

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA

DISERTAČNÍ PRÁCE



Karel ŽÍDEK

Nelineární optické vlastnosti křemíkových nanostruktur

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: *Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.*

Konzultanti disertační práce: *Prof. RNDr. Ivan Pelant, CSc.*

Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Studijní program: *Optika a optoelektronika, Fyzika*

Rád bych poděkoval doc. Františku Trojánkovi, prof. Ivanu Pelantovi a prof. Petru Malému, bez jejichž pomoci a rad by tato práce nemohla vzniknout. Děkuji své ženě Janě a svým rodičům za vytrvalou podporu, prof. Berndu Hönerlagovi za nezištnou pomoc při mém pobytu ve Strasbourgu a všem svým kolegyním a kolegům za podporu a vytvoření tvůrčí atmosféry.

Prohlašuji, že jsem svou disertační práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne

Karel Židek

Abstrakt

Název práce: Nelineární optické vlastnosti křemíkových nanostruktur

Autor: Karel Žídek

Katedra (ústav): Katedra chemické fyziky a optiky

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

E-mail vedoucího: trojanek@karlov.mff.cuni.cz

Abstrakt: Disertační práce se zabývá nelineárními optickými jevy a ultrarychlým vývojem luminiscence křemíkových nanokrystalů. Pomocí metody optického hradlování signálu (časové rozlišení až 250 fs) porovnáváme ultrarychlý vývoj luminiscence křemíkových nanokrystalů s různými velikostmi (v řádu jednotek nanometrů) a také s rozdílnými formami pasivace. Pro nanokrystaly, kde po excitaci dominuje vliv zachytávání nosičů do povrchových stavů nanokrystalu, navrhuje teoretický popis závislosti rychlosti těchto procesů na vlastnostech nanokrystalů. Dále v práci podrobně zkoumáme působení Augerovy rekombinace, která se projevuje jak v časově rozlišené, tak i v časově integrované emisi vzorků. Experimentální data velmi dobře popisuje námi navržený model na bázi kinetických rovnic. Závěr práce se zaměřuje na zkoumání ultrarychle dohasínající stimulované emise. U stávajících metod měření optického zisku (VSL a SES) navrhuje jejich rozšíření pro detekci ultrarychlého optického zisku. Experimentální data získaná realizací tohoto rozšíření porovnáváme s vytvořeným numerickým modelem. Z výsledků, které odpovídají teoretickým předpokladům, usuzujeme na přítomnost ultrarychlé stimulované emise v křemíkových nanokrystalech doznívající na sub-pikosekundové časové škále. Práce podává komplexní pohled na ultrarychlé děje v křemíkových nanokrystalech a jejich vliv na účinnou luminiscenci a stimulovanou emisi těchto nanokrystalů.

Klíčová slova: nanokrystaly, křemík, ultrarychlá luminiscence, optický zisk

Title: Nonlinear optical properties of silicon nanostructures

Author: Karel Žídek

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: trojanek@karlov.mff.cuni.cz

Abstract: This PhD thesis focuses on nonlinear optical phenomena and ultrafast luminescence dynamics in silicon nanocrystals. By using an optical gating method (time resolution up to 250 fs) we compare an ultrafast luminescence decay in silicon nanocrystals having various sizes (in the order of nanometers) and various surface capping. We propose a theoretical description of how ultrafast processes rates depend on nanocrystal properties for the nanocrystals in which after an excitation a fast carrier trapping at nanocrystal surface states prevails. Furthermore, we investigate in detail effects of Auger recombination, which acts both on the time-resolved and on the time-integrated sample emission. Experimental data are well described by a proposed model based on rate equations. The final part of the thesis is devoted to the study of a rapidly decaying stimulated emission in the silicon nanocrystals. We propose an extension of currently used optical gain measurement methods (VSL, SES) aimed at detecting an ultrafast optical gain. Experimental data acquired by the proposed experimental setups are compared with numerical simulations. According to the results, which correspond very well to the theory, we assume that an ultrafast-decaying stimulated emission with sub-picosecond lifetime is present in silicon nanocrystals. In summary, the thesis reports in detail on the ultrafast electronic processes in silicon nanocrystals and on how they manifest themselves in spontaneous as well as stimulated optical emission.

Keywords: nanocrystals, silicon, ultrafast luminescence, optical gain

Obsah

1 Úvod	1
1.1 Od elektroniky k optoelektronice	2
1.2 Členění kapitol	4
2 Optické vlastnosti nanokrystalů křemíku	5
2.1 Kvantově-rozměrový jev v nanokrystalech	6
2.1.1 Specifika nanokrystalů nepřímých polovodičů	8
2.2 Původ fotoluminiscence nanokrystalů Si	8
2.2.1 Původ S-pásu fotoluminiscence	10
2.2.2 Původ F-pásu fotoluminiscence	11
2.3 Časový vývoj fotoluminiscence	12
2.3.1 Ultrarychlé děje	12
2.3.2 Doznívání luminiscence na mikrosekundové škále	15
2.3.3 Augerova rekombinace	16
2.3.4 Stimulovaná emise	18
2.4 Polarizační vlastnosti fotoluminiscence	19
2.4.1 Dielektrický model	20
2.4.2 Symetrie stavů	20
3 Příprava a charakterizace nanokrystalů křemíku	21
3.1 Porézní křemík	22
3.1.1 Parametry přípravy	23
3.1.2 Příprava zkoumaných vzorků	24
3.1.3 Sol-gelové vzorky porézního křemíku	26
3.1.4 Koloidní vzorky porézního křemíku	27
3.2 Růst nanokrystalů z vrstvy s přebytkem atomů křemíku	30
3.2.1 Parametry žíhání	30
3.2.2 Příprava iontovou implantací Si ⁺	31
3.2.3 Příprava naprašováním Si	33
3.2.4 Příprava chemickou depozicí Si	33
3.3 Další metody přípravy	33
4 Ultrarychlá luminiscence nanokrystalů křemíku	35
4.1 Metoda up-konverze	37
4.2 Vliv povrchových stavů nanokrystalu na ultrarychlou luminiscenci	38
4.2.1 Zkoumané vzorky	38
4.2.2 Spektrální závislost dynamiky luminiscence	39
4.2.3 Model	40
4.2.4 Energetické rozdělení povrchových stavů	41
4.2.5 Srovnání modelu a experimentu	43
4.2.6 Děje na sub-nanosekundové a nanosekundové škále	44

4.2.7	Shrnutí	45
4.3	Modrá luminiscence porézního Si	46
4.3.1	Zkoumané vzorky	46
4.3.2	Dynamiky a spektra ultrarychlé luminiscence	47
4.3.3	Excitační spektra luminiscence	48
4.3.4	Polarizační vlastnosti luminiscence	50
4.3.5	Dvou- a jednofotonově buzená luminiscence	52
4.3.6	Diskuse	54
4.3.7	Shrnutí	55
4.4	Ultrarychlá luminiscence dalších typů křemíkových nanostruktur	55
4.4.1	Křemíkové nanokrystaly připravené naprašováním	56
4.4.2	Změna dynamiky luminiscence pasivací xylenem	58
4.5	Závěr	60
5	Augerova rekombinace v křemíkových nanokrystalech	62
5.1	Experimentální uspořádání	63
5.1.1	Zkoumané vzorky	63
5.1.2	Použité experimentální uspořádání	64
5.2	Sub-nanosekundová složka luminiscence	65
5.2.1	Intenzitní závislosti	65
5.2.2	Nadexcitační luminiscence	70
5.2.3	Časově rozlišená měření	71
5.2.4	Diskuse původu rychlé složky luminiscence	72
5.3	Model nelineární složky luminiscence	74
5.3.1	Zavedení modelu a veličin	74
5.3.2	Srovnání modelu s experimentem	75
5.4	Projevy Augerovy rekombinace v časově integrované luminiscenci	76
5.4.1	Intenzitní závislost luminiscence	77
5.4.2	Diskuse původu luminiscenčních pásů	78
5.5	Závěr	78
6	Optický zisk v křemíkových nanokrystalech	80
6.1	Experimentální uspořádání	81
6.1.1	Metoda proměnné délky proužku (VSL)	81
6.1.2	Metoda posunujícího se excitačního bodu (SES)	82
6.1.3	Použité experimentální uspořádání	84
6.1.4	Zkoumané vzorky	85
6.1.5	Energie excitačních pulsů	86
6.2	Optický zisk v oblasti F-pásu	86
6.2.1	Měření VSL a SES	87
6.2.2	Intenzitní závislost	88
6.2.3	Diskuse původu zesílení ASE signálu	89
6.2.4	Shrnutí	90
6.3	Optický zisk na vnitřních stavech nanokrystalů	90
6.3.1	Ultrarychlá vs. pomalá složka luminiscence	91
6.3.2	Měření VSL a SES	91
6.3.3	Intenzitní závislost	93

6.3.4	Diskuse původu zesílení	93
6.4	Závěr	95
7	Optický zisk s ultrarychlým dohasínáním	97
7.1	Experimentální uspořádání	98
7.1.1	Zpoždění excitačního svazku	98
7.1.2	Použité experimentální uspořádání	101
7.1.3	Zkoumané vzorky	101
7.2	Teoretický popis	102
7.2.1	Klasická metoda VSL	104
7.2.2	Modelování zpoždění svazku	105
7.2.3	Spektrum zesílení	106
7.3	Výsledky měření	107
7.3.1	Zpoždění křemennou destičkou	107
7.3.2	Zpoždění stupňovitou destičkou	109
7.3.3	Průběžné zpoždění svazku	112
7.4	Diskuse původu zesílení	113
7.4.1	Zdánlivý optický zisk	113
7.4.2	Reálný optický zisk	116
7.5	Závěr	118
8	Závěr	119
A	Experimentální zařízení	125
A.1	Použité laserové systémy	126
A.2	Použité detekční systémy	127
B	Výpočet ultrarychlé dynamiky optického zisku	130
B.1	Zdrojový kód	131
B.2	Ukázka výstupních dat	133

1 Úvod

Tato práce je věnovaná studiu křemíkových nanokrystalů (zkráceně NK), které patří mezi nejkoumanější materiály posledních dvaceti let od objevu jejich účinné fotoluminiscence L. Canhamem [1] roku 1990. Důvodů je hned několik – kromě zmiňované účinné emise světla, kterou objemový Si zcela postrádá, jsou Si NK velmi citlivé na okolní prostředí, což otevírá možnost využití v nejrůznějších senzorech [2], a v neposlední řadě se v porovnání s objemovým Si projevují zesílenými nelineárními optickými jevy [3], což je právě předmětem zkoumání této práce.

Definice Si NK je velmi široká, proto upřesníme, že práce se zabývá Si NK o velikosti v řádu jednotek nanometrů, které se projevují fotoluminiscencí (FL) ve viditelné oblasti. Právě účinná FL přitahuje velkou pozornost, protože má velký potenciál využití v citlivých senzorech [2], luminiscenčních značkách na bázi Si NK používaných v biofyzice [4], a především v optoelektronice (resp. fotonice) [5]. Pro využití v optoelektronice však samotná účinná FL nepostačuje. Nutnou podmínkou je konstrukce laserového zdroje, což se dosud přes řadu pozorování stimulované emise [6–9] nepodařilo. Rovněž samotný původ účinné luminescence Si NK je i přes intenzivní výzkum stále předmětem sporů.

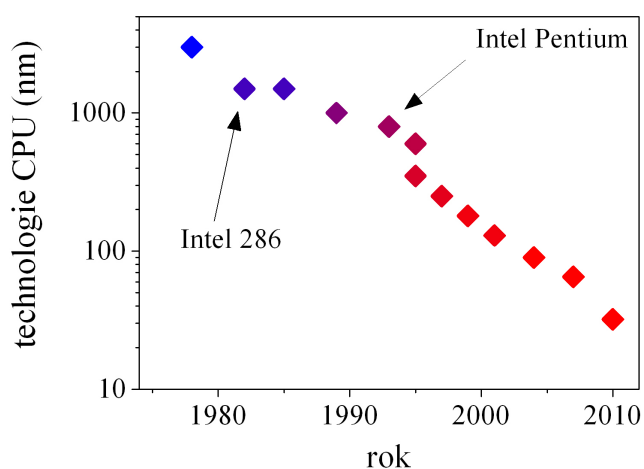
1.1 Od elektroniky k optoelektronice

Na úvod nastíníme důvody, proč je z hlediska optoelektroniky natolik atraktivní výzkum optických vlastností Si NK. Pro odpověď se musíme vrátit až do roku 1947, kdy byl vynalezen první tranzistor. Od té doby probíhá neustálá miniaturizace této součástky a celé elektroniky. S postupem času vznikla tzv. mikroelektronika jako obor zabývající se integrací elektronických součástek do čipů. Opravdový start tohoto oboru přišel s nástupem počítačů, kde v rámci zrychlování procesorů a zvyšování kapacity paměti byly neustále zmenšovány velikosti součástek až po dnešní standardní 32 nm technologii (rozměr značí velikost hradla tranzistoru) – pro srovnání, v roce 1978 používaly procesory 3.5 μm technologie (viz obr. 1.1).

