

Posudek disertační práce nazvané „Časově rozlišená spektroskopie polovodičových nanostruktur“ vypracované Miroslavem Kořínkem na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy

Práce se zabývá studiem fotoindukované dynamiky nábojů v křemíkových nanokrystalech zabudovaných v dielektrickém materiálu. Jedná se o velmi aktuální problematiku, která podporuje snahy o propojení velmi dobře zvládnutých technologií objemového křemíku, a současného dosažení dalších podstatných vlastností jako je emise světla ve viditelné části spektra, citlivost na okolní prostředí nebo generování více nábojů jediným fotonem. Jsou zkoumány nanokrystaly připravené tepelným rozkladem supermřížek obsahujících vrstvy obohacené křemíkem: tato metoda umožňuje výrobu vzorků s dobře definovanými parametry jako jsou velikost nanokrystalů nebo stupeň perkolace.

Těžištěm zájmu jsou křemíkové nanokrystaly zabudované v křemenné matici. S využitím řady optických metod (fotoluminescenční měření a spektroskopie typu optická excitace a sondování) byl získán ucelený pohled na fotoindukovanou dynamiku nábojů na velmi široké časové škále (ps – μ s); byl mj. studován vliv velikosti nanokrystalů, tloušťky izolující bariéry i způsobu žíhání. Řada zajímavých vlastností byla zjištěna i pro nanokrystaly zabudované v maticích z karbidu křemíku a nitridu křemičitého. Je přirozené, že takto rozsáhlá práce svádí k položení řady otázek a k zamyšlení nad dalšími možnými směry bádání. Ocenil bych, kdyby některé z připojených dotazů byly zodpovězeny v průběhu obhajoby.

Velmi pěkná je grafická úprava práce, upozornit lze snad jen na nevýrazné odlišení popisků obrázků od vlastního textu. Výhrady mám k častému používání slangových výrazů; pojmy jako laserová fluence (ačkoliv je v práci správně definována jako plošná hustota energie v pulzu) mohou být zavádějící. Celkový dojem práce zbytečně kazí četné nepřesnosti, jejichž příklady jsou připojeny.

Miroslav Kořínek je autorem několika prací v impaktovaných časopisech ($3 \times$ J. Appl. Phys., Physica E) a prvním autorem článku zaslaného do prestižního časopisu Scientific Reports. Ve své disertační práci prokázal schopnost samostatné tvůrčí práce. Přes dílčí nejasnosti se jedná o velmi zdařilou disertační práci, která s přehledem splňuje požadavky standardně kladené na disertační práce v daném oboru.

Hynek Němec

V Praze dne 6. listopadu 2014

Otázky

- Vlastnosti nanokrystalů jsou v práci často porovnávány s vlastnostmi porézního křemíku, jehož struktura má blíže k nanotyčinkám. Nakolik je toto srovnání opodstatněné?
- V části 4.1.1 je přechodná absorpce přisouzena interakci s excitovanými nosiči. Jedná se o analogii absorpce na volných nosičích v objemových polovodičích? Byla tato interpretace ověřena například sondováním s různými energiemi fotonu menšími, než šířka zakázaného pásu? Jak by se změnil obrázek 4.1.2 v případě, že by byly změřené přechodné propustnosti normalizovány počtem absorbovaných fotonů? Bylo by pak za předpokladu absorpce na „volných“ nosičích možné odhadnout kvantový výtěžek fotoexcitace párů elektron+díra?
- V téže části je jasně pozorována bimolekulární povaha rekombinace a je diskutováno, že se takto mohou projevovat i specifické Augerovy procesy. K jaké interpretaci se kloníte, a proč? Byly bimolekulární rekombinační koeficienty určeny na základě fitu dynamiky přechodné propustnosti pro jednu excitační hustotu, nebo z globálního fitu sady křivek změřených pro různé excitační hustoty?
- Dynamika přechodné propustnosti v části 4.1.2 je přisouzena nepřímé absorpci za účasti nerovnovázné populace fononů, a teplotní závislosti šířky zakázaného pásu. Je také uvedeno, že tvar dynamiky nezávisí na excitační hustotě. Mělo by ale docházet i k absorpci na excitovaných nosičích, jak je ostatně naznačeno i na obr. 4.1.6b. Za předpokladu Drudeho odezvy je optická vodivost (a tedy i přechodná propustnost) přímo úměrná vlnové délce; vzhledem ke srovnatelným amplitudám přechodné propustnosti na 400 a 1300 nm by tak přechodná propustnost na 400 nm měla obsahovat významný příspěvek právě v důsledku absorpce na excitovaných nosičích. Odpovídající zpomalení dynamiky při růstu excitační hustoty je na obr. 4.1.5 dokonce přímo vidět. Jaký průběh by měla dynamika po očištění od absorpce na excitovaných nosičích? Bude stále platit uvedená interpretace pozorovaných dynamik? Je možné spektroskopicky potvrdit roli nerovnovázné populace fononů? Například s rostoucí energií excitujících fotonů by měla růst populace fononů, a tedy i tranzientní signál; bylo by také možné očekávat korelaci mezi absorpčním spektrem v rovnováze a spektrem přechodné propustnosti pro různé vlnové délky sondovacího svazku. Byly některé z těchto měření provedeny?
- Je rozdíl mezi vlastnostmi nanokrystalů a efektivními vlastnosti soustavy nanokrystal+matice; to se v práci týká především absorpčního koeficientu α a hustoty fotoexcitovaných nosičů N . Předpokládám, že se v práci jedná o absorpci a hustotu nosičů v nanokrystalech. Jakým způsobem byl absorpční koeficient α stanoven? Můžete doplnit jeho hodnoty pro studované vzorky? Na str. 58 je z uvedených hodnot B a N_0B možné dopočítat počáteční hustotu nábojů $N_0 \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, což je téměř 60 nábojů na nanokrystal (pro 10 mJ/cm^2). Za předpokladu parabolčnosti pásu a efektivní hmotnosti stejné, jako v objemovém křemíku, tak zjistíme, že v nanokrystalech budou zaplněny stavy až do energií 1.8 eV nade dnem vodivostního pásu. Jaké mohou být důsledky takto intenzivní excitace? Může dojít k saturaci absorpce excitačního svazku?
- Dá se amplituda dlouhé komponenty na obr. 4.2.3 popsat kinetickým modelem, rov. (4.1.1)?
- V části 5.1 není l tloušťka vzorku, ale délka fotoexcitované oblasti, tzn. v daném případě přibližně součet tlouštěk vrstev obohacených křemíkem. Absorpční průřez bude pravděpodobně korelován s plochou průřezu nanokrystalů. Bylo by možné sestavit graf

