s jakou budeš donekonečna otáčet mlýnkem modlitby a psaní a postupně odhalovat pravdu. Kdyby ti tento přístroj vyjevil pravdu rázem, vůbec bys ji nepoznal, protože bys neměl srdce očištěné dlouhým ptaním. (Umberto Eco, Foucaultovo kyvadlo, Český klub, Praha 2007, str. 37)*

# Obsah

<b>Předmluva</b>	<b>1</b>
<b>1 Motivační úvod</b>	<b>4</b>
1.1 Kvantový rozměrový jev v nanokrystalech . . . . .	5
1.2 Křemíkové nanokrystaly . . . . .	8
1.2.1 Objemový versus nanostrukturální křemík . . . . .	9
1.2.2 Uplatnění křemíkových nanokrystalů ve fotovoltaice . . . . .	11
1.3 Časově rozlišená spektroskopie křemíkových nanokrystalů . . . . .	15
1.3.1 Časově rozlišená fotoluminiscence (rozmítací kamera) . . . . .	17
1.3.2 Časově rozlišená absorpce (propustnost) . . . . .	19
<b>2 Zkoumané vzorky</b>	<b>22</b>
2.1 Křemíkové nanokrystaly v SiO <sub>2</sub> matrici . . . . .	22
2.2 Křemíkové nanokrystaly v SiC matrici . . . . .	25
2.3 Křemíkové nanokrystaly v Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> matrici . . . . .	27
<b>3 Experimentální uspořádání</b>	<b>28</b>
3.1 Časově-rozlišená fotoluminiscence (rozmítací kamera) . . . . .	28
3.2 Časově rozlišená propustnost . . . . .	30
3.3 Časově integrovaná fotoluminiscence a propustnost . . . . .	32
<b>4 Křemíkové nanokrystaly v SiO<sub>2</sub> matrici: Od pikosekundové k mikrosekundové dynamice</b>	<b>35</b>
4.1 Pikosekundová dynamika nosičů náboje . . . . .	35
4.1.1 Absorpce na excitovaných nosičích náboje . . . . .	36

4.1.2	Fononové zesílení nepřímé absorpce . . . . .	39
4.2	Nanosekundová dynamika nosičů náboje . . . . .	45
4.3	Mikrosekundová dynamika nosičů náboje . . . . .	49
4.4	Souhrn nejdůležitějších výsledků . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Křemíkové nanokrystaly v SiO<sub>2</sub> matrici: Studium vlivu interakce mezi nanokrystaly</b>	<b>54</b>
5.1	Dynamika přechodné propustnosti . . . . .	54
5.2	Model interagujících nanokrystalů a diskuse výsledků . . . . .	59
5.3	Souhrn nejdůležitějších výsledků . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Křemíkové nanokrystaly v SiO<sub>2</sub> matrici: Vliv teploty na průběh fotoluminiscence</b>	<b>65</b>
6.1	Teplotní závislost parametrů <i>stretched</i> exponenciální funkce . . . . .	66
6.2	Souhrn nejdůležitějších výsledků . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Křemíkové nanokrystaly v SiC matrici: Vliv dopování bórem a vodíkové pasivace</b>	<b>72</b>
7.1	Časově integrovaná fotoluminiscence . . . . .	73
7.2	Časově rozlišená měření . . . . .	77
7.3	Souhrn nejdůležitějších výsledků . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Křemíkové nanokrystaly v Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrici: Původ nanosekundové fotoluminiscence</b>	<b>83</b>
8.1	Fotoluminiscenční měření . . . . .	83
8.2	Souhrn nejdůležitějších výsledků . . . . .	86
	<b>Závěr</b>	<b>87</b>
	<b>Literatura</b>	<b>91</b>
	<b>Seznam publikací obsahujících výsledky z disertační práce</b>	<b>106</b>
	<b>Vymezení přínosu autora k výsledkům disertační práce</b>	<b>107</b>



Seznam obrázků	108
Seznam tabulek	116
Seznam zkratk	117

# Předmluva

Křemíkové nanokrystaly vykazují v porovnání s objemovým křemíkem řadu unikátních vlastností (účinná emise světla ve viditelné spektrální oblasti, vysoká citlivost na povrchovou pasivaci, výrazné zesílení nelineárních optických jevů), díky kterým nacházejí své uplatnění ve fotovoltaice [1, 2, 3], optoelektronice [4, 5] a biologii [6].

Studium optických a elektrických vlastností křemíkových nanostruktur probíhá již déle jak 20 let. I přes tuto poměrně dlouhou dobu neztratily nic ze své zajímavosti, ba právě naopak - některé mikroskopické vlastnosti probíhající uvnitř materiálu nebyly stále ještě zcela uspokojivým způsobem vysvětleny a nedávný pokrok v technologii přípravy umožnil kontrolovat vlastnosti nanokrystalů s nebývalou přesností. Navíc se ukazuje, že dynamika nosičů náboje se může podstatně lišit v závislosti na konkrétním typu nanokrystalické struktury.

Nedávno bylo na křemíkových nanokrystalech demonstrováno, že za vhodných podmínek buzení může absorpce jednoho vysokoenergetického fotonu vést k vytvoření více párů elektron-díra [7, 8]. Takový proces násobení nosičů náboje by mohl podstatně zvýšit účinnost křemíkových slunečních článků [9] a detektorů [10]. Účinnost zářivé rekombinace může být podstatným způsobem snížena díky mnohočástečné nezářivé rekombinaci Augerova typu, která je již několik desetiletí předmětem zájmu mnoha autorů [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Rekombinační proces je interpretován s uvážením interakce částic nacházejících se uvnitř nanokrystalů, v potaz se bere vliv tvaru a velikosti nanokrystalů, stejně tak i přítomnost po-

vrchových stavů. Jen několik málo studií diskutuje možnou roli interakce nosičů náboje v sousedních nanokrystalech [17, 18].

V předkládané disertační práci jsou shrnuty výsledky získané během mého postgraduálního doktorandského studia na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Většina z nich již byla publikována v odborných časopisech [19, 20, 21, 22, 23]. Cílem mé práce bylo zkoumat křemíkové nanokrystaly zabudované do dielektrických ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) maticí pomocí metod optické časově rozlišené spektroskopie. Studované vzorky byly připraveny v rámci evropského projektu NASCEnT (*Silicon Nanodots for Solar Cell Tandem 2010-2013*) a představují zajímavý materiál jednak z hlediska základního výzkumu, jednak díky možnému uplatnění ve fotovoltaice (netoxický absorpční materiál pro sluneční články třetí generace).

Disertační práce je členěna do devíti kapitol. V první kapitole jsou připomenuty dobře známé základní skutečnosti o kvazinuldimenzionálních objektech, především o křemíkových nanokrystalech a jejich možnému uplatnění ve fotovoltaice. Dále jsou zde popsány experimentální metody optické spektroskopie, jež byly použity v rámci této práce. Druhá kapitola podrobně líčí přípravu a strukturu zkoumaných vzorků. Třetí kapitola je věnována popisu experimentů, jejichž výsledky jsou uvedeny v této práci. Všechna měření probíhala v optických laboratořích Katedry chemické fyziky a optiky MFF UK. V následujících kapitolách jsou již uvedeny a diskutovány experimentální výsledky. Čtvrtá, pátá a šestá kapitola jsou zaměřeny na studium relaxace a rekombinace fotoexcitovaných nosičů náboje v křemíkových nanokrystalech zabudovaných do  $\text{SiO}_2$  matrice. Dynamika nosičů náboje je zde studována na časové škále od pikosekund do milisekund (kapitola 4). Pozornost je věnována účinku žíhání vzorků ve vodíkové atmosféře (kapitola 4), vlivu vzdálenosti nanokrystalů na nezářivou mnohočasticovou rekombinaci (kapitola 5) a závislosti doznívání fotoluminiscence na teplotě (kapitola 6). Sedmá kapitola se zabývá křemíkovými nanokrystaly v matici z karbidu křemičitého. Konkrétně pak studiem vlivu dopování bórem a vodíkové pasivace na rekombinaci

fotoexcitovaných nosičů náboje. Osmá kapitola se věnuje křemíkovým nanokry-  
stalům umístěným v  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrici. V tomto materiálu je zkoumán původ na-  
nosekundové fotoluminiscence. Výsledky práce jsou shrnuty ve stručném závěru  
v poslední kapitole.

Miroslav Kořínek, Praha, září 2014

# Kapitola 1

## Motivační úvod

Jako nanokrystaly (dále jen NCs<sup>1</sup>) jsou označovány objekty o rozměrech v rozmezí jednotek až desítek nanometrů, ve kterých je pohyb nosičů náboje omezen ve všech třech dimenzích. Někdy se takovéto kvazinuldimenzionální objekty nazývají též kvantové body (kvantové tečky) či dokonce umělé atomy<sup>2</sup>. NCs jsou složeny z několika stovek až stovek tisíc atomů a tvoří tak přechod mezi atomem (resp. molekulou) a pevnou látkou. Fyzikální a chemické vlastnosti NCs závisí na jejich velikosti, tvaru a povrchu. Díky velkému poměru povrch/objem<sup>3</sup> lze u nich očekávat mnohem větší citlivost na povrchovou pasivaci.

V odstavci 1.1 je uvedena jednoduchá teorie kvantového rozměrového jevu v NCs. Odst. 1.2 dává stručný přehled základních vlastností křemíkových NCs a podrobněji diskutuje rozdíl mezi nanostrukturní a objemovou formou křemíku (část 1.2.1) a možnost uplatnění křemíkových NCs ve fotovoltaiice (část 1.2.2). Odst. 1.3 pojednává o významu časově rozlišené spektroskopie pro studium relaxačních a rekombinačních procesů v polovodičích. Důraz je zde kladen na prin-

---

<sup>1</sup>z anglického *nanocrystals*

<sup>2</sup>Poznamenejme ještě, že dostupná literatura není v této terminologii jednotná. Omezíme-li se na případ polovodičů, pak někteří autoři zcela ztotožňují pojmy kvantový bod a nanokrystal, jiní označují kvazinuldimenzionální objekty III-V polovodičů jako kvantové body, zatímco u polovodičů IV. skupiny a II-VI polovodičů používají název nanokrystaly.

<sup>3</sup>Zmenšování objemu krystalů je doprovázeno nárůstem podílu počtu atomů, které jsou na povrchu (případně v jeho blízkosti).

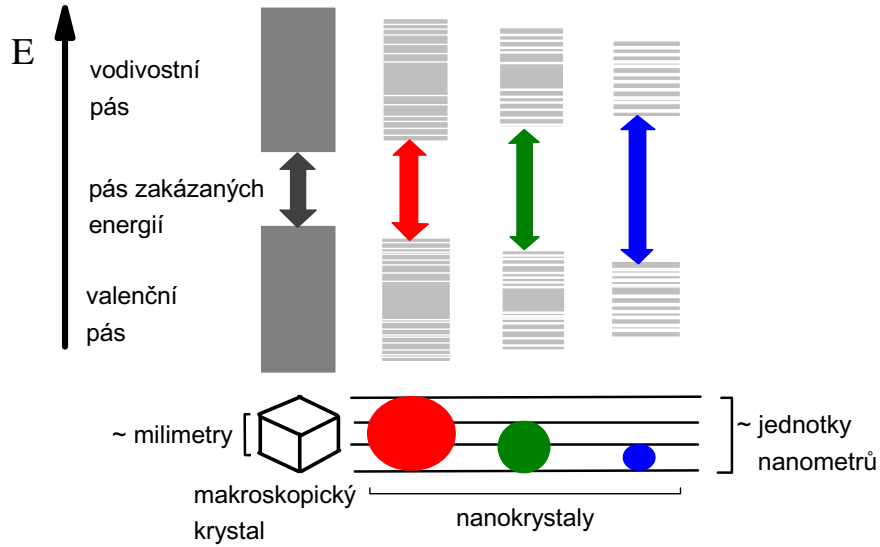
cip měření časového průběhu luminiscence pomocí rozvírací kamery (část 1.3.1) a na měření časově rozlišené absorpce pomocí metody excitace a sondování (část 1.3.2).

## 1.1 Kvantový rozměrový jev v nanokrystalech

Absorpce i luminiscence kvantových bodů silně závisí na jejich velikosti. Je-li velikost NCs srovnatelná s Bohrovým poloměrem excitonu  $a_B^{exc}$ , pak vlivem kvantového rozměrového jevu (anglicky *quantum confinement effect*) dochází k přeměně energetických pásů (typických pro objemové polovodiče) v diskrétní energetické hladiny. Podstatou kvantového rozměrového jevu je kvantování kinetické energie kvazičástice v polovodiči při omezení jejího pohybu do oblasti srovnatelné s vlnovou délkou kvazičástice [24]. Energetická struktura NCs je tak daleko bližší energetické struktuře atomu. Zároveň dochází k posunu základní energetické hladiny (analogie šířky zakázaného pásu) směrem k vyšším energiím, jak je patrné z obrázku 1.1.1. Změnou velikosti NC lze ladit vlnovou délku (barvu) světla vyzařovaného nanokrystalem. S klesající velikostí NC dochází k posunu luminiscenčního spektra směrem k modré oblasti.

Kvantový rozměrový jev se dá popsat v rámci přiblížení efektivní hmotnosti, kde si elektron (resp. díru) pohybující se v periodickém potenciálu představíme jako volnou kvazičástici s efektivní hmotností  $m_e^*$  (resp.  $m_h^*$ ). Toto přiblížení můžeme použít pouze tehdy, bude-li velikost NCs dostatečná k tomu, abychom mohli předpokládat, že si NCs ponechají krystalovou strukturu objemového krystalu. K NCs o poloměru  $R \sim 1,5$  nm a méně je nutné přistupovat jako ke klastrům a popisovat je kvantově chemickými postupy [24].

Snad nejjednodušší kvantově-mechanický popis NCs představuje model kvazičástice s efektivní hmotností  $m^*$  pohybující se v nekonečné potenciálové kouli či krabici. Tento model můžeme zpřesnit tím, že namísto jediné kvazičástice budeme uvažovat jeden pár elektron-díra. Pro přehlednost je dále dobré rozlišit dvě extrémní situace, které se nazývají režim silného kvantování hladin a režim



Obrázek 1.1.1: Vliv velikosti nanokrystalů na barvu emitovaného světla a velikost energetické vzdálenosti představující analogii pásu zakázaných energií, se kterým se setkáváme u objemových krystalů.

slabého kvantování hladin.

### • Režim silného kvantování hladin

Bude-li poloměr NC  $R$  splňovat nerovnost  $a \lesssim R \lesssim a_B^{exc}$  ( $a$  je mřížková konstanta uvažovaného polovodiče a  $a_B^{exc}$  značí Bohrovův poloměr excitonu), pak bude vliv coulombovské interakce mezi elektronem a dírou mnohem menší než vliv kvantového rozměrového efektu a v prvním přiblížení můžeme tuto interakci zanedbat. Pro systém uvažující jeden volný elektron s  $m_e^*$  a jednu volnou díru s  $m_h^*$  uvnitř sférického potenciálu můžeme napsat Hamiltonův operátor působící na vlnovou funkci  $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \phi_e(\vec{r}_e)\phi_h(\vec{r}_h)$ <sup>4</sup> ve tvaru [25]

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h), \quad (1.1.1)$$

<sup>4</sup>Pro neinteragující pár elektron-díra lze obálkovou vlnovou funkci napsat ve tvaru součinu řešení pro elektron a pro díru.

kde

$$V_e(\vec{r}_e) = \begin{cases} 0 & \dots r_e < R \\ \infty & \dots r_e > R \end{cases} \quad ; \quad V_h(\vec{r}_h) = \begin{cases} 0 & \dots r_h < R \\ \infty & \dots r_h > R. \end{cases} \quad (1.1.2)$$

Řešením nečasové Schrödingerovy rovnice zjistíme, že energetické stavy elektronu (resp. díry) jsou popsány rovnicí

$$E_{nl}^e = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_e^* R^2} \quad \left( \text{resp. } E_{nl}^h = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_h^* R^2} \right), \quad (1.1.3)$$

kde  $\chi_{nl}$  je  $n$ -tý kořen sférické Besselovy funkce  $l$ -tého řádu (např.  $\chi_{10} = \pi$ ),  $n$  je hlavní kvantové číslo a  $l$  je orbitální kvantové číslo. Výběrová pravidla pro přechody mezi elektronovými a děrovými stavy povolují pouze přechod mezi stavy se stejným hlavním a orbitálním kvantovým číslem. Absorpční spektrum bude tedy (v ideálním případě) tvořeno diskrétními píky na energiích

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (1.1.4)$$

kde  $E_g$  je pás zakázaných energií příslušného polovodiče. Vztah (1.1.4) vyjadřuje posun absorpční hrany s klesající velikostí NC směrem k vyšším energiím fotonu, jak je zjevné také z obrázku 1.1.1.

### • Režim slabého kvantování hladin

Hamiltonián (1.1.1) můžeme zpřesnit tím, že k němu přidáme člen, který vyjadřuje coulombovskou interakci mezi elektronem a dírou:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (1.1.5)$$

Nečasovou Schrödingerovu rovnici s (1.1.5) nelze řešit analyticky. Bude-li však  $R \gg a_B^{exc}$  (tzv. režim slabého kvantování hladin), pak si vázaný pár elektron-díra (exciton) můžeme představit jako jedinou částici, u které se kvantový rozměrový jev uplatní pouze při kvantování kinetické energie pohybu jejího těžiště. V absorpčním spektru sférického NC by se měl objevit soubor čar o energiích

$$E_{\tilde{n}l} = E_g - \frac{Ry^*}{\tilde{n}^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{\tilde{n}l}^2}{2(m_e^* + m_h^*)R^2}, \quad (1.1.6)$$



kde  $\tilde{n}$  je hlavní kvantové číslo excitonových stavů a  $Ry^*$  je vazební energie excitonu odpovídající základnímu stavu  $\tilde{n}=1$ .

Nesmíme však zapomenout dodat, že kvantový rozměrový jev není jediným faktorem, z něhož vycházejí unikátní optické vlastnosti NCs. V mnoha případech nezanedbatelnou úlohu hraje především povrch NCs - povrchové atomy s kývavými a pokroucenými vazbami dávají vzniknout mnoha reálným energetickým stavům, které silně ovlivňují relaxační procesy vybuzených nosičů. Velmi často se hledá vhodný způsob pasivace povrchu NCs (pasivace povrchu může vést k vytvoření nového povrchového luminiscenčního centra).

Díky prostorovému omezení elektronů a děr uvnitř NC dochází k výraznému překryvu vlnových funkcí nosičů náboje. Výměnná interakce mezi elektronem a dírou se proto u NCs projeví výrazněji než u objemových krystalů.

Z hlediska nelineární optiky jsou NCs atraktivním materiálem proto, že za vysokých excitačních intenzit vykazují výrazné zesílení nelineárních jevů, jako je například intenzitně závislá nelineární absorpce [26].

## 1.2 Křemíkové nanokrystaly

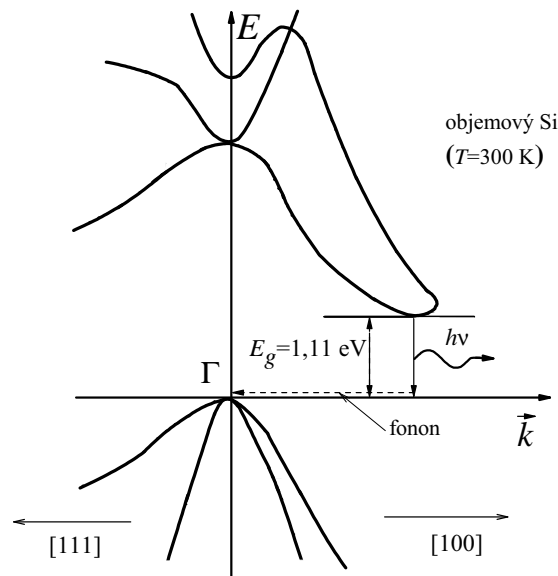
Objemový křemík je polovodič, z něhož je v současné době připravována většina komerčních elektronických prvků a integrovaných obvodů. V oblasti mikroelektroniky má dnes zcela dominantní postavení. Nutnost propojení elektroniky s optikou v optoelektronice a fotonice stála na začátku výzkumu směřujícího k nalezení křemíkových struktur, které by účinně emitovaly světlo. Jednou z nejslibnějších cest ke zvýšení kvantové účinnosti<sup>5</sup> fotoluminiscence o mnoho řádů je využití křemíkových NCs, v nichž se projevuje kvantový rozměrový jev. Křemíkové NCs nabízejí slibné využití nejen v optoelektronice (zdroj světla včlenitelný do současné mikroelektroniky [5]), ale také v biologii (fluorescenční značky ke zviditelnění postupu léčiva organismem [24], citlivé biosenzory [6]) a fotovoltaice (netoxický absorpční materiál pro sluneční články třetí generace [1]).

---

<sup>5</sup>Celková vnitřní kvantová účinnost fotoluminiscence je definována jako poměr doby doznívání PL  $\tau$  a doby života zářivé rekombinace  $\tau_r$ .

### 1.2.1 Objemový versus nanostrukturální křemík

Objemový křemík patří mezi polovodiče, u kterých maximum valenčního pásu a minimum vodivostního pásu neodpovídá stejné hybnosti (stejnému vlnovému vektoru  $\vec{k}$ ). Takovéto materiály nazýváme polovodiče s nepřímým zakázaným pásem. Emise fotonu je u křemíku málo pravděpodobná, protože přechody ze dna vodivostního pásu do vrcholu valenčního pásu vyžadují změnu hybnosti, která nemůže být zajištěna emisí fotonu. K zachování hybnosti může dojít pouze za spoluúčasti fononu (viz obr. 1.2.1).



Obrázek 1.2.1: Rekombinace elektronu ze dna vodivostního pásu s dírou u vrcholu valenčního pásu vyžaduje změnu energie a hybnosti. Pro zachování hybnosti je u křemíku nutná účast jednoho nebo více fononů. Tento typ interakce je málo pravděpodobný.

U nanostrukturální formy křemíku je situace velmi odlišná. V roce 1990 Leigh T. Canham pozoroval účinnou fotoluminiscenci za pokojové teploty u tzv. porézního křemíku připraveného elektrochemickým leptáním. Canhamova práce [27] započala intenzivní výzkum luminiscenčních vlastností křemíkových nanostruktur.

Původ účinné fotoluminiscence křemíkových NCs nebyl stále ještě zcela uspokojivým způsobem vysvětlen - jedná se totiž o velmi komplexní jev, který může

zahrnovat více možných mechanismů, mezi něž patří především:

- kvantový rozměrový jev

(V důsledku kvantového rozměrového jevu dojde k posunu absorpční hrany do viditelné oblasti.)

- přítomnost center na povrchu NCs

(Vhodnou pasivací povrchu NCs [např. zabudováním do pevné matrice] lze dosáhnout vytvoření samostatného povrchového zářivého kanálu. Změny v podmínkách povrchové pasivace mohou vést k výrazné změně pozice fotoluminiscenčního maxima a celkové intenzity fotoluminiscence [28].)

- emise světla za účasti fononu

(Ponechá-li si NC krystalickou strukturu objemového Si, pak se nepřímý zakázaný pás zachová i u NC a může u něj nastat emise světla za účasti fononu (či fononů). Model, který uvedl M. S. Hybertsen v [29], ukázal, že zářivé přechody za asistence fononu jsou dominantní u křemíkových nanostruktur větších jak 2 nm.)

- kvazipřímý přechod v NCs

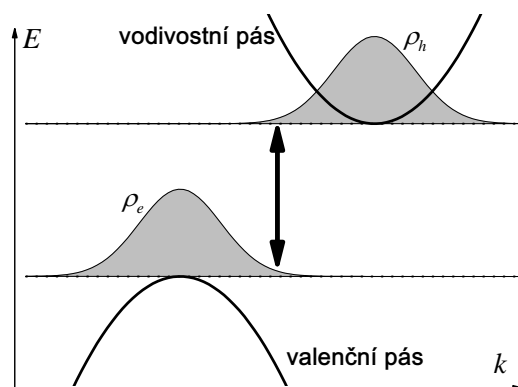
(U NCs o velikosti cca 1-2 nm dochází v důsledku Heisenbergových relací neurčitosti  $\sigma_x \sigma_k \geq 1/2$  k většímu rozmazání vlnové funkce elektronu a díry v  $\vec{k}$ -prostoru<sup>6</sup>. Chvosty vlnové funkce elektronu a díry mohou tak ležet v pásovém diagramu nad sebou a může docházet k tzv. kvazipřímým (nulfononovým) přechodům (obrázek 1.2.2).)

a

- vzestup elektron-děrové výměnné interakce

(Budeme-li v křemíkovém NC mít silně lokalizované excitony, může v důsledku nezanedbatelné elektron-děrové výměnné interakce (její hodnota je úměrná vzájemnému prostorovému překrytí elektronu a díry) dojít k rozštěpení excitonového stavu na dvě hladiny. Nižší (resp. vyšší) hladina odpovídá tripletnímu (resp. singletnímu) stavu. Tento poměrně jednoduchý model – uvedený Calcottem *et al.* [30] – dobře popisuje pozorovanou silnou závislost zářivé doby života excitonu na teplotě.).

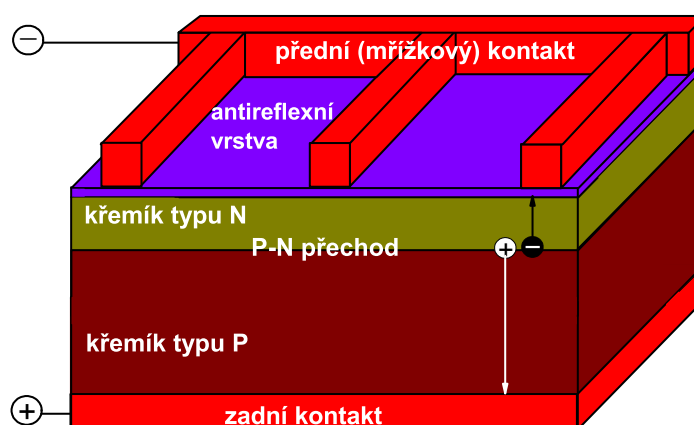
<sup>6</sup>Silná lokalizace elektronů a děr v reálném prostoru ( $\sigma_x \rightarrow 0$ ) vede k delokalizaci elektronů a děr v  $\vec{k}$ -prostoru ( $\sigma_k \rightarrow \infty$ ).



Obrázek 1.2.2: U malých křemíkových NCs může nastat tzv. kvazipřímý přechod (na obrázku znázorněn vertikální šipkou  $\updownarrow$ ).  $\rho_e = |\psi_e|^2$  (resp.  $\rho_h = |\psi_h|^2$ ) představuje hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu (resp. díry).

## 1.2.2 Uplatnění křemíkových nanokrystalů ve fotovoltaice

Klasický křemíkový sluneční článek je schematicky znázorněn na obrázku 1.2.3. Jde o velkoplošnou diodu konstrukčně upravenou tak, že na její P-N přechod může dopadat světlo.

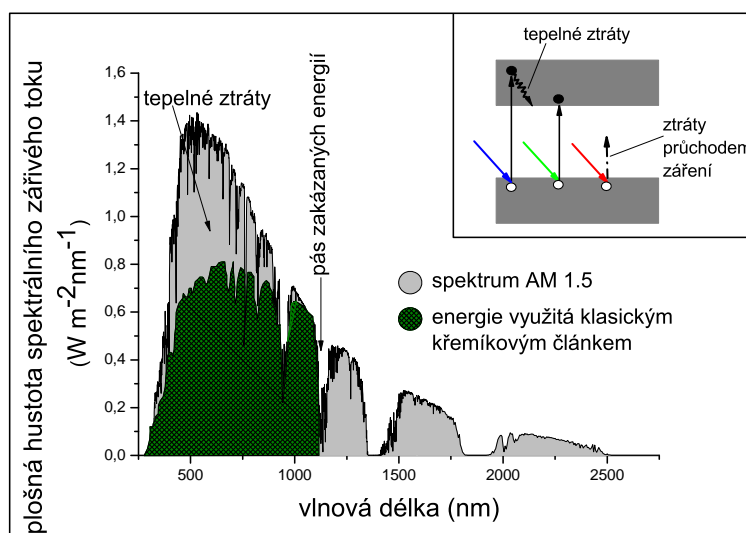


Obrázek 1.2.3: Klasická konstrukce křemíkového slunečního článku s mřížkovou elektrodou a antireflexní vrstvou.

Dopadnou-li na povrch fotočlánku fotony, které mají energii větší než 1,14 eV (hodnota pásu zakázaných energií pro křemík), dojde ke generaci volných elek-

tronů a děr. Volné nosiče jsou díky velkému potenciálovému spádu na P-N přechodu prostorově odděleny na opačné strany (elektrony se pohybují na stranu N a díry na stranu P). Separované elektrony a díry tak mohou při průchodu vnějším obvodem konat užitečnou práci.

Nejdůležitější charakteristikou slunečního článku je jeho energetická účinnost. U komerčních křemíkových článků bývá její hodnota nižší jak 20 % (amorfní Si cca 6-7 %, polykrystalický Si 8-12 %, monokrystalický Si cca 16-19 % [31]). Teoreticky určená – tzv. Shockleyho-Queisserova – hranice účinnosti křemíkových deskových článků je  $\sim 31$  % [1]. Hlavní důvody nízké účinnosti fotovoltaické přeměny jsou ztráta fotonů s energií menší, než je šířka zakázaného pásu a termalizace fotogenerovaných elektronů a děr.



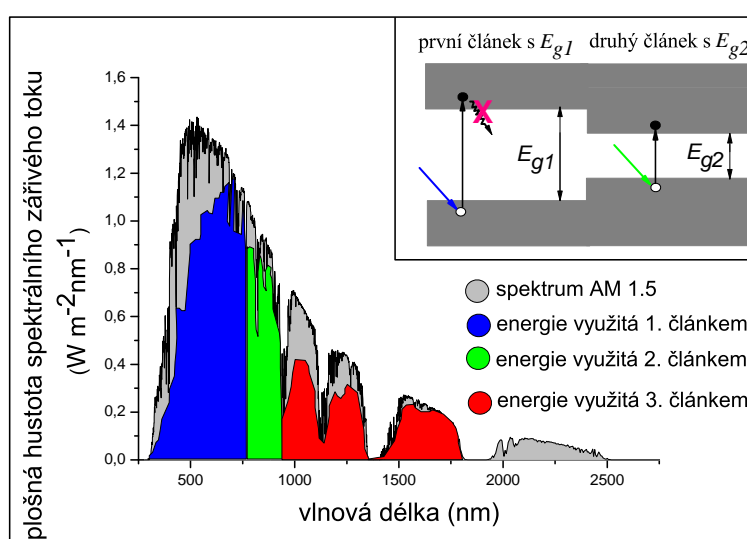
Obrázek 1.2.4: Spektrum slunečního svitu po průchodu atmosférou. Klasický křemíkový sluneční článek dokáže efektivně využít pouze část sluneční energie. V pravém horním rohu jsou schematicky znázorněny dva hlavní ztrátové mechanismy - relaxace nosičů a absorpce fotonů s energií nižší než šířka zakázaného pásu. Nakresleno podle [33].

Na obrázku 1.2.4 je uvedeno spektrum slunečního svitu po průchodu atmosférou, které se označuje jako AM 1.5<sup>7</sup> (z anglického *air mass*) a představuje nejpoužívanější standard pro testování slunečních článků. Na obrázku je vyřafo-

<sup>7</sup>Sluneční záření se při průchodu atmosférou zeslabuje a mění se i jeho spektrální složení. Je-li Slunce v zenitu, procházejí jeho paprsky minimální tloušťkou zemské atmosféry a odpovídající

vaná ta část sluneční energie, kterou dokáže běžný křemíkový sluneční článek efektivně využít.

Jednu z možných strategií, jak docílit vyšší energetické účinnosti, ilustruje obrázek 1.2.5. Tento přístup – tandemové uspořádání slunečních článků – využívá toho, že „spojením“ dvou (nebo více) článků s rozdílným pásem zakázaných energií vznikne struktura, v níž každý článek je citlivý na jinou část spektra slunečního svitu. Obrázek 1.2.5 demonstruje obecně výhodu tandemových slunečních článků a nevztahuje se tedy (na rozdíl od obrázku 1.2.4) přímo ke křemíkovému materiálu.

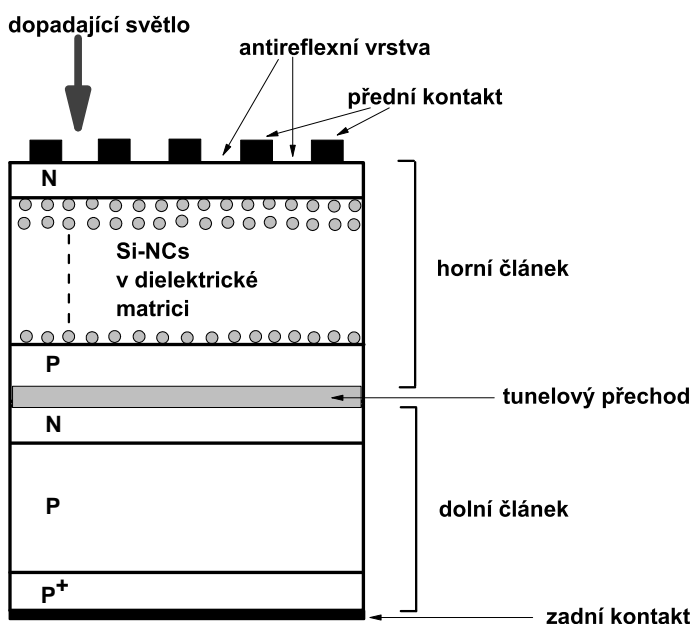


Obrázek 1.2.5: Tandemové uspořádání slunečních článků s rozdílným pásem zakázaných energií může podstatným způsobem redukovat energetické ztráty. V pravém horním rohu je schematicky znázorněna minimalizace „modrých“ (termalizačních) ztrát. Nakresleno podle [33].