V oblasti mikroelektroniky má křemík zcela výsadní pozici. Všechny další prvky dohromady se na trhu mikroelektroniky podílejí jen několika procenty, navíc zpracování křemíku je díky rozvinuté technologii o dva až tři řády levnější oproti například epitaxi II-VI nebo III-V polovodičů [10].

Rychlý rozvoj mikroelektroniky byl umožněný mimo jiné také brzkým vznikem standardizované technologie pro přípravu integrovaných obvodů CMOS (z angl. Complementary Metal–Oxide–Semiconductor) v roce 1963. Tato technologie se stala základem pro přípravu křemíkových integrovaných obvodů až po současnost a dnes se liší od své původní verze pouze rozměry elementů a rozsahem použitých materiálů. V současnosti však CMOS technologie naráží na hranice své použitelnosti. Důvodem je především rostoucí elektrický odpor součástek, který vede jednak k vyššímu vyzařování tepla a také ke zpomalování reakce součástek. Mimo to naráží v nanometrových škálách na problém přeslechů mezi dvěma spojeními.

Společnost ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) předpovídá posun až k 7 nm CMOS technologii [10], ale poukazuje na absenci technologie propojení součástek, která by umožnila požadovaný přenos signálu. Dnešní čipy mají v sobě přibližně 10 km propojení na cm^2 čipu [10] a očekává se další nárůst. Je tedy evidentní, že k dalšímu rozvoji mikroelektroniky bude



Obr. 1.1: Historický vývoj používaných technologií při výrobě mikroprocesorů (CPU).

potřeba rozšířit nebo zcela opustit standardy CMOS. Jednou z možností je použití optoelektroniky, kde se opticky přenáší data mezi jednotlivými mikroelektronickými jádry. Značně složitějším řešením by bylo čistě optické zpracování informace (fotonika). Základními problémy současné fotoniky je to, že chybí základní stavební blok (ekvivalent tranzistoru v elektronice), chybí vhodný materiál (ekvivalent dominantního Si), chybí jednotná unifikovaná technologie (ekvivalent CMOS).

Potíže při vývoji optoelektroniky způsobuje hlavně absence vhodného laserového zdroje světla, který by bylo možné snadno a levně integrovat do současné mikroelektroniky. Právě použití Si NK patří mezi jednu ze zkoumaných možností, jak takový zdroj získat, protože na rozdíl od objemového Si vykazují účinnou FL.

Existuje ale také několik konkurenčních přístupů. Například je možné přivést světlo z externího zdroje vláknem a převázat jej do integrovaných vlnodů pomocí speciálních mřížek na povrchu čipu. Tuto technologii dovedla firma Luxterra v roce 2007 ke komerčnímu produktu (optoelektronický přenašeč dat s rychlostí 40 GBit/s [11]). Další možností je použití hybridních technologií, kde zdrojem fotonů je III-V nebo II-VI polovodičový laser epitaxně připravený na čipu se standardní CMOS technologií – tzv. hybridní Si laser nebo též evanescentní Si laser. Tuto variantu rozvíjí firma Intel společně s UCLA [12], kde posledním úspěchem je představení prototypu optoelektronického přenašeče dat s rychlostí 50 GBit/s [13].

I přes tyto úspěchy je zřejmé, že otázka vhodného zdroje pro optoelektroniku není zcela vyřešena. Uvedená řešení totiž neumožňují v případě externího zdroje úplnou integraci na čip nebo používají složité výrobní technologie (III-V polovodičová epitaxe). Obojí značně prodražuje výrobu optoelektronických čipů. Proto paralelně k vývoji těchto technologií pokračuje snaha o vytvoření čistě křemíkového laseru či jiné cenově srovnatelné alternativy. To dokazuje i výzkum firmy Intel ve spolupráci s MIT na konstrukci germaniovo-křemíkového laseru [14] nebo nedávná zpráva firmy Hitachi o studiu optického zisku na křemíkových kvantových jamách připravených CMOS technologií [15].

Si NK patří stále mezi atraktivní materiály, které se mohou stát průlomovým pro optoelektroniku. Při publikované kvantové účinnosti FL až 60% [16, 17] (při pokojové teplotě) a pozorovaném optickém zisku [6–9] má pro to ideální předpoklady.

1.2 Členění kapitol

V této práci se po stručném shrnutí dosavadních poznatků o optických vlastnostech Si NK v kapitole 2 zmíníme o možnostech přípravy Si NK, včetně přípravy všech zkoumaných vzorků (kapitola 3). Poté se v kapitole 4 zaměříme na měření ultrarychlé dynamiky FL v Si NK, což je jedna z nejméně prouzkoumaných oblastí kvůli nutnosti použití speciálních experimentálních technik.

Dále už se budeme věnovat nelineárním jevům v Si NK. Nejdříve Augerově rekombinaci v kapitole 5. Ta je významný nezářivý rekombinační kanálem v Si NK při vysokých intenzitách excitace. Proto je znalost projevů Augerovy rekombinace zásadní pro zkoumání možnosti přítomnosti optického zisku na Si NK, což bude předmětem kapitoly 6. Znalosti všech předchozích kapitol pak budou využity při zkoumání možných projevů optického zisku s velmi krátkou (sub-pikosekundovou) dobou života v kapitole 7. Představíme námi navržené rozšíření stávajících metod měření optického zisku na zkoumání stimulované emise se sub-pikosekundovou dobou života. Také uvedeme teoretický popis a experimentální realizaci těchto rozšíření. Výsledky práce pak shrneme ve stručném závěru v kapitole 8.

2 Optické vlastnosti nanokrystalů křemíku

Změna optických vlastností je jedním z nejvýraznějších projevů kvantově-rozměrového jevu u polovodičových NK. Ten, společně s vlivem povrchu NK, určuje řadu specifických vlastností nanostruktur jako je spektrální posun absorpčních a luminiscenčních spekter s velikostí NK, pozorování excitonů za pokojové teploty a výrazná závislost na okolním prostředí. Teorie vlivu kvantově-rozměrového jevu na optické vlastnosti polovodičů s přímým zakázaným pásem byla detailně popsána v celé řadě knih [18–20], proto zde bude uveden jen krátký přehled v části 2.1. Zaměříme se na specifika NK s nepřímým zakázaným pásem v části 2.1.1 a nejdůležitěji pak na výjimečnou vlastnost Si NK - jejich účinnou FL.

Té se budeme věnovat jak z pohledu původu FL (část 2.2), tak z časové dynamiky FL (část 2.3) a jejich polarizačních vlastností (část 2.4). Shrnutí experimentálních a teoretických výsledků na téma optické vlastnosti Si NK lze najít také v několika souborných článcích [21–23].

2.1 Kvantově-rozměrový jev v nanokrystalech

Kvantově-rozměrový jev (angl. quantum confinement effect) označuje projevy kvantování kinetické energie nosičů při jejich uzavření ve struktuře o velmi malém rozměru. O kvantovém omezení nosičů v polovodičích mluvíme v případě, kdy je rozměr struktury srovnatelný nebo menší než Bohrovův poloměr excitonu materiálu a_B :

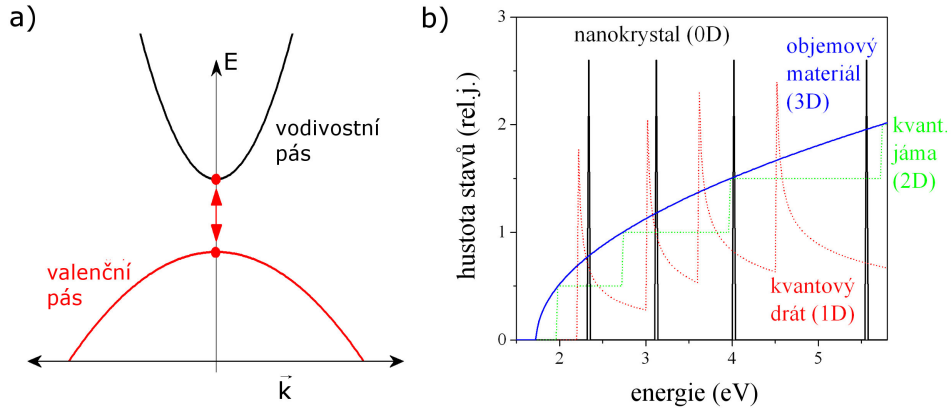
$$a_B = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2.1)$$

kde μ je efektivní hmotnost excitonu v materiálu určená ze znalosti efektivní hmotnosti elektronu m_e^* a díry m_h^* . V případě objemového Si je $a_B = 4,9$ nm. Efektivní hmotnosti nosičů lze určit z pásové struktury materiálu (viz např. obr. 2.1 a 2.2) podle vzorce:

$$1/m_{eh}^*(k) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}. \quad (2.2)$$

Pásová struktura nám také dává informaci o optických vlastnostech materiálu, které se odvozují z tzv. hustoty stavů. Tu určujeme ze vztahu $dN(E)/dE$, kde $N(E)$ je počet stavů s danou energií vztahený na jednotku objemu (viz obr. 2.1). Pro objemový polovodič s přímým zakázaným pásem je hustota stavů $g(E)$ úměrná $\sqrt{(E - E_g)}$, kde E_g je velikost zakázaného pásu materiálu. Pokud omezujeme pohyb nosičů v některých směrech a dosáhneme působení kvantově-rozměrového jevu na nosiče, mění se také hustota stavů kvůli kvantování kinetické energie elektronů a děr. Pro nejjednodušší modelový přístup lze uvažovat pohyb nosičů uvnitř nekonečných potenciálových bariér. V případě NK se pak hustota stavů mění na součet δ funkcí – absorpční a FL spektrum idealizovaných NK je tedy složeno z diskretních čar. Čára s indexem i je o energii ΔE_i posunutá vůči šírce zakázaného pásu E_g , což je možné u krychlového NK s velikostí strany d určit ze vzorce:

$$\Delta E_i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \frac{i^2}{d^2}. \quad (2.3)$$



Obr. 2.1: a) Zjednodušené schéma pásové struktury přímého polovodiče a přímé rekombinace nosičů (červená šipka). b) Hustota stavů pro parabolický pás přímého polovodiče v objemovém materiálu (modrá čára), kvantové jámě (zelené tečky), kvantovém drátu (červené tečky) a nanokrystalech (černá čára).

Změnu velikosti zakázaného pásu dostaneme při dosažení $i = 1$, vyšší stavy pak dosažením vyšších i . Tento vztah platí pouze za předpokladu, že vlastnosti polovodiče (efektivní hmotnosti) zůstanou stejné jako u objemového materiálu. Popsaný přístup je sice vzdálený realitě, jeho zdokonalením (například uvažováním konečné potenciálové bariéry, skutečného tvaru valenčního a vodivostního pásu a pod.) však vznikla celá skupina modelů založených na aproximaci efektivní hmotnosti (EMA z angl. effective mass approximation).

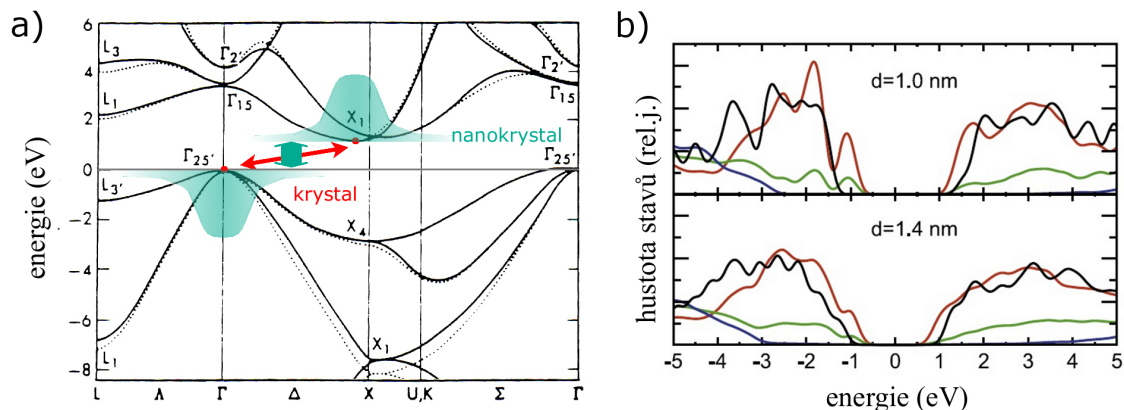
Výše zmíněné kvantování popsané rovnicí (2.3) vzniká v případě, že pro velikost NK d platí $d \gg a_B$. Jedná se o tzv. **režim slabého kvantování hladin** a dochází v něm ke kvantování energie celého excitonu o efektivní hmotnosti μ . V případě, kdy $d \ll a_B$, mluvíme o **režimu silného kvantování hladin**. Změna energie stavů daná kvantově-rozměrovým jevem je v tomto případě výrazně větší než vazebná energie excitonu, proto elektron a díra již nejsou vázány v excitonu. Lze je v první aproximaci považovat za dvě nezávisle se pohybující částice v NK a změnu velikosti zakázaného pásu lze určit součtem dvou příspěvků podle rovnice (2.3), kde za μ dosadíme efektivní hmotnost elektronu m_e^* a díry m_h^* :

$$E_{ij} = \frac{\hbar^2 \pi^2 i^2}{2m_e^* d^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 j^2}{2m_h^* d^2}. \quad (2.4)$$

Reálný vzorek je vždy složen z NK o různých velikostech, tedy s různými polohami hladin. Výsledná optická spektra vznikají součtem spekter jednotlivých NK – místo úzkých spektrálních čar pozorujeme široké spektrální pásy. V případě širokého rozdělení velikostí NK se mohou pásy slévat a kvantování diskrétních energetických hladin nemusí být v optických spektrech vůbec pozorovatelné.