závislosti absorpčního průřezu na velikosti nanostruktury pro materiály diskutované na straně 56?

- Pozorovaná závislost dynamiky rekombinace na tloušťce izolační křemenné vrstvy je nesmírně překvapivá. Oceňuji, že je toto pozorování v práci velmi dobře podloženo – nebylo jednoduché zformulovat doplňující otázky, pokoušející se tuto závislost dále osvětlit. Bylo zkoumáno, zda při růstu nedochází v křemenných bariérách k vytváření nebo relaxaci mechanického napětí, které by v závislosti na jejich tloušťce měnilo vlastnosti nanokrystalů? Může při tepelném rozkladu docházet k difuzi křemíku do křemenných bariér, a tím k určité komunikaci mezi nanokrystalami v jednotlivých vrstvách? Tvzení o exponenciálním poklesu rychlosti rekombinace je poměrně silné, zejména s přihlédnutím k malému rozsahu tlouštěk křemenných bariér (poměr max/min = 2.3; pouhé 4 body). Na straně 63 je uveden vztah pro dosah vlnových funkcí zachycených částic: po dosazení $E_{tr} = 1$ eV (cca šířka zakázaného pásu) dostaneme charakteristickou vzdálenost 0.4 nm, která je stále podstatně kratší, než rychlost poklesu maticového elementu (5.2.2) – můžete tento nesoulad komentovat? Je v principu možné provést spektroskopická měření na jediné vrstvě SiO_x ?
- V části 8.1 je uvedeno, že dochází k posunu maxima v luminescenčním spektru křemíkových nanokrystalů v Si_3N_4 v důsledku interferencí v jednotlivých vrstvách vzorku. Analogický jev by bylo možné očekávat i v případě absorpce, a to i u nanokrystalů v křemenné matici. Mohou tyto interference ovlivnit stanovení absorpčního koeficientu α ? Nemohou být rozdílné interference a následně určitý trend v hodnotách absorpčního koeficientu příčinou závislosti rychlosti rekombinace na tloušťce bariéry v kapitole 5?

Příklady nepřesností

- Strana 21: Podmínka homogenní excitace neznamená, že nedochází k difuzi. Vliv difuze do stran závisí na poměru šířky excitačního svazku a difuzní vzdálenosti. Může také docházet k difuzi do hloubky; rozhodující pak je poměr absorpční hloubky a difuzní vzdálenosti.
- Strana 23: ... 30 – 40 vrstev ... supermřížek znamená spíše 30 – 40 dvojvrstev ...
- Kapitola 2: Není uveden podrobnější popis přípravy. Například, v případě vzorků SiO_x/SiO_2 je sice uveden odkaz na články [39] a [47]; první z nich však je z roku 2002 a v druhém z nich se jedná o vzorky na křemíkovém substrátu. Vystávají tak přirozené otázky, zda za 12 let nedošlo k pokroku v technologii přípravy, nebo zda není rozdíl v technologii a ve vlastnostech vzorků, je-li depozice provedena na křemenný, nikoliv křemíkový substrát.
- Strana 29: posuvný neutrální šedý filtr = (posuvný) šedý přechodový filtr
- Část 3.2: Popis činnosti fázově citlivého zesilovače je nepřesný a neúplný; vzhledem k tomu, že se jedná a široce používanou metodu, bylo by bývalo vhodnější popis vypustit.
- V rovnici (4.1.2) ani v definici $I(t)$ není podstatná amplituda, ale integrál generačního členu. Jinými slovy, v této rovnici není ani implicitně uveden ten nejdůležitější parametr: plošná hustota fotonů v pulzu, resp. plošná hustota energie v pulzu. Takový vztah by přitom byl podstatně účelnější, než uvedení vztahu pro gaussovský tvar (ten jednak není měřen, a dále stejně výsledky prakticky neovlivňuje).