Tandemové uspořádání poskytuje dvě základní možnosti. Každý článek má buď vlastní elektrický výstup, nebo mohou být články integrovány v jediném bloku. V druhém případě je potřeba vytvořit vodivé a dostatečně propustné oblasti mezi články. Obvykle se pro tento účel volí silně dopované vrstvy  $N^{++}$  a  $P^{++}$ , které představují sériové spojení mezi články, neboť přechod  $N^{++}$ - $P^{++}$  (někdy též nazývaný tunelový přechod) umožňuje snadné tunelování nosičů a záření je AM 1. Jestliže sluneční paprsek svírá se zenitem úhel  $\theta$ , je poměr mezi skutečnou a minimální dráhou roven  $q = 1/\cos \theta$  a příslušné záření se označuje jako AM  $q$  [32].

kromě toho vytváří elektrické pole na spodní straně prvního článku a na vrchní straně druhého článku [32].

Pozornosti se z hlediska uplatnění tandemového uspořádání dostalo nejprve slunečním článkům založeným na III-V polovodičích [34, 35] a organických materiálech [36]. Nicméně více jak 90 % všech dostupných komerčních slunečních článků je vyrobeno z křemíku a stále více se začíná diskutovat o tandemových slunečních článcích konstruovaných zcela na bázi křemíku (anglicky *all-silicon tandem solar cells*). Křemíkové NCs zabudované do dielektrické ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  nebo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) matrice mohou být součástí slunečního článku, jehož tandemové umístění nad klasický (objemový) křemíkový sluneční článek by mohlo zvýšit počet efektivně využitých „modrých“ fotonů (obrázek 1.2.6).



Obrázek 1.2.6: Schematické znázornění tandemového uspořádání s dolním článkem v podobě klasického (objemového) křemíkového slunečního článku. Úlohou horního článku - obsahujícího Si NCs v dielektrické matrici - je snížit relaxační ztráty. Nakresleno podle [37].

Dále se budeme věnovat pouze samotnému slunečnímu článku s křemíkovými NCs. Pohyblivost nosičů náboje uvnitř tohoto článku je spojována s přímým tunelujícím procesem. Budou-li se jednotlivé NCs nacházet dostatečně blízko sebe, nosič náboje může z jednoho NC protunelovat přes dielektrickou bariéru

na sousední NC. Vlnová funkce elektronu, nacházejícího se uvnitř NC, proniká do okolního materiálu, ve kterém její hodnota exponenciálně klesá s rostoucí vzdáleností od středu NC [1, 37].

Dalším nezbytným požadavkem, kladeným na sluneční článek s křemíkovými NCs, je přítomnost nějakého typu přechodu, který umožní efektivní oddělení nosičů náboje. K separaci elektronů a děr lze použít buď přechod P-I-N nebo P-N přechod. V případě P-I-N struktury jsou křemíkové NCs součástí intrinsecké oblasti I, která je umístěna mezi příměsovými polovodiči typu P a N (tato koncepce je použita na obrázku 1.2.6). Využití P-N přechodu je demonstrováno například v článku [38].

Využití nízkodimenzionálních struktur (nanokrystalů, kvantových jam) ve fotovoltaice představuje jeden ze směrů tzv. třetí generace slunečních článků, která usiluje o dosažení účinností nad Shockleyho-Queisserovou hranicí<sup>8</sup>.

Pro praktické realizace je nezbytné mít k dispozici takovou technologii, která dokáže vytvořit Si NCs s jasně definovanou morfologií a vhodnými transportními vlastnostmi. Velkého úspěchu v oblasti přípravy dobře definovaných NCs dosáhla mimo jiné německá skupina pod vedením M. Zacharias (viz článek [39]). Důležité je také pochopit mikroskopickou podstatu jevů, ke kterým v NCs dochází. Dynamiku nosičů náboje (relaxaci, rekombinaci a difúzi) lze efektivně studovat pomocí časově rozlišené spektroskopie, o které pojednává následující odstavec.

### 1.3 Časově rozlišená spektroskopie křemíkových nanokrystalů

Časově rozlišená spektroskopie představuje velmi účinnou a nedestruktivní metodu studia relaxačních a rekombinačních procesů probíhajících v polovodičích. Rozvoj časově rozlišené spektroskopie začal s příchodem laserů generujících do-

---

<sup>8</sup>Křemíkové deskové články jsou označovány za články první generace. Menší potřeba drahého vstupního materiálu byla motivem pro druhou generaci článků založených na tenkých vrstvách.



statečně krátké optické pulzy. Experimenty s pikosekundovými pulzy se začaly provádět na konci sedmdesátých let, femtosekundové experimenty probíhají od konce let osmdesátých.

Necháme-li na polovodič dopadnout optický pulz, jehož fotony mají energii vyšší než je šířka pásu zakázaných energií, vyvedeme tím zkoumanou látku ze stavu termodynamické rovnováhy, do kterého se systém navrátí po proběhnutí relaxačních a rekombinačních procesů. Studium časového vývoje vybraných optických vlastností (např. průběhu doznívání fotoluminiscence či průběhu absorpčních změn) umožňuje identifikovat relaxační a rekombinační procesy, ke kterým v dané látce dochází. Jednotlivé mechanismy mohou být rozpoznány jednak podle charakteristických dob doznívání, jednak podle tvaru jednotlivých křivek. Velmi často v časovém průběhu sledované optické vlastnosti pozorujeme posloupnost několika různě rychlých procesů. Běžně nám časový vývoj jediné optické vlastnosti nepodá ucelený obraz o dynamice nosičů náboje a je proto třeba kombinovat hned několik metod časově rozlišené spektroskopie. Rozdílné postupy poskytují nejen rozdílné časové rozlišení, ale velmi často jsou také použitelné pro jiné spektrální oblasti. Současná časově rozlišená spektroskopie umožňuje studovat i tzv. ultrarychlé (subpikosekundové) procesy, jako je rychlá relaxace nosičů náboje do nejnižších vnitřních stavů NC [40] či záchyt nosičů do stavů na povrchu NC [41, 42].

Metody časově rozlišené spektroskopie můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin - emisní metody a metody excitace a sondování.

### ***Emisní metody***

Jsou založeny na sledování časového vývoje světelného signálu emitovaného excitovanou látkou. Do této skupiny patří i časově rozlišená fotoluminiscence, která je podrobněji popsána v části 1.3.1.

### ***Metody excitace a sondování***

Ke studiu změn probíhajících v látce používají kromě excitačního pulzu (případně dvou excitačních pulzů dopadajících na vzorek za vhodných geometrických

podmínek) ještě další – tzv. sondovací – pulz, který dopadá na látku v určitém okamžiku po excitaci. Interakce s látkou v určitém stavu ovlivňuje vlastnosti sondovacího pulzu a jejich monitorováním v různých časech je možné měřit časový vývoj stavu látky, tedy relaxační a rekombinační procesy, které v ní probíhají. Nejčastěji se sondovacím pulzem zkoumá propustnost nebo odrazivost látky, může se ovšem měřit např. i rozptyl nebo difrakce sondovacího pulzu nebo změna jeho polarizačního stavu apod. [43]. Mezi základní metody excitace a sondování patří časově rozlišená absorpce (propustnost), časově rozlišená odrazivost, časově rozlišený Ramanův rozptyl a metody čtyřvlnového směšování (např. přechodná mřížka). O časově rozlišené absorpci (propustnosti) pojednává odstavec 1.3.2.

### 1.3.1 Časově rozlišená fotoluminiscence (rozmítací kamera)

K měření časového průběhu fotoluminiscence (dále jen PL<sup>9</sup>) můžeme použít několik rozdílných metod, které se navzájem odlišují svojí náročností a časovým rozlišením. Nejjednodušším způsobem studia doznívání PL je použití jednonábového detektoru (fotonásobiče nebo fotodiody) ve spojení s osciloskopem (zobrazovacím systémem). Časové rozlišení dosažitelné pomocí fotonásobiče se pohybuje v oblasti nanosekund. U fotodiody můžeme dosáhnout rychlejší časové odezvy, její použití je však omezeno jejich citlivostí.

Chceme-li přesáhnout mez rozlišení, kterou nám poskytují přímé metody měření PL (tj. chceme-li studovat PL děje v oblasti jednotek pikosekund a stovek až desítek femtosekund), můžeme použít buď rozmítací kameru, anebo metody hradlování, které využívají jevů nelineární optiky (optický Kerrův jev, generace součtové frekvence).

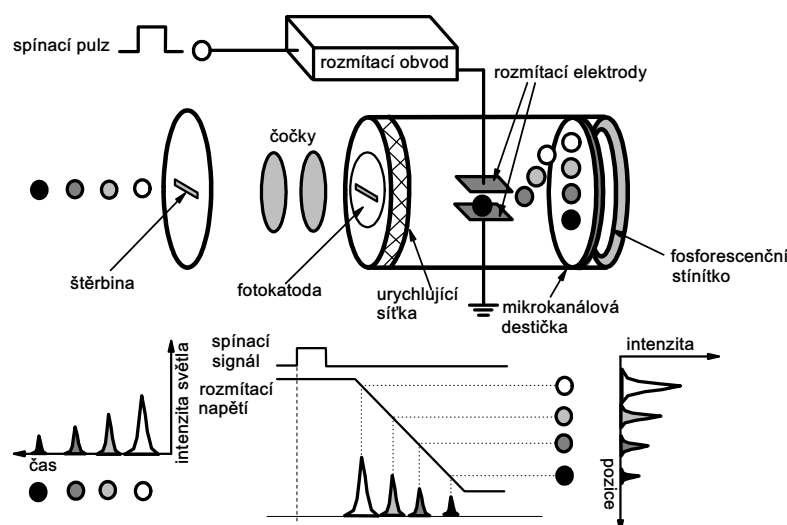
Pro potřeby této disertační práce podrobněji rozebereme pouze princip měření časově rozlišené PL pomocí rozmítací kamery.

Rozmítací kamera (anglicky *streak camera*) převádí časový průběh PL na prostorovou závislost tím, že přemění optický signál na proud elektronů, které rozmítne v prostoru. Činnost rozmítací kamery je schematicky znázorněna na obrázku

---

<sup>9</sup>z anglického *photoluminescence*

číslo 1.3.1.



Obrázek 1.3.1: Schematické znázornění činnosti rozmítací kamery (komentář - viz text). Nakresleno podle [44].

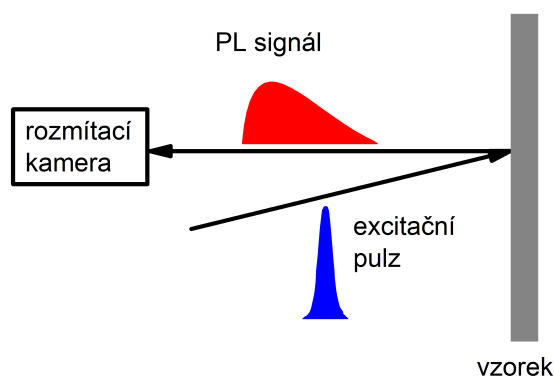
Měřený světelný pulz je soustředěn na vstupní štěrbinu a její obraz je promítnut na fotokatodu, která vnějším fotoefektem vytvoří proud elektronů. Uvolněné fotoelektrony jsou v katodové trubici nejprve urychlovány elektrickým polem a poté prostorově rozmítány vychylovacími destičkami. Vychylovací napětí je – ve směru kolmém k urychlujícímu napětí – přikládáno synchronně s přicházejícím světelným pulzem. Tyto elektrony pak dopadají na tzv. mikrokanálovou destičku, kde dochází k jejich násobení efektem sekundární elektronové emise, a nakonec bombardují fosforescenční stínítko na druhém konci trubice [45]. Vzniklý fosforeskující obrázek může být pak detekován pomocí CCD detektoru.

Rozmítací kamera může pracovat ve dvou základních režimech. V režimu jednotlivých pulzů (anglicky *single-shot regime*) je měřen vždy jen jeden pulz, čímž lze dosáhnout lepšího časového rozlišení ( $\sim 1$  ps, u speciálně konstruovaných kamer až stovky femtosekund [46]). K rozmítnutí fotoelektronů se v tomto režimu používá napětí s pilovitým průběhem v čase.

Naproti tomu v režimu *synchroscan* probíhá integrace přes mnoho měření, což snižuje dosažitelné časové rozlišení kvůli fluktuacím spínání (anglicky *timing*

*jitter*), ale zlepšuje poměr signál/šum. Tento režim se používá v případě, kdy je vzorek excitován kontinuálním sledem pulzů, které jsou generovány lasery s vysokou opakovací frekvencí (řádově 100 MHz). Na vychylovací elektrody se přikládá napětí, jehož časový průběh lze popsat funkcí sinus (perioda přivedeného napětí odpovídá opakovací frekvenci laseru).

Samotné měření dozrívání PL pomocí rozmítací kamery probíhá standardně tak, že se na zkoumaný vzorek nechá nejprve dopadnout excitační pulz, který látce dodá budící energii. Přemění-li se tato energie na PL záření, můžeme vzniklý PL signál pomocí optických elementů (nejčastěji čoček) nasměrovat na vstupní štěrbinu rozmítací kamery (viz obr. 1.3.2).

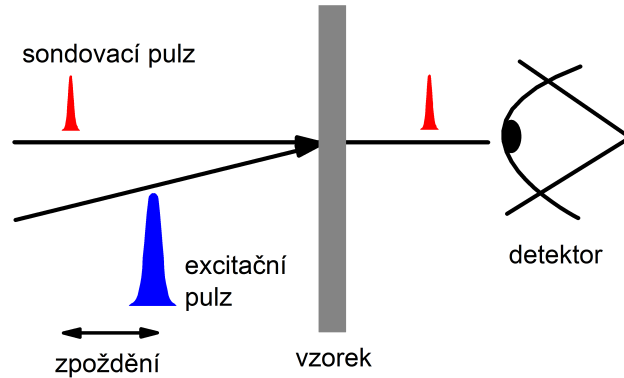


Obrázek 1.3.2: Schéma standardního uspořádání pro měření dozrívání PL pomocí rozmítací kamery.

### 1.3.2 Časově rozlišená absorpce (propustnost)

Časově rozlišená absorpce patří mezi metody excitace a sondování, ve kterých (jak již bylo řečeno) interaguje s látkou kromě pulzu excitačního také tzv. sondovací pulz, jenž jí prochází v určitém okamžiku po excitaci. Princip metody excitace a sondování je patrný z obrázku 1.3.3. Oba laserové svazky jsou fokusovány do stejného místa na vzorku. Jejich synchronizace je zpravidla zaručena tím, že jsou oba získány štěpením jednoho laserového pulzu (s případnou následnou transformací vlnové délky). Ve většině případů jsou parametry sondovacího pulzu voleny tak, aby neovlivnil stav látky, zpravidla je jeho energie podstatně menší než

energie pulzu excitačního. Sondovací pulz je vůči pulzu excitačnímu zpoždován optickou zpoždovací dráhou [43].



Obrázek 1.3.3: Schéma principu měření dynamiky absorpčních změn.

Sondovacím svazkem monitorujeme změnu propustnosti vzorku vyvolanou absorpcí svazku excitačního. Tuto změnu lze vyjádřit pomocí přechodné (diferenciální) propustnosti

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T_E - T_0}{T_0}, \quad (1.3.1)$$

kde  $T_E$  (resp.  $T_0$ ) je propustnost vzorku po dopadu (resp. před dopadem) excitačního pulzu. K popisu časově rozlišené absorpce se velmi často používá také tzv. diferenciální absorbance

$$A_D = A_E - A_0, \quad (1.3.2)$$

kde  $A_E$  (resp.  $A_0$ ) je absorbance měřená v přítomnosti (resp. nepřítomnosti) excitačního pulzu. S uvažováním jednoduchého vztahu mezi absorbancí  $A$  a propustností  $T$  ( $T = \exp(-A)$ ) můžeme psát

$$A_D = -\ln\left(\frac{T_0 - \Delta T}{T_0}\right) = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right) \approx -\frac{\Delta T}{T_0}, \quad (1.3.3)$$

kde poslední přiblížení platí pro  $\frac{\Delta T}{T_0} \ll 1$ .

K základní interpretaci výsledků časově rozlišené absorpce nám velmi často postačí jednoduchý model vycházející z tzv. kinetických rovnic. Časový vývoj

objemové hustoty fotoexcitovaných elektron-děrových párů  $N$  je popsán diferenciální rovnicí

$$\frac{\partial N}{\partial t} = G - R + \nabla \cdot (D \nabla N), \quad (1.3.4)$$

kde

- $G$  je generační člen udávající počet fotonů pohlcených v jednotce objemu za jednotku času

- $R$  značí tzv. rekombinační člen, jehož tvar závisí na tom, jakým způsobem rekombinace nosičů náboje proběhne

(Budeme-li předpokládat, že počet excitovaných elektronů a děr je shodný, pak podle závislosti  $R$  na hustotě excitovaných nosičů náboje  $N$  můžeme rozlišit tyto děje:  $R \sim N$  [monomolekulární rekombinace],  $R \sim N^2$  [bimolekulární rekombinace] a  $R \sim N^3$  [nezářivá Augerova rekombinace].)

- $D$  je koeficient prostorové difuze

(Pokud zfokusujeme sondovací svazek do mnohem menší stopy ve středu svazku excitačního, dosáhneme podmínky homogenní excitace, při které k difuzi nosičů náboje nedochází.).

# Kapitola 2

## Zkoumané vzorky

Existuje celá řada technologií přípravy křemíkových NCs, které se odlišují svou náročností a kvalitou vytvořených struktur. Mezi již standardní metody vytváření křemíkových NCs patří elektrochemické leptání, iontová implantace, naprašování a reaktivní napařování. Pokrok v technologii přípravy umožnil kontrolovat vlastnosti NCs s nebývalou přesností. Tato disertační práce je věnována studiu křemíkových NCs, které byly připraveny pomocí vysokoteplotního žíhání supermřížkových struktur. Tato unikátní metoda umožňuje nejen kontrolovat hustotu NCs, ale také jejich velikost. V odstavci 2.1 jsou popsány vzorky křemíkových NCs zabudovaných do  $\text{SiO}_2$  matrice. Následující odstavce 2.2 pojednává o křemíkových NCs v matrici z karbidu křemičitého ( $\text{SiC}$ ). Poslední odstavec 2.3 se věnuje křemíkovým NCs umístěným do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice.

### 2.1 Křemíkové nanokrystaly v $\text{SiO}_2$ matrici

Tyto vzorky byly vyrobeny v německém Freiburgu (IMTEK) pomocí vysokoteplotního žíhání supermřížkové struktury a podrobný popis metody jejich přípravy lze nalézt v článcích [39] a [47].

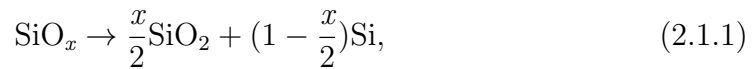
Proces jejich výroby můžeme rozdělit do dvou kroků:

### 1. depozice supermřížek

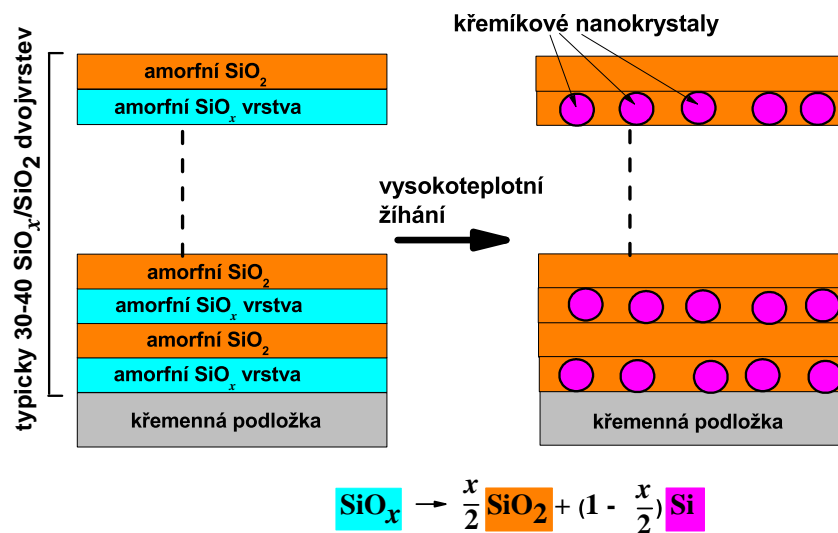
Na křemenné podložky bylo pomocí termálního napařování, nebo depozice z plynné fáze za asistence plazmatu (PECVD<sup>1</sup>), nanášeno 30-40 vrstev amorfních SiO<sub>x</sub>(N<sub>y</sub>)/SiO<sub>2</sub> supermřížek. Mezi podložkou a vrstvou supermřížek byla vytvořena mezivrstva SiO<sub>2</sub> (*buffer layer*) o celkové tloušťce 10 nm. Depozice byla zakončena 10 nm krycí vrstvou (*capping layer*) SiO<sub>2</sub>.

### 2. vysokoteplotní žíhání

Vytvořené vrstvy byly následovně po dobu 1 hodiny žíhány v dusíkové atmosféře (pracovní teplota 1100 °C). Vysokoteplotní žíhání amorfních křemíkem obohacených vrstev vedlo k fázové separaci, kterou popisuje chemická rovnice



a ke krystalizaci křemíku (obr. 2.1.1). Některé vzorky byly dodatečně ještě dožíhány ve vodíkové atmosféře při teplotě 450 °C. H<sub>2</sub> žíhání účinně pasivuje nezářivé defekty na povrchu NCs, čímž zvyšuje intenzitu PL [48].



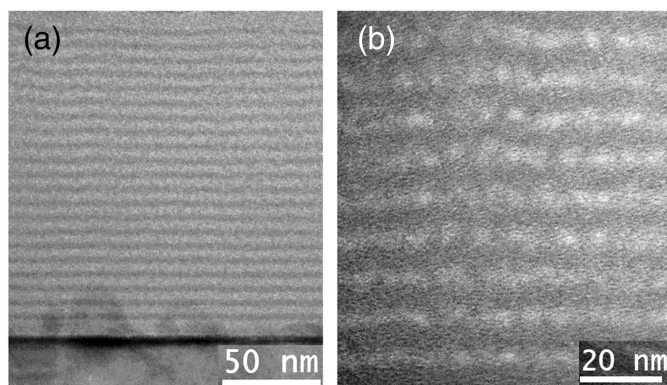
Obrázek 2.1.1: Příprava křemíkových NCs pomocí vysokoteplotního žíhání SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> supermřížek.

<sup>1</sup>z anglického *plasma-enhanced chemical vapor deposition*



Takto připravené vzorky neobsahují pouze křemíkové NCs obklopené  $\text{SiO}_2$ , ale také dusík. O něm je známo, že za vysokých teplot není inertní vůči  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  rozhraní. U vzorků, ve kterých byly supermřížky vytvořeny pomocí PECVD techniky, se navíc dusík do struktury nedostal pouze při žhání v dusíkové atmosféře, ale včlenil se již při samotné depozici [47]. Pomocí ESR (z anglického *electron-spin-resonance*) měření byla prokázána přítomnost atomů dusíku na rozhraní  $\text{NC}/\text{SiO}_2$  [49].

V porovnání s jinými metodami přípravy  $\text{Si}$  NCs má vysokoteplotní žhání supermřížkové struktury především tu výhodu, že nám umožňuje nezávisle kontrolovat (i) velikost NCs, (ii) hustotu NCs a (iii) rozdělení velikostí NCs. Velikost NC  $d_{\text{NC}}$  je omezena tloušťkou původní křemíkem obohacené vrstvy  $t_{\text{SRO}}$ . Snímky pořízené pomocí transmisního elektronového mikroskopu (viz obr. 2.1.2) ukazují, že  $d_{\text{NC}} \in (0, 8t_{\text{SRO}}; t_{\text{SRO}})$  [47, 49]. Volbou stechiometrického parametru  $x$  lze regulovat hustotu NCs.



Obrázek 2.1.2: (a) TEM a (b) EFTEM snímky zobrazující strukturu  $\text{Si}$  NCs zabudovaných do  $\text{SiO}_2$  matrice. Převzato z [47].

Zkoumané vzorky jsme pro přehlednost rozdělili do tří skupin (tabulka 2.1). I. skupinu tvoří série vzorků, které mají stejnou stechiometrii a odlišují se tloušťkou původní  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  vrstvy (tj. v podstatě velikostí NCs). Ve II. skupině jsou čtyři vzorky s rozdílnou tloušťkou  $\text{SiO}_2$  bariéry mezi sousedními vrstvami NCs. Vzorky III. skupiny prodělaly vysokoteplotní žhání za stejných podmínek jako vzorky I. a II. skupiny. Odlišují se však způsobem nanosení původní supermřížkové struktury - u vzorků I. a II. skupiny byla použita technologie PECVD, zatímco u vzorků

III. skupiny byly multivrstvy deponovány pomocí termálního napařování.

vzorek	struktura supermřížek	depozice	skupina
A	$40 \times (2,0 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>I.</b>
AH2	$40 \times (2,0 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>I.</b>
B	$40 \times (3,5 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>I.</b>
BH2	$40 \times (3,5 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>I.</b>
C	$40 \times (5,0 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>I.</b>
CH2	$40 \times (5,0 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>I.</b>
S1.0H2	$40 \times 4,5 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/(1,0 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>II.</b>
S1.6H2	$40 \times 4,5 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/(1,6 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>II.</b>
S2.2H2	$40 \times 4,5 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/(2,2 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>II.</b>
S2.8H2	$40 \times 4,5 \text{ nm SiO}_{0,93}\text{N}_{0,23}/(2,8 \text{ nm SiO}_2)$	PECVD	<b>II.</b>
Da125	$30 \times (4 \text{ nm SiO}_{1,15}/4 \text{ nm SiO}_2)$	<b>napařování</b>	<b>III.</b>
Da125H2	$30 \times (4 \text{ nm SiO}_{1,15}/4 \text{ nm SiO}_2)$	<b>napařování</b>	<b>III.</b>

Tabulka 2.1: Parametry přípravy studovaných vzorků křemíkových NCs zabudovaných do SiO<sub>2</sub> matrice. Vzorky, jejichž název končí na H2 (AH2, BH2, CH2, Da125H2, S1.0H2, S1.6H2, S2.2H2 a S2.8H2), byly dodatečně dožihány ve vodíkové atmosféře.

## 2.2 Křemíkové nanokrystaly v SiC matrici

Vzorky křemíkových NCs zabudovaných do SiC matrice připravila vědecká skupina pod vedením C. Summonte v italské Bologni (CNR-IMM). Pomocí depozice z plynné fáze za asistence plazmatu bylo na křemenné podložky naneseno 30 amorfních – intrinsických a bórem dopovaných – Si<sub>(1-x)=0,65</sub>C<sub>x=0,35</sub>/SiC dvojvrstev. Tloušťka počátečních vrstev křemíkem obohaceného karbidu Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub><sup>2</sup> (resp. SiC vrstev) byla 3 nm (resp. 6 nm). Po depozici byly tyto vzorky žihány

<sup>2</sup>V anglické literatuře se hojně používá zkratka SRC (*silicon rich carbide*)

v plynné  $N_2:O_2 = 10:1$  atmosféře ve dvou krocích: nejprve při  $600\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 4 hodin, následně při  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 30 minut. Vysokoteplotní žíhání amorfních  $Si_{1-x}C_x/SiC$  multivrstev vedlo nejen ke krystalizaci Si, ale také SiC [50, 51]. Vyžíhaný SiC materiál měl kubickou (3 C) strukturu s pásem zakázaných energií  $\approx 2,3\text{ eV}$  [52].

K dispozici jsme měli tři typy bórem dopovaných vzorků, ve kterých byly bórem dopovány buď  $Si_{1-x}C_x$  vrstvy (vzorek SRC-B), SiC vrstvy (vzorek SiC-B), nebo obě vrstvy (vzorek Both-B). Intrinsický vzorek byl označen I. Přehled těchto vzorků je uveden v tabulce 2.2. Pomocí transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) byla u intrinsického vzorku – připraveného za stejných podmínek jako náš vzorek I – pozorována přítomnost Si NCs s relativně širokou distribucí velikostí okolo průměrné hodnoty  $\approx 3\text{ nm}$  [53]. Celkové zastoupení krystalického křemíku v multivrstvách po vyžíhání bylo u všech vzorků  $(8 \pm 1)\%$  [53]. Detailní popis přípravy vzorků lze nalézt v [52].

vzorek	struktura supermřížek	depozice
I	$30 \times (3\text{ nm } Si_{0,65}C_{0,35}/6\text{ nm } SiC)$	PECVD
SRC-B	$30 \times (3\text{ nm } Si_{0,65}C_{0,35}:\mathbf{B}/6\text{ nm } SiC)$	PECVD
SiC-B	$30 \times (3\text{ nm } Si_{0,65}C_{0,35}/6\text{ nm } SiC:\mathbf{B})$	PECVD
Both-B	$30 \times (3\text{ nm } Si_{0,65}C_{0,35}:\mathbf{B}/6\text{ nm } SiC:\mathbf{B})$	PECVD

Tabulka 2.2: Parametry přípravy studovaných vzorků křemíkových NCs zabudovaných do SiC matrice.

Všechny vzorky byly navíc rozděleny na dvě poloviny a jedna polovina podstoupila po dobu 45 minut dodatečnou pasivaci vodíkovou plazmou (pracovní teplota  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , průtoky plynů -  $155\text{ sccm}^3\text{ H}_2$ ,  $50\text{ sccm Ar}$ ,  $3\text{ sccm O}_2$ ). Použitá procedura vodíkové pasivace je podrobně popsána v článku [54]. Pro dodatečně pasivované a nepasivované vzorky nebudeme dále zavádět žádná zvláštní označení, pouze vždy jen explicitně uvedeme, ke které polovině vzorků se dané výsledky vztahují.

<sup>3</sup>z anglického *standard cubic centimeter per minute*

## 2.3 Křemíkové nanokrystaly v $\text{Si}_3\text{N}_4$ matrici

Tyto vzorky byly – stejně jako křemíkové NCs v  $\text{SiO}_2$  matrici – vyrobeny v německém Freiburgu (IMTEK) pomocí vysokoteplotního zíhání supermřížkové struktury. Pomocí depozice z plynné fáze za asistence plazmatu bylo na křemenné podložky nanášeno 20 amorfních  $\text{SiN}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$  dvojvrstev. Mezi podložkou a vrstvou supermřížek byla vytvořena 10 nm tlustá mezivrstva  $\text{SiO}_2$  (*buffer layer*). Nanášení bylo zakončeno krycí vrstvou (*capping layer*)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o celkové tloušťce 6 nm. Po depozici byly jednotlivé vzorky žíhány v plynné  $\text{N}_2$  atmosféře při teplotě 1150 °C po dobu 1 hodiny. Průměrná velikost NCs, vytvořených při zíhání, škáluje s tloušťkou původních vrstev křemíkem obohaceného nitridu, jejíž hodnota se měnila v rozmezí od 2 nm (vzorek N2nm) do 5 nm (vzorek N5nm) [55]. Tloušťka deponovaných  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vrstev byla u všech vzorků stejná, a to 6 nm. Pomocí rentgenové difrakce byla odhalena amorfní struktura hostující  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice [55]. Přehled těchto vzorků je uveden v tabulce 2.3. Detailní popis jejich přípravy lze nalézt v článcích [55] a [22].

vzorek	struktura supermřížek	depozice
N2nm	20 × (2 nm $\text{SiN}_x$ /6 nm $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	PECVD
N3nm	20 × (3 nm $\text{SiN}_x$ /6 nm $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	PECVD
N4nm	20 × (4 nm $\text{SiN}_x$ /6 nm $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	PECVD
N5nm	20 × (5 nm $\text{SiN}_x$ /6 nm $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	PECVD
reference	70 nm $\text{Si}_3\text{N}_4$	PECVD

Tabulka 2.3: Parametry přípravy studovaných vzorků křemíkových NCs zabudovaných do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice.

# Kapitola 3

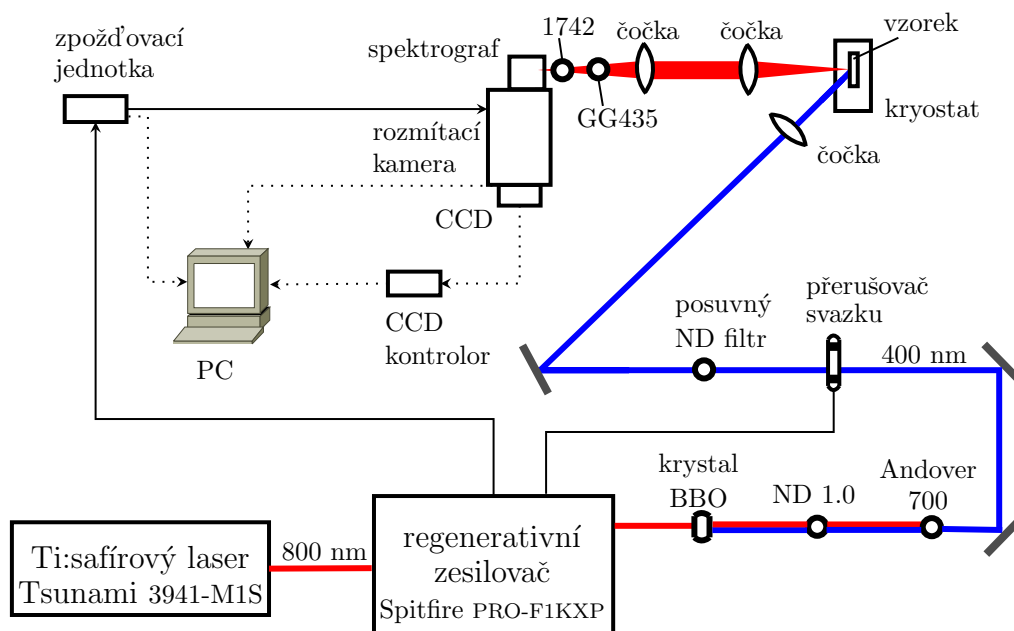
## Experimentální uspořádání

V odstavci 1.3 jsme se věnovali významu časově rozlišené spektroskopie při studiu relaxačních a rekombinačních procesů v polovodičích. Podrobně jsme rozebrali princip měření časového průběhu luminiscence pomocí rozmítací kamery a měření dynamiky přechodné propustnosti pomocí metody excitace a sondování. V této kapitole již popíšeme konkrétní experimentální uspořádání, která jsme v laboratořích Katedry chemické fyziky a optiky na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze použili k měření na vzorcích křemíkových NCs zabudovaných do dielektrických maticí. Odstavec 3.1 se věnuje realizaci měření časově rozlišené PL pomocí rozmítací kamery. V odstavci 3.2 je uvedeno experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené propustnosti pomocí metody excitace a sondování. Poslední odstavec 3.3 popisuje měření standardních PL a transmisních spekter pomocí spektrografu a CCD detektoru.