Ne všechny typické vlastnosti NK vycházejí z ovlivnění energetických hladin kvantově-rozměrovým jevem. Důležitým aspektem je uvěznění nosičů na velmi malém prostoru, které nedovoluje jejich migraci a zvyšuje překryv vlnových funkcí elektronu a děr. To se projevuje zvýšením vlivu elektron-děrové výměnné interakce, díky čemuž mohou být v NK opticky aktivní i stavy, které se u objemového polovodiče zanedbávají (např. tripletní excitonové stavy) [24]. Důležité je ale také výrazné zesílení nelineárních jevů [3] a vícečásticových interakcí (např. Augerovy rekombinace).

Zmenšováním částice se zvětšuje poměr počtu atomů na povrchu ku počtu atomů uvnitř částice. Například pro NK o velikosti 5 nm leží 19% atomů na povrchu NK, pro NK o velikosti 2 nm je



Obr. 2.2: a) Pásové schéma objemového Si s vyznačeným stavem a nepřímým přechodem pro objemový Si (červené tečky a šipka); rozmazaný kvantový stav s kvazipřímým přechodem v případě nanokrystalu (tyrkysové rozdělení a šipka). b) Teoreticky vypočtená hustota stavů Si NK pro 2 velikosti NK pro hydrogenizované NK (černá čára), Si NK v SiO₂ (červená čára), stavy ve vrstvě SiO_x (zelená čára), stavy v amorfním SiO₂ (modrá čára), převzato z [28].

to dokonce už 47% [25]. NK jsou proto velmi citlivé na okolní prostředí. Optické vlastnosti NK o stejné velikosti, ale různé pasivace se mohou diametrálně lišit [26, 27].

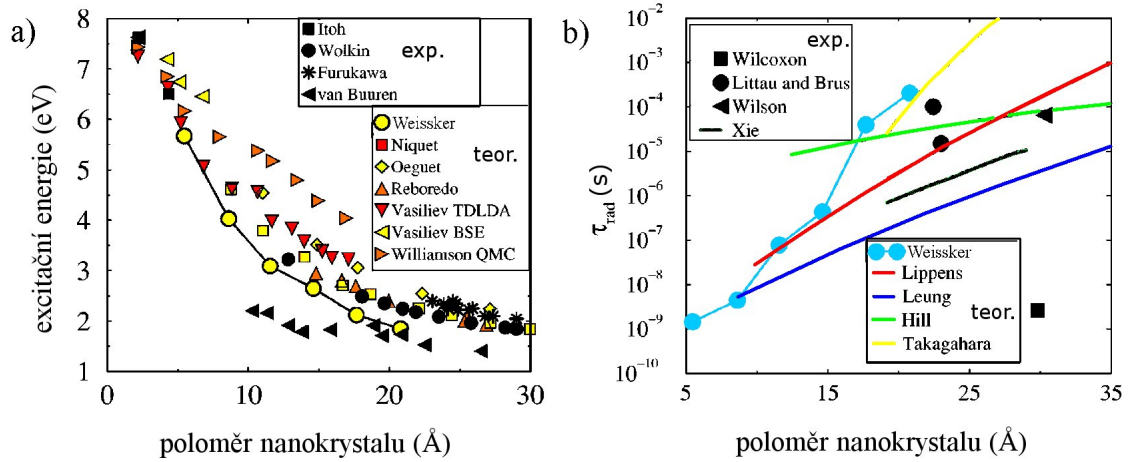
2.1.1 Specifika nanokrystalů nepřímých polovodičů

V případě polovodiče s nepřímým zakázaným pásem, což je i případ křemíku (viz obr. 2.2), se nepřímý zakázaný pás zachovává i u NK. Také u NK tedy probíhá částečně emise FL za účasti fononů, což bylo potvrzeno pozorováním fononových replik při rezonantním buzení Si NK [29]. Kromě absorpce a FL za účasti fononu se u Si NK o velikosti několik nanometrů uplatňují tzv. kvazipřímé přechody.

Díky uzavření nosičů ve velmi malém prostoru, kdy již neplatí předpoklad o pohybu nosiče v „nekonečné“ periodické struktuře, dochází k „rozmazání“ vlnové funkce nosičů v k-prostoru a vlnové funkce elektronu a díry v k-prostoru se mohou překrývat. I při požadavku na zachování k-vektoru může docházet k tzv. kvazipřímým přechodům, což výrazně zvyšuje pravděpodobnost zářivé rekombinace nosičů a tím zmenšuje dobu zářivé rekombinace o několik řádů. Tyto změny byly jednak teoreticky předpovězeny [30], jednak také experimentálně pozorovány jako změna poměru intenzity excitonové čáry a její fononové repliky při rezonantní excitaci Si NK [21]. D. Kovalev et al. určil, že poměr bezfononových přechodů roste s energií kvantového omezení jako $(E - E_g)^X$, kde X leží mezi 1,2 a 1,4 ($E_g = 1,12$ eV je velikost zakázaného pásu objemového Si).

2.2 Původ fotoluminiscence nanokrystalů Si

Oproti objemovému křemíku se NK vyznačují účinnou FL, a to i za pokojové teploty. V případě objemového křemíku je neúčinná emise dána nepřímým zakázaným pásem Si, který způsobuje nízkou pravděpodobnost zářivé rekombinace elektronu a díry. Nosiče mají dostatečnou dobu na to, aby náhodným pohybem narazily na nezářivé rekombinační centrum. Účinnost FL můžeme



Obr. 2.3: Excitační energie fotonů (a) a doba zářivé rekombinace (b) v závislosti na poloměru Si NK při vodíkové pasivaci (převzato z [24]); jsou zde uvedeny experimentální (exp.) a teoretické výpočty (teor.); reference pro jednotlivá data jsou uvedeny v [24] pod čísly: Itoh ref. 61, Wolkin ref. 2, Furukawa ref. 41, Van Buuren ref. 43, Niquet ref., Oeguet ref. 19, Reboredo ref. 11, Vasiliev ref. 17, Williamson ref. 14, Wilcoxon ref. 62, Littau ref. 55, Wilson ref. 62, Xie ref. 56, Lippens ref. 51, Hill ref. 54, Takagahara ref. 52.

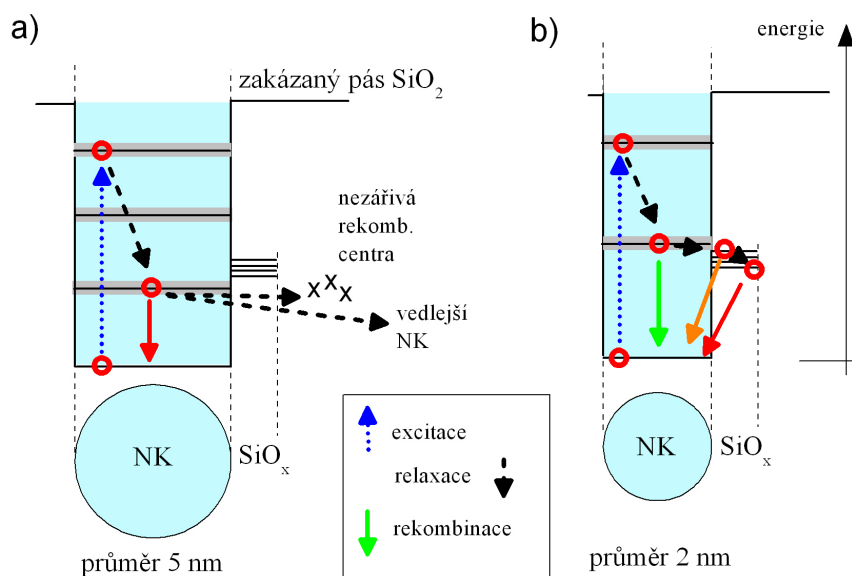
pro jednoduchý případ konkurence zářivého a nezářivého kanálu vypočítat vzorcem

$$\nu = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}, \quad (2.5)$$

kde τ_{nr} značí dobu nezářivé rekombinace a τ_r dobu zářivé rekombinace. Účinná FL Si NK je způsobena jednak zvyšováním nezářivé doby rekombinace, protože nosiče jsou generovány v omezeném prostoru odděleně od nezářivých rekombinačních center, jednak snižováním zářivé doby rekombinace díky kvazipřímým přechodům. Teoretické modely předpovídají kratší doby zářivé rekombinace pro zmenšující se nanokrystaly, ale jednotlivé modely pro daný poloměr NK se liší i v rámci 4 řádů (viz obr. 2.3) [24]. Významnou roli hraje také vliv povrchu, na kterém může dojít k zachycení nosiče a rekombinaci.

Ohledně původu účinné FL se stále vedou spory a velmi pravděpodobně se jedná o vliv několika různých mechanismů, které se liší pro jednotlivé velikosti a pasivace Si NK. Předpokládá se, že v případě vodíkem pasivovaných NK je FL tvořena rekombinací z vnitřních stavů NK. Ani pro tento relativně jednoduchý případ ale není zřejmé, jak závisí pozice FL na velikosti NK a jak se mění zářivá doba rekombinace, což dokazuje i značný rozptyl teoreticky určených hodnot na obr. 2.3.

V případě Si NK pasivovaných SiO_2 , kterými se tato práce převážně zabývá, je situace ještě složitější. Kromě rekombinace z vnitřních stavů NK se projevuje rekombinace na povrchu NK, která může zcela překrýt další rekombinační mechanismy. Obecně se u SiO_2 pasivovaných Si NK pozorují 2 výrazné pásy FL: tzv. S-pás (podle angl. slow, značící pomalou, mikrosekundovou rekombinaci), který je spektrálně v červené oblasti (maximum pásu mezi 580 nm až 900 nm) a tzv. F-pás (podle angl. fast, značící rychlou, nanosekundovou rekombinaci), který má maximum v modré spektrální oblasti (okolo 430 nm). Spektrální poloha a vlastnosti FL v těchto pásích se výrazně liší podle typu vzorku.



Obr. 2.4: Schéma rekombinačních procesů Si NK v SiO_2 matrici pro NK o průměru 5 nm (a) a 2 nm (b).

2.2.1 Původ S-pásu fotoluminiscence

Na emisi S-pásu se zřejmě podílí jak vnitřní stavy NK, tak i stavy na rozhraní NK- SiO_2 . Pro velké Si NK s průměrem výrazně větším než 3 nm, což odpovídá vlnovým délkám FL mezi 1100 nm do 700 nm, převládá rekombinace z vnitřních stavů NK [27]. Vnitřní stavy NK jsou energeticky výhodnější než povrchové stavy a nosiče zůstávají uvnitř NK, případně tunelují do stavů mimo NK nebo vedlejších NK, jak je znázorněno na obr. 2.4 vlevo. Podle četných pozorování spektrální poloha S-pásu v tomto případě reaguje na zmenšování NK modrým posuvem [27, 31, 32] a také byl pozorován teplotní spektrální posun S-pásu v souladu s teplotní změnou velikosti zakázaného pásu u objemového křemíku [32, 33].

Otázka původu S-pásu se komplikuje pro NK vyzařující na vlnových délkách kratších než 700 nm. Zde se kombinuje vliv povrchu NK s rekombinací na vnitřních stavech NK (viz obr. 2.4 vpravo). Při zmenšování velikosti NK se spektrální posun maxima S-pásu zcela zastaví na vlnových délkách mezi 590 nm až 650 nm [27, 34]. V tomto případě jsou nosiče velmi rychle zachyceny na povrchu NK [35, 36] a zde probíhá rekombinace většiny nosičů. Důležitou roli zde zřejmě hrají NBOHC defekty v SiO_2 (z angl. non-bridging oxygen hole center), kde je kyslíkový atom vázán pouze na jeden atom Si a jeden elektron zůstává nespárován. Tento defekt v SiO_2 má FL pás na 1,9 eV, tj. 650 nm. Rovněž přítomnost vazby $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ na povrchu NK se projevuje FL v červené oblasti [37] a některé druhy siloxenů (molekuly na bázi Si a O) vyzařují právě v širokém pásu v červené oblasti s dobrou dohasínání FL v řádu milisekund [38].

Ve spektrální oblasti S-pásu (kolem 1,5 eV) byl také teoreticky předpovězen G. Allanem et al. FL pás samozachyceného excitonu (dále jen STE, z angl. self-trapped exciton) [39]. STE by měl vznikat na vazbě Si-Si na povrchu NK. Experimentálně jeho práci potvrdil A. Y. Kobitski et al. [40] pomocí zkoumání teplotních závislostí FL v S-pásu. Pomocí STE je možné elegantně vysvětlit značný Stokesův posuv malých Si NK, který je přítomný také pro vodíkem pasivované NK, kde není možná rekombinace na rozhraní Si- SiO_2 .