### 3.1 Časově-rozlišená fotoluminiscence (rozmítací kamera)

K měření časově rozlišené PL pomocí rozmítací kamery jsme použili experimentální uspořádání, které je znázorněno na obrázku 3.1.1. K excitaci zkoumaných vzorků nám posloužil femtosekundový Ti:safírový laser (Tsunami 3941-

M1S, Newport/Spectra Physics) s regenerativním zesilovačem (Spitfire PRO-F1KXP, Newport/Spectra Physics). Parametry laserových pulzů byly následující: vlnová délka 800 nm, opakovací frekvence  $\sim 1$  kHz, časová délka pulzu  $\sim 100$  fs.



Obrázek 3.1.1: Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené PL pomocí rozmítací kamery. Komentář - viz text.

V našem případě jsme tyto výstupní pulzy nechali nejprve projít nelineárním krystalem BBO ( $\beta$ -boritan barnatý), na jehož výstupu jsme díky jevu známému jako generace druhé harmonické získali kromě fundamentálních pulzů s vlnovou délkou 800 nm také signál oscilující na dvojnásobné frekvenci. K samotnému vybuzení PL byly použity teprve tyto pulzy o vlnové délce 400 nm. Za BBO jsme umístili hranový filtr Andover 700, aby nám odfiltroval nežádoucí fundamentální svazek. Opakovací frekvence excitačních pulzů byla pomocí mechanického přerušovače svazku (angl. *chopper*) snížena na 500 Hz, aby veškeré studované procesy stačily doznít během doby odpovídající časové vzdálenosti dvou po sobě jdoucích pulzů. Intenzitu excitace bylo možné měnit pomocí posuvného neutrálního šedého filtru. Excitační svazek byl fokusován na vzorek pomocí křemenné čočky s optickou mohutností 10 D. Luminiscenční záření bylo s použitím dvou achromatických dubletů o ohniskové vzdálenosti 10 cm fokusováno na štěrbinu spektrografu spojeného s rozmítací kamerou (Hamamatsu C5680, časově rozli-

šení  $\sim 70$  ps) pracující v režimu jednotlivých pulzů. Před vstupní šěrbinu spektrografu byly umístěny filtry s označením 1742 a GG435, které odfiltrovaly budící svazek z detekovaného spektra. Činnost rozmítací kamery byla synchronizována s použitým laserovým systémem (pilovité rozmítací napětí se spustilo vždy v určitém zpoždění po vydělení pulzu ze zesilovače). Spektrální citlivost námi použité soustavy byla 200-850 nm.

Pro potřeby měření doznívání PL zkoumaných vzorů při různých teplotách byly vzorky umístěny do heliového kryostatu s uzavřeným cyklem (Janis Research), který umožňoval dosáhnout nejnižší teploty okolo 10 K. Kryostat byl během měření za nízkých teplot kontinuálně čerpán turbomolekulární vývěvou.

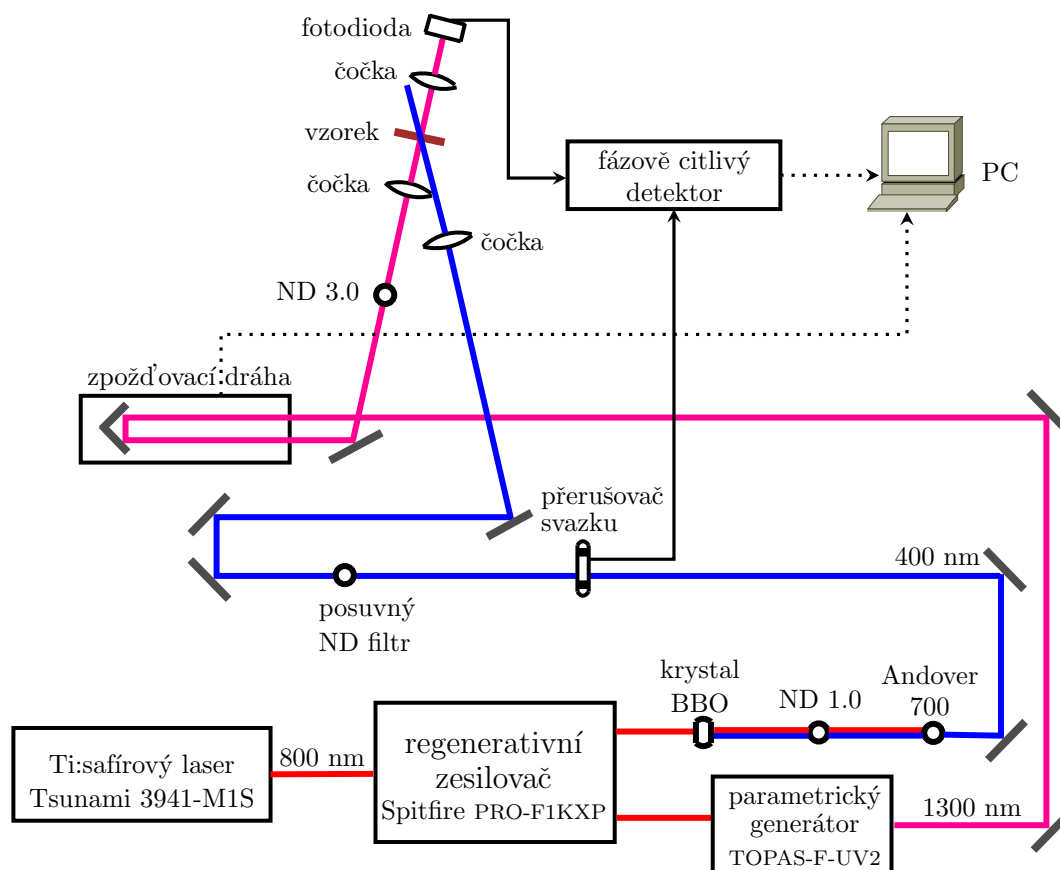
## 3.2 Časově rozlišená propustnost

Pro studování dynamiky fotoexcitovaných nosičů náboje na subnanosekundové časové škále jsme využili jednu z metod excitace a sondování - časově rozlišenou transmissi. Pro měření byl použit stejný laserový systém jako v případě časově rozlišené PL (tj. Ti:safírový laser Tsunami s regenerativním zesilovačem Spitfire). Vzniklé 100 fs pulzy na vlnové délce 800 nm s opakovací frekvencí 1 kHz a energií 3,5 mJ byly dále rozděleny pomocí děliče svazku.

\* Jedna třetina výkonu z výstupu ze zesilovače byla použita ke generaci druhé harmonické frekvence na vlnové délce 400 nm. Po odfiltrování fundamentální komponenty na 800 nm pomocí hranového filtru Andover 700 jsme zbylý modrý svazek využili k excitaci vzorku. Intenzitu budícího svazku bylo možné měnit pomocí posuvného neutrálního šedého filtru.

\* Zbylé dvě třetiny sloužily k čerpání optického parametrického generátoru (TOPAS-F-UV2, Light Conversion), který umožnil generovat pulzy na vlnových délkách od 235 do 2600 nm. Výstup z parametrického generátoru, vedený přes zpožďovací dráhu, nám posloužil jako sondovací svazek.

Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené transmise je znázorněno na obrázku 3.2.1.



Obrázek 3.2.1: Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené transmise pomocí metody excitace a sondování. Pomocí optického parametrického generátoru jsme vlnovou délkou sondovacího svazku mohli ladit v rozsahu od 235 do 2600 nm. Na obrázku je znázorněno pouze měření s vlnovou délkou 1300 nm. Podrobný komentář - viz text.

Oba svazky – excitační a sondovací – byly fokusovány vždy tak, aby velikost stopy excitačního svazku byla větší než velikost stopy sondovacího svazku (viz odstavec 1.3, část 1.3.2). Výkon sondovacího svazku byl pomocí neutrálního optického filtru snižen na méně než 1/100 výkonu excitačního svazku.

K detekci nám posloužila fotodioda připojená do fázově citlivého zesilovače (FCZ, anglicky *lock-in amplifier*). Princip měření slabých signálů pomocí FCZ (tzv. synchronní detekce) pro přehlednost shrneme do několika základních bodů:

1. Mechanickým přerušovačem (angl. *chopper*) byl excitační svazek přerušován na poloviční frekvenci, než byla opakovací frekvence laseru (tj. na 500 Hz).



2. Okamžitá frekvence přerušování byla měřena a zavedena do FCZ jako tzv. referenční signál, který říká FCZ, na které frekvenci má provádět detekce signálu.

3. Sondovací svazek byl také částečně modulován s frekvencí přerušování excitačního svazku, neboť sondovací svazek procházející vzorkem cítil v přítomnosti budícího svazku propustnost  $T_E$ , kdežto v jeho nepřítomnosti propustnost  $T_0$ .

4. Fotodioda převedla detekovanou intenzitu sondovacího svazku na napětí  $U(t)$ , které pak FCZ registroval jako měřený signál.

5. Referenční signál z přerušovače a měřený signál z fotodiody se dostaly do FCZ ve vzájemném časovém zpoždění. Použitý FCZ nám však dovolil provést tzv. chycení fáze - nastavení obou signálů do stejné časové nuly.

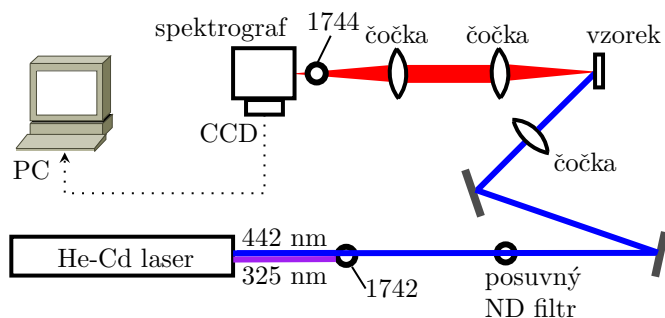
6. Signál  $U(t)$  byl následně převeden na Fourierovu transformaci a FCZ znamenal pouze fourierovskou komponentu na přerušovací frekvenci a chycené fázi.

FCZ tedy zpracoval pro výstup pouze určitou frekvenci a ignoroval všechny ostatní vstupní signály (šумы se širokým frekvenčním spektrem). Při uspořádání uvedeném na obrázku 3.2.1 jsme změřili časový průběh rozdílu  $T_E - T_0$ . Diferenciální propustnost je však definovaná jako poměr  $\Delta T/T_0 = (T_E - T_0)/T_0$  (viz vztah (1.3.1) v odstavci 1.3). Hledanou hodnotu  $T_0$  jsme určili tak, že jsme vypnuli excitační svazek a mechanický přerušovač přesunuli do sondovacího svazku. Díky synchronní detekci jsme byli schopni detekovat relativní změny propustnosti v řádu 0,001 %. Vše řídil počítačový program Fentik, jehož autorem je doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

### 3.3 Časově integrovaná fotoluminiscence a propustnost

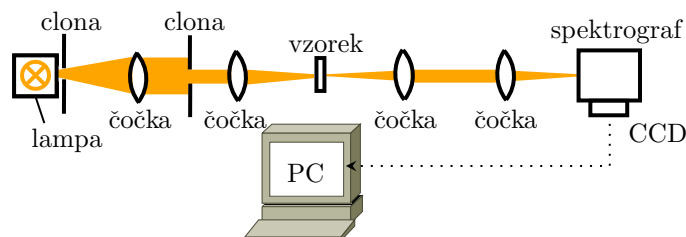
Výsledky časově rozlišených měření byly doplněny o standardní PL a transmisní spektra.

Schéma soustavy pro měření časově integrované PL je patrné z obrázku 3.3.1.



Obrázek 3.3.1: Experimentální uspořádání pro měření časově integrované PL. Komentář - viz text.

PL spektra byla měřena pomocí mřížkového spektrografu (MS125) vybaveného CCD detektorem (Andor DV420A). Ten byl kvůli snížení temného šumu chlazen Peltierovým článkem na  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . K vybuzení PL jsme použili kontinuální He-Cd laser (Omnichrome) vyzařující na dvou vlnových - na 325 nm s výkonem 15 mW a na 442 nm s výkonem 35 mW. Jelikož pro naše měření byla vhodnější vlnová délka 442 nm, těsně za výstup laseru jsme umístili hranový filtr s označením 1742, který odfiltroval laserovou čáru na 325 nm. Luminiscenční záření bylo pomocí dvou achromatických dubletů s optickou mohutností 10 D fokusováno na štěrbinu spektrografu. Hranový filtr 1744, umístěný ve sběru PL, sloužil k od-filtrování excitačního svazku z detekovaného spektra. Všechna naměřená data byla korigována na spektrální citlivost detekčního systému.



Obrázek 3.3.2: Experimentální uspořádání pro měření spekter propustnosti. Komentář - viz text.

Uspořádání pro měření transmisních spekter, znázorněné na obrázku 3.3.2, se skládalo ze zdroje bílého světla (halogenové lampy vyzařující v široké spektrální oblasti), kolimační optiky, stojanu se vzorkem, sběrných čoček a detekčního sys-

tému (mřížkového spektrografu vybaveného CCD detektorem). Pomocí clonek byl vybrán dostatečně úzký svazek bílého světla, který byl kolimován kolmo na vzorek. Po průchodu vzorkem bylo záření fokusováno na vstupní štěrbinu mřížkového spektrografu. Pomocí optických filtrů bylo záření halogenové lampy kompenzováno tak, aby v celém studovaném spektrálním oboru byla optimalizována míra šumu.

## Kapitola 4

# Křemíkové nanokrystaly v SiO<sub>2</sub> matrici: Od pikosekundové k mi- krosekundové dynamice

V této kapitole studujeme relaxaci a rekombinaci fotoexcitovaných nosičů náboje v Si NCs zabudovaných do SiO<sub>2</sub> matrice. Veškeré výsledky jsou prezentovány na I. skupině vzorků, jejichž seznam je uveden v odstavci 2.1 (tabulka 2.1). K získání uceleného obrazu o dynamice fotoexcitovaných nosičů náboje na časové škále od pikosekund do milisekund byly použity dvě metody časově rozlišené spektroskopie - časově rozlišená absorpce a časově rozlišená PL. Odstavec 4.1 je věnován mikroskopickým procesům probíhajícím na pikosekundové časové škále. Nanosekundová dynamika nosičů náboje je popsána v odstavci 4.2. Následující odstavec 4.3 se věnuje mikrosekundové rekombinaci nosičů náboje. V odstavci 4.4 je uveden souhrn nejdůležitějších výsledků této kapitoly.

### 4.1 Pikosekundová dynamika nosičů náboje

Dynamika nosičů náboje na pikosekundové časové škále byla studována pomocí časového vývoje přechodné propustnosti (1.3.1). Experimentální uspořádání

je popsáno v odstavci 3.2. Oba pulzy (excitační a sondovací) byly získány štěpením základního laserového pulzu s vlnovou délkou 800 nm. Po nezávislém frekvenčním ladění byly oba svazky fokusovány do stejného místa na vzorku.

Jelikož jsme pozorovali zásadní rozdíl v dynamice přechodné propustnosti při sondování fotony s energií ležící pod a nad absorpční hranou studovaných vzorků, rozhodli jsme se tento odstavec rozdělit ještě do dvou pododstavců. V části 4.1.1 jsou uvedeny a diskutovány výsledky, které jsme obdrželi v případě, kdy jsme sondovací svazek záměrně volili tak, aby nebyl v neexcitovaném vzorku absorbován, a tudíž ležel pod absorpční hranou. Podkapitola 4.1.2 se zabývá situací, kdy se nad absorpční hranou nachází nejen excitační svazek, ale i svazek sondovací.

### 4.1.1 Absorpce na excitovaných nosičích náboje

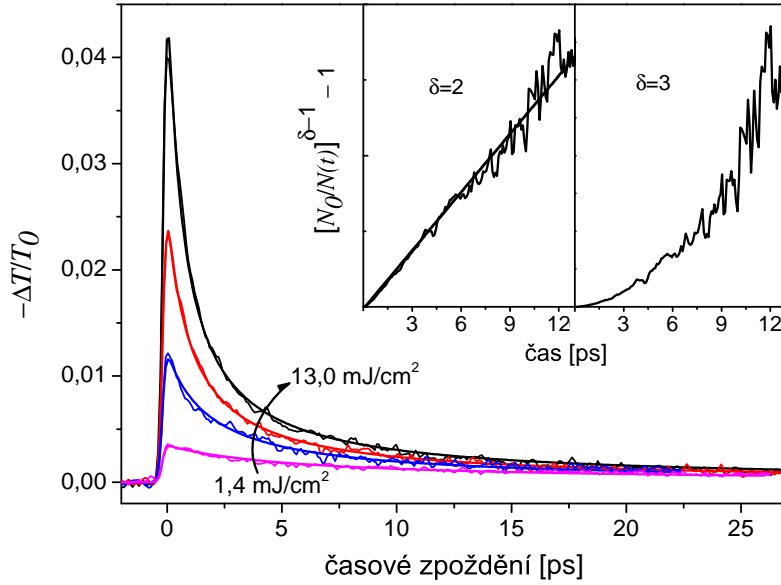
Na obrázku 4.1.1 je uvedena dynamika transmisních změn na vlnové délce 1300 nm při excitaci 100-femtosekundovým pulzem vlnové délky 400 nm.

Excitační pulz vedl k excitaci elektronů do stavů ležících nad pásem zakázaných energií. Sondovací pulz uvedené vlnové délky nebyl v neexcitovaném vzorku absorbován, a proto bylo možno pozorovat nárůst absorpce, který byl dán absorpcí z excitovaných stavů. Z obrázku 4.1.1 je patrné, že doznívání přechodné propustnosti není exponenciální a silně závisí na laserové fluenci<sup>1</sup> excitačního svazku. Naměřená data lze velmi dobře reprodukovat pomocí modelu bimolekulární rekombinace, který vychází z kinetického popisu rekombinačních procesů (viz odstavec 1.3.2). K analýze pozorované dynamiky přechodné propustnosti nám postačila jednoduchá diferenciální rovnice prvního řádu

$$\frac{dN(t)}{dt} = G(t) - BN^2(t), \quad (4.1.1)$$

kde  $N(t)$  je objemová hustota fotoexcitovaných nosičů náboje,  $G(t)$  je generační člen udávající počet fotonů pohlcených v jednotce objemu za jednotku času a  $B$  je koeficient bimolekulární rekombinace. Je třeba zdůraznit, že jediný parametr,

<sup>1</sup>Pod pojmem laserová fluence rozumíme plošnou hustotu energie v pulzu - tj. poměr energie laserového pulzu a plochy fokusační stopy.



Obrázek 4.1.1: Dynamika přechodné propustnosti vzorku C (excitace 400 nm, sondování 1300 nm, pulzy délky 100 fs) pro čtyři různé hodnoty laserové fluence (1,4 mJ/cm<sup>2</sup>, 4,2 mJ/cm<sup>2</sup>, 8,1 mJ/cm<sup>2</sup> a 13,0 mJ/cm<sup>2</sup>). Naměřená data lze velmi dobře reprodukovat řešením kinetické rovnice (4.1.1) [hladké křivky]. Vložené grafy znázorňují časový vývoj výrazu  $([N_0/N(t)]^{\delta-1} - 1)$  pro  $\delta=2$  a 3, laserová fluence 13,0 mJ/cm<sup>2</sup>.

který jsme při výpočtu pro různé hodnoty laserové fluence měnili, byla amplituda generačního členu

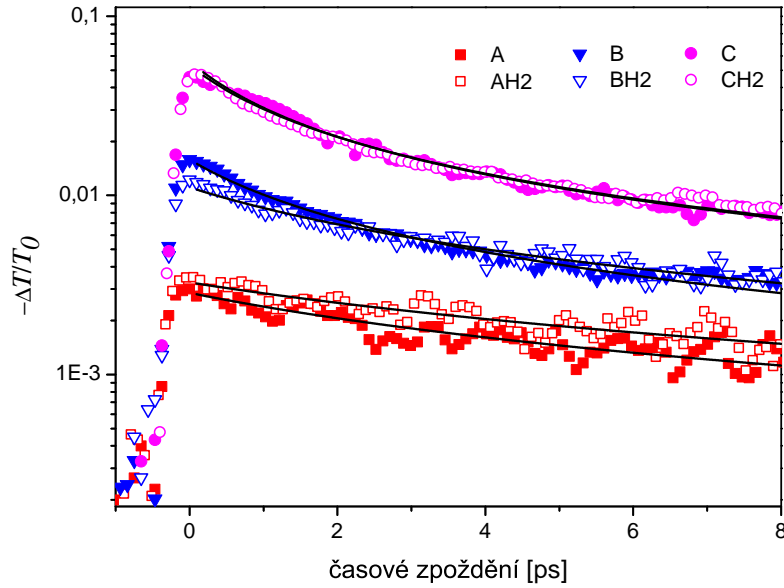
$$G(t) = \frac{\alpha I(t)}{E_{phot}}, \quad (4.1.2)$$

kterou jsme vždy nastavili s ohledem na aktuální hodnotu budící energie.  $\alpha$ ,  $I(t)$  a  $E_{phot}$  ve vzhahu (4.1.2) postupně značí absorpční koeficient na vlnové délce excitačního pulzu, profil excitačního pulzu<sup>2</sup> a energii fotonu budícího svazku.

Model bimolekulární rekombinace popisuje dobře dynamiku nosičů náboje na pikosekundové časové škále u všech zkoumaných vzorků (viz obrázek 4.1.2), ačkoliv vzorky C & CH2 mají na 400 nm větší absorpci než ostatní vzorky (viz obrázek 4.1.3). Propustnost jednotlivých dvojic vzorků A & AH2, B & BH2 a C & CH2 je navíc téměř identická, z čehož můžeme usuzovat, že žíhání ve vodíkové

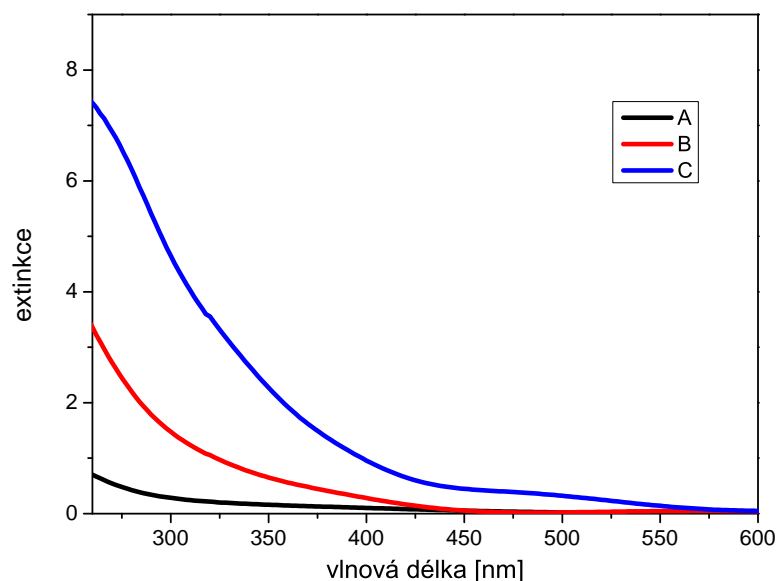
<sup>2</sup>Excitační pulz má zpravidla dobře gaussovský tvar, a proto můžeme psát  $I(t) \sim \exp[-(t/t_p)^2]$ , kde  $t_p$  je gaussovská pološířka pulzu.

atmosféře by nemělo způsobovat změnu energetické struktury NCs nad energií absorpční hrany.



Obrázek 4.1.2: Pikosekundová dynamika přechodné propustnosti vzorků I. skupiny (excitace 400 nm, sondování 1300 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence excitačního svazku 13 mJ/cm<sup>2</sup>). Plná čára představuje fit řešením kinetické rovnice (4.1.1). Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická).

Získaný koeficient bimolekulární rekombinace je  $B = (2 - 3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Tato hodnota se řádově shoduje s koeficientem bimolekulární rekombinace, který byl naměřen u porézního křemíku ( $B = 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [56]), amorfního křemíku ( $B = 7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [57]) a u polovodičů s přímým pásem zakázaných energií (např.  $B = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  v GaAs [58] a  $B = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  v GaSb [59]). Hodnota koeficientu bimolekulární rekombinace v objemových polovodičích s nepřímým pásem zakázaných energií je o několik řádů nižší (např.  $B = 5,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  v GaP a  $B = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  v krystalickém Si [59]). Bimolekulární rekombinace byla pozorována také u CdSe NCs [12]. Mnoho autorů (např. [60, 16]) však přisuzuje počáteční rekombinaci fotoexcitovaných nosičů náboje tříčásticovému Augerovu procesu ( $dN(t)/dt \approx AN^3(t)$ ). Z řešení relevantních kinetických rovnic vyplývá, že daný rekombinační proces můžeme rozpoznat pomocí lineární závislosti výrazu  $([N_0/N(t)]^{\delta-1} - 1)$  na čase, kde  $\delta = 2$



Obrázek 4.1.3: Extinkční spektra vzorků I. skupiny.

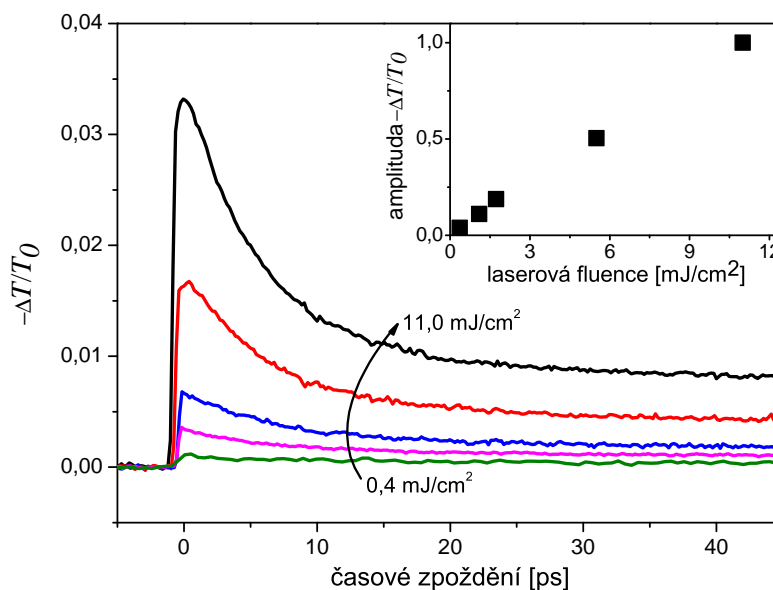
(resp.  $\delta = 3$ ) odpovídá bimolekulární (resp. Augerově) rekombinaci [12]. Tato časová závislost je pro obě hodnoty parametru  $\delta$  znázorněna na vložce obrázku 4.1.1. Bimolekulární povaha rekombinace může být vysvětlena jako Augerův proces zahrnující dva volné nosiče náboje a jeden lokalizovaný nosič náboje (energie rekombinujícího páru se předá částici lokalizované v těsném sousedství) [57] nebo jako Augerova rekombinace vysoce korelovaných elektron-děrových párů, jejichž vlnové funkce se prostorově překrývají (energie rekombinujícího páru se předá sousednímu páru) [61].

#### 4.1.2 Fononové zesílení nepřímé absorpce

Nyní uvedeme výsledky, které jsme získali při sondování fotony s energií ležící nad absorpční hranou studovaných vzorků. Na obrázku 4.1.4 vidíme dynamiku přechodné propustnosti na vlnové délce 400 nm při excitaci 100-femtosekundovými pulzy o vlnové délce 400 nm.

Zkusme porovnat tuto dynamiku s tou, kterou jsme naměřili při sondování 1300 nm (viz obrázek 4.1.1). Také v případě sondování 400 nm škáluje maximum naměřeného signálu téměř lineárně s intenzitou excitace (viz vložka na obrázku



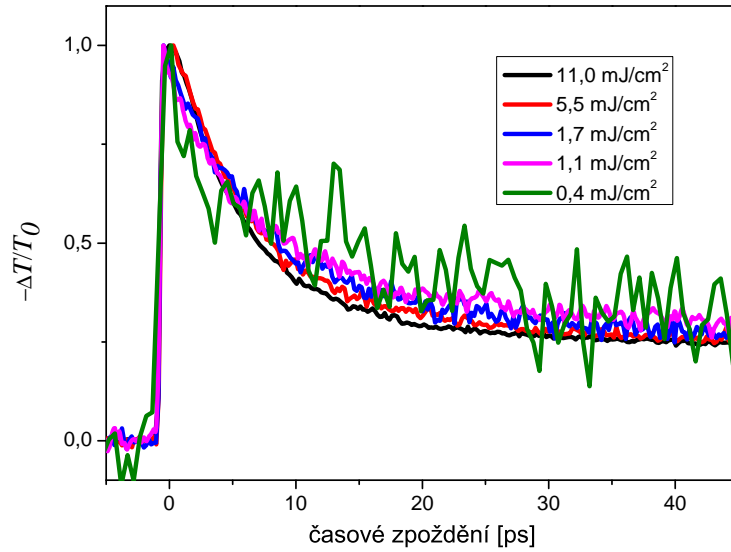


Obrázek 4.1.4: Dynamika přechodné propustnosti vzorku C (excitace 400 nm, sondování 400 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence (0,4 mJ/cm<sup>2</sup>, 1,1 mJ/cm<sup>2</sup>, 1,7 mJ/cm<sup>2</sup>, 5,5 mJ/cm<sup>2</sup> a 11,0 mJ/cm<sup>2</sup>). Vložka znázorňuje intenzitní závislost normované amplitudy přechodné propustnosti.

4.1.4). Zásadní rozdíl je však v chování dynamiky přechodné propustnosti v závislosti na laserové fluenci. Zatímco časový vývoj při sondování 1300 nm je silně závislý na intenzitě buzení (tvar křivky a charakteristická doba doznívání se mění v závislosti na laserové fluenci), křivky získané pro sondování 400 nm udržují svůj tvar (viz obrázek 4.1.5) a škálují pouze ve velikosti maxima.

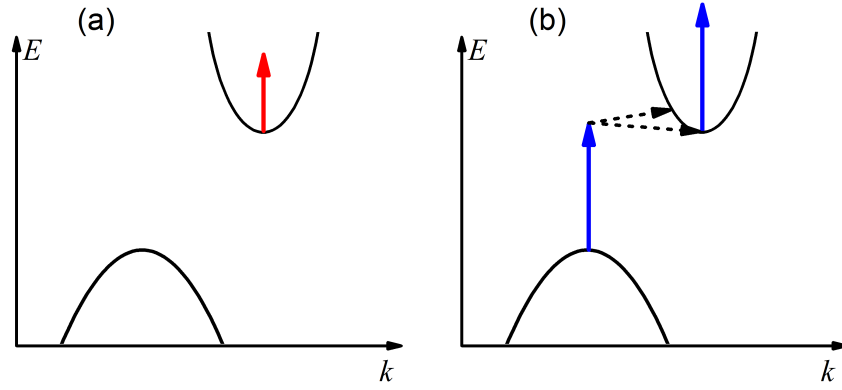
Je třeba si uvědomit, že dynamika přechodné propustnosti odráží ve skutečnosti mnoho komplexních procesů. V případě slabého buzení, kdy fotoexcitované nosiče náboje velmi rychle relaxují do pásových minim prostřednictvím emise fononů a kdy k mnohočástečkové (bimolekulární či Augerově) rekombinaci nedochází, by signál přechodné propustnosti na 1300 nm měl záviset lineárně na stávající hustotě nosičů náboje. Nicméně při silném buzení, kdy v NCs dochází ke generaci více než jednoho páru elektron-díra, mnohočástečková rekombinace působí proti termalizaci nosičů náboje a zahřívá částicový systém díky dodatečným excitacím do vyšších energetických stavů.

Zcela evidentní rozdíl v intenzitní závislosti dynamiky přechodné propust-



Obrázek 4.1.5: Normovaná dynamika přechodné propustnosti vzorku C (excitace 400 nm, sondování 400 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence.

nosti na 1300 nm (obr. 4.1.1) a 400 nm (obr. 4.1.4) poukazuje na to, že doznívání naměřené při sondování fotony s vlnovou délkou 400 nm (odpovídající energie 3,1 eV leží nad absorpční hranou studovaného vzorku) neodpovídá časovému vývoji hustoty nosičů náboje. Domníváme se, že signál pozorovaný při sondování 400 nm souvisí s nerovnováznou populací fononů. Teoretické výpočty fononových modů v Si NCs vedly k disperzním křivkám, které připomínají disperzi objemového křemíku s dodatečnými možnými fononovými stavy v oblasti nízkých energií [62]. Tyto stavy mohou být obsazeny i při nízkých teplotách. Problematikou zachování nepřímé pásové struktury v Si NCs jsme se již zabývali v odstavci 1.2.1. Při excitaci laserovým svazkem o vlnové délce 400 nm se mohou kromě párů elektron-díra generovat také fonony se specifickým vlnovým vektorem a energií (v závislosti na disperzní závislosti). Tyto fonony se spolu s optickými fonony vzniklými při relaxaci nosičů náboje dále nepružně rozptylují za vzniku akustických fononů s širokou distribucí vlnových vektorů  $k$ . Dojde tak ke vzrůstu pravděpodobnosti nepřímé absorpce sondovacích pulzů s vysokou energií fotonu díky vzrůstu populace fononů. Schéma navržené interpretace je znázorněno na obrázku 4.1.6.