■ 2.2.2 Původ F-pásu fotoluminiscence

V případě emise v modré spektrální oblasti (maximum okolo 430 nm) je mechanismus FL dosud předmětem sporů a byla navržena celá řada procesů, které mohou vést k modré FL. Možné zdroje FL se dají rozlišit do čtyř hlavních skupin: rekonstruované vnitřní stavy malých NK, defekty v SiO₂, molekuly na bázi křemíku a přímá rekombinace v Si NK v bodě Γ k-prostoru.

Hranice jednotlivých modelů jsou však nejasné – např. Si NK o velikosti 1 nm (přibližně 30 atomů Si) v matrici SiO₂ je zjevně možné posuzovat jako malý NK, velkou molekulu na bázi Si nebo oblast SiO₂ s přebytkem atomů Si. Není proto překvapivé, že X. Wangem et al. [41] předpovídaná modrá FL na natažené vazbě Si – Si uvnitř malých Si NK je ve stejné spektrální oblasti jako FL z kyslíkové vakance v SiO₂, kde se vážou dva atomy Si právě za vzniku natažené vazby Si – Si [42].

Rekonstrukce vnitřních stavů nanokrystalu

Podle výpočtů X. Wanga et al. [41] mají malé NK neobvyklou závislost šířky zakázaného pásu na velikosti NK, která vzniká rekonstrukcí vazby Si-Si uvnitř NK po excitaci. Tyto výpočty se týkají Si NK pasivovaných vodíkem. Vyznačují se neobvyklou závislostí excitačního spektra FL, kde při zvyšování energie excitačních fotonů nad 3,5 eV dochází posunu maxima FL do nižších energií. Stejně chování pozoroval také J. Valenta et al. [43] na vzorcích porézního křemíku, které byly rovněž zkoumány v této práci (typ white, viz část 3.1.2 na str. 24).

M. H. Nayfeh et al. [44–46] s odvoláním na výpočty G. Allana et al. [39] vysvětluje modrou FL z Si NK pomocí STE na povrchu NK na vazbě Si – Si. STE však může vzniknout pouze na NK s průměrem menším než 1,75 nm.

Molekuly na bázi křemíku

Celá řada molekul na bázi Si má FL pás v modré oblasti. Jedná se například o **řetězce Si pasivované vodíkem**. G. Allan et al. [47] provedl teoretické výpočty absorpčních a luminiscenčních energií těchto molekul, kde pro řetězce delší než 10 atomů předpovídá absorpci na 3,75 eV a luminiscenci na 3,25 až 3,5 eV s dobou rekombinace okolo 100 ps. Tyto výpočty potvrzují i měření Y. Kanemitsu et al. [48], který pozoruje experimentálně totéž chování. Y. Kanemitsu et al. [49] se blíže zaměřil na vliv uspořádání atomů Si v molekule (řetězce, žebříkovitá stavba, provázaná síť atomů a 2D molekula). Pozoroval, že podle uspořádání se může poloha maxima FL pohybovat mezi 2,3 až 3 eV. Naopak při navázání různých organických molekul na jeden typ řetězce se pozici FL pásu téměř neměnila (rozdíly kolem 0,2 eV). Doznívání FL probíhalo na škále 70 ps až 1 ns a lišilo se podle jednotlivých typů. Teoreticky se stejnou problematikou zabýval K. Nakajima et al. [50]. Vypočítal, že energie FL pásu molekul Si₈H_x v různém uspořádání se liší od 1,7 eV až po 3,6 eV, zatímco absorpce se měnila pouze mezi 3,2 eV až 4 eV.

Modrou FL vyzařují také **polysilany**, což jsou lineární řetězce Si s navázanými organickými radikály. Vyznačují se výraznou lineární polarizační pamětí, což u F-pásu Si NK pozoroval např. M. Cazzanelli et al. [51] nebo S. Mimura et al. [52]. Optické vlastnosti polysilanu zkoumal např. A. Kobayashi et al. [53], který pozoroval rychlé doznívání FL na molekule polysilanu okolo 25 ps.

Dalším ze skupiny Si-polymerů je **siloxen**. Je to obecné pojmenování pro dvoudimenzionální molekulu (Si₂HOH)_n. Vlastnosti se výrazně liší podle uspořádání siloxenu. Např. U. Dettlaff-Weglikowska et al. [54] zkoumají spektra tzv. Wöhler siloxenu se spektrálním maximem 540 nm a maximem excitačního spektra na 475 nm. Oproti tomu R. F. Pinizzotto et al. [55] pozorují

maximum typického nežíhaného siloxenu okolo 480 nm. Polarizační závislosti luminiscence jsou zde nejasné, podle W. H. Zheng et al. [56] nemá luminiscence siloxenu preferenční směr lineární polarizace.

Bodové defekty v SiO₂

Tyto defekty se vyskytují v každém amorfním SiO₂ a jejich přehled je uveden v článku L. Skujy [42]. Mohou vznikat i při přípravě NK, například při implantaci iontů Si⁺ [57] nebo při vysokoteplotním žhání vzorků (800 °C a více) [58].

U oxidovaných Si NK se z hlediska modré FL nejčastěji uvádějí tzv. ODC defekty typu II (z angl. ODC - oxygen deficiency center). Mezi tyto defekty patří dvojvazný křemík (FL max. 440 – 460 nm podle [42], 405 nm podle [57]) a neutrální kyslíková vakance (FL max. 440 – 460 nm podle [42], 500 nm podle [57]). Spektrální pozice FL jednotlivých defektů je závislá i jejich okolí, což dokládá i velký rozptyl v určených spektrální pozicích různých autorů.

Existují však i další defekty vyznačující v modré spektrální oblasti. H. Nishikawa et al. [59] pozoroval FL pás na 400 nm, který přisuzuje rekombinaci na dlouhé vazbě 0 – Ši – 0. Modrá FL může být podle X. L. Wu et al. [60] také důsledkem rekombinace na křemíkové vakanci uvnitř malých NK, což dokládají výpočtem hustoty stavů metodou těsné vazby.

Přímý přechod v bodě Γ

Podle teoretické práce A. A. Prokofieva et al. [61] podpořené experimentálními výsledky skupiny T. Gregorkiewicz se s velikostí Si NK mění rozdílně šířka přímého zakázaného pásu (v bodě Γ) a nepřímého zakázaného pásu. Zatímco při zmenšování NK se šířka nepřímého zakázaného pásu NK zvětšuje, šířka přímého zakázaného pásu mírně klesá. Energie přímého zakázaného pásu spadá právě do modré spektrální oblasti. FL v oblasti F-pásu pak může být důsledek rekombinace nosičů v bodě Γ , které je výraznější pro zmenšující s NK.

2.3 Časový vývoj fotoluminiscence

U Si NK pozorujeme časový vývoj FL na škálách sahajících od stovek femtosekund až po milisekundy. Je tedy zřejmé, že celý proces dozívání FL není možné vysvětlit jediným procesem ale pouze posloupností různě rychlých procesů. Tyto mechanismy jsme pro potřeby této práce rozdělili na časové období bezprostředně po excitaci zkoumané metodami ultrarychlé spektroskopie (část 2.3.1) a pomalé dozívání na mikrosekundové časové škále (část 2.3.2). Na časových škálách desítek pikosekund až nanosekund pak hrají významnou roli nelineární jevy, jako např. Augerova rekombinace (část 2.3.3) a stimulovaná emise (část 2.3.4). Tato kapitola se výlučně zabývá dynamikou luminiscence Si NK pasivovaných SiO₂, které jsou předmětem této práce.

2.3.1 Ultrarychlé děje

Existuje obecná shoda v tom, že při excitaci jsou nosiče generovány uvnitř NK [62, 63]. Na absorpci se tedy povrchové stavy Si NK přímo nepodílí. To potvrzuje i velmi rychlý nástup FL po excitaci (≤ 200 fs) pozorovaný jak dříve na našem pracovišti [35], tak i jinými skupinami [36]. Nosiče velmi rychle relaxují do nižších stavů pomocí impaktní ionizace [64] (energie je předána

nově vyexcitovanému nosiči) a multifononové relaxace. Podle G. Allana et al. [64] při relaxaci nosičů hrají důležitou roli povrchové defekty na SiO_2 , které mohou urychlit relaxaci až na několik desítek femtosekund. Děje se tak díky tomu, že impaktní ionizace (relaxace vyexcitováním nového nosiče) může generovat nosiče také v povrchových stavech NK. Během prvních cca 20 fs dochází také k rozfázování nosičů [65].

Po excitaci nosičů a jejich relaxaci do nejnižších excitovaných stavů NK (částečně i během ní) dochází k zachycení nosičů na povrchových stavech NK a následné relaxaci na nižší povrchové stavy [35, 36, 62, 63, 66]. V jednotlivých člancích však nalezneme poměrně velký rozptyl časových konstant pro tyto děje. Uvedeme zde tedy krátký přehled výsledků pro jednotlivé metody ultrarychlé spektroskopie.

Ultrarychlá dynamika fotoluminiscence

K přímočarým metodám zkoumání procesů v polovodičích patří měření časově rozlišeného doznívání FL. To umožňuje zkoumat změny počtu nosičů ve stavech se zářivou rekombinací. Při těchto měřeních F. Trojánka et al. [35, 67] bylo pozorováno ultrarychlé doznívání FL s biexponenciálním charakterem. Rychlá složka doznívání (doba doznívání ≤ 1 ps) je vysvětlována záchytem nosičů na povrchových stavech NK. Záchytem se sníží prostorový překryv vlnových funkcí nosičů a tím i pravděpodobnost rekombinace, proto dojde také k poklesu intenzity FL. Následuje relaxace na nižší povrchové stavy, která je zodpovědná za „pomalou“ složku doznívání (doba doznívání v řádu jednotek až desítek pikosekund).

Ke stejné interpretaci se kloní také M. Sykora et al. [36], který publikoval měření ultrarychlého dohasínání FL na vzorcích připravených rozkladem silanu. Pozoroval navíc náběh FL, který se lišil pro různé energie FL. Pro energii 2,4 eV byl náběh pod rozlišovací mezí aparatury, zatímco pro energii 1,91 eV byla doba náběhu 0,61 ps. Tato doba je srovnatelná s dobou doznívání rychlé složky FL (0,4 ps pro energii 2,4 eV). Předpokládá tedy, že dojde k rychlé relaxaci nosičů do nejnižších excitovaných vnitřních stavů NK. Odtud pak rychle dojde k záchytu nosičů do stavů na povrchu NK, které se tímto teprve plní, čímž je pozorován pomalejší nástup. Toto pozorování je možné díky velkému spektrálnímu odstupu ultrarychlé složky FL (maximum kolem 2,25 eV) a časově integrované PL (maximum okolo 1,75 eV) a také díky úzké distribuci velikostí zkoumaných NK. Autor na základě dob dohasínání určuje rychlost rekombinace v důsledku kvazipřímých přechodů a v souladu s teorií tato rychlost roste s posunem energie FL v důsledku kvantově-rozměrového jevu.

Ultrarychlá dynamika přechodné absorpce

Komplikovanější z hlediska interpretace je měření přechodné absorpce metodou excitace a sondování, kde kromě pravděpodobnosti obsazení stavů hraje roli také hustota konečných stavů, do kterých může být nosič absorbován.

U ultrarychlých dynamik přechodné absorpce byl pozorován náběh indukované absorpce (IndA), který výrazně závisel na zkoumané vlnové délce. Obvykle IndA dosáhne maxima během první pikosekundy po excitaci [62, 63, 68] a rychlost náběhu značně závisí na zkoumané vlnové délce. E. Lioudakis et al. [63] tento náběh vysvětluje dobou nutnou k relaxaci nosičů do povrchových stavů. V. Kuntermann et al. [69] oproti tomu předpokládá, že tento náběh IndA je způsobený postupnou relaxací nosičů excitovaných v Γ -bodě Brillouinovy zóny do minima vodivostního pásu.

Skupina E. Lioudakise [63, 70] potvrzuje svými měřeními teorii o velmi rychlém záchytu nosičů do povrchových stavů a jejich následné relaxaci do nižších stavů. Kromě indukované absorpce

(IndA) na vnitřních stavech NK, která dohasíná během 1 ps pozoruje IndA na povrchových stavech dohasínající s typickou dobou okolo 5 ps. Vliv povrchu na rychlé děje ukazuje podrobná práce této skupiny na tenkých polykrystalických filmech Si s tloušťkou 5 – 30 nm, kde pro různou tloušťku vrstvy pozorují různou dobu nástupu signálu IndA odpovídajícímu stavům na rozhraní Si-SiO₂ [71].