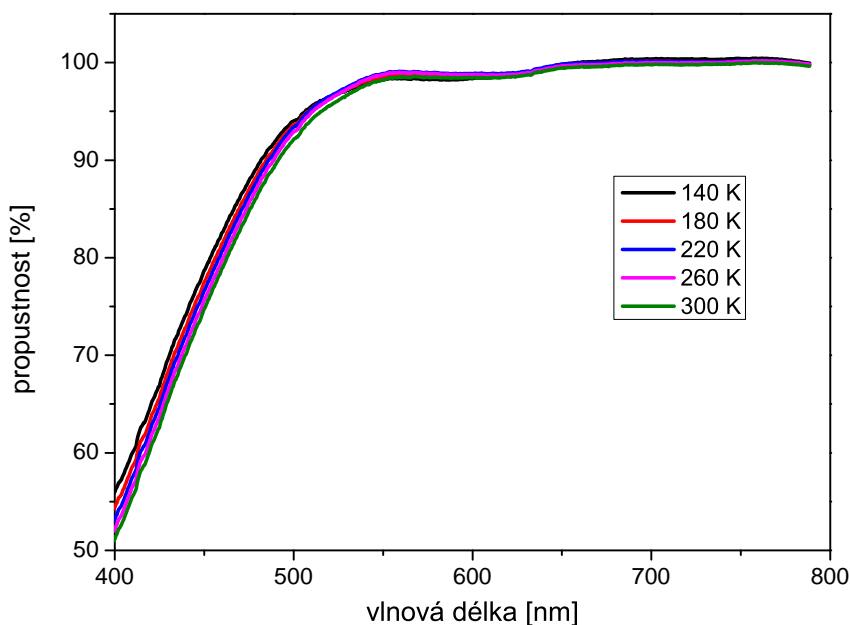


Obrázek 4.1.6: Procesy určující původ signálu přechodné propustnosti v Si NCs při rozdílných energiích sondovacích fotonů. (a) Při sondování fotony s energií ležící pod zakázaným pásem může nastat pouze absorpce z excitovaných stavů. (b) Při sondování fotony s energií ležící nad zakázaným pásem je absorpce na excitovaných nosičích náboje doprovázena fononovým zesílením nepřímé absorpce (čárkované šipky znázorňují fononovou emisi a absorpci).

Jelikož fonony jsou bosony, jejich populace v daném stavu není kvantově-mechanicky omezena, a proto bychom u nich neměli pozorovat efekty silného buzení, jako je mnohočásticová rekombinace nebo zaplnění energetických stavů. Z tohoto důvodu se dynamika přechodné propustnosti nemění s intenzitou excitace. Její doznívání je velmi dobře popsáno dvojexponenciální funkcí  $f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$  s charakteristickými dobami doznívání  $\tau_1 \sim 7$  ps a  $\tau_2 > 150$  ps.

Vliv fononů vytvořených při pulzním buzení na dynamiku přechodné propustnosti nám potvrdila – mimo jiné – teplotní závislost transmisních spekter. Na obrázku 4.1.7 máme spektrum propustnosti vzorku C pro pět různých teplot vzorku. Vidíme, že změna teploty vzorku bez jakékoliv fotoexcitace nosičů náboje výrazně modifikuje absorpci v modré spektrální oblasti, ale absorpce v červené-infravené části spektra zůstane v podstatě beze změny.

Termalizace krystalické mřížky po buzení femtosekundovým pulzem je však mnohem pomalejší než naměřená komponenta doznívání  $\tau_1 \sim 7$  ps. To je důsledkem nízké tepelné vodivosti SiO<sub>2</sub> matrice obklopující NCs. Dynamika přechodné propustnosti získaná při sondování fotony s energií nad zakázaným pásem má



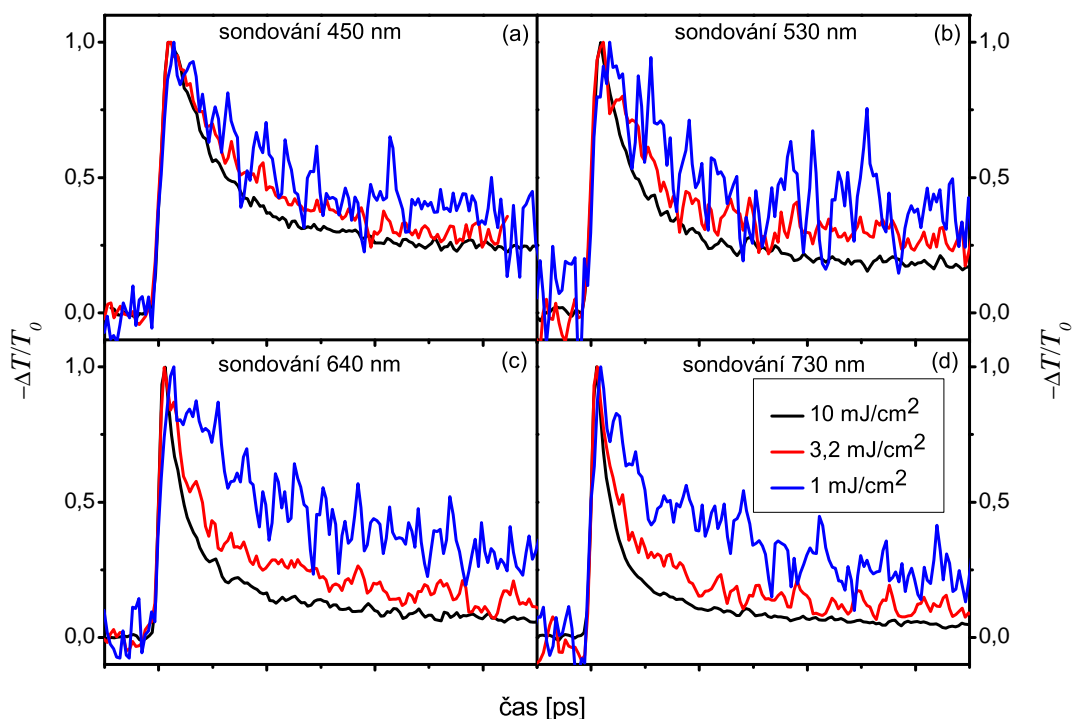
Obrázek 4.1.7: Spektra propustnosti vzorku C pro pět různých teplot vzorku.

proto dvě komponenty. Rychlá komponenta ( $\sim 7$  ps) nemůže být způsobena teplotní závislostí šířky pásu zakázaných energií, ale pochází z nerovnovázné populace fononů. Na druhou stranu - pomalejší komponenta signálu přechodné propustnosti ( $> 150$  ps) s vlivem teploty na šířku zakázaného pásu souviset může.

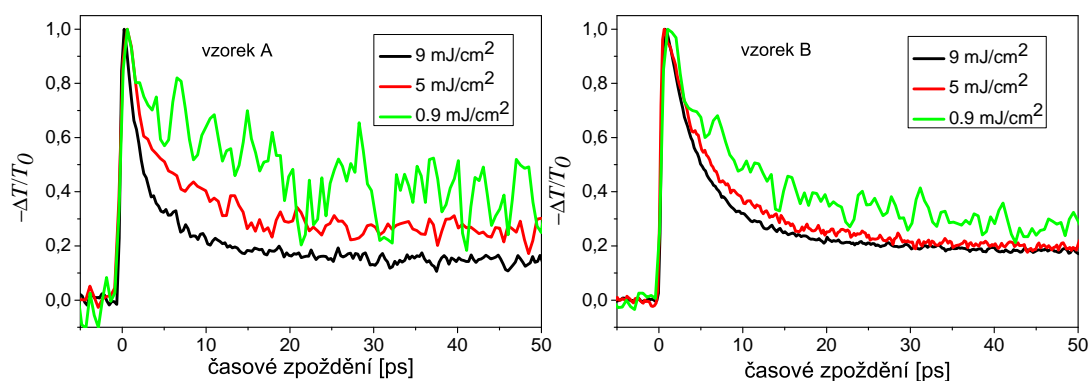
K potvrzení výše uvedené interpretace posloužily dva doplňující experimenty, které provedl RNDr. Martin Kozák, Ph.D. S jeho laskavým svolením zde uvedeme dva grafy, které lze nalézt v jeho disertační práci [63]. Nejprve změřil intenzitní závislost dynamiky přechodné propustnosti vzorku C pro vlnové délky sondovacího svazku mezi 450 a 730 nm (viz obr. 4.1.8). Přechod od silně intenzitně závislého signálu k téměř nezávislému pozoroval ve spektrální oblasti 480-560 nm. Zde lineární absorpce překročí kritickou hodnotu a nepřímá absorpce za účasti fononů převáží nad absorpcí na excitovaných nosičích náboje.

Druhý experiment provedl na vzorcích A a B, u kterých je kvůli menším velikostem NCs posunuta absorpční hrana směrem k nižším vlnovým délkám. K excitaci použil fotony o vlnové délce 300 nm a sondoval 400 nm. U vzorku A je absorpce na 400 nm (3,1 eV) velmi slabá a dominuje tedy vliv absorpce na excitovaných nosičích náboje (viz obrázek 4.1.9 [vlevo]). V případě vzorku B

je svazek na 400 nm již částečně absorbován a dochází proto k mísení nelineárního signálu s fononovým zesílením nepřímé absorpce (viz obrázek 4.1.9 [vpravo]).



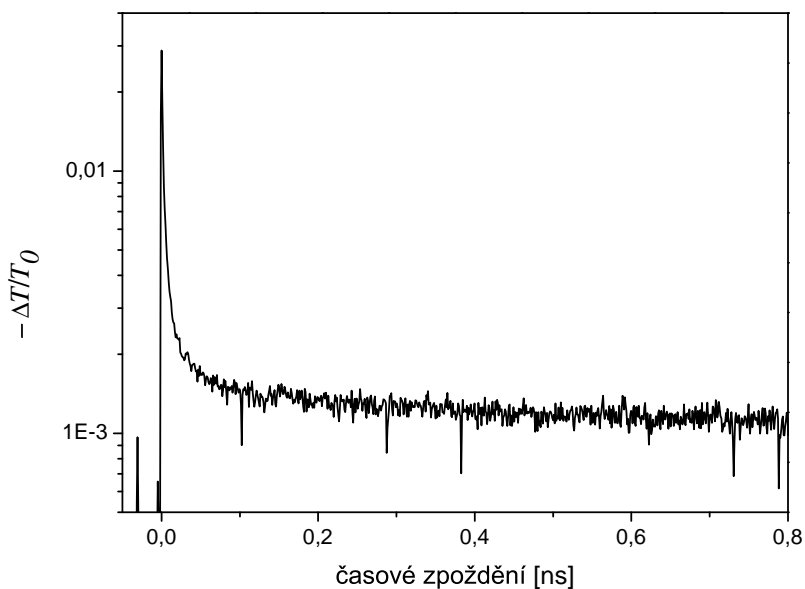
Obrázek 4.1.8: Normovaná dynamika přechodné propustnosti vzorku C pro čtyři různé hodnoty vlnové délky sondovacího svazku (450, 530, 640 a 730 nm), excitace 400 nm. Přejato z [63].



Obrázek 4.1.9: Závislost normované dynamiky přechodné propustnosti na intenzitě excitace ve vzorcích A a B (excitace 300 nm, sondování 400 nm, pulzy délky 100 fs). Přejato z [63].

## 4.2 Nanosekundová dynamika nosičů náboje

Naše laboratorní vybavení nám při studiu dynamiky přechodné propustnosti umožňovalo ladit vlnovou délku sondovacího svazku v rozmezí od 235 do 2600 nm. Měření s fundamentální vlnovou délkou titan-safírového laseru (800 nm) má však tu výhodu, že je zatíženo menším šumem, a proto umožňuje sledovat časový vývoj přechodné propustnosti na delší – nanosekundové – časové škále. V dynamice transmisních změn na 800 nm jsme kromě rychlé – pikosekundové – komponenty pozorovali také pomalejší složku (obrázek 4.2.1).

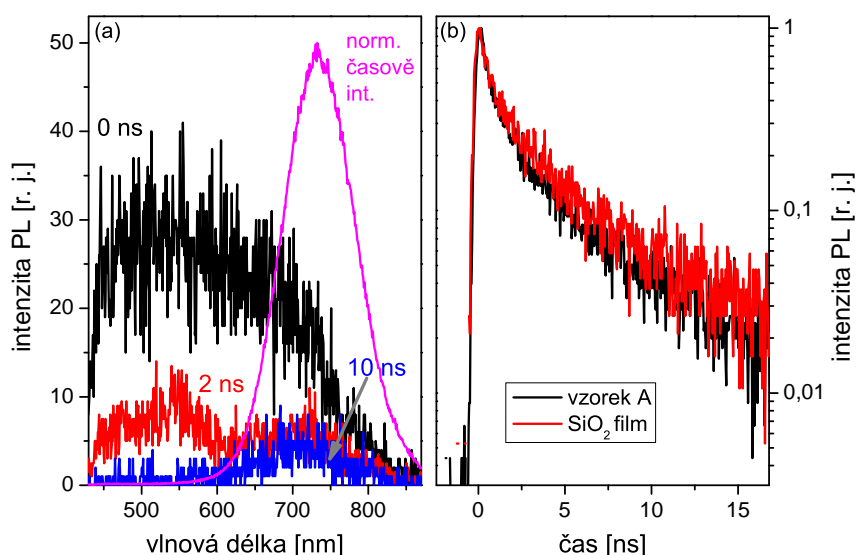


Obrázek 4.2.1: Dynamika přechodné propustnosti vzorku C na nanosekundové časové škále (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence excitačního svazku 11 mJ/cm<sup>2</sup>). Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická).

Její odpovídající dobu doznívání ( $\gg$  ns) je velmi obtížné určit z naměřených dat, jelikož měřitelný časový interval je limitován délkou optické zpozd'ovací dráhy. Z tohoto důvodu jsme se rozhodli použít jinou metodu časově rozlišené spektroskopie k tomu, abychom získali více informací o dynamice nosičů náboje na delší časové škále. Vybrali jsme časově rozlišenou PL měřenou pomocí rozmítací kamery. Měření probíhalo podle experimentálního uspořádání, které je popsáno

v odstavci 3.1. PL byla buzena 100-femtosekundovými pulzy o vlnové délce 400 nm. Rozmítací kamera pracovala v režimu jednotlivých pulzů a před její vstupní štěrbinu byl umístěn spektrograf, jehož přítomnost nám umožnila měřit také časově rozlišená PL spektra. Veškerá spektra uvedená v této práci jsou korigovaná na spektrální citlivost detekčního systému.

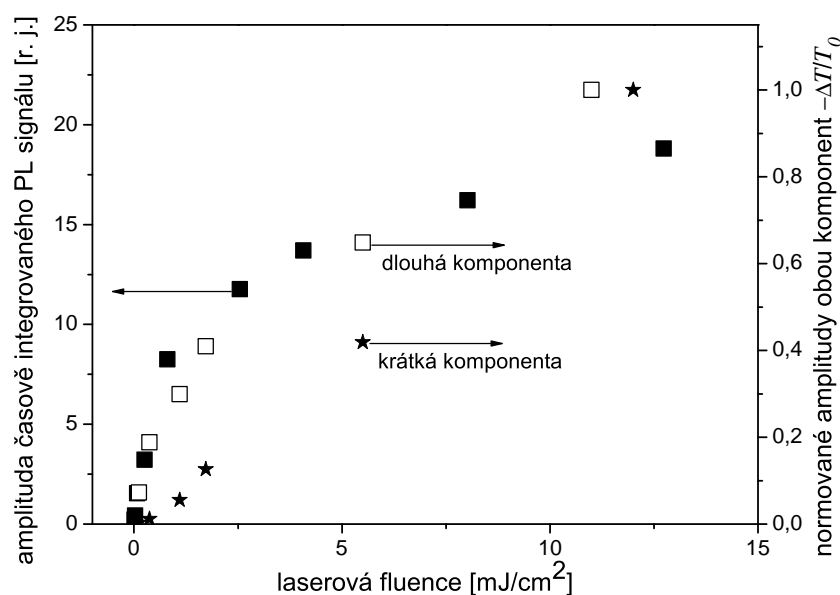
Nanosekundovou dynamiku nosičů náboje budeme demonstrovat na výsledcích získaných u vzorku A. Na obrázku 4.2.2 (a) vidíme spektrum zaznamenané v okamžiku excitace, spektra zachycená v čase 2 a 10 ns po excitaci (integrační interval byl ve všech třech případech 2 ns) a spektrum integrované přes časový interval 0-100  $\mu$ s.



Obrázek 4.2.2: (a) Časový vývoj PL spektra vzorku A a odpovídající časově integrované spektrum (excitace 400 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence 3,7 mJ/cm<sup>2</sup>). (b) Doznívání PL vzorku A a tenkého SiO<sub>2</sub> filmu bez Si NCs na spektrálním intervalu 450-550 nm.

Počáteční subnanosekundové procesy (rychlá relaxace nosičů s vysokou přebytečnou energií  $E_{phot} - E_g$ , bimolekulární rekombinace aj.) jsou zprůměrovány v integračním okénku okolo 0 ns. V čase 2 ns po fotoexcitaci můžeme zřetelně rozeznat dva PL pásy, z nichž jeden se nachází v červené spektrální oblasti a druhý je situován v modré části spektra. Z obrázku 4.2.2 (a) je také patrné, že

modrá PL doznívá v řádu nanosekund, zatímco červená PL je výrazně pomalejší. Původ modro-zelené PL u oxidem pasivovaných křemíkových NCs nebyl doposud uspokojivým způsobem vysvětlen. V závislosti na typu vzorků můžeme možné zdroje modré PL rozdělit do čtyř hlavních skupin: nosiče náboje nacházející se v krystalickém jádře malých NCs [64], bodové defekty v SiO<sub>2</sub> matrici [65], molekuly na bázi křemíku (Si klastry s rozdílnou morfologií) [66] a přímá rekombinace v bodě  $\Gamma$  k-prostoru [67]. V našem případě pochází modro-zelená PL s velkou pravděpodobností z okolní SiO<sub>2</sub> matrice, jak lze usuzovat z velmi podobného průběhu dohasínání PL u vzorku A a tenkého SiO<sub>2</sub> filmu bez Si NCs (reference) – viz 4.2.2 (b)). Nepozorovali jsme žádný evidentní vliv dožihání vzorků ve vodíkové atmosféře na průběh doznívání nanosekundové PL komponenty. Charakteristická doba dohasínání nebyla ovlivněna ani různou velikostí NCs.



Obrázek 4.2.3: Porovnání intenzitní závislosti amplitudy časově integrovaného PL signálu (plné čtverečky) a amplitud jednotlivých komponent diferenciální propustnosti (pikosekundová komponenta - hvězdičky; nanosekundová komponenta - prázdné čtverečky). Na obrázku jsou uvedeny hodnoty pro vzorek C.

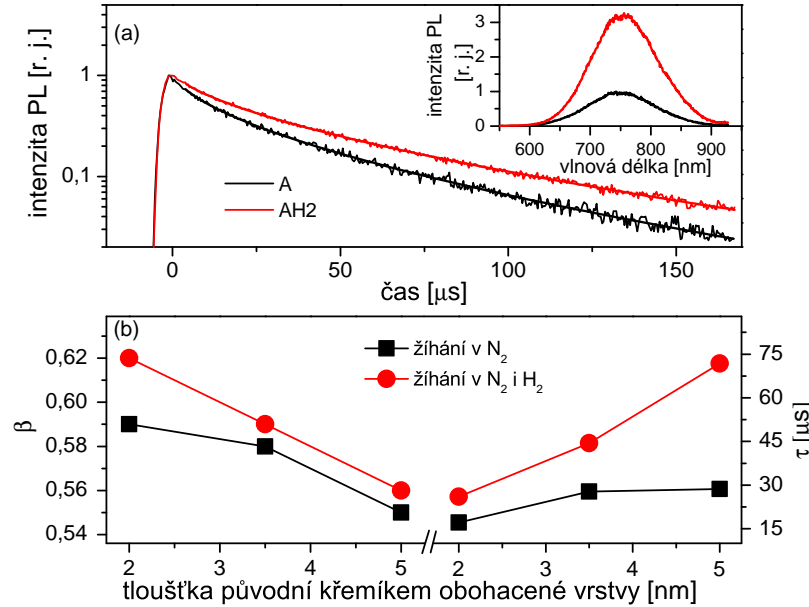
Časový vývoj PL je v souladu s časovým průběhem transmisních změn, oba reflektují dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje. Nosiče jsou nejprve excitovány do stavů s vysokou energií, ze kterých rychle relaxují (tato relaxace je



pro křemíkové NCs typická [68, 14, 13]). Počet vybuzených nosičů náboje škáluje lineárně s hodnotou excitační intenzity, jak je zřejmé z lineární závislosti amplitudy pikosekundové komponenty diferenciální propustnosti na laserové fluenci (viz obrázek 4.2.3). To znamená, že při excitaci fotony o vlnové délce 400 nm máme dostatečný počet dostupných energetických stavů. Nosiče náboje v NCs obsahujících více jak jeden vybuzený elektron-děrový pár zpočátku rekombinují velmi rychle (na pikosekundové časové škále) pomocí bimolekulárního procesu. Bimolekulární rekombinace je převážně nezářivá, jak můžeme usuzovat z podobné intenzitní závislosti amplitudy nanosekundové komponenty diferenciální propustnosti a amplitudy časově integrovaného PL signálu (viz opět obrázek 4.2.3).

### 4.3 Mikrosekundová dynamika nosičů náboje

Nyní věnujme pozornost PL pásu situovanému v červené oblasti optického spektra (pro vzorek A je zobrazen na obrázku 4.2.2 (a)). Doznívání červené PL je poměrně pomalé, v řádu stovek mikrosekund, a nemá exponenciální průběh, jak je patrné z obrázku 4.3.1 (a)).



Obrázek 4.3.1: (a) Normované doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra vzorků A & AH2. K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Plné čáry jsou fity rovnicí (4.3.1). Grafy jsou zobrazeny v semilogaritmickém měřítku (osy  $y$  jsou logaritmické). Vložka znázorňuje časově integrovaná spektra měřená pomocí rozmítací kamery v kombinaci se spektrografem. (b) Závislost parametrů *stretched* exponenciální funkce (4.3.1) na tloušťce původní křemíkem obohacené vrstvy. Hodnoty parametrů  $\tau$  a  $\beta$  se vztahují k doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra.

Toto dohasínání se dá velmi dobře popsat tzv. *stretched*<sup>3</sup> exponenciálou

$$I_{PL} = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (4.3.1)$$

<sup>3</sup>Vzhledem k tomu, že oficiální český název není doposud ustálen, dovolíme si ponechat anglický výraz *stretched*. V české literatuře se lze setkat s označením napnutá exponenciála [45] či protáhlá exponenciála [69].

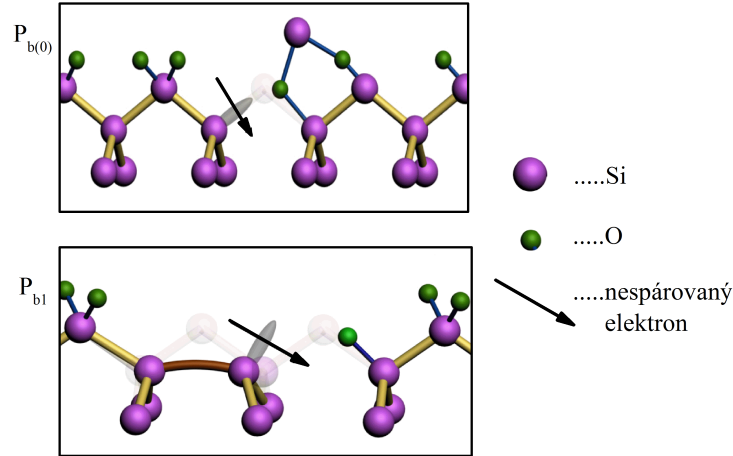
kde parametr  $\tau$  se nazývá doba doznívání a  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) je tzv. disperzní faktor. Zákon doznívání PL (4.3.1) je obecně spojován s dynamikou nosičů náboje lokalizovaných v náhodně rozmístěných centrech (stavech) a je hojně používán při fitování průběhu doznívání PL u porézního křemíku [56, 70], křemíkových NCs [13, 71, 72] a amorfního křemíku [73]. I přes stále trvající nejasnosti ohledně fyzikálního původu tohoto průběhu, analýza naměřených dat pomocí *stretched* exponenciály je vhodná pro kvantitativní charakterizaci doznívání PL. Dohasínání (4.3.1) je spojováno s tzv. disperzní difuzí fotoexcitovaných nosičů náboje, která může probíhat buď v rámci jednoho NC, nebo podél více těsně uspořádaných NCs. Tato difuze může být důsledkem mnohonásobného záchytu a uvolnění nosičů náboje z pasti<sup>4</sup> nebo přeskoky nosičů náboje přímo mezi lokalizovanými stavy<sup>5</sup>.

Experimentální data ukazují (viz obr. 4.3.1 (a)), že žíhání vzorků ve vodíkové atmosféře způsobuje vzrůst intenzity PL a zpomalení doznívání PL. Tento výsledek je v dobrém souladu s předpokladem, že H<sub>2</sub> dožíhání vede k pasivaci nezářivých defektů na rozhraní NC/SiO<sub>2</sub>. Pomocí elektronové spinové rezonance byly tyto defekty identifikovány jako kývavé vazby typu P<sub>b</sub>, mezi nimiž převládají P<sub>b(0)</sub> a P<sub>b1</sub> centra [48]. První zmíněná varianta je modelována jako trivalentní Si (konfigurace Si<sub>3</sub> ≡ Si•; tečka • reprezentuje nespárovaný elektron v kývavém sp<sup>3</sup> hybridu). P<sub>b1</sub> centrum představuje narušený Si–Si dimer (konfigurace ≡ Si — Si• = Si<sub>2</sub>; dlouhá čára — symbolizuje vazbu s nespárovaným sp<sup>3</sup> hybridem orientovaným přibližně ve směru [211]). Schéma P<sub>b(0)</sub> a P<sub>b1</sub> defektů lokalizovaných na rozhraní [100]Si/SiO<sub>2</sub> je zobrazeno na obrázku 4.3.2.

Na obrázku 4.3.1 (b) vidíme, že doba doznívání  $\tau$  (disperzní faktor  $\beta$ ) roste (klesá) s rostoucí velikostí NCs. Stejně chování parametrů  $\tau$  a  $\beta$  bylo pozorováno již dříve (článek [49]) a může být způsobeno závislostí koncentrace nezářivých defektů na velikosti NCs a rozdílnou distribucí velikostí u větších NCs. Křemíkové NCs o větším průměru jsou více náchylné k tomu, aby obsahovaly nezářivé defekty. Vzhledem k tomu, že žíhání vzorků v dusíkové (resp. vodíkové) atmosféře

<sup>4</sup>Dochází k excitaci nosičů z lokalizovaných do volných stavů, přičemž lokalizované stavy zde působí jako pasti. Tento proces je v anglické literatuře označován jako *multiple trapping-detrapping (MTD) mechanism*.

<sup>5</sup>Tento proces je v anglické literatuře označován jako tzv. *hopping (H) mechanism*.



Obrázek 4.3.2: Schéma  $P_{b(0)}$  a  $P_{b1}$  defektů lokalizovaných na rozhraní [100]Si/SiO<sub>2</sub>. Nakresleno podle [74].

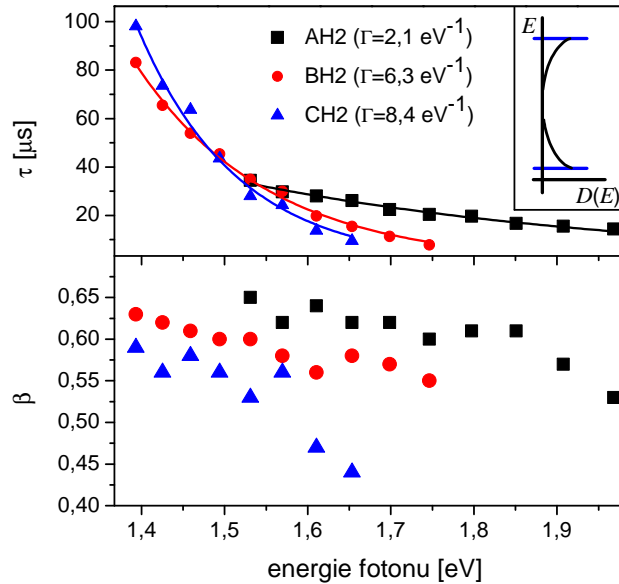
výrazně redukuje počet nežádoucích defektů, lze vzrůst parametru  $\tau$  předpokládat u vzorků s většími NCs. Pokles disperzního faktoru se vzrůstem velikosti NCs je přisuzován mírně širší distribuci velikostí pro vzorky s většími NCs [49]. Poznamenejme dále, že průběh dohasínání mikrosekundové složky PL byl shledán nezávislým na intenzitě excitačního svazku. To samozřejmě platí jen pro situaci, kdy volíme hodnoty budící energie tak, abychom vzorek nezničili. My jsme drželi hodnoty laserové fluence v rozmezí od 1 do 11 mJ/cm<sup>2</sup>.

Horní (resp. dolní) panel na obrázku 4.3.3 zobrazuje reprezentativní spectra parametru  $\tau$  (resp.  $\beta$ ). U všech vzorků lze naměřenou závislost  $\tau$  na energii fotonu  $E_{phot}$  velmi dobře proložit exponenciální funkcí

$$\tau(E_{phot}) \propto \exp[-\Gamma E_{phot}]. \quad (4.3.2)$$

Parametr  $\Gamma$  je spojován s hustotou stavů  $D(E)$ , která vystupuje ve vztahu pro pravděpodobnost optických přechodů. Exponenciální závislost odpovídá exponenciální distribuci lokalizovaných stavů, jejichž energetická hodnota se nachází uvnitř zakázaného pásu [75]. Předpokládanou energetickou závislost hustoty stavů znázorňuje vložka na obrázku 4.3.3. Parametr  $\beta$  byl shledán mírně klesající funkcí energie fotonu. Podobné chování obou parametrů bylo již demonstrováno u SiO<sub>2</sub> pasivovaných křemíkových NCs připravených jednak pomocí iontové implantace [13, 76], jednak pomocí naprašovací techniky [77]. Pozorované charakteristiky mi-

krosekundové složky PL (doznívání ve tvaru *stretched* exponenciály, vliv velikosti NCs, exponenciální závislost parametru  $\tau$  na energii fotonu) bohužel stále nedovolují jednoznačně odhalit její mikroskopický původ. Další užitečné informace nám poskytlo měření PL při různých teplotách, o kterém pojednává následující kapitola.



Obrázek 4.3.3: Parametry *stretched* exponenciální funkce (4.3.1) napříč červeného-blízkého infračerveného PL pásu. Závislosti jsou zobrazeny pro vzorky, které byly dožihány ve vodíkové atmosféře (vzorek AH2 - černé čtverečky, vzorek BH2 - červená kolečka, vzorek CH2 - modré trojúhelníky). Plné čáry jsou fity závislostí (4.3.2). Vložka znázorňuje předpokládanou energetickou závislost hustoty stavů - viz text.

## 4.4 Souhrn nejdůležitějších výsledků

Studovali jsme dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje v křemíkových NCs zabudovaných do SiO<sub>2</sub> matrice. Zkoumané vzorky byly připraveny pomocí vysokoteplotního žíhání SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> supermřížek a navzájem se odlišovaly tloušťkou původní křemíkem obohacené vrstvy (určující velikost vytvořených NCs) a aplikací/absencí dodatečné pasivace ve vodíkové atmosféře. V dynamice fotoexcitovaných nosičů náboje jsme pozorovali tři komponenty - rychlou (pikosekundovou) komponentu, delší (nanosekundovou) komponentu a pomalou (mikrosekundovou) komponentu.

Dynamika přechodné propustnosti ukázala, že pikosekundová komponenta silně závisí na vlnové délce sondovacího svazku.

(a) Při sondování fotony s energií ležící pod absorpční hranou jsme pozorovali nelineární (intenzitně závislý) signál, který odpovídá časovému vývoji hustoty excitovaných nosičů náboje. Na základě analýzy naměřených dat pomocí kinetických rovnic jsme tento signál interpretovali jako bimolekulární rekombinaci s koeficientem  $B = (2 - 3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ .

(b) Pro energie fotonů sondování nad absorpční hranou jsme naměřili křivky, jejichž tvar a charakteristická doba doznívání se neměnily v závislosti na intenzitě buzení. Domníváme se, že signál přechodné propustnosti v tomto případě souvisí s fononovým zesílením nepřímé absorpce v důsledku vysoké populace fononů vytvořených během excitace a relaxace nosičů náboje.

Na nanosekundové časové škále doznívá PL související s PL pásem situovaným v modro-zelené spektrální oblasti. Naše měření poukazují na to, že modro-zelená PL s velkou pravděpodobností pochází od SiO<sub>2</sub> matrice.

Doznívání pomalé komponenty je nezávislé na intenzitě excitace a lze ho velmi dobře popsat *stretched* exponenciální funkcí, která je běžně spojována s rekombinací nosičů náboje lokalizovaných v náhodně rozmístěných centrech. Zjistili jsme, že žíhání vzorků ve vodíkové atmosféře způsobuje vzrůst hodnot obou parametrů *stretched* exponenciální funkce. Toto chování přisuzujeme pasivaci nezářivých defektů (kývavých vazeb) na rozhraní Si NC/SiO<sub>2</sub> vodíkem. Naměřená data ukazují, že parametry tau a beta jsou také závislé na velikosti NCs.

# Kapitola 5

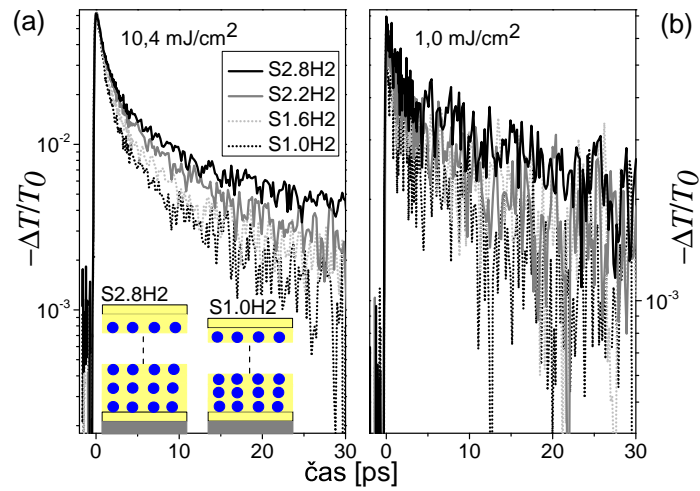
## Křemíkové nanokrystaly v SiO<sub>2</sub> matrici: Studium vlivu interakce mezi nanokrystaly

V předchozí kapitole (odstavec 4.1.1) jsme demonstrovali, že při sondování fotony s energií ležící pod absorpční hranou se v dynamice přechodné propustnosti objeví nelineární signál, který odpovídá bimolekulární rekombinaci s koeficientem  $B \sim 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Tato kapitole se zabývá studiem vlivu vzdálenosti mezi křemíkovými NCs na průběh bimolekulární rekombinace. Z toho důvodu jsme veškerá měření provedli na II. skupině vzorků, ve které máme čtyři vzorky s rozdílnou tloušťkou SiO<sub>2</sub> bariéry mezi sousedními vrstvami NCs. Jejich seznam a popis lze nalézt v kapitole 2 (odstavec 2.1, tabulka 2.1). Výsledky časově rozlišené propustnosti jsou uvedeny v odstavci 5.1. Následující odstavec 5.2 se věnuje jejich diskuzi a interpretaci. V odstavci 5.3 je uveden souhrn nejdůležitějších poznatků této kapitoly.

### 5.1 Dynamika přechodné propustnosti

Dynamika přechodné propustnosti na 1300 nm je pro dvě rozdílné hodnoty la-

serové fluence znázorněna v semilogaritmickém měřítku na obrázku 5.1.1. Vidíme, že křivky mají pro všechny čtyři vzorky stejné amplitudy (rozumí se pro danou hodnotu intenzity buzení), ačkoliv naměřená data nejsou normovaná. Toto chování souvisí s tím, že absorpce všech vzorků ve viditelné spektrální oblasti je identická, jak bylo odhaleno pomocí fototermální deflexní spektroskopie [78]. Z obrázku 5.1.1 je patrné, že přechodná propustnost doznívá rychleji se snižující se tloušťkou SiO<sub>2</sub> bariéry. A zároveň je doznívání rychlejší při silnější intenzitě buzení.



Obrázek 5.1.1: Dynamika přechodné propustnosti studovaných vzorků (excitace 400 nm, sondování 1300 nm, pulzy délky 100 fs). Data jsou v semilogaritmickém měřítku zobrazena pro laserové fluence (a) 10,4 mJ/cm<sup>2</sup> a (b) 1,0 mJ/cm<sup>2</sup>. Vzorky se odlišují tloušťkou SiO<sub>2</sub> bariéry, která odděluje vrstvy s křemíkovými NCs, jak je schematicky znázorněno na vložce panelu (a).

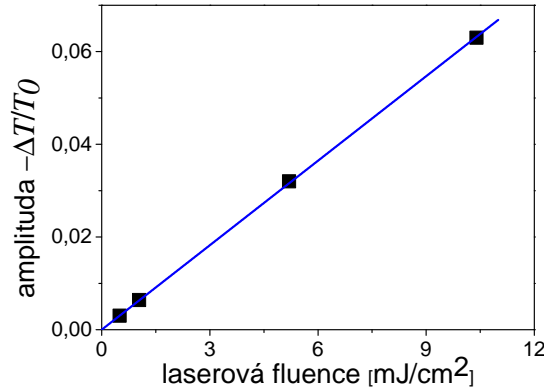
Podrobná měření při různých intenzitách excitace odhalila, že amplituda signálu přechodné propustnosti je lineární funkcí laserové fluence  $F$  (viz obr. 5.1.2), takže můžeme psát

$$\frac{\Delta T(0)}{T_0} = -C_F F. \quad (5.1.1)$$

Lineární závislost je v souladu s často uvažovaným jednoduchým vztahem mezi přechodnou propustností a hustotou fotoexcitovaných nosičů náboje  $N$ ,

$$\frac{\Delta T}{T_0} = -\sigma l N, \quad (5.1.2)$$





Obrázek 5.1.2: Intenzitní závislost amplitudy přechodné propustnosti. Přímka představuje fit lineární závislosti.

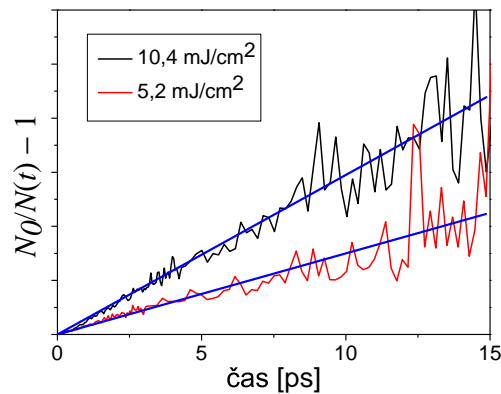
kde  $\sigma$  je absorpční průřez na dané vlnové délce (v našem případě na 1300 nm) a  $l$  značí tloušťku vzorku [79]. Uvážíme-li navíc, že počet fotoexcitovaných nosičů náboje je přímo úměrný laserové fluenci  $F$ , tak můžeme ze známé hodnoty absorpce  $A$  na 400 nm ( $A = 0,19$ ) spočítat absorpční průřez pomocí vztahu

$$\sigma = \frac{C_F h\nu}{A}, \quad (5.1.3)$$

kde  $h\nu$  je energie excitačního fotonu. Rovnici (5.1.3) dostaneme z (5.1.1) a (5.1.2) za předpokladu jednoduchého vztahu mezi objemovou hustotou nosičů náboje a laserovou fluencí ( $N = AF/(lh\nu)$ ). Z analýzy dat na obrázku 5.1.2 získáme hodnotu  $C_F = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , a tedy po dosazení  $C_F$  do (5.1.3) máme  $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Tato hodnota je srovnatelná s dříve publikovanými daty. U křemíkových NCs zabudovaných do SiO<sub>2</sub> matrice byl na 1,5  $\mu\text{m}$  naměřen absorpční průřez  $\sigma = 3,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  [80], pro porézní křemík nalezneme v literatuře hodnoty  $\sigma = (2 - 9) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  na 1,06  $\mu\text{m}$  [79, 56] a  $\sigma = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  na 1,3  $\mu\text{m}$  [81]. Autoři [82] naměřili na 830 nm hodnotu  $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  pro křemíkové NCs připravené pomocí reaktivního magnetronového naprašování. U křemíkových NCs vytvořených pomocí iontové implantace byl na 780 nm stanoven absorpční průřez  $\sigma = 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  [83].

K popisu rychlé mnohočástečkové rekombinace v polovodičových NCs bylo navrženo několik modelů. V podstatě je můžeme rozdělit na dva základní typy: (i) kinetický popis pracující s průměrným počtem nosičů náboje připadajících

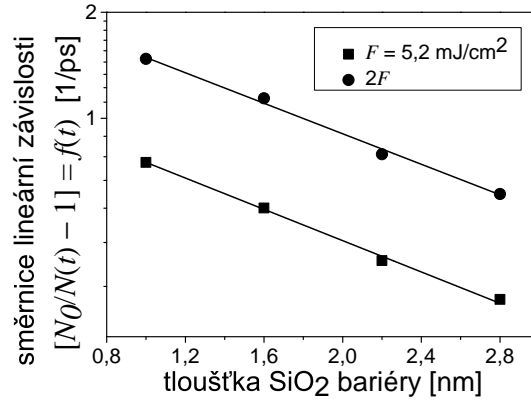
na jeden NC [84] (analogie kinetických rovnic používaných u objemových polovodičů) a (ii) tzv. stochastický přístup, který uvažuje statistické fluktuace v počtu nosičů náboje připadajících na jeden NC [85]. Jak jsme již uvedli v předchozí kapitole (odstavec 4.1), u našich vzorků lze naměřené křivky velmi dobře proložit řešením kinetické rovnice (4.1.1) popisující bimolekulární rekombinační proces. Z (4.1.1) také plyne, že vyneseme-li závislost výrazu  $([N_0/N(t)] - 1)$  na čas, měli bychom získat přímkou se směrnici  $BN_0$ . Na obrázku 5.1.3 je tato lineární závislost demonstrována na vzorku S1.0H2.



Obrázek 5.1.3: Závislost výrazu  $([N_0/N(t)] - 1)$  na čase pro dvě různé hodnoty laserové fluence, vzorek S1.0H2. Přímkou představují fit lineární funkcí.

Provedeme-li stejnou analýzu, které jsme na obrázku 5.1.3 podrobili vzorek S1.0H2, také u ostatních vzorků, dostaneme směrnice regresních přímek pro různé tlusté SiO<sub>2</sub> bariéry. Výsledné hodnoty jsou pro dvě různé hodnoty laserové fluence ( $F = 5,2 \text{ mJ/cm}^2$  a  $2F$ ) uvedeny na obrázku 5.1.4.

Z obrázku je jasně patrné správné škálování směrnic regresních přímek s buďcím výkonem. To znamená, že ačkoliv zde mohou být nejistoty v odhadu  $N_0$ , jejich hodnota je však stejná pro všechny vzorky (srov. stejné amplitudy dynamiky přechodné propustnosti a stejné absorpční koeficienty pro všechny vzorky). To je důvod, proč různé hodnoty směrnic  $BN_0$  pro různé vzorky jsou způsobeny rozdíly v koeficientu  $B$ . Nejdůležitější informace, kterou jsme získali z dat znázorněných na obrázku 5.1.4, je exponenciální závislost směrnic  $BN_0$  (potažmo bimolekulárního koeficientu  $B$ ) na tloušťce SiO<sub>2</sub> bariéry  $x$ ,



Obrázek 5.1.4: Závislost směrnic, získaných z lineární závislosti  $([N_0/N(t)] - 1) = f(t)$ , na tloušťce SiO<sub>2</sub> bariéry  $x$ . Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická). Plná čára představuje fit exponenciální závislosti. Směrnice jsou rovny součinu bimolekulárního koeficientu  $B$  a počáteční hustoty nosičů náboje  $N_0$ .

$$BN_0 = KF \exp\left(-\frac{x}{r}\right), \quad (5.1.4)$$

kde  $r \approx 2$  nm (hodnoty koeficientů  $K$  a  $r$  jsou stejné pro obě laserové fluence).

Rekombinační proces je tedy silně ovlivněn přítomností sousedních vrstev NCs, a tedy interakcí NC-NC. Vliv vzdálenosti mezi NCs na pravděpodobnost Augerovy rekombinace byl studován již dříve [17, 18]. Pro Augerův proces vedoucí k uvolnění elektronu z hlubokého pasťového stavu bylo navrženo, že rychlost Augerovy rekombinace je úměrná převrácené hodnotě šesté mocniny vzdálenosti interagujících částic ( $1/\tau_A \sim 1/R^6$ ) [17]. Autoři [18] pozorovali exponenciální závislost u neuspořádaných NCs za podmínky velmi slabého buzení, kterou přisuzují tunelování nosičů náboje. Hodnotu rekombinačního koeficientu  $B$  můžeme poměrně snadno získat ze směrnic  $BN_0$  (viz obr. 5.1.4), stačí jen pomocí známého absorpčního koeficientu na 400 nm a dopadající laserové fluence spočítat průměrnou počáteční hustotu generovaných nosičů náboje  $N_0$ . Provedeme-li to, zjistíme, že koeficient bimolekulární rekombinace škáluje s tloušťkou SiO<sub>2</sub> bariéry - jeho hodnota se mění od  $B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (vzorek S1.0H2) do  $B = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (vzorek S2.8H2). Tyto hodnoty řádově odpovídají těm, které byly naměřeny u porézního křemíku ( $B = 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [56]) a amorfního křemíku ( $B =$

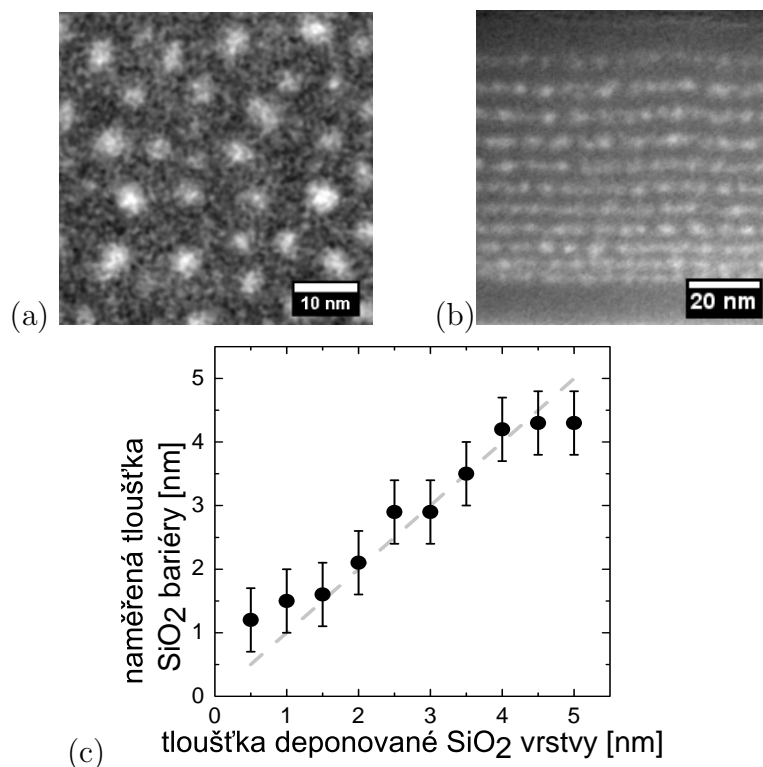
$7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [57],  $B = 7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [86]).

## 5.2 Model interagujících nanokrystalů a diskuse výsledků

Je poněkud překvapivé, že koeficient bimolekulární rekombinace je více ovlivněn interakcí mezi NCs v sousedních vrstvách nežli příspěvky nezávislémi na tloušťce SiO<sub>2</sub> bariéry. Mezi tyto příspěvky patří rekombinace nosičů náboje nacházejících se uvnitř individuálních NCs a interakce mezi NCs ležícími ve stejné vrstvě. K potlačení rekombinace uvnitř jednotlivých NCs může dojít v důsledku vyhlazení potenciální energie částic podléhajících kvantovému rozměrovému jevu, jak bylo diskutováno a demonstrováno nedávno [87, 88]. U našich vzorků lze tento efekt očekávat v důsledku přítomnosti suboxidové přechodné slupky (anglicky *sub-oxide transition shell*) na povrchu NCs [89, 49]. Kromě toho předpokládáme minoritní příspěvky od interakce mezi NCs uvnitř individuální vrstvy, jak usuzujeme z jejich poměrně velké separace (viz níže).

Na obrázku 5.2.1 vidíme snímky pořízené pomocí energeticky filtrované transmisní elektronové mikroskopie (EFTEM), ze kterých je velmi dobře patrná morfologie studovaných vzorků. Obr. 5.2.1 (a) zobrazuje rovinný pohled na jednu vrstvu s křemíkovými NCs, která byla vložena mezi dvě SiO<sub>2</sub> vrstvy o tloušťce 10 nm. Z tohoto obrázku můžeme určit průměrnou velikost NC a plošnou hustotu NCs. Obr. 5.2.1 (b) a (c) demonstrují, že při zvoleném postupu přípravy našich vzorků je velmi dobře kontrolována tloušťka SiO<sub>2</sub> bariéry mezi sousedními vrstvami NCs. Pro tuto demonstraci byl připraven speciální vzorek, jehož EFTEM průřez je vidět na obr. 5.2.1 (b). Struktura SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> supermřížek byla pomocí depozice z plynné fáze za asistence plazmatu nanosená tak, že tloušťka SiO<sub>2</sub> bariéry se definovaně měnila od 0,5 do 5,0 nm, zatímco tloušťka každé SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> vrstvy byla stejná. Tyto supermřížky podstoupily vysokoteplotní žíhání za stejných podmínek jako naše vzorky II. skupiny. Z EFTEM intenzitního profilu byly změřeny tloušťky jednotlivých SiO<sub>2</sub> bariér po žíhání a odečtené hodnoty

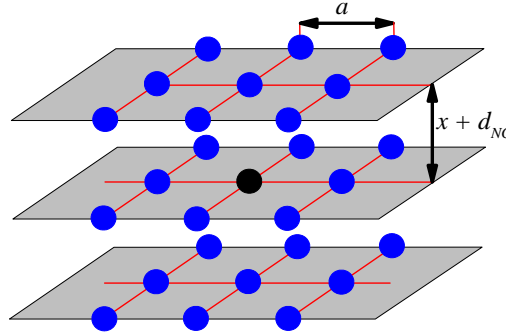
byly následně porovnány s původními tloušťkami deponovaných SiO<sub>2</sub> vrstev (viz obr. 5.2.1 (c)). Nesmíme zapomenout uvést, že veškerá EFTEM měření provedl Dr. Christian Kübel z německého INT & KNMF (Institute of Nanotechnology & Karlsruhe Nano Micro Facility). Snímky zobrazené na obrázku 5.2.1 jsou součástí našeho společného – zatím ještě nepublikovaného – článku.



Obrázek 5.2.1: (a) EFTEM snímek zobrazující rovinný pohled na uspořádání a velikost křemíkových NCs. (b) EFTEM průřez strukturou vzniklou vysokotelním žíháním SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> supermřížek, které byly deponovány tak, že tloušťka SiO<sub>2</sub> bariéry se definovaně měnila od 0,5 do 5,0 nm, zatímco tloušťka každé SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> vrstvy byla stejná. (c) Naměřené tloušťky jednotlivých SiO<sub>2</sub> bariér na obr. (b) a jejich porovnání s původními tloušťkami nanesených SiO<sub>2</sub> vrstev.

Jakožto aproximaci (ve středním smyslu) si můžeme naše vzorky představit jako strukturu pravidelně uspořádaných NCs, jak je schematicky znázorněno na obrázku 5.2.2. Zde  $x$  je tloušťka SiO<sub>2</sub> bariéry, která odděluje vrstvy obsahující kulové NCs o průměru  $d_{NC}$ . Dvě sousední roviny, které procházejí středy NCs a zároveň jsou kolmé na směr depozice původních vrstev (horizontální roviny na obrázku 5.2.2), jsou od sebe vzdáleny o  $b = x + d_{NC}$ .

S ohledem na výsledky transmisní elektronové mikroskopie můžeme předpokládat, že průměrná velikost NCs je  $d_{NC} \approx 4,8$  nm. Vzdálenost sousedních NCs ležících uvnitř jednotlivých vrstev spočítáme ze známé plošné hustoty NCs  $A_{NC} = 1,65 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>, která byla opět stanovena pomocí TEM analýzy. Dostaneme hodnotu  $a \approx 8,4$  nm.



Obrázek 5.2.2: Schéma struktury uvažované v modelu pro analýzu dat uvedených na obrázku 5.1.4.

Za předpokladu exponenciální závislosti rekombinačního koeficientu na vzdálenosti mezi NCs můžeme pro funkci  $B = B(x)$  napsat výraz

$$B(x) = K_B \left[ \sum_{j=1} N_j \exp\left(-\frac{n_j}{\rho}\right) + \sum_{j=0} M_j \exp\left(-\frac{m_j(x)}{\rho}\right) \right], \quad (5.2.1)$$

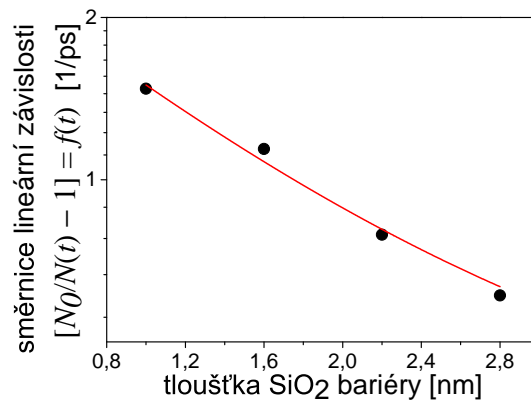
kde  $K_B$  značí koeficient úměrnosti a  $N_j$  (resp.  $M_j$ ) je počet NCs nacházejících se v dané vzdálenosti  $n_j$  (resp.  $m_j$ ). První suma ve vztahu 5.2.1 vyjadřuje příspěvky od NCs nacházejících se uvnitř nanokrystalické vrstvy a je nezávislá na tloušťce SiO<sub>2</sub> bariéry  $x$ . Druhá suma udává příspěvky od NCs ležících v sousedních vrstvách. Nyní pro černý NC na obrázku 5.2.2 máme v rámci jedné vrstvy:

- 4 NCs vzdálené o  $n_1 = a$
- 4 NCs vzdálené o  $n_2 = \sqrt{2}a$
- 4 NCs vzdálené o  $n_3 = 2a$
- 8 NCs vzdálených o  $n_4 = \sqrt{5}a$
- ..... .

Stejným způsobem vyjádříme vzdálenosti mezi černým NC a NCs ležícími v horních a dolních sousedních vrstvách:

- 2 NCs vzdálené o  $m_0 = b$
- 8 NCs vzdálených o  $m_1 = \sqrt{n_1^2 + b^2}$
- 8 NCs vzdálených o  $m_2 = \sqrt{n_2^2 + b^2}$
- 8 NCs vzdálených o  $m_3 = \sqrt{n_3^2 + b^2}$
- ..... .

Je třeba poznamenat, že kvůli rychlému poklesu exponenciálních funkcí se výrazně uplatní pouze několik předních členů na pravé straně 5.2.1. Předpis 5.2.1 můžeme použít k proložení naměřených dat s použitím dvou volných fitovacích parametrů -  $\rho$  a  $K_B$  (viz obr. 5.2.3). Příspěvek k  $B(x)$ , který nezávisí na  $x$  (první suma v 5.2.1), je malý, a proto se výsledná funkce výrazně neliší od jednoduché exponenciály 5.1.4. Z fitu získáme hodnotu  $\rho = 1,3$  nm.



Obrázek 5.2.3: Porovnání experimentálních dat (kolečka, použity hodnoty pro  $2F$  z obrázku 5.1.4) a modelu interagujících NCs (plná čára). Směrnice lineární závislosti  $([N_0/N(t)] - 1) = f(t)$  jsou rovny součinu bimolekulárního koeficientu  $B$  a počáteční hustoty nosičů náboje  $N_0$ . Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická).

U Si NC/SiO<sub>2</sub> supermřížek bylo však již dříve pozorováno hexagonální uspořádání NCs v rovině [49]. Provedeme-li výše popsanou analýzu také pro šesticelovou strukturu, dostaneme  $\rho = 1,2$  nm (tj. téměř stejnou hodnotu jako v případě čtvercové struktury). Zkusme se nyní zamyslet nad tím, jak moc omezující je předpoklad, že NCs se ve všech vrstvách nacházejí na stejných pozicích. Z obrázku 5.2.2 vidíme, že vzdálenost mezi černým NC a nejbližšími NCs ležícími v sou-

sedních vrstvách je  $m_0 = b$ . S ohledem na EFTEM analýzu však není důvod domnívat se, že nejbližší NCs leží přesně nad a pod černým NC. Ponecháme-li vzdálenost  $a$  mezi sousedními NCs uvnitř jednotlivých vrstev fixní, pak se hodnota  $m_0$  může měnit v rozmezí od  $m_0 = b$  (NCs přesně nad sebou) do  $m_0 = \sqrt{a^2/4 + b^2}$  (sousední vrstvy NCs vzájemně posunuty v horizontálním směru o  $a/2$ ). Provedeme-li výpočet pro různé vzájemné polohy sousedních vrstev, zjistíme, že parametr  $\rho$  se mění od 1.1 do 1.3 nm.

Pravděpodobnost mnohočásticového nezářivého přechodu je podle Fermiho zlatého pravidla přímo úměrná čtverci maticového elementu  $M$  pro Coulombovu interakci  $V$  mezi počátečním a koncovým stavem systému,

$$M = \int \Psi_f^* \hat{V} \Psi_i d\vec{r}, \quad (5.2.2)$$

kde  $\Psi_i$  ( $\Psi_f$ ) je vlnová funkce počátečního (koncového) stavu systému elektronů a děr,  $\hat{V}$  je operátor coulombovské interakce, integrace probíhá přes celý prostor. Rekombinace se nemusí účastnit pouze částice nacházející se uvnitř NCs, ale do procesu se mohou zapojit také částice zachycené na povrchu (nebo lokalizované v jeho blízkosti), jak bylo zdůrazněno například v souvislosti s tzv. blikáním luminiscence (anglicky *luminescence blinking*) [90, 91, 17]. Ke zvýšení pravděpodobnost záchytu částice na rozhraní NC/okolní matrice může dojít také díky Augerovu procesu, ve kterém rekombinující pár předá energii další částici, která se tak ocitne na vyšší energetické hladině [92]. V našem případě jsme pozorovali, že „rychlost“ bimolekulární rekombinace je v prostoru tlumena exponenciálně s konstantou  $\rho = (1,1 - 1,3)$  nm. Pro maticový element přechodu 5.2.2 pak dopočítáme charakteristickou délku poklesu (2,2 – 2,6) nm. Domníváme se, že naměřená exponenciální závislost souvisí s překryvem vlnových funkcí interagujících částic. Bylo spočítáno, že vlnová funkce částice nacházející se uvnitř křemíkového NC doznívá v okolní SiO<sub>2</sub> matrici na  $\approx 0,2$  nm [93]. Dosah vlnových funkcí částic zachycených na povrchu NC však může být podstatně větší (charakteristická délka poklesu se odhaduje na  $\approx \sqrt{\hbar^2/2m^*E_{tr}}$ , kde  $E_{tr}$  je energie pastové hladiny [měřená od vrcholu vodivostního pásu hostující matrice],  $m^*$  značí efektivní hmotnost zachycené částice a  $\hbar$  je normovaná Planckova konstanta [17]).



### 5.3 Souhrn nejdůležitějších výsledků

Studovali jsme vliv interakce mezi křemíkovými NCs na průběh bimolekulární rekombinace. K dispozici jsme měli čtyři vzorky křemíkových NCs zabudovaných do SiO<sub>2</sub> matrice, které byly připraveny pomocí vysokoteplotního žíhání SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> supermřížek. Tyto vzorky vykazovaly identickou absorpci ve viditelné spektrální oblasti (měly nejen stejné zastoupení NCs, ale také stejnou průměrnou velikost NCs) a navzájem se odlišovaly tloušťkou SiO<sub>2</sub> bariéry  $x$  mezi sousedními vrstvami NCs (1,0 až 2,8 nm). Pomocí časově rozlišené propustnosti jsme u nich měřili dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje při sondování fotony s energií ležící pod absorpční hranou zkoumaného materiálu.

Zjistili jsme, že tloušťka SiO<sub>2</sub> bariéry mezi NCs zásadním způsobem ovlivňuje rekombinaci nosičů náboje při intenzivním buzení (uvnitř NC generováno více párů elektron-díra). Analýza naměřených dat ukázala, že koeficient bimolekulární rekombinace  $B$  roste se zmenšující se tloušťkou SiO<sub>2</sub> bariéry. Jeho hodnota se mění od  $B = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (pro  $x = 2,8 \text{ nm}$ ) do  $B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (pro  $x = 1,0 \text{ nm}$ ).

Naměřili jsme exponenciální závislost  $B$  na  $x$ ,  $B(x) \sim \exp(-x/r)$ . Z této prostorové závislosti usuzujeme, že do rekombinačního procesu jsou zapojeny částice zachycené na povrchu NCs. S ohledem na výsledky transmisní elektronové mikroskopie jsme představili model interagujících NCs a stanovili charakteristickou délku exponenciálního poklesu na (1,1 – 1,3) nm. Domníváme se, že exponenciální závislost  $B = B(x)$  souvisí s překryvem vlnových funkcí interagujících částic.

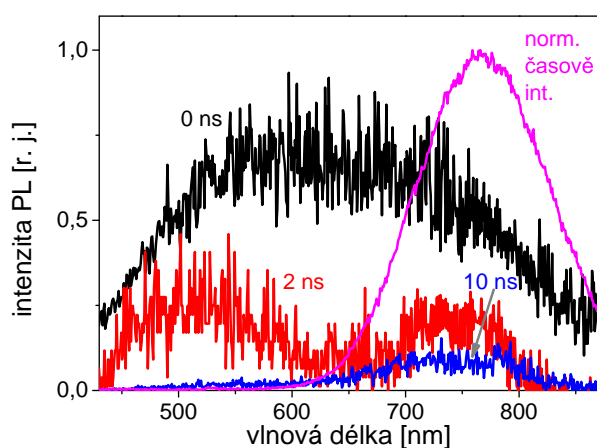
## Kapitola 6

# Křemíkové nanokrystaly v SiO<sub>2</sub> matrici: Vliv teploty na průběh fotoluminiscence

V kapitole 4 (odstavec 4.3) jsme ukázali, že mikrosekundová komponenta PL je u vzorků křemíkových NCs v SiO<sub>2</sub> matrici velmi dobře popsána *stretched* exponenciální funkcí (4.3.1). Tento tvar doznívání PL je spojován s tzv. disperzní difuzí, která může nastat kvůli přeskokům nosičů náboje mezi lokalizovanými stavy (*hopping*) nebo v důsledku mnohonásobného záchytu a uvolnění nosičů náboje z pastí (*multiple trapping-detrapping*). Oba parametry *stretched* exponenciální funkce ( $\tau$  a  $\beta$ ) jsou navíc závislé na teplotě. A právě teplotní závislost nám může poskytnout důležité informace ohledně původu mikrosekundové dynamiky PL. Výsledky studia vlivu teploty na mikrosekundovou dynamiku PL jsou předloženy v odstavci 6.1. Souhrn nejdůležitějších výsledků této kapitoly je uveden v odstavci 6.2.

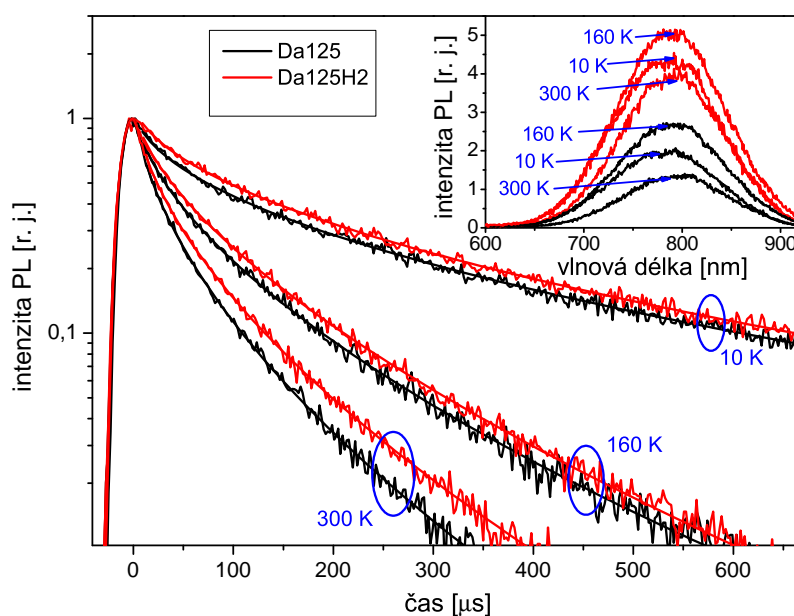
## 6.1 Teplotní závislost parametrů *stretched exponential* funkce

Měření vlivu teploty na mikrosekundovou dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje jsme provedli na aparatuře, která je popsána v odstavci 3.1. Veškerá teplotní měření proběhla v době, kdy jsme vzorky I. skupiny, studované v předchozí kapitole, ještě neměli k dispozici, a proto v tomto odstavci prezentujeme výsledky naměřené u vzorků III. skupiny (odstavec 2.1, tabulka 2.1). Oba typy vzorků mají společné především to, že prodělaly vysokoteplotní žíhání za stejných podmínek. Naopak se odlišují způsobem nanosení původní supermřížkové struktury - u vzorků I. skupiny byla použita technologie PECVD, zatímco u vzorků III. skupiny byly multivrstvy deponovány pomocí termálního napařování. Ukazuje se však, že volba způsobu depozice nemá v tomto případě na charakter PL podstatný vliv. I u vzorků III. skupiny – označených jako Da125 a Da125H2 – byla pozorována přítomnost dvou PL pásů: jeden z nich se nachází v červené spektrální oblasti a má charakteristickou dobu doznívání PL v řádu  $\mu\text{s}$  až  $\text{ms}$ , druhý je situován v modré oblasti spektra a jeho PL doznívá na nanosekundové časové škále (viz obr. 6.1.1, analogie s obr. 4.2.2(a) je evidentní).