Ke stejným závěrům dospěl také V. Klimov et al. [62], který provedl měření přechodné absorpce pro dva vzorky Si NK s různou střední velikostí NK (2,7 nm, resp. 5,5 nm). U těchto vzorků pak pozoroval biexponenciální dohasínání IndA ve dvou spektrálních pásech, z nichž jeden byl u obou vzorků stejný (pás PA1, maximum $\sim 1,6$ eV) a druhý se u vzorků lišil (pás PA2, $\sim 2,1$ eV). V. Klimov interpretoval pás PA2 jako vnitřní stavy NK a pás PA1 jako povrchové stavy NK. Doznívání interpretoval jako zachytávání nosičů na povrchu NK a relaxaci na povrchových stavech NK.

Poněkud jinou interpretaci úvodního biexponenciálního dohasínání IndA nabízí skupina C. Kryschi. Ta pro Si NK pasivovaných oxidací [69] a organickými molekulami [68] pozorovala biexponenciální doznívání IndA s časy 0,5 ps a 4 – 20 ps. Rychlou složku doznívání vysvětluje elektron-LO fononovým rozptylem, který vede na relaxaci z vyšších excitovaných stavů uvnitř malých Si NK do nižších excitovaných stavů. Pomalou složku doznívání pak přiřazuje zachytávání nosičů na povrchu NK.

W. De Boer et al. [72] provedla měření přechodné absorpce na vzorcích Si NK připravených naprašováním vrstvy SiO_x a následným žháním. Pozorovala nárůst IndA v pásech kolem 700 nm a kolem 400 nm. Ultrarychlý nárůst signálu (≤ 150 fs) připisuje rychlé termalizaci nosičů. Pozorovala také, že dohasínání IndA při vlnové délce testovacího pulsu 400 nm je prakticky stejná jak při excitaci energeticky nad ($\lambda_{exc} = 345$ nm), tak i energeticky pod touto energií ($\lambda_{exc} = 500$ nm).

Ultrarychlá dynamika přechodné odrazivosti

Z hlediska interpretace je nejobtížnější metodou excitace a sondování měření přechodné odrazivosti vzorku. Zde je nutné brát v úvahu, že se přes Kramers-Kronigovy relace projevuje celé absorpční spektrum [66]. Pro vzorky porézního Si na křemíkovém substrátu, které nejsou průhledné, se však jedná o jediný způsob měření dynamik nosičů metodou excitace a sondování.

A. L. Dobryakov et al. [73] publikoval kombinaci měření přechodné absorpce a přechodné odrazivosti na samonosných vrstvách porézního Si. V obou případech pozoroval biexponenciální doznívání, které mělo sub-pikosekundovou rychlou složku (1 ps na energii 1,95 eV a 0,6 ps při energii 2,5 eV) a pomalejší složku s dobou doznívání ~ 16 ps. Na křivkách doznívání jsou patrné oscilace kolem fitu, které autoři interpretovali jako fononové oscilace vyvolané excitací velmi krátkým femtosekundovým pulsem (délka 50 fs). Frekvence těchto oscilací odpovídá energii fononů 480 cm⁻¹ a 518 cm⁻¹, kde prvně jmenovaný souhlasí s energií fononů v amorfní fázi Si a druhý jmenovaný s energií fononů v krystalické fázi Si.

Měření přechodné odrazivosti na vrstvách porézního Si publikoval také G. Juska et al. [66]. Pozorovali změnu odrazivosti ve spektrální oblasti okolo 1,4 eV. Indukovaná odrazivost doznívá opět biexponenciálně a má dva režimy podle energie excitačních fotonů. Při excitaci 3,1 eV jsou doby života 4 ps a 100 ps, nezávislé na intenzitě excitace. Při excitaci 1,77 eV se prodlouží doby života na 15 ps a 300 ps, přičemž rychlá složka dynamiky se objevuje jen při silné excitaci. G. Juska interpretoval výsledek tak, že excitací s nízkou energií fotonu jsou vyexcitovány rezonantně pouze velké NK, kde nosiče zůstávají ve vnitřních stavech NK. Ty buďto rekombinují nelineárně vícečásticově (není specifikováno jak) s dobou života 15 ps, nebo rekombinují až na delší časové škále 300 ps (ne)zářivou rekombinací uvnitř NK. Při excitaci vysoko nad zakázaný pás (3,1 eV)

interpretuje rychlou složku (4 ps) jako relaxaci nosičů do nižších stavů a pomalou složku (100 ps) jako difuzi nosičů mimo NK a rekombinaci v NK.

■ 2.3.2 Doznívání luminiscence na mikrosekundové škále

Tzv. S-pás FL doznívá v závislosti na vlnové délce na škále stovek nanosekund až na mikrosekundové časové škále [74] a doznívání má charakter tzv. protáhlé exponenciály (z angl. stretched-exponential), kterou lze zapsat rovnicí:

$$I = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (2.6)$$

kde τ označuje dobu života FL a β disperzní faktor ($\beta \leq 1$). Protáhlou exponenciálu je možné chápat také jako součet distribuce monoexponenciálních dohasínání s různou dobou života. Tato komplikovaná funkce se často používá při vyjádření dohasínání neuspořádaných systémů, což je i případ nanostruktur. Ačkoli panuje v případě mikrosekundové složky S-pásu shoda ohledně původu FL (viz část 2.2), ohledně důvodu doznívání protáhlou exponenciálou si konkurují celá řada modelů.

Nezářivá rekombinační centra

I. Mihalcescu et al. [75] publikovala teorii vzniku doznívání protáhlou exponenciálou díky zachycení nosičů na nezářivých centrech. Předpokládá, že v okolí NK jsou náhodně rozmístěna nezářivá rekombinační centra. Nosiče jsou sice lokalizovány v NK, mohou ale tunelováním přejít na nezářivá centra a tam rekombinovat. Kvůli náhodné vzdálenosti center od NK doznívá FL s širokou distribucí dob dohasínání a to vede na doznívání protáhlou exponenciálou.

Migrace nosičů

L. Pavesi [76] navrhnul teorii náhodných přeskoků nosičů mezi NK, a to buďto přímo nebo přes pasťové stavy. Tuto teorii podpořil podrobným experimentálním studiem na porézním Si. Ke stejnému závěru dospěl i J. Linnros et al. [74] na vzorcích vzniklých iontovou implantací. Teoreticky se možnosti migrace excitonů mezi NK věnoval G. Allan et al. [77], který vypočítal možnost přechodu mezi dvěma Si NK o průměru 2,6 nm. Výsledek ukazuje, že přechod je možný prakticky jen mezi dvěma dotýkajícími se NK, kdy je doba přechodu řádově desítky mikrosekund a roste se šestou mocninou vzdálenosti. Experimentálně byl pozorován vliv vzdálenosti sousedních Si NK na dlouho žijící FL [78], kde se v závislosti na vzdálenosti NK mění teplotní závislost FL.

Vliv tvaru nanokrystalu

Podle výpočtů C. Delerue et al. [79] mohou různé tvary NK vést na velmi rozdílné doby rekombinace, protože se jimi ovlivňuje překryv vlnové funkce elektronu a díry. Široká distribuce dob doznívání tedy může být pouze výsledkem velkých rozdílů ve tvaru NK vyzařujících na stejné vlnové délce.

Statistika blikání nanokrystalů

K. Dunn et al. [80] navrhnul model, podle kterého je doznívání s průběhem protáhlé exponenciály důsledek statistiky blikání emise jednotlivých Si NK. Toto blikání (angl. intermittency nebo též blinking) se projevuje při kontinuální excitaci náhodným střídáním období, kdy NK vyzařuje a

nevyzařuje světlo. Pravděpodobnost zhasnutí/rozsvícení NK na danou dobu je možné statisticky popsat. Při pulsní excitaci tato statistika vede právě na doznívání ve tvaru protáhlé exponenciály.

Samozachycený exciton

B. V. Kamenev et al. [81] pozoroval na Si NK (střední velikost 1,5 nm) dohasínání červené FL na mikrosekundové škále s biexponenciálním charakterem. Fitováním získal dvě spektrálně blízké složky, první s dobou života 25 – 30 μ s, kterou přiřazuje rekombinaci samozachyceného excitonu [39], a druhou s dobou života 80 – 100 μ s, kterou vysvětluje rekombinací na stavech na povrchu NK.

■ 2.3.3 Augerova rekombinace

Augerova rekombinace je nezářivý rekombinační proces, kdy elektron a díra rekombinují za předání energie třetí částici (elektronu, díře nebo excitonu). Ačkoli se přímo nepodílí na emisi fotonů, je možné ji pozorovat nepřímo díky změně doznívání FL a saturaci intenzity FL v časově integrovaných měřeních. Je to významný konkurenční proces vůči stimulované emisi, kde je podmínkou pro zesílení procházejícího světla vytvoření populační inverze, tj. dostatečné množství vyexcitovaných nosičů. Vzhledem ke krátké době života nosičů při Augerově procesu (desítky až stovky pikosekund) pak dojde k nezářivé rekombinaci dřív, než může dojít k výraznému zesílení FL. V této podkapitole se budeme věnovat jednak některým specifickým Augerovy rekombinace v nanostrukturách a pozorovaným důsledkům Augerovy rekombinace u Si NK.

Specifika Augerovy rekombinace v nanokrystalech

Princip Augerovy rekombinace v objemovém materiálu a NK zůstává stejný. V případě NK jsou však nosiče uzavřeny ve velmi malém objemu a Augerova rekombinace se může vyskytnout pro menší intenzity excitace. Uvažujme nejdříve objemový materiál. Pravděpodobnost Augerovy rekombinace v materiálu se určuje Augerovým koeficientem C_A , pomocí kterého je možné vypočítat dobu života nosičů pro Augerovu rekombinaci:

$$1/\tau_A = C_A \rho^2, \quad (2.7)$$

kde ρ je objemová koncentrace nosičů. Hodnota C_A uváděná pro různě dopovaný objemový křemík se v literatuře liší i v rámci řádu. Linnros et al. [82] určil hodnotu C_A na $3,2 \times 10^{-31}$ cm⁶/s. Tyiagi et al. [83] odkazuje v článku na řadu určených hodnot od 0,4 až po $2,8 \times 10^{-31}$ cm⁶/s.

Pro NK je situace komplikovanější. Augerova rekombinace zde silně závisí na velikosti NK. Rovnici (2.7) je možné modifikovat pro NK zavedením $\rho = N/V_{NK}$, kde N je počet vyexcitovaných nosičů a V_{NK} je objem NK. Doba Augerovy rekombinace τ_A by pak měla škálovat s druhou mocninou objemu NK (šestou mocninou rozměru NK).

Experimentálně byl však pro NK CdSe, PbSe a rovněž pro CdSe kvantové dráty pozorován lineární nárůst doby života s objemem NK [84]. V. Klimov et al. [84,85] z toho vyvozuje, že Augerův koeficient C_A klesá s klesající velikostí NK. Důvodem může být kvantování stavů, které snižuje počet možných finálních stavů pro částici, která převzala energii. Parametr C_A podle dosavadních měření (např. H. Htoon et al. [86] na kvantových drátech a nanokrystalech CdSe) téměř nezávisí na tvaru NK, pouze na jeho objemu. Změnou tvaru NK lze tedy získat nanostruktury svítící na dané vlnové délce, které zároveň mají potlačenou Augerovu rekombinaci oproti sférickým NK.

Kromě velikosti NK se projevuje také tzv. kvantování rekombinačních časů. Zatímco v objemovém materiálu může koncentrace nosičů, a tedy i τ_A dosahovat libovolné hodnoty, v NK se vyskytuje vždy celočíselný počet nosičů. V důsledku toho mohou nosiče v NK rekombinovat Augerovou rekombinací pouze v diskretních dobách dozívání. Na dohasínání FL se toto kvantování dob dozívání projeví multi-exponenciálním dozíváním, kde se při rostoucí intenzitě excitace nemění jednotlivé doby dozívání, ale liší se poměr intenzit jednotlivých komponent.

Často je pro výpočet dob Augerovy rekombinace v NK používán přímý přepis z rovnice (2.7) pro Augerovu rekombinaci v objemovém materiálu, který použil např. V. Klimov et al. [85] a také naše skupina [87, 88]:

$$1/\tau_A(N) = C_A \frac{N^2}{V_{NK}^2}, \quad (2.8)$$

kde N je počet e-h párů v NK. Tato rovnice implicitně nevyklučuje Augerovu rekombinaci pro $N = 1$, což je nutné zohlednit při výpočtech. Korektní způsob výpočtu těchto dob, který použil např. F. Wang et al. [89], je:

$$1/\tau_A(N) = C_A \frac{N(N-1)}{V_{NK}^2}. \quad (2.9)$$

Tato rovnice vyjadřuje možnost, že každý z N excitonů může zrekombinovat a předat energii jednomu z $N - 1$ ostatních excitonů.

Oba přístupy se liší poměry rychlostí Augerovy rekombinace pro rostoucí počet nosičů uvnitř NK $1/\tau_A$ je $1 : 3 : 6 : 10 \dots$ pro rovnici (2.9) a $N = 1, 2, 3, 4 \dots$, kdežto pro rovnici (2.8) dostáváme poměry $1/\tau_A$ $1 : 4 : 9 : 16 : \dots$. V mnoha ohledech (např. v závislosti intenzity FL na intenzitě excitace) se ale oba přístupy neliší. Nejistota v určení hodnoty C_A a V_{NK} je natolik velká, že modely je možné rozlišit až poměry dob dozívání pro $N \geq 3$, což v případě nanometrových Si NK jsou hodnoty okolo 10 ps.