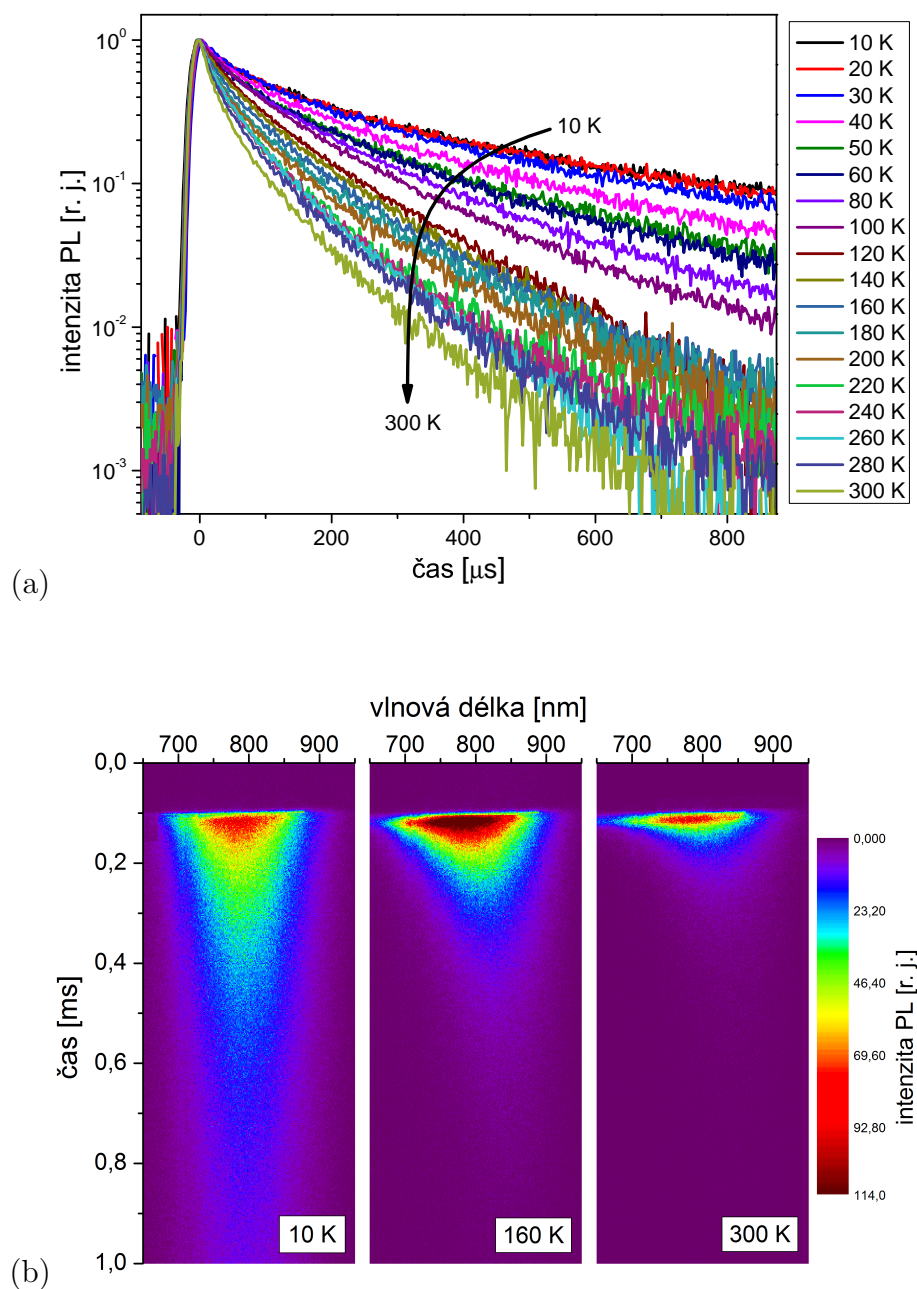
Obrázek 6.1.1: Časový vývoj PL spektra vzorku Da125H2 a odpovídající časově integrované spektrum (excitace 400 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence 2,3 mJ/cm<sup>2</sup>).

Z obrázku 6.1.2 můžeme vyvodit, že některé vlastnosti mikrosekundové PL komponenty, které jsme doposud pozorovali při měřeních za pokojové teploty (odst. 4.3), zůstávají v platnosti i při nízkých teplotách. Tak předně, průběh doznívání lze v celém měřeném intervalu teplot od 10 do 300 K velmi dobře popsat *stretched* exponenciální funkcí (4.3.1). Dodatečná vodíková pasivace opět způsobuje zpomalení dohasínání PL a evidentní zvýšení intenzity PL. Toto chování – jak již víme – lze přisoudit pasivaci nezářivých defektů vodíkem [48].



Obrázek 6.1.2: Normované doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra vzorků Da125 a Da125H2. Průběhy jsou zobrazeny pro tři rozdílné teploty vzorků (10, 160 a 300 K). K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Plné čáry jsou fity rovnicí (4.3.1). Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická). Vložka znázorňuje časově integrovaná spektra měřená pomocí rozvírací kamery v kombinaci se spektrografem.

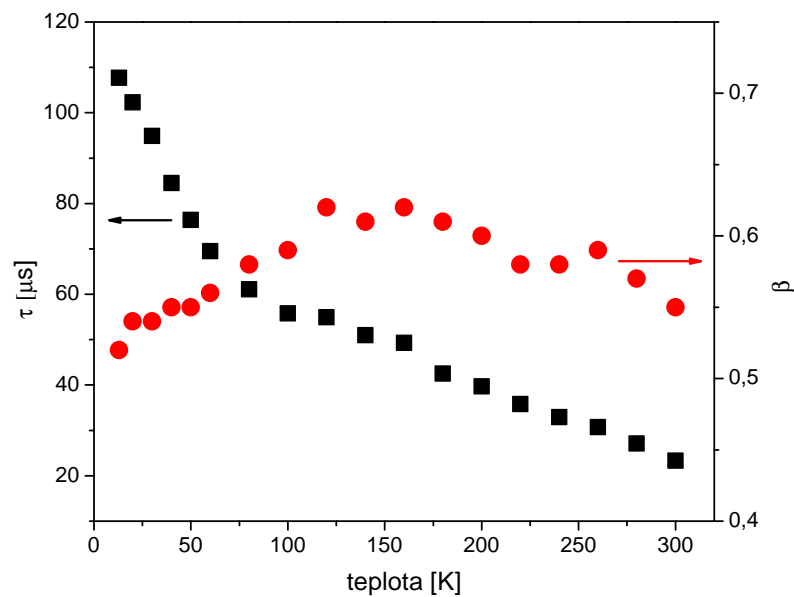
Ačkoliv průběh doznívání mikrosekundové komponenty PL je nezávislý na intenzitě buzení, u všech teplotních měření jsme drželi stejnou hodnotu laserové fluence  $\sim 2$  mJ/cm<sup>2</sup>. Při této hodnotě dosahuje intenzita PL svého maxima pro teploty okolo 160 K, jak je demonstrováno na vložce obrázku 6.1.2. Podobná závislost byla u křemíkových NCs naměřena a diskutována již dříve (viz například publikace [94] a [95]).



Obrázek 6.1.3: Vliv teploty na mikrosekundovou dynamiku PL. (a) Teplotní závislost průběhu doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra. Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická). (b) Snímek z rozmítací kamery zobrazující spektrální a časový vývoj PL pro tři rozdílné hodnoty teplot (10, 160 a 300 K). K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm.

Jelikož trendy v teplotní závislosti mikrosekundové PL složky jsou analogické pro oba vzorky, budeme dále veškeré získané výsledky demonstrovat pouze na vzorku Da125H2. Při poklesu teploty dochází ke zpomalení mikrosekundové dynamiky a ke změně tvaru křivky, která ji popisuje (viz obr. 6.1.3).

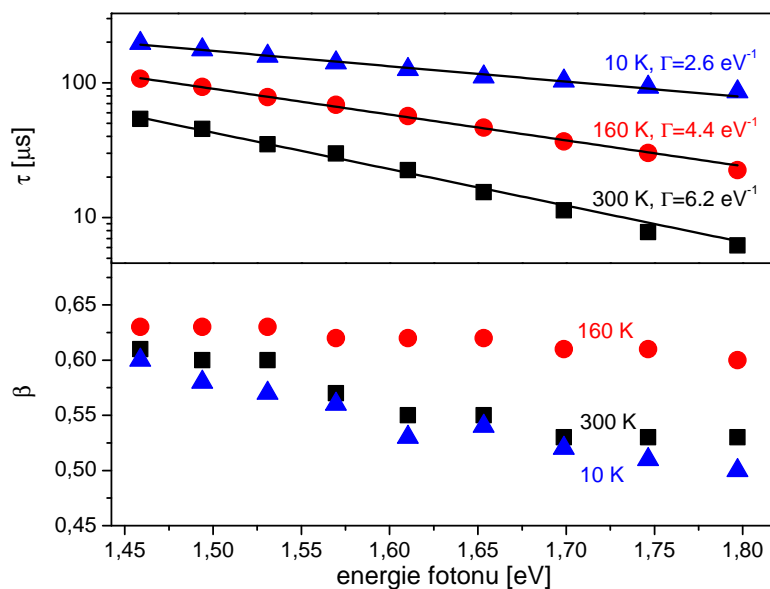
Teplotní závislost parametrů *stretched* exponenciální funkce (4.3.1) je zobrazena na obrázku 6.1.4. Vidíme, že v intervalu teplot od 10 do 300 K je parametr  $\tau$  klesající funkcí teploty, což je v dobrém souladu s již publikovanými daty [94, 96, 97]. Parametr  $\beta$  má široké maximum okolo 150 K. V oblasti nízkých teplot dochází k poklesu  $\beta$  s poklesem teploty, což lze přisuzovat vlivu dočasných pastí, které hrají nezanedbatelnou roli při přeskokách nosičů náboje mezi lokalizovanými stavy (*hopping*), jak bylo předpovězeno pomocí Monte Carlo simulací [98, 72]. V oblasti maxima závislosti  $\beta = \beta(T)$  – tj. okolo 150 K – se přeskokový mechanismus stane dominantním procesem. Opětovný pokles  $\beta$  při vysokých teplotách (více jak 150 K) si vysvětlujeme přítomností dodatečných nezářivých rekombinačních kanálů.



Obrázek 6.1.4: Teplotní závislost parametrů *stretched* exponenciální funkce. Uvedené hodnoty  $\tau$  a  $\beta$  se vztahují k doznívání PL v maximu časově integrovaného PL spektra.

Pro úplnost uvedme ještě, jak se mění spektra parametrů  $\tau$  a  $\beta$  s teplotou

(obrázek 6.1.5). Pro teploty v rozmezí od 10 do 300 K lze závislost  $\tau$  na energii fotonu proložit exponenciální závislostí (4.3.2). Význam parametru  $\Gamma$  byl diskutován v odstavci 4.3. I při teplotách nižších, než je pokojová teplota,  $\beta$  mírně klesá s rostoucí energií fotonu.



Obrázek 6.1.5: Parametry  $\tau$  a  $\beta$  napříč červeného-blízkého infračerveného PL pásu. Závislosti jsou zobrazeny pro tři různé hodnoty teplot (10, 160 a 300 K).

## 6.2 Souhrn nejdůležitějších výsledků

Pomocí časově rozlišené PL jsme zkoumali vliv teploty na dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje v křemíkových NCs umístěných do SiO<sub>2</sub> matrice. Zjistili jsme, že doznívání PL na mikrosekundové časové škále lze velmi dobře popsat *stretched* exponenciální funkcí s teplotně závislými parametry  $\tau$  a  $\beta$ . Tento tvar doznívání je spojován s tzv. disperzní difuzí nosičů náboje. Pozorovali jsme, že v intervalu teplot od 300 do 10 K parametr  $\tau$  klesá s klesající teplotou, zatímco parametr  $\beta$  má široké maximum okolo 150 K. Naše měření ukazují na to, že dominantním difuzním mechanismem jsou přeskoky nosičů náboje mezi lokalizovanými stavy. Z naměřené závislosti parametru  $\tau$  na energii fotonu můžeme usuzovat, že se jedná o stavy lokalizované na povrch NC.



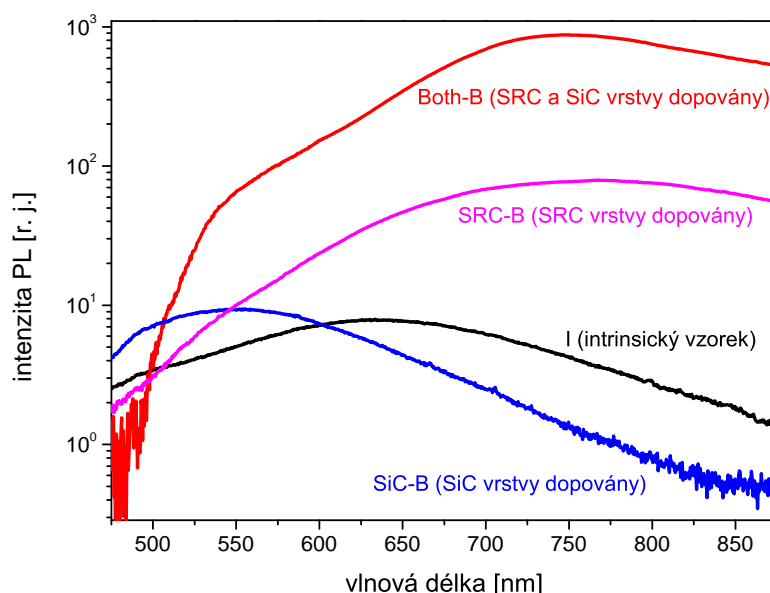
## Kapitola 7

# Křemíkové nanokrystaly v SiC matrici: Vliv dopování bórem a vodíkové pasivace

V předchozích třech kapitolách jsme se věnovali dynamice fotoexcitovaných nosičů náboje v křemíkových NCs umístěných do SiO<sub>2</sub>. Nyní se budeme zabývat studiem rekombinace nosičů náboje v křemíkových NCs zabudovaných do SiC matrice. V porovnání s SiO<sub>2</sub> má SiC především tyto dvě výhody: (1) pro křemíkové NCs představuje méně prozkoumaný hostující materiál, a tudíž by mohl snadno přinést zcela nové výsledky a (2) díky menšímu pásu zakázaných energií má lepší transportní vlastnosti pro fotovoltaické aplikace [99]. Navíc lze karbid křemičitý poměrně snadno dopovat [100]. Studované vzorky byly připraveny pomocí vysokoteplotního žíhání amorfních Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>/SiC multivrstev. Jejich seznam a podrobný popis lze nalézt v odstavci 2.2 (tabulka 2.2). V odstavci 7.1 jsou uvedeny výsledky časově integrované PL a je podrobně diskutován vliv vodíkové pasivace a dopování bórem na vlastnosti PL spekter studovaných vzorků. Časově integrovaná měření jsou v následujícím odstavci 7.2 doplněna o výsledky časově rozlišených měření. V odstavci 7.3 je uveden souhrn nejdůležitějších výsledků této kapitoly.

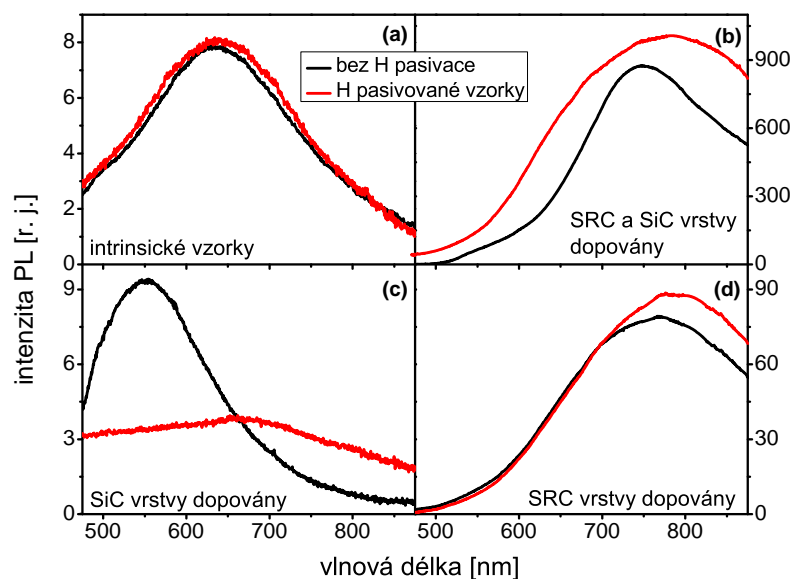
## 7.1 Časově integrovaná fotoluminiscence

Časově integrovaná PL spektra vzorků, které nepodstoupily dodatečnou vodíkovou pasivaci, vidíme na obrázku 7.1.1. Aby byl více patrný rozdíl mezi jednotlivými PL pásy, jsou spektra zobrazena na stejné škále intenzit PL v semi-logaritmickém měřítku. Vliv dodatečné vodíkové pasivace je pak demonstrován na obrázku 7.1.2. Nutné ještě podotknout, že absorpce všech vzorků na excitační vlnové délce (tj. na 400 nm) je srovnatelná. Intenzita PL vzorků, u kterých byly bórem dopovány původní křemíkem obohacené vrstvy  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ , je až o dva řády větší než u ostatních vzorků. Spektrální maximum vzorků Both-B a SRC-B je navíc více posunuto do červené oblasti spektra.



Obrázek 7.1.1: Časově integrovaná PL spektra vzorků křemíkových NCs v SiC matrici. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 442 nm, plošná hustota výkonu  $\approx 3 \text{ W/cm}^2$ ).

Kromě červené PL byla u vzorku SiC-B s bórem dopovanými SiC bariérami pozorována také přítomnost PL pásu s maximem mezi 500 a 600 nm, který je u ostatních vzorků buď mnohem méně výrazný, nebo zcela nepřítomen. Vodíková pasivace způsobila zhášení tohoto pásu (obrázek 7.1.2 (c)). Již dříve bylo pozorováno (viz článek M. Schnabela et al. [101]), že dopování bórem potlačuje krys-



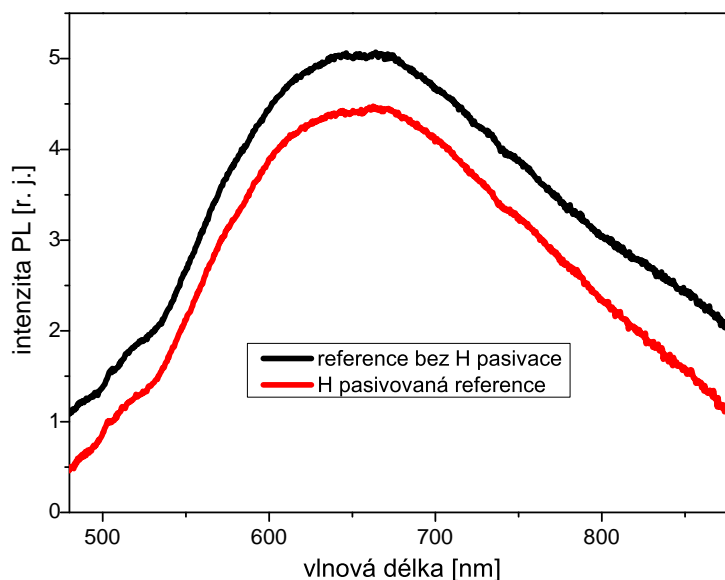
Obrázek 7.1.2: Časově integrovaná PL spektra vzorků (a) I, (b) Both-B, (c) SiC-B a (d) SRC-B. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 442 nm, plošná hustota výkonu  $\approx 3 \text{ W/cm}^2$ ). Graf demonstruje vliv dodatečné vodíkové pasivace na PL vlastnosti zkoumaných vzorků.

talizaci amorfních SiC filmů připravených pomocí PECVD techniky. Přítomnost bóru může tedy nepřímě vést k vytváření vícero defektů, ačkoliv tyto defekty nejsou přímo spjaty s bórem.

Z obrázku 7.1.2 je také patrné, že intrinsický vzorek a vzorek SiC-B po H pasivaci mají maximum PL okolo 650 nm (obrázek 7.1.2 (a) a 7.1.2 (c)). U nepasivovaného vzorku SiC-B je toto maximum pravděpodobně zakryté PL pásem centrováním v zelené spektrální oblasti. Dopování vrstev křemíkem obohaceného karbidu způsobí posun hlavního PL maxima směrem k vyšším vlnovým délkám  $\approx 750 \text{ nm}$  (obrázek 7.1.2 (b) a 7.1.2 (d)).

Nedávno byla pozorována přítomnost PL pásu s maximem okolo 1,8 elektronvoltů (690 nm) u intrinsických vzorků, který byly připraveny obdobným způsobem jako naše vzorky [102]. Tento PL signál se značně zeslabil po dodatečné vodíkové pasivaci a autoři [102] jeho přítomnost s největší pravděpodobností přisuzují zářivé rekombinaci nosičů náboje na defektních stavech spjatých s SiC NCs. V našich experimentech však pozorovaný vliv vodíkové pasivace na PL

intrinsického vzorku nepřesahuje možnou chybu měření. Tvzení, že PL pás s maximem mezi 600 a 700 nm souvisí s přítomností defektů v SiC NCs, je však v dobrém souladu s výsledky naměřenými na samotném vyžíhaném SiC filmu (viz obrázek 7.1.3), který nám posloužil jako reference.



Obrázek 7.1.3: Časově integrované PL spektrum referenčního vzorku v podobě tenkého SiC filmu s SiC NCs. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 442 nm, plošná hustota výkonu  $\approx 3 \text{ W/cm}^2$ ).

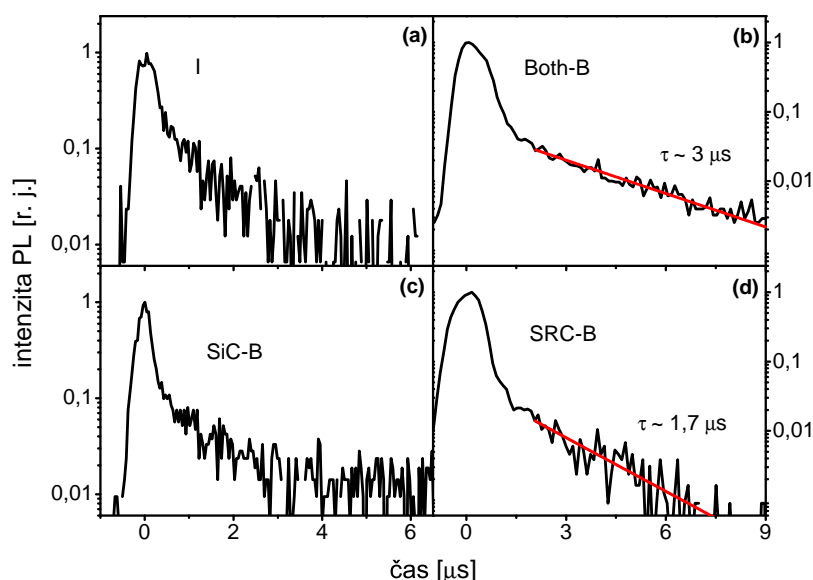
Pozorované PL vlastnosti vzorků, u kterých byly bórem dopovány vrstvy křemíkem obohaceného karbidu, mohou být důsledkem začlenění bóru na povrchu Si NCs [103, 104, 105]. Nedávné teoretické studie (literatura [103, 105]) ukazují, že bór se preferenčně zachytává na povrchu křemíkových NCs, díky čemuž jsou do luminiscenčního procesu zahrnuty další významné energetické hladiny, které z energetického hlediska leží uvnitř pásu zakázaných energií. Začleněný bór může také pasivovat nezářivé defekty na rozhraní Si NC/SiC a způsobit tak podstatný vzrůst intenzity PL. Nárůst intenzity PL v důsledku dopování byl již pozorován u křemíkových NCs dopovaných fosforem [106, 107]. Rozdíl v intenzitě PL vzorků Both-B a SRC-B může být způsoben tím, že u vzorku Both-B se projeví také optický přechod (vodivostní pás  $\rightarrow$  hladina bóru) v objemovém SiC. Navzdory tomu, že vzorek SiC-B měl také dopované vrstvy SiC, tento přechod u něho ne-

byl pozorován kvůli výše uvedenému potlačení krystalizace amorfního SiC bórem. Přítomnost velkého množství defektů ve vzorku SiC-B byla potvrzena měřením rentgenové difrakce a vodivosti, které provedla italská skupina pod vedením Cateriny Summonte. Měření odhalila nezanedbatelné množství amorfního SiC a velmi nízkou vodivost [108].

Nyní se pokusíme shrnout informace o vlivu H pasivace, které jsme doposud zjistili. PL pás s maximem okolo 550 nm – pozorovaný na vzorku SiC-B – je zhasen pod vlivem vodíkové pasivace, což znamená, že tento pás můžeme přisuzovat rekombinaci na defektech. S největší pravděpodobností půjde o defekty, které patří do skupiny tzv. kývavých vazeb. Zhasení defektní PL vodíkem ukazuje také na to, že vodík je schopen difundovat do multivrstev (úspěšnost difúze nebyla známá *a priori*, viz [109]). Navíc nemáme žádný důvod se domnívat, že difúze vodíku do vzorku SiC-B je lepší než do ostatních vzorků; a vezmeme-li v potaz ještě to, že PL vzorků Both-B a SRC-B po vodíkové pasivaci mírně vzrostla, můžeme konstatovat, že PL posledních dvou jmenovaných vzorků nemá původ v defektech, ale vzrůstá díky pasivaci nezářivých defektů.

## 7.2 Časově rozlišená měření

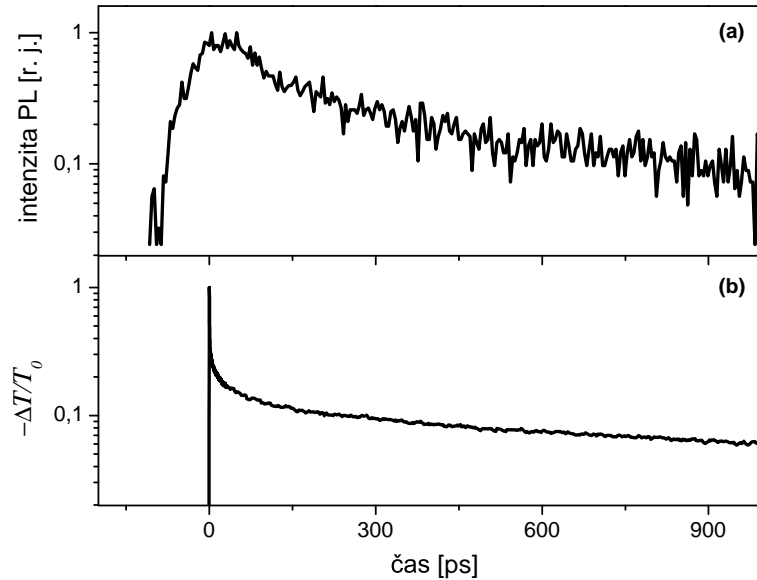
Mikrosekundová dynamika PL v maximu časově integrovaného spektra je pro studované vzorky zobrazena na obrázku 7.2.1 (integrační spektrální interval byl vždy 60 nm). Měření časově rozlišené PL probíhalo podle experimentálního uspořádání, které je popsáno v odstavci 3.1. PL byla buzena 100-femtosekundovými pulzy o vlnové délce 400 nm. Rozmítací kamera pracovala v režimu jednotlivých pulzů a před její vstupní štěrbinu byl umístěn spektrograf.



Obrázek 7.2.1: Normované doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra vzorků (a) I, (b) Both-B, (c) SiC-B a (d) SRC-B. K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Plné čáry jsou fity monoexponenciální funkcí. Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická).

Jelikož PL signál u vzorků I a SiC-B byl mnohem slabší než u vzorků s bórem dopovanými vrstvami křemíkem obohaceného karbidu, nebyli jsme schopni u nich provést detailnější analýzu časového vývoje PL. Dohasínání PL na mikrosekundové časové škále je u vzorků Both-B a SRC-B velmi dobře popsáno monoexponenciální funkcí (viz obr. 7.2.1 (b) a 7.2.1 (d)). Mono-exponenciální zákon doznívání je obecně typický pro lokalizovaná PL centra [45]. Fit jednoduchou ex-

ponenciální funkcí odhalil charakteristické doby života  $\tau \sim 3 \mu\text{s}$  (vzorek Both-B) a  $\tau \sim 1.7 \mu\text{s}$  (vzorek SRC-B), které byly shledány nezávislými na intenzitě excitačního svazku. To samozřejmě platí jen pro situaci, kdy volíme hodnoty budící energie tak, abychom vzorek nezničili. My jsme drželi hodnoty laserové fluence v rozmezí od 0,1 do 14 mJ/cm<sup>2</sup>.



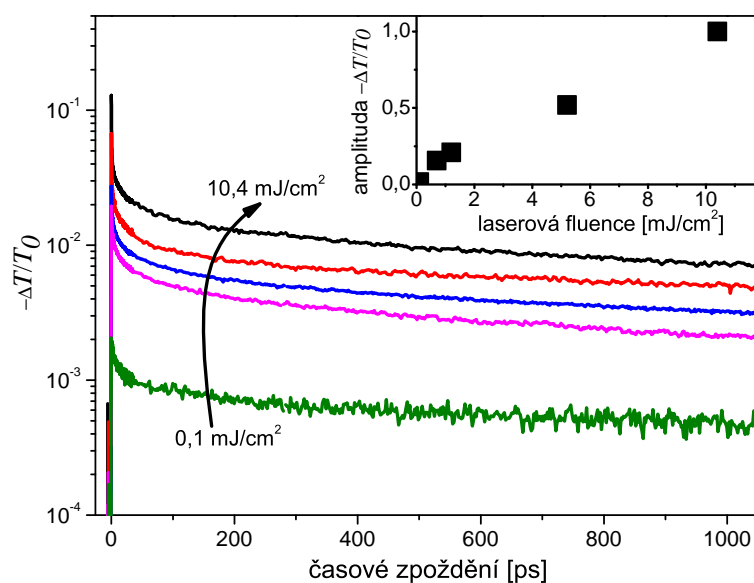
Obrázek 7.2.2: (a) Normovaná pikosekundová dynamika PL vzorku Both-B na 730 nm (excitace 400 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence 14 mJ/cm<sup>2</sup>). (b) Normovaná pikosekundová dynamika přechodné propustnosti vzorku Both-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence excitačního svazku 10 mJ/cm<sup>2</sup>). Grafy jsou zobrazeny v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická).

Měření na kratší časové škále odhalilo, že v časovém vývoji PL se kromě mikrosekundové komponenty nachází také rychlejší složka (viz obr. 7.2.2 (a)). Jelikož časové rozlišení našeho systému pro měření doznívání PL je omezeno na  $\approx 70$  ps, rozhodli jsme se použít časově rozlišenou transmisi s časovým rozlišením  $\approx 200$  fs, abychom získali více informací o počáteční dynamice nosičů náboje. Experimentální uspořádání pro měření přechodné propustnosti je popsáno v odstavci 3.2. Oba pulzy (excitační a sondovací) byly získány štěpením základního laserového pulzu s vlnovou délkou 800 nm. Po nezávislém frekvenčním ladění byly

oba svazky fokusovány do stejného místa na vzorku.

Energie fotonů (resp. vlnová délka) sondovacího svazku byla volena tak, aby její hodnota ležela pod absorpční hranou NCs. Excitační pulz vedl k excitaci elektronů do stavů ležících nad pásem zakázaných energií. Sondovací pulz o zvolené vlnové délce nebyl v neexcitovaném vzorku absorbován, a proto bylo možno pozorovat nárůst absorpce, který byl dán absorpcí z excitovaných stavů (to se projevilo zápornou hodnotou přechodné propustnosti).

Porovnání dynamiky PL s časovým vývojem přechodné propustnosti je uvedeno na obrázku 7.2.2. Oba signály mají velmi podobný časový vývoj na delší časové škále, výrazně se však odlišují v počáteční části doznívání. Tento rozdíl lze přisoudit rozdílnému časovému rozlišení použitých metod, které je patrné také z odlišného nástupu obou signálů.

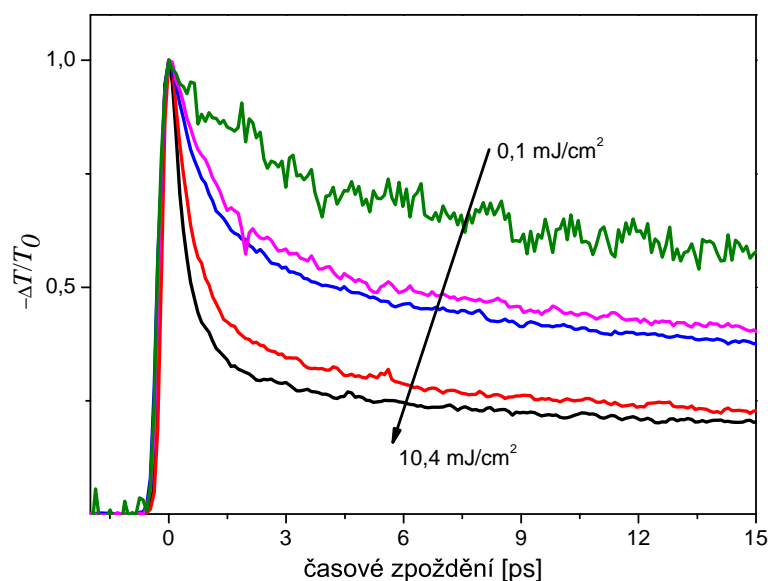


Obrázek 7.2.3: Dynamika přechodné propustnosti vzorku Both-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence ( $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $1,0 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $5,2 \text{ mJ/cm}^2$  a  $10,4 \text{ mJ/cm}^2$ ). Vložka znázorňuje intenzitní závislost normované amplitudy přechodné propustnosti.

Na obrázku 7.2.3 je uvedena dynamika přechodné propustnosti na vlnové délce 800 nm pro rozdílné hodnoty laserové fluence. Počet vybuzených nosičů



náboje škáluje lineárně s hodnotou excitační intenzity, jak je zřejmé z lineární závislosti amplitudy přechodné propustnosti na intenzitě budícího svazku (viz vložka na obrázku 7.2.3). Nicméně počáteční část dynamiky ( $< 10$  ps) je závislá na intenzitě excitace, viz obr. 7.2.4. Tato nelineární pikosekundová komponenta s největší pravděpodobností odpovídá mnohočástečové nezářivé rekombinaci (Augerovu [60, 16] nebo bimolekulárnímu [56] procesu).