Augerova rekombinace v křemíkových nanokrystalech

Teorii Augerovy rekombinace v Si NK se zabýval C. Delerue et al. [90], C. Sevik et al. [91] a M. Mahdouani et al. [92]. Všichni shodně předpovídají dobu dozívání τ_A pro tříčásticový Augerův proces ($e^- - e^- - h^+$) v Si NK o velikosti 2-3 nm na řádově stovky pikosekund až jednotky nanosekund a tato doba roste pro zvětšující se velikost NK. M. Mahdouan a C. Sevik navíc počítají možné rozdíly v dobách dohasínání při procesu $e^- e^- h^+$, $e^- h^+ h^+$ a biexcitonový proces (2 e-h páry), kde první dva případy vedou na podobné doby dozívání a biexcitonový případ pak na přibližně $3 \times$ rychlejší dozívání. C. Delerue et al. určil jistou „horní mez“ doby trvání procesu na řádově desítky nanosekund.

Existuje poměrně málo přímých pozorování Augerovy rekombinace v Si NK. Mezi první práce patří studie P. Malého et al. [93], kde byla na vzorcích porézního Si pozorována rychlá složka dozívání FL v řádu stovek pikosekund. Toto dozívání bylo na základě měření přechodné absorpce přiřazeno k bimolekulárnímu procesu – neodpovídá tedy tříčásticové Augerově rekombinaci. F. Trojánek et al. [87] v navazující práci, kde zkoumá vzorky připravené iontovou implantací, pozoruje rovněž dohasínání FL s dobou dozívání 105 ps s kvadratickou závislostí intenzity FL na intenzitě excitace. To přisuzuje Augerově rekombinaci na Si NK s dvěma excitovanými e-h páry. Rychlou složku FL porézního Si přítomnou pouze při vysoké intenzitě excitace pozoroval také R. M'gaïeth et al. [94] a interpretoval ji přítomností Augerovy rekombinace. Rychlost rekombinace FL byla v tomto případě pod časové rozlišení aparatury.

J. A. Rowlette et al. [95] určoval dynamiku Augerovy excitace ze stacionární hodnoty indukované absorpce při různé intenzitě excitace. Naměřené hodnoty modeloval kinetickými rovnicemi a z těchto fitů určoval výsledné hodnoty rychlosti Augerovy rekombinace. Jednalo se o Si NK v rezonátorové dutině (mikrodisk). Pozoroval typickou dobu Augerovy rekombinace pro 2 excitované e-h páry okolo 6 ns. V tomto případě však šlo o poměrně velké NK (střední velikost 5,4 nm), což může vést právě na delší doby Augerovy rekombinace.

Ačkoli Augerova rekombinace probíhá během prvních nanosekund po excitaci, může se projevit i na dlouho žijící, mikrosekundové FL. Konkrétní dopad pozorovala I. Mihalcescu et al. [96], která pro intenzity excitace, při kterých dochází ke generaci několika e-h párů v NK, pozorovala saturaci intenzity časově integrované FL. Závislost intenzity FL I_{FL} oproti intenzitě excitace I_{exc} bylo možné popsat funkcí:

$$I_{FL} \propto (1 - \exp(-\sigma I_{exc})), \quad (2.10)$$

kde σ je parametr úměrný absorpčnímu průřezu NK. Celý vzorec vyjadřuje fakt, že při excitaci několika e-h párů dochází k nezárivé Augerově rekombinaci tak dlouho, až zůstane v NK pouze jeden e-h pár a ten poté zářivě rekombinuje na dlouhé časové škále. Tuto závislost pro širokou škálu excitačních vlnových délek potvrdil D. Timmerman et al. [97].

Augerova rekombinace může vést až k tomu, že vyexcitovaný nosič překoná potenciálovou bariéru SiO_x okolo NK a zachytí se na pastech u NK. NK se tímto může na dlouhou dobu nabít (tzv. augerovská autoionizace) a částice u povrchu blokuje účinnou rekombinaci nosičů [90]. Augerovská autoionizace je částečně zodpovědná za blikání Si NK (tzv. intermitence) [98] a tím také přispívá k fotodegradaci Si NK [99].

■ 2.3.4 Stimulovaná emise

V roce 2000 bylo poprvé publikováno pozorování optického zisku u Si NK skupinou L. Pavesiho na univerzitě v Trentu [6]. Od té doby byla publikována celá řada měření, včetně několika časově rozlišených, na které se tato část zaměří. Všechna dosud publikovaná měření optického zisku byla na Si NK pasivovaných SiO_2 . Ojedinelé pokusy pozorovat optický zisk na Si NK s jinou pasivací (např. dusíkovou [100]) dosud nevedly k úspěchu.

Vliv délky excitačního pulsu

Přítomnost optického zisku byla pozorována jak při ultrakrátké (sub-pikosekundové a pikosekundové) excitaci [6–8], tak při nanosekundové nebo kontinuální excitaci [34, 101]. Při velmi krátké excitaci je však optický zisk pozorován při výrazně nižších excitačních výkonech. Například při délce excitace 2 ps ($\lambda_{exc} = 390$ nm) pozoroval L. Pavesi et al. optický zisk 100 cm^{-1} na vzorku připraveném iontovou implantací při kontinuální excitační intenzitě 1 kW/cm^2 (opakovací frekvence 82 MHz), tedy při energii excitace ¹ $0,01 \text{ mJ/cm}^2$. Obdobné hodnoty optického zisku při srovnatelné intenzitě excitace pozoroval L. Dal Negro et al. [102] na vzorku připraveném metodou PECVD.

Oproti tomu P. M. Fauchet et al. [7] při excitaci nanosekundovými pulsy a velikosti zisku 36 cm^{-1} použil energii excitace 550 mJ/cm^2 . Energie excitace u ostatních autorů a autorek při použití nanosekundových pulsů [9, 101, 103] se také pohybují v řádu desítek a stovek mJ/cm^2 . Je tedy zřejmé, že buzení optického zisku dlouhými pulsy je velmi neefektivní. Kvůli srovnatelné velikosti optického zisku je nutné použít až $10^4 \times$ větší energie pulsu!

¹Pojmem „energie excitace“ budeme v celé práci označovat plošnou hustotu energie excitačního pulsu.

Spektrální vlastnosti

U vzorků s dominantní červenou FL (S-pásem) bylo spektrum optického zisku vždy posunuto do vyšších energií oproti časově integrovanému spektru [6, 102, 104]. Při pozorování zisku na modré složce FL (F-pás, maximum FL okolo 430 nm) k posunu nedocházelo [8, 103]. Ve většině případů bylo pozorování zisku doprovázeno zužováním emisního spektra [6, 34, 102, 103], ale byly publikovány i opačná pozorování [8].

Časově rozlišená měření

Existuje jen malý počet prací zaměřených na projevy stimulované emise v časově rozlišené spektroskopii. Předpokládá se, stejně jako u Augerovy rekombinace, zrychlení dohasínání FL pro vyšší energie excitace, protože nosiče rekombinují díky stimulované emisi s časem dohasínání τ_{SE} :

$$1/\tau_{SE} \propto N(t)P(t), \quad (2.11)$$

kde $N(t)$ je počet vyexcitovaných nosičů a $P(t)$ počet fotonů v čase t . Oproti Augerově rekombinaci se zde neprojevují diskrétní doby dozínávání, protože počet fotonů $P(t)$ může mít libovolnou hodnotu. Pomocí rovnice (2.11) vysvětlovala K. Luterová et al. [8] zrychlování dozínávání FL s rostoucí intenzitou excitace, které bylo doprovázené superlineárním nárůstem intenzity FL. Měření probíhalo na vzorcích připravených iontovou implantací na modrém spektrálním pásu FL.

L. Dal Negro et al. [105] publikoval časově rozlišené měření optického zisku při excitaci proužkem s použitím metody proměnné délky proužku (zkráceně VSL, viz popis metody v kapitole 6.1.1 na str. 81). Vzorek byl excitován nanosekundovými pulsy. V dohasínání se při zvyšování intenzity excitace a při prodlužování délky excitačního proužku objevuje rychlá složka FL. Tato složka vykazovala superlineární nárůst intenzity FL s intenzitou excitace. Augerovu rekombinaci lze vyloučit, protože není závislá na délce proužku.

L. Dal Negro et al. pozoroval také zesilování pulsů v metodě excitace a sondování při kontinuální i nanosekundové excitaci [106]. Stejně chování FL při použití metody VSL pozoroval i J. Ruan et al. [107], L. Khriachtchev et al. [108] a P. M. Fauchet [7], kteří analogicky provedli stejný experiment na jiných typech vzorku. Ve všech případech byla doba dohasínání pod rozlišovací schopností aparatury dané nanosekundovými excitačními pulsy. Z těchto dob je tedy možné pouze určit horní hranici pozorovaných procesů na $\tau < 5$ ns.

Pokus o měření optického zisku metodou excitace a sondování nanosekundovými a pikosekundovými pulsy na vlnovodných vrstvách Si NK publikovala skupina R. G. Ellimana [25, 109] a také P.M. Fauchet et al. [7] na stejném typu vzorků (Si NK připravené iontovou implantací). Pozorovali však pouze indukovanou absorpci, která se potvrdila také při měření metodou VSL.

2.4 Polarizační vlastnosti fotoluminiscence

Polarizační závislost FL u objemového polovodiče odhaluje různé symetrie emitujících stavů a také vnější vlivy, které tuto symetrii narušují (pnutí v materiálu, vnější magnetické pole). Excitací polarizovaným světlem je možné např. excitovat pouze vybrané stavy, které jsou jinak energeticky degenerované. Kvantitativně se míra, s jakou polarizace FL odpovídá polarizaci excitace, určuje stupněm lineární polarizace (dále jen SLP) ρ , který je dán vzorcem:

$$\rho = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}), \quad (2.12)$$

kde I_{\parallel} značí intenzitu FL s polarizací paralelní s polarizací excitace a I_{\perp} značí FL s polarizací kolmou na polarizaci excitace. Celý jev se někdy nazývá lineárně polarizační paměť (z angl. linear polarization memory).

■ 2.4.1 Dielektrický model

Při výzkumu FL porézního Si byla záhy zjištěna vysoká míra lineární polarizace FL při excitaci lineárně polarizovaným světlem. Důvodem je přítomnost nesférických NK, kde se k anisotropii dipólového momentu přidává také anizotropie daná kvantově-rozměrovým jevem (tzv. dielektrický model) [110]. NK a okolní matrice mají rozdílné permitivity a proto se při excitaci na povrchu NK vytváří náboj, který stíní elektromagnetické pole. Stínění je různé v různých směrech kvůli asférickému tvaru NK – je tedy pravděpodobnější excitace NK s podlouhlou osou ve směru pole díky menšímu stínění pole. Podlouhlé NK ze stejných důvodů preferenčně vyzařují se stejnou polarizací.

Předpokládá se, že dielektrické stínění pole v Si NK je nejdůležitějším zdrojem polarizace FL v případě nerezonantní excitace. U porézního Si může dosáhnout až 30 % SLP. D. Kovalev et al. [110, 111] pozoroval přibližně lineární růst SLP s energií FL, který rostl od 0 % na energii zakázaného pásu Si, až po 17 % na energiích kolem 2,2 eV. Obdobné výsledky zaznamenali i S. V. Gaponenko et al. [112, 113] a H. Koyama et al. [114], který navíc pozoroval, že velikost SLP při nerezonantní excitaci prakticky nezávisí na vlnové délce excitace. Tato pozorování byla prováděna na vrstvě porézního Si při excitaci a sběru FL kolmo na vrstvu.

V případě vyleptané vrstvy porézního Si jsou NK preferenčně orientované podélně ve směru leptání, nejčastěji rovině (1, 0, 0). Při excitaci vrstvy porézního Si z boku D. Kovalev et al. [110, 111] pozoroval, že polarizace FL má preferenčně směr rovnoběžný se směrem leptání, nezávisle na polarizaci excitace. Tyto výsledky opět podporují vysvětlení pomocí elektrostatického stínění pole. Výraznějších efektů je možné dosáhnout pozorováním tzv. kvantových drátů. W. H. Zheng et al. [56] po ně pozoroval SLP kolem 65 %, B. Bruhn et al. [115] dokonce kolem 90 %.

■ 2.4.2 Symetrie stavů

Kromě dielektrického stínění se podélnost NK projevuje také na vlnových funkcích nosičů v NK. Výpočtem těchto jevů metodou těsné vazby se zabýval G. Allan et al. [116]. Teorie předpokládá poměrně velkou míru polarizace, která se velmi rychle mění s velikostí NK. Pro NK větší než 3 nm předpovídá kladný SLP s hodnotou oscilující kolem 30 % převážně v intervalu 10 % až 70 %, pro menší NK SLP osciluje kolem nuly.