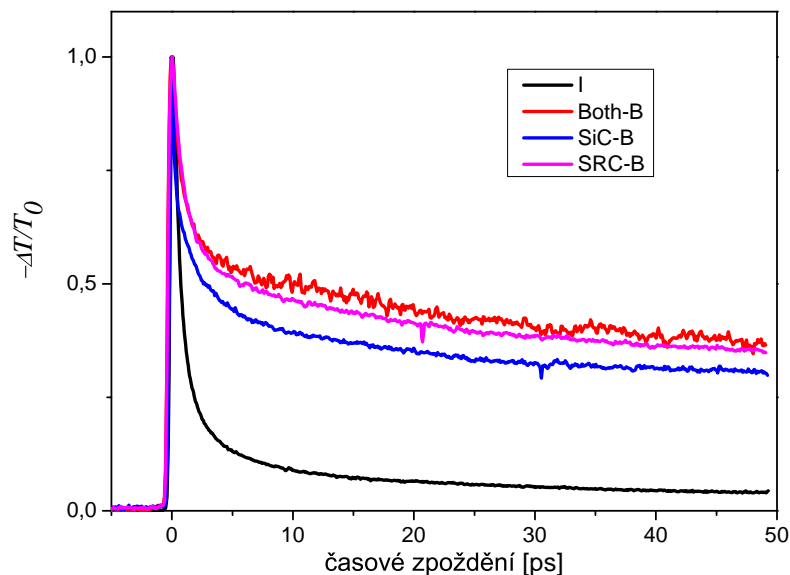


Obrázek 7.2.4: Normovaná počáteční dynamika přechodné propustnosti vzorku Both-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence ( $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $1,0 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $5,2 \text{ mJ/cm}^2$  a  $10,4 \text{ mJ/cm}^2$ ).

Na obrázku 7.2.5 je pro různé vzorky znázorněna počáteční dynamika přechodné propustnosti na vlnové délce 800 nm při excitaci 100-femtosekundovým pulzem o vlnové délce 400 nm. Je zjevné, že doznívání transmisních změn všech bórem dopovaných vzorků je mnohem pomalejší, než je tomu v případě intrinsického vzorku. Připomeňme, že absorpce všech vzorků na 400 nm je přibližně stejná<sup>1</sup>. Navíc vzorky, u kterých došlo k dopování křemíkem obohacených vrstev, mají

<sup>1</sup>K porovnání absorpce jednotlivých vzorků na 400 nm jsme použili měřicí přístroj VEGA (Ophir), který nám umožnil změřit energii pulzů dopadajících na vzorek, odražených od vzorku a prošlých vzorkem.

téměř identické dynamiky. Toto chování si vysvětlujeme vznikem nových energetických stavů, do kterých mohou být fotoexcitované nosiče náboje přeneseny před tím, než budou schopny podstoupit mnohočásticovou rekombinaci.



Obrázek 7.2.5: Normovaná počáteční dynamika přechodné propustnosti vzorků I, Both-B, SiC-B a SRC-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence  $1,3 \text{ mJ/cm}^2$ ). Časový vývoj přechodné propustnosti odráží dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje.

### 7.3 Souhrn nejdůležitějších výsledků

Zjistili jsme, že P-tytové dopování bórem a vodíková pasivace zásadním způsobem ovlivňují rekombinaci fotoexcitovaných nosičů náboje v křemíkových NCs zabudovaných do SiC matrice. Naše měření poukazují na to, že vodík dokáže eliminovat defekty zodpovědné za nezářivou rekombinaci.

Z výsledků časově integrované PL je patrné, že intenzita PL vzorků, u kterých byly bórem dopovány původní křemíkem obohacené vrstvy  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ , je až o dva řády větší než u ostatních vzorků a jejich spektrální maxima jsou více posunuta do červené spektrální oblasti. Časový vývoj PL u těchto vzorků navíc odhalil mono-exponenciální doznívání na mikrosekundové časové škále, které je typické pro PL nosičů náboje zachycených na lokalizovaných centrech. Pozorovaný vzrůst intenzity PL přisuzujeme pasivaci nezářivých defektů na rozhraní Si NC/SiC bórem.

U vzorku s bórem dopovanými SiC bariérami jsme objevili přítomnost PL pásu s maximem mezi 500 a 600 nm, který je zhášen pod vlivem vodíkové pasivace. Věříme, že původ tohoto pásu souvisí s tím, že dopování bórem potlačuje krystalizaci amorfního SiC, což vede k vytváření dodatečných defektů.

K získání uceleného obrazu o dynamice fotoexcitovaných nosičů náboje jsme časový vývoj PL doplnili o výsledky měření přechodné propustnosti na pikosekundové časové škále. Počáteční pikosekundová dynamika ( $< 10$  ps) je závislá na intenzitě excitace a přisuzujeme ji mnohočástečné rekombinaci. Doznívání přechodné propustnosti všech bórem dopovaných vzorků je mnohem pomalejší, než je tomu v případě intrinsického vzorku. Toto si vysvětlujeme jako důsledek vzniku nových energetických stavů, do kterých mohou být fotoexcitované nosiče náboje přeneseny před tím, než podstoupí mnohočástečnou rekombinaci.

## Kapitola 8

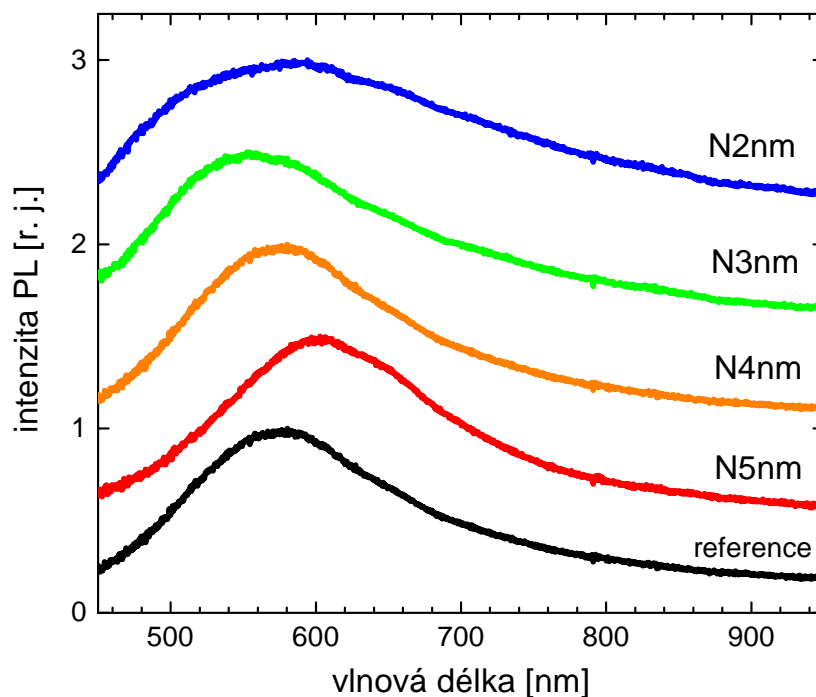
# Křemíkové nanokrystaly v $\text{Si}_3\text{N}_4$ matrici: Původ nanosekundové fotoluminiscence

V této kapitole se zabýváme studiem PL vzorků křemíkových NCs zabudovaných do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , jejichž seznam lze nalézt v kapitole 2 (odstavec 2.3, tabulka 2.3). Kromě již dříve zmíněných fotovoltaických aplikací, křemíkové NCs v  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrici nacházejí uplatnění také při výrobě elektroluminiscenčních součástek na bázi křemíku [110]. Ačkoliv existuje několik publikací zabývajících se výzkumem optických vlastností křemíkových NCs umístěných v krystalickém [111, 112] nebo amorfním [55] nitridu křemičitém, původ viditelné PL je u těchto materiálů stále předmětem debat. Výsledky časově integrovaného a časově rozlišeného měření PL jsou předloženy a diskutovány v odstavci 8.1. Souhrn nejdůležitějších výsledků této kapitoly je uveden v následujícím odstavci 8.2.

### 8.1 Fotoluminiscenční měření

Časově integrovaná PL spektra studovaných vzorků jsou zobrazena na obrázku 8.1.1. Vidíme, že maxima všech PL pásů leží mezi 500 a 650 nm. PL re-

ferenčního vzorku (70 nm tlustý Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film) se příliš neliší od PL vzorků s Si NCs.

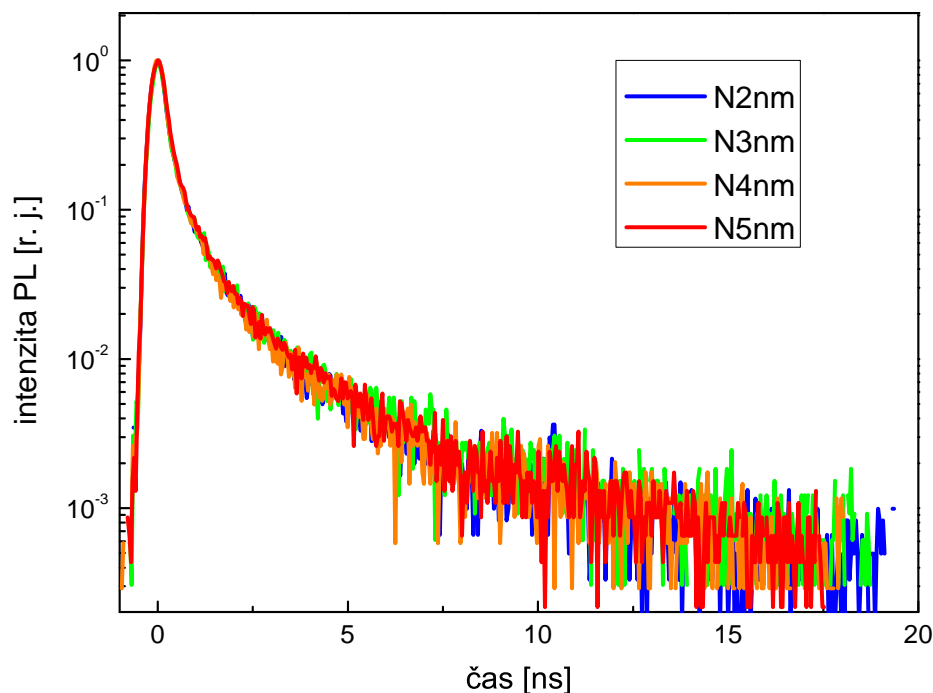


Obrázek 8.1.1: Časově integrovaná PL spektra vzorků křemíkových NCs v Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrici. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 325 nm, plošná hustota výkonu 0,4 W/cm<sup>2</sup>).

Dynamika PL na spektrálním intervalu 480 až 680 nm je uvedena na obrázku číslo 8.1.2. U všech vzorků obsahujících křemíkové NCs jsme naměřili stejné doznívání PL, které klesne z maximální hodnoty na 1/e za  $\approx 300$  ps.

Původ této PL je podrobně diskutován v článku [22], ve kterém jsou výše uvedená data (Obrázek 8.1.1 a 8.1.2) doplněna jednak o výsledky transmisní elektronové mikroskopie s energetickým filtrem, jednak o standardní absorpční a excitační spektra. Na publikaci [22] jsme se podíleli společně s šesti dalšími vědeckými pracovišti a zde uvedeme pouze několik nejdůležitějších závěrů, ke kterým jsme dospěli.

- PL a absorpční měření poskytují argumenty hned pro dvě možná vysvětlení původu pozorované PL. A to pro (1) zářivou rekombinaci prostřednictvím výběžko-



Obrázek 8.1.2: Normované doznívání PL vzorků N2nm-N5nm na spektrálním intervalu 480-680 nm. K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa  $y$  je logaritmická).

vých stavů<sup>1</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [113] a (2) rekombinační mechanismus (valenční pás  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a jeho výběžkové stavy)  $\rightarrow$  defektní K-centrum ležící zhruba uprostřed zakázaného pásu [114, 115].

- Žihání vzorků ve vodíkové atmosféře je při teplotách 500 - 700 °C neúčinné kvůli nízkému difuznímu koeficientu  $\text{H}_2$  v  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Defekty spjaté s  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , stejně jako defekty na rozhraní křemíkový NC/  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nelze tedy pasivovat standardním  $\text{H}_2$  žiháním.

- Počítačová simulace pomocí metody přenosových matic ukázala, že pozorovaný posun maxim PL pásů s měnící se velikostí NCs (obrázek 8.1.1) lze velmi dobře reprodukovat s uvažováním interferenčního jevu na vrstvách jednotlivých vzorků a za předpokladu přítomnosti emisních center v  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrici (tj. bez použití modelu kvantového rozměrového jevu).

<sup>1</sup>anglicky *tail states*

Z výše uvedeného je evidentní, že pozorovaná PL nemá svůj původ v přítomnosti křemíkových NCs.

## 8.2 Souhrn nejdůležitějších výsledků

Studovali jsme původ PL v křemíkových NCs zabudovaných do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice. U všech vzorků jsme objevili přítomnost PL pásu s maximem mezi 500 a 650 nm. Časově rozlišené měření PL navíc odhalilo, že doznívání PL je v této spektrální oblasti identické pro všechny vzorky. S uvážením výsledků transmisní mikroskopie, elektronové mikroskopie, absorpční spektroskopie a excitační spektroskopie jsme dospěli k závěru, že pozorovaná PL nesouvisí s přítomností křemíkových NCs, ačkoliv její původ je stále předmětem debat. Může jít o zářivou rekombinaci prostřednictvím výběžkových stavů  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nebo o rekombinaci (valenční pás  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a jeho výběžkové stavy)  $\rightarrow$  defektní K-centrum.

# Závěr

Objemový křemík je již dlouhou dobu nejpoužívanějším materiálem v mikroelektronice a fotovoltaice. S neustále probíhajícím pokrokem v oblasti nanotechnologie, se stále více do popředí dostává také nanostrukturní forma křemíku. Křemíkové NCs jsou vhodným kandidátem pro aplikace ve fotovoltaice, fotonice, optoelektronice, ale i biofyzice. Ukazuje se, že volba hostujícího prostředí, přítomnost nežádoucích defektů, stejně tak i cílené dopování, mohou zásadním způsobem ovlivnit dynamiku nosičů náboje v křemíkových NCs, a tím v podstatě určit jejich možné aplikační použití. Z tohoto hlediska hraje velmi důležitou roli optická spektroskopie, která nejen poskytuje užitečné informace o kvalitě zkoumaných materiálů (přítomnost defektů, neměnnost vzorků), ale umožňuje také monitorovat dynamiku nosičů náboje (relaxační a rekombinační procesy).

V rámci této disertační práce jsme pomocí metod optické spektroskopie zkoumali křemíkové NCs zabudované do dielektrických ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) matic. Studované vzorky byly v rámci evropského projektu NASCEnT (*Silicon Nanodots for Solar Cell Tandem 2010-2013*) připraveny technologií vysokoteplotního žíhání supermřížkových struktur. Zkoumali jsme jak vliv různých parametrů přípravy na dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje, tak samotné optické vlastnosti nanokrystalických vzorků. Zjistili jsme, že postupem přípravy lze podstatným způsobem ovlivnit optické a elektrické vlastnosti křemíkových NCs. Obdržené výsledky mohou být jednak využity při konstrukci slunečních článků s křemíkovými NCs, jednak přinášejí nové informace z hlediska základního výzkumu.



U křemíkových NCs zabudovaných do SiO<sub>2</sub> matrice jsme v dynamice fotoexcitovaných nosičů náboje pozorovali tři komponenty - rychlou (pikosekundovou), delší (nanosekundovou) a pomalou (mikrosekundovou).

- Pikosekundová komponenta silně závisí na vlnové délce sondovacího svazku. Při sondování fotony s energií ležící pod absorpční hranou zkoumaného materiálu jsme pozorovali nelineární (intenzitně závislý) signál, který jsme interpretovali jako bimolekulární rekombinaci. Odpovídající koeficient bimolekulární rekombinace  $B$  navíc vykazoval exponenciální závislost na tloušťce SiO<sub>2</sub> bariéry  $x$  mezi sousedními vrstvami NCs. S uvážením výsledků transmisní elektronové mikroskopie jsme představili model interagujících NCs a stanovili charakteristickou délku exponenciálního poklesu na (1,1 – 1,3) nm. Naměřenou prostorovou závislost  $B = B(x)$  přisuzujeme překryvu vlnových funkcí interagujících částic. Pro energie fotonů sondování nad absorpční hranou jsme naměřili dynamiku, která se neměnila v závislosti na intenzitě buzení. Domníváme se, že tento signál souvisí s fononovým zesílením nepřímé absorpce v důsledku vysoké populace fononů vytvořených během excitace a relaxace nosičů náboje.

- Na nanosekundové časové škále doznívá PL signál související s PL pásem situovaným v modro-zelené spektrální oblasti. Naše měření poukazují na to, že modro-zelená PL s velkou pravděpodobností pochází od bodových defektů v SiO<sub>2</sub> matrici.

- Doznívání mikrosekundové komponenty je nezávislé na intenzitě excitace a lze ho velmi dobře popsat tzv. *stretched* exponenciální funkcí, která je běžně spojována s tzv. disperzní difuzí. Zjistili jsme, že žíhání vzorků ve vodíkové atmosféře způsobuje vzrůst hodnot obou parametrů ( $\tau$  a  $\beta$ ) stretched exponenciální funkce. Toto chování přisuzujeme pasivaci nezářivých defektů na rozhraní Si NC/SiO<sub>2</sub> vodíkem. Naměřená data ukazují, že parametry  $\tau$  a  $\beta$  jsou také závislé na velikosti NCs a teplotě vzorků. Z teplotních měření usuzujeme, že dominantním difuzním mechanismem jsou přeskoky nosičů náboje mezi stavy lokalizovanými na povrchu NC.

Ukázali jsme zásadní vliv P-tyrového dopování bórem a vodíkové pasivace na rekombinaci fotoexcitovaných nosičů náboje v křemíkových NCs zabudovaných do SiC matrice. Rozdíl mezi intrinsickým vzorkem a selektivně dopovanými vzorky jsme nejprve demonstrovali na výsledcích měření časově integrované PL.

- Intenzita PL vzorků, u kterých byly bórem dopovány původní křemíkem obohacené vrstvy  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ , je až o dva řády větší než u ostatních vzorků a jejich spektrální maxima jsou více posunuta do červené spektrální oblasti. Pozorovaný vzrůst intenzity PL přisuzujeme pasivaci nezářivých defektů na rozhraní Si NC/SiC bórem.

- U vzorku s bórem dopovanými SiC bariérami jsme objevili přítomnost PL pásu s maximem mezi 500 a 600 nm, který je zhasen pod vlivem vodíkové pasivace. Věříme, že původ tohoto pásu souvisí s tím, že dopování bórem potlačuje krystalizaci amorfního SiC, což vede k vytváření dodatečných defektů.

Dále o podstatném vlivu dopování bórem vypovídají výsledky časově rozlišených měření. Doznívání přechodné propustnosti na pikosekundové časové škále je u všech bórem dopovaných vzorků mnohem pomalejší, než je tomu v případě intrinsického vzorku. Toto si vysvětlujeme jako důsledek vzniku nových energetických stavů, do kterých mohou být fotoexcitované nosiče náboje přeneseny před tím, než proběhne jejich rekombinace.

Zabývali jsme se také studiem původu PL pásu s maximem mezi 500 a 650 nm u vzorků křemíkových NCs zabudovaných do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice. Časově rozlišené měření PL odhalilo, že PL signál doznívající na nanosekundové časové škále je nezávislý na velikosti NCs. S uvážením výsledků dalších charakterizačních měření (transmisní mikroskopie, absorpční spektroskopie, aj.) jsme dospěli k závěru, že pozorovaná PL nesouvisí s přítomností křemíkových NCs, ačkoliv její původ je stále předmětem debat.

Většina výsledků prezentovaných v této práci byla již publikována v mezinárodních časopisech [19, 20, 21, 22, 23] a další článek je nyní v recenzním řízení [116]. Dodatečné – a snad i publikovatelné – informace by mohlo přinést

---

měření pikosekundové dynamiky v křemíkových NCs zabudovaných do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrice pomocí metody excitace a sondování, kterému se v současné době věnujeme.

# Literatura

- [1] CONIBEER, G., GREEN, M., CHO, E. CH., KÖNIG, D., CHO, Y. H., FANGSUWANNARAK, T., SCARDERA, G., PINK, E., HUANG, Y., PUZZER, T., HUANG, S., SONG, D., FLYNN, CH., PARK, S., HAO, X., MANSFIELD, D.: Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **516** (2008), Issue 20, p. 6748-6756.
- [2] PEREZ-WURFL, I., HAO, X., GENTLE, A., KIM, D.-H., CONIBEER, G., GREEN, M. A.: Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications. *Applied Physics Letters* **95** (2009), Issue 15, Article number 153506.
- [3] LÖPER, P., STÜWE, D., KÜNLE, M., BIVOUR, M., REICHEL, CH., NEUBAUER, R., SCHNABEL, M., HERMLE, M., EIBL, O., JANZ, S., ZACHARIAS, M., GLUNZ, S. W.: A Membrane Device for Substrate-Free Photovoltaic Characterization of Quantum Dot Based p-i-n Solar Cells. *Advanced Materials* **24** (2012), Issue 23, p. 3124-3129.
- [4] CHAN, S., FAUCHET, P. M.: Tunable, narrow, and directional luminescence from porous silicon light emitting devices. *Applied Physics Letters* **75** (1999), Issue 2, p. 274-276.
- [5] PAVESI, L.: Will silicon be the photonics material of the third millennium?. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003), Issue 26, p. R1169-R1196.
- [6] JANE, A., DRONOV, R., HODGES, A., VOELCKER, N. H.: Porous silicon biosensors on the advance. *Trends in Biotechnology* **27** (2009), Issue 4, p. 230-239.

- [7] TRINH, M.T., LIMPENS, R., DE BOER, W. D. A. M., SCHINS, J. M., SIEBBELES, L. D. A., GREGORKIEWICZ, T.: Direct generation of multiple excitons in adjacent silicon nanocrystals revealed by induced absorption. *Nature Photonics* **6** (2012), Issue 5, p. 316-321.
- [8] DE BOER, W. D. A. M., TRINH, M. T., TIMMERMAN, D., SCHINS, J. M., SIEBBELES, L. D. A., GREGORKIEWICZ, T.: Increased carrier generation rate in Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> investigated by induced absorption. *Applied Physics Letters* **99** (2011), Issue 5, Article number 053126.
- [9] HANNA, M. C., NOZIK, A. J.: Solar Conversion Efficiency of Photovoltaic and Photoelectrolysis Cells with Carrier Multiplication Absorbers. *Journal of Applied Physics* **100** (2006), Issue 7, Article number 074510.
- [10] SU, W. A., SHEN, W. Z.: A Statistical Exploration of Multiple Exciton Generation in Silicon Quantum Dots and Optoelectronic Application. *Applied Physics Letters* **100** (2012), Issue 7, Article number 071111.
- [11] KLIMOV, V. I., SCHWARZ, CH. J., MCBRANCH, D. W., WHITE, C. W.: Initial carrier relaxation dynamics in ion-implanted Si nanocrystals: Femtosecond transient absorption study. *Applied Physics Letters* **73** (1998), Issue 18, p. 2603-2605.
- [12] HTOON, H., HOLLINGSWORTH, J. A., DICKERSON, R., KLIMOV, V. I.: Effect of Zero- to One-Dimensional Transformation on Multiparticle Auger Recombination in Semiconductor Quantum Rods. *Physical Review Letters* **91** (2003), Issue 22, Article number 227401.
- [13] TROJÁNEK, F., NEUDERT, K., BITTNER, M., MALÝ, P.: Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals. *Physical Review B* **72** (2005), Issue 7, Article number 075365.
- [14] OTHONOS, A., LIOUDAKIS, E., NASSIOPOULOU, A. G.: Surface-related states in oxidized silicon nanocrystals enhance carrier relaxation and inhibit Auger recombination. *Nanoscale Research Letters* **3** (2008), Issue 9, p. 315-320.

- [15] KLIMOV, V. I., MCGUIRE, J. A., SCHALLER, R. D., RUPASOV, V. I.: Scaling of multiexciton lifetimes in semiconductor nanocrystals. *Physical Review B* **77** (2008), Issue 19, Article number 195324.
- [16] UEDA, K., TAYAGAKI, T., FUKUDA, M., FUJII, M., KANEMITSU, Y.: Breakdown of the k-conservation rule in quantized Auger recombination in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanocrystals. *Physical Review B* **86** (2012), Issue 15, Article number 155316.
- [17] HARTMANN, T., REINEKER, P., YUDSON, V. I.: Auger release of a deeply trapped carrier in a quantum dot. *Physical Review B* **84** (2011), Issue 24, Article number 245317.
- [18] GAO, Y., SANDEEP, C. S. S., SCHINS, J. M., HOUTEPEN, A. J., SIEBBELLES, L. D. A.: Disorder strongly enhances Auger recombination in conductive quantum-dot solids. *Nature Communications* **4** (2013), Article number 2329.
- [19] KOŘÍNEK, M., SCHNABEL, M., CANINO, M., KOZÁK, M., TROJÁNEK, F., SALAVA, J., LÖPER, P., JANZ, S., SUMMONTE, C., MALÝ, P.: Influence of boron doping and hydrogen passivation on recombination of photoexcited charge carriers in silicon nanocrystal/SiC multilayers. *Journal of Applied Physics* **114** (2013), Issue 7, Article number 073101.
- [20] KOZÁK, M., KOŘÍNEK, M., TROJÁNEK, F., HILLER, D., GUTSCH, S., ZACHARIAS, M., MALÝ, P.: Hot-phonon-induced indirect absorption in silicon nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **114** (2013), Issue 17, Article number 173103.
- [21] KOŘÍNEK, M., KOZÁK, M., TROJÁNEK, F., HILLER, D., HARTEL, A., GUTSCH, S., ZACHARIAS, M., MALÝ, P.: Photoexcited charge carrier dynamics in silicon nanocrystal/SiO<sub>2</sub> superlattices. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **56** (2014), p. 177-182.
- [22] HILLER, D., ZELENINA, A., GUTSCH, S., DYAKOV, S. A., LÓPEZ-CONESA, L., LÓPEZ-VIDRIER, J., ESTRADÉ, S., PEIRÓ, F., GARRIDO,

- B., VALENTA, J., KOŘÍNEK, M., TROJÁNEK, F., MALÝ, P., SCHNABEL, M., WEISS, C., JANZ, S., ZACHARIAS, M.: Absence of quantum confinement effects in the photoluminescence of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -embedded Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **115** (2014), Issue 20, Article number 204301.
- [23] KOŘÍNEK, M., KOZÁK, M., TROJÁNEK, F., HILLER, D., HARTEL, A. M., GUTSCH, S., ZACHARIAS, M., MALÝ, P.: Effect of temperature on photoexcited charge carrier dynamics in Si-NCs/ $\text{SiO}_2$  superlattices. Edited by Cabrini, S., Léron del, G., Schwartzberg, A. M., Mokari, T. Book series *Proceedings of SPIE* **8807** (2013), Article number UNSP 88070V. Conference on Nanophotonic Materials X, San Diego, USA, 28-29 August 2013.
- [24] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie II: Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*. 1. vydání, Academia, Praha 2010, 348 s., ISBN 978-80-200-1846-5.
- [25] WOGGON, U.: *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 136, Springer-Verlag, Berlin 1997, 251 p., ISBN 3540609067.
- [26] PRAKASH, G. V., CAZZANELLI, M., GABURRO, Z., PAVESI, L., IACONA, F., FRANZO, G., PRIOLO, F.: Nonlinear optical properties of silicon nanocrystals grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **91** (2002), Issue 7, p. 4607-4610.
- [27] CANHAM, L. T.: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters* **57** (1990), Issue 10, p. 1046-1048.
- [28] KOVALEV, D., HECKLER, H., POLISSKI, G., KOCH, F.: Optical Properties of Si Nanocrystals. *Physica Status Solidi B* **215** (1999), Issue 2, p. 871-932.
- [29] HYBERTSEN, M. S.: Absorption and Emission of Light in Nanoscale Silicon Structures. *Physical Review Letters* **72** (1994), Issue 10, p. 1514-1517.

- [30] CALCOTT, P. D. J., NASH, K. J., CANHAM, L. T., KANE, M. J., BRUMHEAD, D.: Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (1993), Issue 7, p. L91-L98.
- [31] BELAS, E., MORAVEC, P.: *Polovodičové detektory záření*. Skriptum k předmětu Fyzika polovodičů III, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, poslední revize 19.11.2012. Dostupné z <<http://semiconductors.mff.cuni.cz/files/courses>> [cit. 2013-10-10].
- [32] TOUŠEK, J., TOUŠKOVÁ, J.: Perspektiva využití fotovoltaických článků pro přeměnu sluneční energie. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* **36** (1991), Issue 4, p. 217-237.
- [33] JANZ, S.: *Silicon nanodots for solar cell tandem*. Prezentace ku příležitosti zahájení evropského projektu NASCEnT 2010-2013, pro spolupracovníky dostupné z <<http://www.project-nascent.eu/intro.php>> [2013-05-19].
- [34] KING, R. R., LAW, D. C., EDMONDSON, K. M., FETZER, C. M., KINSEY, G. S., YOON, H., SHERIF, R. A., KARAM, N. H.: 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters* **90** (2007), Issue 18, Article number 183516.
- [35] GEISZ, J. F., KURTZ, S., WANLASS, M. W., WARD, J. S., DUDA, A., FRIEDMAN, D. J., OLSON, J. M., MCMAHON, W. E., MORIARTY, T. E., KIEHL, J. T.: High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction. *Applied Physics Letters* **91** (2007), Issue 2, Article number 023502.
- [36] KIM, J. Y., KWANGHEE LEE, K., COATES, N. E., MOSES, D., NGUYEN, T. Q., DANTE, M., HEEGER, A. J.: Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* **317** (2007), Issue 5835, p. 222-225.
- [37] CHO, E. CH., GREEN, M. A., CONIBEER, G., SONG, D., CHO, Y. H., SCARDERA, G., HUANG, S., PARK, S., HAO, X. J., HUANG, Y., DAO,



- L. V.: Silicon quantum dots in a dielectric matrix for all-silicon tandem solar cells. *Advances in OptoElectronics* **2007** (2007), Article number 69578.
- [38] CHO, E. CH., PARK, S., HAO, X. J., SONG, D. Y., CONIBEER, G., PARK, S. C., GREEN, M. A.: Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells. *Nanotechnology* **19** (2008), Issue 24, Article number 245201.
- [39] ZACHARIAS, M., HEITMANN, J., SCHOLZ, R., KAHLER, U., SCHMIDT, M., BLASING, J.: Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice approach. *Applied Physics Letters* **80** (2002), Issue 4, p. 661-663.
- [40] SYKORA, M., MANGOLINI, L., SCHALLER, R. D., KORTSHAGEN, U., JURBERGS, D., KLIMOV V. I.: Size-dependent intrinsic radiative decay rates of silicon nanocrystals at large confinement energies. *Physical Review Letters* **100** (2008), Issue 6, Article number 067401.
- [41] TROJÁNEK, F., NEUDERT, K., MALÝ, P., DOHNALOVÁ, K., PELANT, I.: Ultrafast photoluminescence in silicon nanocrystals studied by femtosecond up-conversion technique. *Journal of Applied Physics* **99** (2006), Issue 11, Article number 116108.
- [42] LIODAKIS, E., OTHONOS, A., NASSIOPOULOU, A. G.: Ultrafast transient photoinduced absorption in silicon nanocrystals: Coupling of oxygen-related states to quantized sublevels. *Applied Physics Letters* **90** (2007), Issue 17, Article number 171103.
- [43] MALÝ, P.: Ultrarychlá optická spektroskopie. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* **43** (1998), Issue 2, p. 107-118.
- [44] TOKANAI, F., MORIMOTO, K., KURATA-NISHIMURA, M., TANIHATA, I., YAMADA, S.: Development of Time-of-Flight Detector with Streak Camera. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **47** (2000), Issue 6, p. 1753-1757.
- [45] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie I: Objemové krystalické polovodiče*. 1. vydání, Academia, Praha 2006, 328 s., ISBN 80-200-1447-0.

- [46] Katalog firmy HAMAMATSU. Dostupné z <[http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/hpspdf/e\\_c6138.pdf](http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/hpspdf/e_c6138.pdf)> [cit. 2013-10-10].
- [47] HARTEL, A. M., HILLER, D., GUTSCH, S., LOPER, P., ESTRADÉ, S., PEIRO, F., GARRIDO, B., ZACHARIAS, M.: Formation of size-controlled silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition grown  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$  superlattices. *Thin Solid Films* **520** (2011), Issue 1, p. 121-125.
- [48] HILLER, D., JIVANESCU, M., STESMANS, A., ZACHARIAS, M.:  $P_{b(0)}$  centers at the Si-nanocrystal/ $\text{SiO}_2$  interface as the dominant photoluminescence quenching defect. *Journal of Applied Physics* **107** (2010), Issue 8, Article number 084309.
- [49] HILLER, D., GOETZE, S., MUNNIK, F., JIVANESCU, M., GERLACH, J. W., VOGT, J., PIPPEL, E., ZAKHAROV, N., STESMANS, A., ZACHARIAS, M.: Nitrogen at the Si-nanocrystal/ $\text{SiO}_2$  interface and its influence on luminescence and interface defects. *Physical Review B* **82** (2010), Issue 19, Article number 195401.
- [50] SUMMONTE, C., CANINO, M., ALLEGREZZA, M., BELLETTATO, M., DESALVO, A., MIRABELLA, S., TERRASI, A.: *Systematic characterization of silicon nanodot absorption for third generation photovoltaics*, Proceedings of the 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 5-9 September 2011.
- [51] LÓPEZ-VIDRIER, J., HERNÁNDEZ, S., SAM, J., CANINO, M., ALLEGREZZA, M., BELLETTATO, M., SHUKLA, R., SCHNABEL, M., LÖPER, P., LÓPEZ-CONESA, L., ESTRADÉ, S., PEIRÓ, F., JANZ, S., GARRIDO, B.: Structural, optical and electrical properties of silicon nanocrystals embedded in  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}/\text{SiC}$  multilayer systems for photovoltaic applications. *Materials Science and Engineering B* **178** (2013), Issue 9, p. 639-644.
- [52] SUMMONTE, C., CANINO, M., ALLEGREZZA, M., BELLETTATO, M., DESALVO, A., SHUKLA, R., JAIN, I. P., CRUPI, I., MILITA, S., ORTOLANI, L., LOPEZ-CONESA, L., ESTRADÉ, S., PEIRO, F., GARRIDO, B.: Boron

- doping of silicon rich carbides: Electrical properties. *Materials Science and Engineering B* **178** (2013), Issue 9, p. 551-558.
- [53] CANINO, M., ALLEGREZZA, M., BELLETTATO, M., SUMMONTE, C.: *WP2: Fabrication and Structural Optimization of Silicon Nanocrystals in Selected Host Materials*, prezentace v rámci Fifth NASCEnT Progress Meeting, Modena, Itálie, 21. únor 2013.
- [54] LINDEKUGEL, S., LAUTENSCHLAGER, H., RUOF, T., REBER, S.: *Plasma Hydrogen Passivation for Crystalline Silicon Thin-Films*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 1-5 September 2008.
- [55] ZELENINA, A., DYAKOV, S. A., HILLER, D., GUTSCH, S., TROUILLET, V., BRUNS, M., MIRABELLA, S., LOPER, P., LOPEZ-CONESA, L., LOPEZ-VIDRIER, J., ESTRADE, S., PEIRO, F., GARRIDO, B., BLASING, J., KROST, A., ZHIGUNOV, D. M., ZACHARIAS, M.: Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix: The nature of photoluminescence peak shift. *Journal of Applied Physics* **114** (2013), Issue 18, Article number 184311.
- [56] MALÝ, P., TROJÁNEK, F., KUDRNA, J., HOSPODKOVÁ, A., BANÁŠ, S., KOHLOVÁ, V., VALENTA, J., PELANT, I.: Picosecond and milisecond dynamics of photoexcited carriers in porous silicon. *Physical Review B* **54** (1996), Issue 11, p. 7929-7936.
- [57] JUŠKA, G., VILIUNAS, M., ARLAUSKAS, K., KOČKA, J.: Space-charge-limited photocurrent transients: The influence of bimolecular recombination. *Physical Review B* **51** (1995), Issue 23, p. 16668-16676.
- [58] STRAUS, U., RUHLE, W. W., KOHLER, K.: Auger recombination in intrinsic GaAs. *Applied Physics Letters* **62** (1993), Issue 1, p. 55-57.
- [59] PILKUH, M. H., in Handbook on Semiconductors, edited by T. S. Moss and C. Hilsum, Vol. 4, North-Holland, Amsterdam 1981, p. 539.