V případě rezonantní excitace Si NK dochází ke zvýšení SLP. Možným důvodem jsou symetrie vlnových funkcí vybuzených nosičů. D. Kovalev et al. [117] pozoroval rezonantně buzené spektrum SLP, ve kterém byly za nízkých teplot (konkrétně 5 K) patrné TO fononové repliky. SLP v maximum rezonantního buzení (10 meV pod energií excitace) byla 0,2 oproti nerezonantní hodnotě 0,12. Přibližně 200 meV pod energií excitačních fotonů se již rezonantní spektrum SLP shoduje s nerezonantním.

Rezonantní SLP není pozorovatelný pro sférické částice (stejně jako nerezonantní) – je tedy také spojen s asférickým tvarem NK.

3 Příprava a charakterizace nanokrystalů křemíku

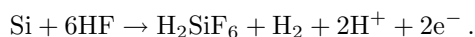
Existuje celá řada způsobů přípravy Si NK, které využívají zcela odlišné fyzikální děje. Mezi nejpoužívanější metody patří příprava tzv. porézního křemíku elektrochemickým leptáním (viz část 3.1) a výroba Si NK žíháním vrstvy SiO_x s přebytkem atomů Si s pomocí difusí kontrolovaného růstu, kam patří například příprava iontovou implantací nebo metodou PE-CVD (plazmou zesílená depozice z plynné fáze, angl. plasma enhanced chemical vapour deposition,) – viz část 3.2. Těmito dvěma metodami byly připraveny i všechny vzorky zkoumané v této práci a konkrétní způsob přípravy je uveden v příslušné podkapitole společně s charakterizací vybraných vzorků.

Méně rozšířené metody přípravy Si NK pyrolýzou silanu, laserovou ablací Si nebo litografickým leptáním jsou krátce představeny v části 3.3. Jednotlivé metody vedou k velmi rozdílným charakteristikám vzorku (střední velikost a disperze velikostí NK, hustota NK, míra shlukování NK, pasivace NK, tvar NK, atd.) a porovnávání optických vlastností mezi nominálně podobnými NK připravenými různými metodami je velmi obtížné.

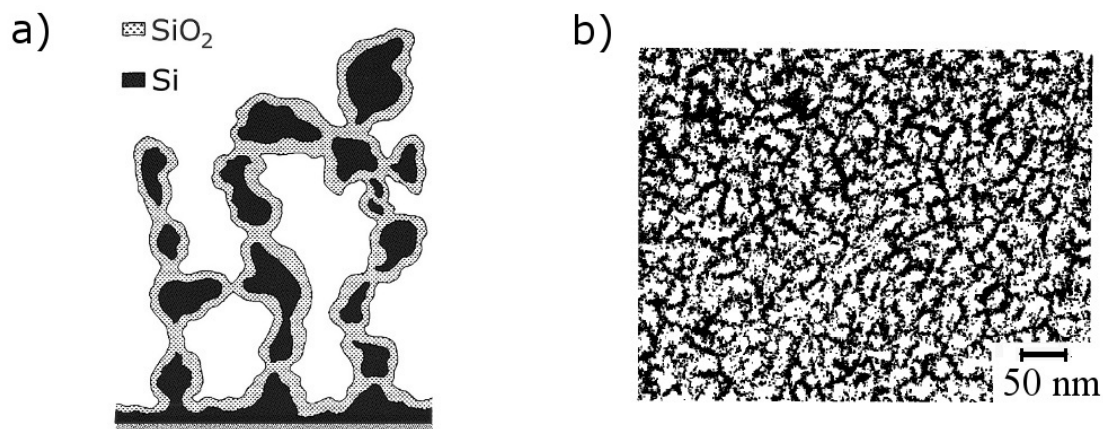
3.1 Porézní křemík

Porézní křemík (dále jen porézní Si) se skládá z nanometrových zvlněných sloupců, ve kterých se vyskytují Si NK pasivované buďto vodíkem nebo SiO₂ (viz obr. 3.1). Poprvé byl vytvořen roku 1956 A. Uhlířem v Bellových laboratořích (USA), ale velký nástup zájmu o tento materiál přišel až po objevu účinné FL roku 1990 L. T. Canhamem [1]. Jedná se o relativně levnou a snadnou metodu, díky které lze dosáhnout velkého rozsahu velikostí a koncentrací NK. Z těchto důvodů patří porézní Si mezi nejkoumanější formu Si NK (přes 13000 vědeckých článků od roku 1990) a jeho přípravě byla věnována celá řada souhrnných článků a knih [22, 118–120]. Mezi hlavní nevýhody porézního Si patří špatná chemická kontrolovatelnost povrchu a velký rozptyl velikostí NK.

Porézní křemík vzniká leptáním monokrystalu Si ve vodném roztoku HF při protékajícím elektrickém proudu. Na rozhraní krystal-elektrolyt mění proud svůj charakter z elektronového na iontový, což je doprovázeno odpovídající redoxní reakcí. V zapojení, kdy elektrony přecházejí do elektrolytu je Si stabilní a dochází pouze k uvolňování vodíku. Naopak při přechodu děr do elektrolytu dochází k leptání Si. Podmínkou pro vznik porézního Si je, aby hustota elektrického proudu nepřesáhla tzv. kritickou hodnotu (viz obr. 3.2). Ohledně přesného popisu dějů při leptání se dosud vedou spory, zjednodušeně lze však leptání porézního Si zapsat rovnicí [122]:



Bezprostředně po vyleptání je povrch porézního Si pokryt vodíkem. Pokud je ale ponechán na vzduchu, již po 15 minutách je 1% povrchu NK zoxidováno a postupně oxiduje celý povrch. Při pomalé oxidaci na vzduchu se s časem mění vlastnosti porézního Si, které se zcela ustalují typicky



Obr. 3.1: a) Schéma zoxidované vrstvy porézního Si [121]. b) XTEM snímek vyleptané plochy porézního Si [119].

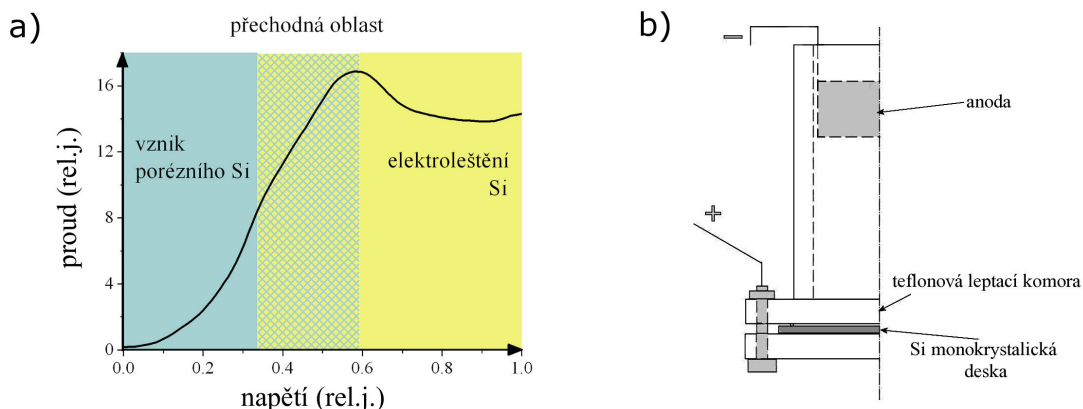
po 1 roce.

3.1.1 Parametry přípravy

Vlastnosti porézního Si jsou ovlivněny zejména složením elektrolytu, hustotou protékajícího proudu, dopováním výchozího monokrystalu a dodatečnou chemickou úpravou. Jedním z důležitých parametrů porézního Si je tzv. porozita, která udává poměr hmotnosti odleptaného materiálu k původní hmotnosti. Lze ji určit např. hmotnostní metodou z hmotnosti křemíkové desky před leptáním m_1 , hmotnosti těsně po leptání m_2 a hmotnosti po úplném rozkladu vrstvy porézního Si (např. v KOH nebo NaOH) m_3 :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (3.1)$$

- **Složení elektrolytu** – Základem elektrolytu je vodný roztok HF. Ten má hydrofobní charakter, a proto se do roztoku přidává etanol, který zlepšuje smáčivost HF na Si a navíc účinně odbourává bublinky vodíku, které vznikají při leptání Si. Pro snížení nehomogenity a drsnosti povrchu porézního Si je možné zvýšit viskozitu roztoku (např. přidáním glycerolu), chlazením elektrolytu [123] nebo neustálým promícháváním.
- **Proudová hustota** – nejčastěji je proudová hustota udržována konstantní. Vyšší proudová hustota vede k vyšší porozitě porézního Si až do tzv. kritické hodnoty, při jejímž překročení se spustí proces elektroležnění Si. Při elektroležnění se mění celý proces leptání a dochází naopak k vyhlazování povrchu Si. Kritickou hodnotu je možné určit z i-V charakteristiky zapojeného leptacího obvodu (viz obr. 3.2). Např. pro 6% vodný roztok HF se pohybuje okolo 60 mA/cm^2 [124] a roste se zvyšováním koncentrace HF, vyšším dopováním Si a rostoucí teplotou [120]. Na konci leptání je možné přechodem do módu elektroležnění oddělit vrstvu porézního Si od substrátu a získat samonosnou vrstvu porézního Si.
- **Dopování monokrystalu** – se zvyšujícím se dopováním roste porozita porézního Si a dopování má také vliv na morfologii porézního Si. Převážně se používá p-typový Si, který v sobě obsahuje volné díry potřebné pro leptání. U n-typového Si probíhá leptání pouze při dodatečném vytváření děr (např. osvětlením zadní, neleptané strany monokrystalu).



Obr. 3.2: a) I-V závislost při leptání porézního Si [118]. b) Řez leptací komorou používanou při výrobě porézního Si.

- **Dodatečné chemické úpravy** – po leptání je prakticky celý povrch porézního Si pokryt vodíkem, který je velmi rychle nahrazován kyslíkem. Oxidace je závislá na okolní teplotě, ozařování povrchu porézního Si a dalších parametrech. Pro dosažení kvalitní a dobře definované pasivace povrchu porézního Si jsou používány nejrůznější postupy, např. rychlá oxidace NK pomocí H_2O_2 (více viz část 3.1.2), žhánání porézního Si při vysokém tlaku ve vodních parách [125], které zvyšuje externí kvantový výtěžek až na 23%, a celá řada jiných postupů. Podle studie G. Amata et al. [126] na povrchu porézního Si vzniká pouze tenká oxidová vrstva. Při hodinové oxidaci porézního Si za teploty $300^\circ C$ a při nízkém tlaku pozorovali cca 1,6 nm tlustou vrstvu oxidu, která se s další oxidací již nerozšiřovala, pouze se zvyšoval podíl kyslíku.

■ 3.1.2 Příprava zkoumaných vzorků

Zkoumané vzorky porézního Si vznikaly na pracovišti Akademie věd ČR pod vedením prof. Ivana Pelanta pomocí dlouhodobě vyvíjených postupů, které jsou shrnuty v části 3.1.2. Autor se podílel na přípravě porézního Si a samotných vzorků. Ty vznikají z vyleptaných vrstev porézního Si, ze kterých je porézní vrstva seškrábána a prášek porézního Si je buďto zabudován do sol-gelové matrice (viz část 3.1.3) nebo je vytvořena disperze v kapalině (viz část 3.1.4). Jedinou výjimku tvoří vzorek *kAng* (disperze porézního Si v dichlormetanu), který vznikl na University of Newcastle upon Tyne, a jeho příprava je popsána v části 3.1.4.

Značení vzorků

Vzorky porézního Si v sol-gelové matrici jsou značeny vždy počátečním písmenem „s” a osmimístným číslem ve formátu RRMDD-PP. Dvojcísle RR, MM a DD značí rok, resp. měsíc, resp. den přípravy; PP značí pořadí vzorku v daném dni – např. *s070731-03*. Parametry přípravy konkrétního vzorku lze najít v tab. 3.3.

Koloidní vzorky jsou vždy označeny počátečním písmenem „k” v názvu (*kS*, *kSF*, *kF*, *kAng*). Parametry přípravy jsou uvedeny v tab. 3.4 a u vzorků *kAng* a *kXAll* v příslušné části.

typ porézního Si	složení elektrolytu				proudová hustota (mA/cm ²)	parametry doleptávání
	50% HF (ml)	etanol (ml)	30% H ₂ O ₂ (ml)	3% H ₂ O ₂ (ml)		
standard sediment	15	37,5	-	-	1,35	-
yellow	13	32	-	7	2,1	5 min, 3% H ₂ O ₂
white blue	13	37	2	-	2,1	15 min, 30% H ₂ O ₂

Tab. 3.1: Použité parametry přípravy porézního Si. Typy standard a sediment se liší v dodatečné sedimentaci porézního Si (viz text), typy white a blue se liší dozráváním vzorku (viz text)

Příprava vrstev porézního křemíku

K leptání se používají kruhové monokrystalické p-typové křemíkové desky (dále již jen desky) dopované bórem (průměr 100 mm, tloušťka 460 μm, měrná vodivost 0,075 Ωcm, řezáno podle osy (1, 0, 0)). Desky vyrábí společnost Institute of Electronic Materials Technology, Polsko. Pro potřeby leptání je rozdělujeme podél význačných krystalografických os na čtyři čtvrtkruhové desky.