- [60] MIHALCESCU, I., VIAL, J. C., BSIESY, A., MULLER, F., ROMESTAIN, R., MARTIN, E., DELERUE, C., LANNOO, M., ALLAN, G.: Saturation and voltage quenching of porous-silicon luminescence and the importance of the Auger effect. *Physical Review B* **51** (1995), Issue 24, p. 17605-17613.
- [61] ESSER, A., SEIBERT, K., KURZ, H., PARSONS, G. N., WANG, C., DAVIDSON, B. N., LUCOVSKY, G., NEMANICH, R. J.: Ultrafast recombination and trapping in amorphous silicon. *Physical Review B* **41** (1990), Issue 5, p. 2879-2884.
- [62] VALENTIN, A., SEE, J., GALDIN-RETAILLEAU, S., DOLLFUS, P.: Study of phonon modes in silicon nanocrystals using the adiabatic bond charge model. *Journal of Physics - Condensed Matter* **20** (2008), Issue 14, Article number 45213.
- [63] KOZÁK, M.: *Studium optických nelinearit v polovodičových nanostrukturách*. Praha 2013, 120 s. Disertační práce na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy na Katedře chemické fyziky a optiky. Vedoucí práce František Trojánek.
- [64] DOHNALOVÁ, K., KŮSOVÁ, K., PELANT, I.: Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation state of small silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters* **94** (2009), Issue 21, Article number 211903.
- [65] TETELBAUM, D., GORSHKOV, O., ERSHOV, A., KASATKIN, A., KAMIN, V., MIKHAYLOV, V., BELOV, A., GAPONOVA, D., PAVESI, L., FERRAIOLI, L., FINSTAD, T., FOSS, S.: Influence of the nature of oxide matrix on the photoluminescence spectrum of ion-synthesized silicon nanostructures. *Thin Solid Films* **515** (2006), Issue 1, p. 333-337.
- [66] CAZZANELLI, M., KOVALEV, D., DAL NEGRO, L., GABURRO, Z., PAVESI, L.: Polarized optical gain and polarization-narrowing of heavily oxidized porous silicon. *Physical Review Letters* **93** (2004), Issue 20, Article number 207402.

- [67] PROKOFIEV, A. A., MOSKALENKO, A. S., YASSIEVICH, I. N., DE BOER, W. D. A. M., TIMMERMAN, D., ZHANG, H., BUMA, W. J., GREGOR-KIEWICZ, T.: Direct Bandgap Optical Transitions in Si Nanocrystals. *JETP Letters* **90** (2009), Issue 12, p. 758-762.
- [68] TROJÁNEK, F., ŽÍDEK, K., NEUDERT, K., PELANT, I., MALÝ, P.: Superlinear photoluminescence in silicon nanocrystals: The role of excitation wavelength. *Journal of Luminescence* **121** (2006), Issue 2, p. 263-266.
- [69] ŽÍDEK, K.: *Nelineární optické vlastnosti křemíkových nanostruktur*. Praha 2010, 155 s. Disertační práce na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy na Katedře chemické fyziky a optiky. Vedoucí práce František Trojánek.
- [70] PAVESI, L.: Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon. *Journal of Applied Physics* **80** (1996), Issue 1, p. 216-225.
- [71] ZATRYB, G., PODHORODECKI, A., MISIEWICZ, J., CARDIN, J., GOURBILLEAU, F.: On the nature of the stretched exponential photoluminescence decay for silicon nanocrystals. *Nanoscale Research Letters* **6** (2011), Article number 106.
- [72] LINNROS, J., LALIC, N., GALECKAS, A., GRIVICKAS, V.: Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics* **86** (1999), Issue 11, p. 6128-6134.
- [73] KAKALIOS, J., STREET, R. A., JACKSON, W. B.: Stretched-exponential relaxation arising from dispersive diffusion of hydrogen in amorphous silicon. *Physical Review Letters* **59** (1987), Issue 9, p. 1037-1040.
- [74] JIVANESCU, M. A.: *Intrinsic point defects in a-SiO<sub>2</sub> with embedded Si nanoparticles probed by ESR*. Leuven 2010, 156 p. Ph.D. thesis at Katholieke Universiteit Leuven. Promotor Andre Stesmans.

- [75] KANEMITSU, Y.: Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: Core and surface states. *Physical Review B* **49** (1994), Issue 23, p. 16845-16848.
- [76] LINNROS, J., GALECKAS, A., LALIC, N., GRIVICKAS, V.: Time-resolved photoluminescence characterization of nm-sized silicon crystallites in SiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films* **297** (1997), Issue 1-2, p. 167-170.
- [77] DOVRAT, M., GOSHEN, Y., JEDRZEJEWSKI, J., BALBERG, I., SA'AR, A.: Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Physical Review B* **69** (2004), Issue 15, Article number 155311.
- [78] Zdeněk Remeš - osobní sdělení (zaměstnanec Fyzikálního ústavu AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha, ČR), v textu zmíněná data z fototermální deflexní spektroskopie nebyla doposud publikována.
- [79] MALÝ, P., TROJÁNEK, F., HOSPODKOVÁ, A., KOHLOVÁ, V., PELANT, I.: Transmission study of picosecond photocarrier dynamics in free-standing porous silicon. *Solid State Communications* **89** (1994), Issue 8, p. 709-712.
- [80] KEKATPURE, R. D., BRONGERSMA, M. L.: Near-infrared free-carrier absorption in silicon nanocrystals. *Optics Letters* **34** (2009), Issue 21, p. 3397-3399.
- [81] GRIVICKAS, V., LINNROS, J.: Simultaneous detection of radiative and non-radiative recombination in porous silicon. *MRS Proceedings* **358** (1995), p. 543-548.
- [82] DALDOSSO, N., MELCHIORRI, M., PAVESI, L., PUCKER, G., GOURBILLEAU, F., CHAUSSERIE, S., BELAROUCI, A., PORTIER, X., DUFOUR, C.: Optical losses and absorption cross-section of silicon nanocrystals. *Journal of Luminescence* **121** (2006), Issue 2, p. 344-348.
- [83] PELLEGRINO, P., GARRIDO, B., GARCIA, C., ARBIOL, J., MORANTE, J. R., MELCHIORRI, M., DALDOSSO, N., PAVESI, L., SCHEID, E., SARRABA-

- YROUSE, G.: Low-loss rib waveguides containing Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics* **97** (2005), Issue 7, Article number 074312.
- [84] LANDSBERG, P. T.: *Recombination in Semiconductors*. Cambridge University Press, Cambridge 1991, 595 p., ISBN 0-521-36122-2.
- [85] BARZYKIN, A. V., TACHIYA, M.: Stochastic models of charge carrier dynamics in semiconducting nanosystems. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007), Issue 6, Article number 065105.
- [86] ESSER, A., SEIBERT, K., KURZ, H., PARSONS, G. N., WANG, C., DAVIDSON, B. N., LUCOVSKY, G., NEMANICH, R. J.: Ultrafast recombination and trapping in amorphous-silicon. *Physical Review B* **41** (1990), Issue 5, p. 2879-2884.
- [87] CRAGG, G. E., EFROS, A. L.: Suppression of Auger process in confined structures. *Nano Letters* **10** (2010), Issue 1, p. 313-317.
- [88] PARK, Y.-S., BAE, W. K., PADILHA, L. A., PIETRYGA, J. M., KLIMOV V. I.: Effect of the core/shell interface on Auger recombination evaluated by single-quantum-dot spectroscopy. *Nano Letters* **14** (2014), Issue 2, p. 396-402.
- [89] ZIMINA, A., EISEBITT, S., EBERHARDT, W., HEITMANN, J., ZACHARIAS, M.: Electronic structure and chemical environment of silicon nanoclusters embedded in a silicon dioxide matrix. *Applied Physics Letters* **88** (2006), Issue 16, Article number 163103.
- [90] EFROS, A. L., ROSEN, M.: Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Physical Review Letters* **78** (1997), Issue 6, p. 1110-1113.
- [91] VERBERK, R., VAN OIJEN, A. M., ORRIT, M.: Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review B* **66** (2002), Issue 23, Article number 233202.

- [92] KRAUS, R. M., LAGOUDAKIS, P. G., MÜLLER, J., ROGACH, A. L., LUP-  
TON, J. M., FELDMANN, J., TALAPIN, D. V., WELLER, H.: Interplay be-  
tween Auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots. *Journal  
of Physical Chemistry B* **109** (2005), Issue 39, p. 18214-18217.
- [93] SEINO, K., BECHSTEDT, F., KROLL, P.: Tunneling of electrons between Si  
nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix. *Physical Review B* **86** (2012), Issue  
7, Article number 075312.
- [94] HEITMANN, J., MULLER, F., YI, L., ZACHARIAS, M., KOVALEV, D., EI-  
CHHORN, F.: Excitons in Si nanocrystals: Confinement and migration effects.  
*Physical Review B* **69** (2004), Issue 19, Article number 195309.
- [95] HARTEL, A. M., GUTSCH, S., HILLER, D., ZACHARIAS, M.: Fundamental  
temperature-dependent properties of the Si nanocrystal band gap. *Physical  
Review B* **85** (2012), Issue 16, Article number 165306.
- [96] OOKUBO, N., SAWADA, S.: Temperature dependence of photoluminescence  
in porous silicon and its interpretation using the porous-cluster model. *Phys-  
ical Review B* **51** (1995), Issue 24, p. 17526-17534.
- [97] ZHURAVLEV, K. S., KOBITSKY, A. YU.: Recombination of self-trapped  
excitons in silicon nanocrystals grown in silicon oxide. *Semiconductors* **34**  
(2000), Issue 10, p. 1203-1206.
- [98] ROMAN, H. E., PAVESI, L.: Monte Carlo simulations of the recombination  
dynamics in porous silicon. *Journal of Physics - Condensed Matter* **8** (1996),  
Issue 28, p. 5161-5187.
- [99] SONG, D., CHO, E.-C., CONIBEER, G., HUANG, Y., FLYNN, C., GREEN,  
M. A.: Structural characterization of annealed Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>/SiC multilayers targe-  
ting formation of Si nanocrystals in a SiC matrix. *Journal of Applied Physics*  
**103** (2008), Issue 8, Article number 083544.
- [100] HARRIS, G. L.: *Properties of Silicon Carbide*. INSPEC, Institution of Elect-  
rical Engineers, London 1995, 282 p., ISBN 0 85296 870 1.



- [101] SCHNABEL, M., WITZKY, A., LÖPER, P., GRADMANN, R., KÜNLE, M., JANZ, S.: *Electrical Properties of Recrystallised SiC Films from PECVD Precursors for Silicon Quantum Dot Solar Cell Applications*, Proceedings of the 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 5-9 September 2011.
- [102] KÜNLE, M., KALTENBACH, T., LÖPER, P., HARTEL, A., JANZ, S.: Si-rich a-SiC:H thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing. *Thin Solid Films* **519** (2010), Issue 1, p. 151-157.
- [103] PI, X., CHEN, X., YANG, D.: First-Principles Study of 2.2 nm Silicon Nanocrystals Doped with Boron. *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011), Issue 20, p. 9838-9843.
- [104] SUGIMOTO, H., FUJII, M., FUKUDA, M., IMAKITA, K., HAYASHI, S.: Acceptor-related low-energy photoluminescence from boron-doped Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **110** (2011), Issue 6, Article number 063528.
- [105] MA, Y., CHEN, X., PI, X., YANG, D.: Lightly boron and phosphorus co-doped silicon nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research* **14** (2012), Issue 4, Article number 802.
- [106] FUJII, M., MIMURA, A., HAYASHI, S., YAMAMOTO, K.: Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: Improvement of photoluminescence efficiency. *Applied Physics Letters* **75** (1999), Issue 2, p. 184-186.
- [107] MIMURA, A., FUJII, M., HAYASHI, S., KOVALEV, D., KOCH, F.: Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals. *Physical Review B* **62** (2000), Issue 19, p. 12625-12627.
- [108] Marica Canino - ústní sdělení (zaměstnanec CNR-IMM, via Piero Gobetti 101, I-40129 Bologna, Italy) dne 21. února 2013 v rámci Fifth NASCEnT Progress Meeting v Modeně.

- [109] DING, K., AEBERHARD, U., BEYER, W., ASTAKHOV, O., KÖHLER, F., BREUER, U., FINGER, F., CARIUS, R., RAU, U.: Annealing induced defects in SiC, SiO<sub>x</sub> single layers, and SiC/SiO<sub>x</sub> hetero-superlattices. *Physica Status Solidi A* **209** (2012), Issue 10, p. 1960-1964.
- [110] BERENCÉN, Y., RAMÍREZ, J. M., JAMBOIS, O., DOMÍNGUEZ, C., RODRÍGUEZ, J. A., GARRIDO, B.: Correlation between charge transport and electroluminescence properties of Si-rich oxide/nitride/oxide-based light emitting capacitors. *Journal of Applied Physics* **112** (2012), Issue 3, Article number 033114.
- [111] SCARDERA, G., PUZZER, T., PEREZ-WURFL, I., CONIBEER, G.: The effects of annealing temperature on the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures. *Journal of Crystal Growth* **310** (2008), Issue 15, p. 3680-3684.
- [112] SCARDERA, G., BELLET-AMALRIC, E., BELLET, D., PUZZER, T., PINK, E., CONIBEER, G.: Formation of a Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite from plasma enhanced chemical vapour deposition multilayer structures. *Journal of Crystal Growth* **310** (2008), Issue 15, p. 3685-3689.
- [113] BOULITROP, F., DUNSTAN, D. J.: Phonon interactions in the tail states of a-Si:H. *Physical Review B* **28** (1983), Issue 10, p. 5923-5929.
- [114] DESHPANDE, S. V., GULARI, E., BROWN, S. W., RAND, S. C.: Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **77** (1995), Issue 12, p. 6534-6541.
- [115] WARREN, W. L., KANICKI, J., ROBERTSON, J., LENAHAN, P. M.: Energy level of the nitrogen dangling bond in amorphous silicon nitride. *Applied Physics Letters* **59** (1991), Issue 14, p. 1699-1701.
- [116] KOŘÍNEK, M., TROJÁNEK, F., HILLER, D., GUTSCH, S., ZACHARIAS, M., KÜBEL, CH., MALÝ, P.: Auger carrier recombination in interacting silicon nanocrystals. Submitted to *Scientific Reports*.

# Seznam publikací obsahujících výsledky z disertační práce

- M. Kořínek, M. Schnabel, M. Canino, M. Kozák, F. Trojánek, J. Salava, P. Löper, S. Janz, C. Summonte, P. Malý, *J. Appl. Phys.* **114** (2013), 073101.
  - M. Kozák, M. Kořínek, F. Trojánek, D. Hiller, S. Gutsch, M. Zacharias, P. Malý, *J. Appl. Phys.* **114** (2013), 173103.
  - M. Kořínek, M. Kozák, F. Trojánek, D. Hiller, A. M. Hartel, S. Gutsch, M. Zacharias, P. Malý, book series *Proceedings of SPIE* **8807** (2013), edited by S. Cabrini, G. Lérondel, A. M. Schwartzberg, T. Mokari, UNSP 88070V.
  - M. Kořínek, M. Kozák, F. Trojánek, D. Hiller, A. Hartel, S. Gutsch, M. Zacharias, P. Malý, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **56** (2014), p. 177-182.
  - D. Hiller, A. Zelenina, S. Gutsch, S. A. Dyakov, L. López-Conesa, J. López-Vidrier, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, J. Valenta, M. Kořínek, F. Trojánek, P. Malý, M. Schnabel, C. Weiss, S. Janz, M. Zacharias, *J. Appl. Phys.* **115** (2014), 204301.
- 
- M. Kořínek, F. Trojánek, D. Hiller, S. Gutsch, M. Zacharias, Ch. Kübel, P. Malý, Auger carrier recombination in interacting silicon nanocrystals. **Submitted (August 2014) to *Scientific Reports*.**

# Vymezení přínosu autora k výsledkům disertační práce

Realizoval jsem všechny optické experimenty uvedené v této práci s výjimkou dvou měření, jak je v textu explicitně uvedeno. Prováděl jsem zpracování a analýzu naměřených dat a podílel se významným způsobem na jejich interpretaci a publikaci.

Miroslav Kořínek, Praha, září 2014

# Seznam obrázků

1.1.1	Vliv velikosti nanokrystalů na barvu emitovaného světla a velikost energetické vzdálenosti představující analogii pásu zakázaných energií, se kterým se setkáváme u objemových krystalů. . . . .	6
1.2.1	Rekombinace elektronu ze dna vodivostního pásu s dírou u vrcholu valenčního pásu vyžaduje změnu energie a hybnosti. Pro zachování hybnosti je u křemíku nutná účast jednoho nebo více fononů. Tento typ interakce je málo pravděpodobný. . . . .	9
1.2.2	U malých křemíkových NCs může nastat tzv. kvazipřímý přechod (na obrázku znázorněn vertikální šipkou $\Downarrow$ ). $\rho_e =  \psi_e ^2$ (resp. $\rho_h =  \psi_h ^2$ ) představuje hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu (resp. díry). . . . .	11
1.2.3	Klasická konstrukce křemíkového slunečního článku s mřížkovou elektrodou a antireflexní vrstvou. . . . .	11
1.2.4	Spektrum slunečního svitu po průchodu atmosférou. Klasický křemíkový sluneční článek dokáže efektivně využít pouze část sluneční energie. V pravém horním rohu jsou schematicky znázorněny dva hlavní ztrátové mechanismy - relaxace nosičů a absorpce fotonů s energií nižší než šířka zakázaného pásu. Nakresleno podle [33]. . . . .	12
1.2.5	Tandemové uspořádání slunečních článků s rozdílným pásem zakázaných energií může podstatným způsobem redukovat energetické ztráty. V pravém horním rohu je schematicky znázorněna minimalizace „modrých“ (termalizačních) ztrát. Nakresleno podle [33]. . . . .	13

1.2.6 Schematické znázornění tandemového uspořádání s dolním článkem v podobě klasického (objemového) křemíkového slunečního článku. Úlohou horního článku - obsahujícího Si NCs v dielektrické matici - je snížit relaxační ztráty. Nakresleno podle [37]. . . . .	14
1.3.1 Schematické znázornění činnosti rozmítací kamery (komentář - viz text). Nakresleno podle [44]. . . . .	18
1.3.2 Schéma standardního uspořádání pro měření doznívání PL pomocí rozmítací kamery. . . . .	19
1.3.3 Schéma principu měření dynamiky absorpčních změn. . . . .	20
2.1.1 Příprava křemíkových NCs pomocí vysokoteplotního žíhání $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ supermřížek. . . . .	23
2.1.2 (a) TEM a (b) EFTEM snímky zobrazující strukturu Si NCs zabudovaných do $\text{SiO}_2$ matrice. Převzato z [47]. . . . .	24
3.1.1 Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené PL pomocí rozmítací kamery. Komentář - viz text. . . . .	29
3.2.1 Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené transmise pomocí metody excitace a sondování. Pomocí optického parametrického generátoru jsme vlnovou délku sondovacího svazku mohli ladit v rozsahu od 235 do 2600 nm. Na obrázku je znázorněno pouze měření s vlnovou délkou 1300 nm. Podrobný komentář - viz text. . . . .	31
3.3.1 Experimentální uspořádání pro měření časově integrované PL. Komentář - viz text. . . . .	33
3.3.2 Experimentální uspořádání pro měření spekter propustnosti. Komentář - viz text. . . . .	33

4.1.1 Dynamika přechodné propustnosti vzorku C (excitace 400 nm, sondování 1300 nm, pulzy délky 100 fs) pro čtyři různé hodnoty laserové fluence (1,4 mJ/cm <sup>2</sup> , 4,2 mJ/cm <sup>2</sup> , 8,1 mJ/cm <sup>2</sup> a 13,0 mJ/cm <sup>2</sup> ). Naměřená data lze velmi dobře reprodukovat řešením kinetické rovnice (4.1.1) [hladké křivky]. Vložené grafy znázorňují časový vývoj výrazu $([N_0/N(t)]^{\delta-1} - 1)$ pro $\delta=2$ a 3, laserová fluence 13,0 mJ/cm <sup>2</sup> . . . . .	37
4.1.2 Pikosekundová dynamika přechodné propustnosti vzorků I. skupiny (excitace 400 nm, sondování 1300 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence excitačního svazku 13 mJ/cm <sup>2</sup> ). Plné čára představuje fit řešením kinetické rovnice (4.1.1). Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa <i>y</i> je logaritmická). . . . .	38
4.1.3 Extinkční spektra vzorků I. skupiny. . . . .	39
4.1.4 Dynamika přechodné propustnosti vzorku C (excitace 400 nm, sondování 400 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence (0,4 mJ/cm <sup>2</sup> , 1,1 mJ/cm <sup>2</sup> , 1,7 mJ/cm <sup>2</sup> , 5,5 mJ/cm <sup>2</sup> a 11,0 mJ/cm <sup>2</sup> ). Vložka znázorňuje intenzitní závislost normované amplitudy přechodné propustnosti. . . . .	40
4.1.5 Normovaná dynamika přechodné propustnosti vzorku C (excitace 400 nm, sondování 400 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence. . . . .	41
4.1.6 Procesy určující původ signálu přechodné propustnosti v Si NCs při rozdílných energiích sondovacích fotonů. (a) Při sondování fotony s energií ležící pod zakázaným pásem může nastat pouze absorpce z excitovaných stavů. (b) Při sondování fotony s energií ležící nad zakázaným pásem je absorpce na excitovaných nosičích náboje doprovázena fononovým zesílením nepřímé absorpce (čárkované šipky znázorňují fononovou emisi a absorpci). . . . .	42
4.1.7 Spektra propustnosti vzorku C pro pět různých teplot vzorku. . . . .	43

4.1.8 Normovaná dynamika přechodné propustnosti vzorku C pro čtyři různé hodnoty vlnové délky sondovacího svazku (450, 530, 640 a 730 nm), excitace 400 nm. Přejato z [63]. . . . .	44
4.2.1 Dynamika přechodné propustnosti vzorku C na nanosekundové časové škále (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence excitačního svazku 11 mJ/cm <sup>2</sup> ). Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa <i>y</i> je logaritmická). . . . .	45
4.2.2 (a) Časový vývoj PL spektra vzorku A a odpovídající časově integrované spektrum (excitace 400 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence 3,7 mJ/cm <sup>2</sup> ). (b) Doznívání PL vzorku A a tenkého SiO <sub>2</sub> filmu bez Si NCs na spektrálním intervalu 450-550 nm. . . . .	46
4.2.3 Porovnání intenzitní závislosti amplitudy časově integrovaného PL signálu (plné čtverečky) a amplitud jednotlivých komponent diferenciální propustnosti (pikosekundová komponenta - hvězdičky; nanosekundová komponenta - prázdné čtverečky). Na obrázku jsou uvedeny hodnoty pro vzorek C. . . . .	47
4.3.1 (a) Normované doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra vzorků A & AH2. K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Plné čáry jsou fity rovnicí (4.3.1). Grafy jsou zobrazeny v semilogaritmickém měřítku (osy <i>y</i> jsou logaritmické). Vložka znázorňuje časově integrovaná spektra měřená pomocí rozvírací kamery v kombinaci se spektrografem. (b) Závislost parametrů <i>stretched</i> exponenciální funkce (4.3.1) na tloušťce původní křemíkem obohacené vrstvy. Hodnoty parametrů $\tau$ a $\beta$ se vztahují k doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra. . . . .	49
4.3.2 Schéma P <sub>b(0)</sub> a P <sub>b1</sub> defektů lokalizovaných na rozhraní [100]Si/SiO <sub>2</sub> . Nakresleno podle [74]. . . . .	51



4.3.3 Parametry <i>stretched</i> exponenciální funkce (4.3.1) napříč červeného- blízkého infračerveného PL pásu. Závislosti jsou zobrazeny pro vzorky, které byly dožihány ve vodíkové atmosféře (vzorek AH2 - černé čtverečky, vzorek BH2 - červená kolečka, vzorek CH2 - modré trojúhelníky). Plné čáry jsou fity závislostí (4.3.2). Vložka znázorňuje předpokládanou energetickou závislost hustoty stavů - viz text. . . . .	52
5.1.1 Dynamika přechodné propustnosti studovaných vzorků (excitace 400 nm, sondování 1300 nm, pulzy délky 100 fs). Data jsou v se- milogarithmickém měřítku zobrazena pro laserové fluence (a) 10,4 mJ/cm <sup>2</sup> a (b) 1,0 mJ/cm <sup>2</sup> . Vzorky se odlišují tloušťkou SiO <sub>2</sub> bariéry, která odděluje vrstvy s křemíkovými NCs, jak je schematicky znázorněno na vložce panelu (a). . . . .	55
5.1.2 Intenzitní závislost amplitudy přechodné propustnosti. Příмка představuje fit lineární závislostí. . . . .	56
5.1.3 Závislost výrazu $([N_0/N(t)] - 1)$ na čase pro dvě různé hodnoty la- serové fluence, vzorek S1.0H2. Přímkы představují fit lineární funkcí. . . . .	57
5.1.4 Závislost směrnic, získaných z lineární závislosti $([N_0/N(t)] - 1) =$ $f(t)$ , na tloušťce SiO <sub>2</sub> bariéry $x$ . Graf je zobrazen v semilogarit- mickém měřítku (osa $y$ je logaritmická). Plná čára představuje fit exponenciální závislostí. Směrnice jsou rovny součinu bimole- kulárního koeficientu $B$ a počáteční hustoty nosičů náboje $N_0$ . . . . .	58
5.2.1 (a) EFTEM snímek zobrazující rovinný pohled na uspořádání a ve- likost křemíkových NCs. (b) EFTEM průřez strukturou vzniklou vysokotelním žíháním SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub> supermřížek, které byly de- ponovány tak, že tloušťka SiO <sub>2</sub> bariéry se definovaně měnila od 0,5 do 5,0 nm, zatímco tloušťka každé SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> vrstvy byla stejná. (c) Naměřené tloušťky jednotlivých SiO <sub>2</sub> bariér na obr. (b) a jejich porovnání s původními tloušťkami nanesených SiO <sub>2</sub> vrstev. . . . .	60
5.2.2 Schéma struktury uvažované v modelu pro analýzu dat uvedených na obrázku 5.1.4. . . . .	61

5.2.3 Porovnání experimentálních dat (kolečka, použity hodnoty pro $2F$ z obrázku 5.1.4) a modelu interagujících NCs (plná čára). Směrnice lineární závislosti $([N_0/N(t)] - 1) = f(t)$ jsou rovny součinu bimolekulárního koeficientu $B$ a počáteční hustoty nosičů náboje $N_0$ . Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa $y$ je logaritmická). . . . .	62
6.1.1 Časový vývoj PL spektra vzorku Da125H2 a odpovídající časově integrované spektrum (excitace 400 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence 2,3 mJ/cm <sup>2</sup> ). . . . .	66
6.1.2 Normované doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra vzorků Da125 a Da125H2. Průběhy jsou zobrazeny pro tři rozdílné teploty vzorků (10, 160 a 300 K). K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Plné čáry jsou fity rovnicí (4.3.1). Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa $y$ je logaritmická). Vložka znázorňuje časově integrovaná spektra měřená pomocí rozmítací kamery v kombinaci se spektrografem. . . . .	67
6.1.3 Vliv teploty na mikrosekundovou dynamiku PL. (a) Teplotní závislost průběhu doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra. Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa $y$ je logaritmická). (b) Snímek z rozmítací kamery zobrazující spektrální a časový vývoj PL pro tři rozdílné hodnoty teplot (10, 160 a 300 K). K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. . . . .	68
6.1.4 Teplotní závislost parametrů <i>stretched</i> exponenciální funkce. Uvedené hodnoty $\tau$ a $\beta$ se vztahují k doznívání PL v maximu časově integrovaného PL spektra. . . . .	69
6.1.5 Parametry $\tau$ a $\beta$ napříč červeného-blízkého infračerveného PL pásu. Závislosti jsou zobrazeny pro tři různé hodnoty teplot (10, 160 a 300 K). . . . .	70

7.1.1 Časově integrovaná PL spektra vzorků křemíkových NCs v SiC matrici. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 442 nm, plošná hustota výkonu $\approx 3 \text{ W/cm}^2$ ).	73
7.1.2 Časově integrovaná PL spektra vzorků (a) I, (b) Both-B, (c) SiC-B a (d) SRC-B. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 442 nm, plošná hustota výkonu $\approx 3 \text{ W/cm}^2$ ). Graf demonstruje vliv dodatečné vodíkové pasivace na PL vlastnosti zkoumaných vzorků.	74
7.1.3 Časově integrované PL spektrum referenčního vzorku v podobě tenkého SiC filmu s SiC NCs. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 442 nm, plošná hustota výkonu $\approx 3 \text{ W/cm}^2$ ).	75
7.2.1 Normované doznívání PL v maximu časově integrovaného spektra vzorků (a) I, (b) Both-B, (c) SiC-B a (d) SRC-B. K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Plné čáry jsou fity monoexponenciální funkcí. Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa $y$ je logaritmická).	77
7.2.2 (a) Normovaná pikosekundová dynamika PL vzorku Both-B na 730 nm (excitace 400 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence $14 \text{ mJ/cm}^2$ ). (b) Normovaná pikosekundová dynamika přechodné propustnosti vzorku Both-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence excitačního svazku $10 \text{ mJ/cm}^2$ ). Grafy jsou zobrazeny v semilogaritmickém měřítku (osa $y$ je logaritmická).	78
7.2.3 Dynamika přechodné propustnosti vzorku Both-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence ( $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ , $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ , $1,0 \text{ mJ/cm}^2$ , $5,2 \text{ mJ/cm}^2$ a $10,4 \text{ mJ/cm}^2$ ). Vložka znázorňuje intenzitní závislost normované amplitudy přechodné propustnosti.	79
7.2.4 Normovaná počáteční dynamika přechodné propustnosti vzorku Both-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs) pro pět různých hodnot laserové fluence ( $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ , $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ , $1,0 \text{ mJ/cm}^2$ , $5,2 \text{ mJ/cm}^2$ a $10,4 \text{ mJ/cm}^2$ ).	80

7.2.5 Normovaná počáteční dynamika přechodné propustnosti vzorků I, Both-B, SiC-B a SRC-B (excitace 400 nm, sondování 800 nm, pulzy délky 100 fs, laserová fluence 1,3 mJ/cm <sup>2</sup> ). Časový vývoj přechodné propustnosti odráží dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje. . . . .	81
8.1.1 Časově integrovaná PL spektra vzorků křemíkových NCs v Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> matrici. K buzení byl použit kontinuální He-Cd laser (vlnová délka 325 nm, plošná hustota výkonu 0,4 W/cm <sup>2</sup> ). . . . .	84
8.1.2 Normované doznívání PL vzorků N2nm-N5nm na spektrálním intervalu 480-680 nm. K buzení byly použity 100-femtosekundové pulzy o vlnové délce 400 nm. Graf je zobrazen v semilogaritmickém měřítku (osa <i>y</i> je logaritmická). . . . .	85

# Seznam tabulek

2.1	Parametry přípravy studovaných vzorků křemíkových NCs zabudovaných do SiO <sub>2</sub> matrice. Vzorky, jejichž název končí na H2 (AH2, BH2, CH2, Da125H2, S1.0H2, S1.6H2, S2.2H2 a S2.8H2), byly dodatečně dožhánány ve vodíkové atmosféře. . . . .	25
2.2	Parametry přípravy studovaných vzorků křemíkových NCs zabudovaných do SiC matrice. . . . .	26
2.3	Parametry přípravy studovaných vzorků křemíkových NCs zabudovaných do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> matrice. . . . .	27

# Seznam zkratek

NC — nanokrystal (z anglického *nanocrystal*)

NCs — nanokrystaly (z anglického *nanocrystals*)

PL — fotoluminiscence (z anglického *photoluminescence*)

PECVD — depozice z plynné fáze za asistence plazmatu (z anglického *plasma-enhanced chemical vapor deposition*)

SRC — křemíkem obohacený karbid  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  (z anglického *silicon rich carbide*)