Části, které jsou v kontaktu s elektrolytem, musí být odolné proti HF. V našem případě je leptací komora teflonová a anoda platinová. Elektrolyt je po nalití do leptací komory neustále promícháván teflonovým míchadlem. Leptání probíhá po dobu 2 hodin a během něj přes křemíkovou desku protéká konstantní elektrický proud. Na křemíkové desce je vyleptávána kruhová oblast o průměru 39 mm vymezená gumovým těsněním. K leptání jsou používány elektrolyty o celkovém objemu 52 ml s různým složením, které vedou ke kvalitativně rozdílným Si NK. Všechny používané parametry jsou shrnuty v tab. 3.1.

Po leptání je deska ještě v leptací komoře několikrát opláchnuta čistým etanolem a poté je buďto ponechána na vzduchu (typ standard), nebo následuje tzv. doleptávání ve vodném roztoku H₂O₂ po dobu 5 až 20 minut (viz tab. 3.1). Před doleptáváním nesmí oschnout povrch vrstvy porézního Si, aby v této fázi přípravy nedošlo k přímému kontaktu porézního Si se vzduchem. Po vyjmutí z doleptávacího roztoku je deska pečlivě opláchnuta čistým etanolem a ponechána v atmosféře.

Na vzduchu dochází k pomalé oxidaci (tzv. dozrávání vzorku), díky čemuž se vlastnosti vrstvy porézního Si během přibližně 14 dní stabilizují a dále se již mění jen nepatrně. Empiricky jsme zjistili, že zásadním faktorem při dozrávání vzorku je vlhkost vzduchu a teplota. Proto byl porézní Si po vyleptání udržován v komoře při konstantní teplotě (okolo 26 °C) a relativní vlhkosti (okolo 55%). Bezprostředně po vyleptání v roztoku HF/etanol/ H₂O₂ emituje vrstva porézního Si pod UV lampou zelené světlo. Po doleptávání v H₂O₂ zpočátku porézní Si neemituje prakticky vůbec, až po částečném oschnutí povrchu (přibližně jedné minutě) začne slabě luminiskovat v červené oblasti [127].

V prvních dnech oxidace v atmosféře roste účinnost emise a zároveň se zmenšuje vlnová délka emitovaného světla. Při dlouhodobé oxidaci však dochází k nárůstu luminiscenčního pásu v modré oblasti (tzv. F-pás) a FL vzorku vizuálně tmavne. Pokud takto ponecháme vzorek zrát dlouhou dobu, získáme porézní Si, které vyzářuje prakticky jen v modré spektrální oblasti - takovéto vzorky označujeme jako blue. Nárůst FL pásu v modré části spektra byl pozorován i u Si NK vyráběných jinými metodami (viz např. [128]) a souvisí zřejmě se zmenšováním velikosti nanokrystalů.

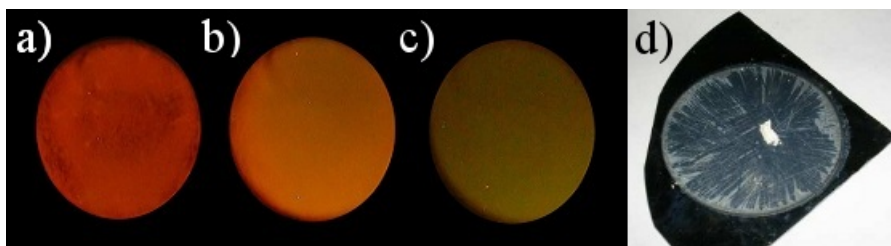
Empiricky bylo zjištěno, že změny v luminiscenci vyleptané vrstvy porézního Si lze zastavit (nebo aspoň proces výrazně zpomalit) seškrábáním vrstvy porézního Si z desek. Možnou příčinou tohoto může být fakt, že v pórech porézního Si i po opláchnutí a oschnutí zůstává v malé míře

typ porézního Si	barva seškrábané vrstvy	luminiscence pod UV lampou
standard	sytě žlutá	temně červená
yellow	žluto-bílá	oranžová
white	bílá	žlutá, až žluto-zelená
blue	bílá	modrá

Tab. 3.2: Charakteristické vlastnosti jednotlivých typů porézního Si

leptací roztok, který i bez přítomnosti elektrického proudu leptá SiO_2 . Lze předpokládat, že během a po seškrábání má leptací roztok lepší možnost se odpařit, a tím se celý proces zpomalí.

Seškrábání se provádí po dosažení optimálního stavu, který se zjišťuje vizuální kontrolou intenzity a barvy luminiscence pod UV lampou - viz tab. 3.2. Seškrábání vrstvy porézního Si se provádí skalpelem a desky je možné po vyčištění pomocí NaOH opakovaně použít k leptání. Po seškrábání byly u typu standard prováděny pokusy se sedimentací porézního Si v etanolu, jejichž cílem bylo oddělit velké shluky NK a zlepšit optickou kvalitu vyráběných vzorků. Rozmíchaný roztok porézního Si byl ponechán v kádince 5 minut a poté byla oddělena vrstva usazená na dně kádinky (1. sediment). Tento proces se pak několikrát opakoval za vzniku 2. až 4. sedimentu.

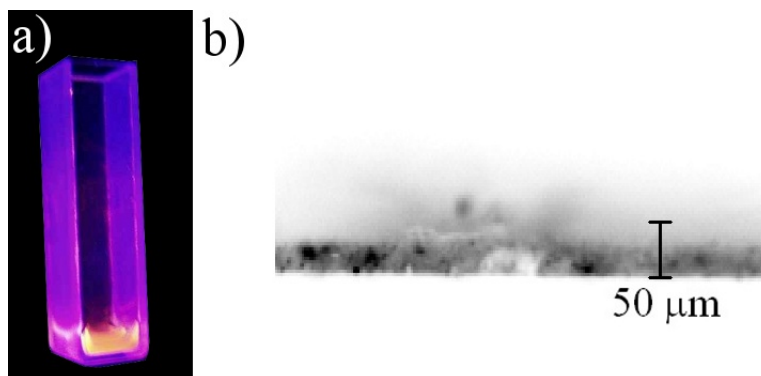


Obr. 3.3: a)-c) FL z vyleptaných vrstev porézního Si pod UV lampou: a) standard, b) yellow, c) ihned po vyleptání. d) Bílý prášek typu white po seškrábání.

Zejména díky přidávání vysoce koncentrovaného (30%) roztoku H_2O_2 do leptací lázně a následné doleptávání porézního Si ve 30% roztoku H_2O_2 lze uvedenými postupy dosáhnout stabilní FL s maximem okolo 590 nm, což je v rámci porézního Si unikátní výsledek. Výše uvedené typy porézního Si byly již dříve charakterizovány trasmisním elektronovým mikroskopem s vysokou rozlišovací schopností (HRTEM), ramanovským rozptylem a FTIR spektroskopií, což je detailně popsáno v článku K. Dohnalové et al. [129].

3.1.3 Sol-gelové vzorky porézního křemíku

Při sol-gelové reakci vzniká přeměnou z koloidních látek (nejčastěji alkoxy-silanů) pevnolátková amorfní anorganická matrice. Jedná se o sérii hydrolytických a polymeračních reakcí citlivých na pH prostředí, teplotu a celou řadu dalších faktorů. Detailně je sol-gelový proces popsán např. v článku L. L. Henche [130]. Z hlediska Si NK je sol-gelová reakce zajímavá pro svou možnost vytvořit SiO_2 matici, ve které budou zakomponovány NK, bez nutnosti použít žíhání při vysokých teplotách, které vytváří další defekty v NK [131]. Oproti volnému prášku porézního Si mají sol-gelové vzorky výhodu v možnosti měnit koncentraci vzorků, navíc se zmenšuje fotodegradace NK při osvětlení laserem, lépe se odvádí teplo vzniklé excitací NK a sol-gelová matrice se vyznačuje malou absorpcí v UV oblasti.



Obr. 3.4: a) Fotografie kyvety se sol-gelovým vzorkem pod UV lampou. b) Mikro-FL měření vrstvy Si NK v sol-gelové matici (vzorek *s070731-03*) v inverzním zobrazení (tmavá plocha značí výraznou emisi).

Při přípravě našich vzorků byl použit komerční roztok P509 spin-on-diffusant (dále jen P509) firmy Filmtronics Inc. (fosforem dopovaný prekurzor). Ve spektroskopické kyvetě 1×1 cm zalijeme $400 - 500 \mu\text{l}$ P509 okolo 2 mg prášku porézního Si (viz tab. 3.3). Kyveta je poté na 10 až 30 minut umístěna do ultrazvuku, čímž se zlepší homogenita rozložení Si NK v sol-gelu. Následně jsou pomocí centrifugy (3 minuty, 2000 ot/min) krystaly vytlačeny na dno kyvety a utvářejí tenkou vrstvu. Samotná sol-gelová reakce probíhá po několik dní (2 až 7 dní v závislosti na okolní teplotě). $400 \mu\text{l}$ P509 po přeměně vytvoří matici na bázi SiO_2 o objemu okolo $100 \mu\text{l}$ (tj. v kyvetě 1×1 cm vrstvu o tloušťce cca 1 mm).

Výsledný vzorek pod UV lampou je zobrazen na obr. 3.4 vlevo. Vzniklé vrstvy Si NK jsme zkoumali pomocí mikro-FL měření na aparatuře J. Valenty, které odhalilo vrstvu Si NK s proměnlivou tloušťkou okolo $40 \mu\text{m}$ s poměrně výraznými nehomogenitami (viz obr. 3.4 vpravo).

■ 3.1.4 Koloidní vzorky porézního křemíku

Porézní křemík v UV etanolu

Další možností jak zlepšit vlastnosti porézního Si je vytvoření koloidní disperze ve vhodné kapalině, v našem případě UV etanolu (99,9% etanol s vysokou propustností v UV oblasti, výrobce Penta). Pomocí silného ultrazvuku (Bandelin SONOPLUS) byly po 2 minuty rozbíjeny velké shluky porézního Si. Následně byl roztok přelit do spektroskopické kyvety a rozmíchán pomocí magnetického míchadla. Konkrétní množství porézního Si a UV etanolu jsou uvedeny v tab. 3.4. V této tabulce uvádíme i zjednodušený pracovní název vzorku, který bude používán v textu disertace. Výsledný vzorek je kalný roztok (silně rozptylující světlo), kde FL odpovídá emisi z původního prášku. Dosáhne se však podstatně lepších vlastností, co se týče homogenity a fotodegradace oproti sol-gelovým vzorkům.

Porézní křemík v xylenu

Zcela výjimečných vlastností Si NK, zejména výrazné zvýšení účinnosti emise, je možné dosáhnout jejich umístěním do xylenu a následným ozařováním laserem v UV oblasti. Velmi podrobný popis výroby a charakterizaci vzorků je možné najít v disertační práci autorky vzorků K. Kúsově [132] a v článku K. Kúsově et al. [26], zde jen stručně zmíním hlavní parametry přípravy.

vzorek	typ porézního Si	váha porézního Si [mg]	poznámka
<i>s040506-04</i>	4. sediment	1	
<i>s040920-02</i>	2. sediment	1	
-03	yellow	2	
<i>s041005-01</i>	standard	1	žiháno
<i>s051221-02</i>	white	2	
-03	white	2	
<i>s070614-01</i>	blue	1	
-02	blue	2	
-03	blue	3	
<i>s070731-01</i>	white	0,5	
-02	white	1	
-03	white	1,5	
-04	white	2	
-05	white	2,5	
<i>s070821-01</i>	-	-	reference
-02	white	0,5	
-03	white	2	
-04	blue	2	
<i>s070906-01</i>	white	1,75	
-02	blue	2	

Tab. 3.3: Parametry přípravy použitých sol-gelových vzorků

vzorek	pracovní název	typ porézního Si	váha porézního Si [mg]	objem etanolu [μ l]
SiEtOH-1	<i>kSF</i>	white	3	240
-2		white	1	400
-3	<i>kF</i>	blue	6	800
-4	<i>kS</i>	standard	2,4	500

Tab. 3.4: Parametry přípravy použitých koloidních vzorků

Vzorek vznikl rozmícháním 2,5 mg porézního Si v 500 μl technického xylenu v kyvetě a byl neustále promícháván. Při ozařování He-Cd kontinuálním laserem (325 nm, výkon 2,5 mW) 1 hodinu týdně po dobu 4 týdnů bylo pozorováno usazování velkých shluků porézního Si a také vznik intenzivní FL v roztoku vyvolané zřejmě oddělením jednotlivých NK od těchto shluků a jejich pasivací. Koloid je na závěr přípravy přefiltrován přes filtry o velikostech póru 650 nm a 100 nm, čímž dojde k oddělení velkých shluků. Vznikne tak čirý roztok Si NK nažloutlé barvy s vysokou účinností FL. Tento vzorek bude v dalším textu označován jako *kXAll*.

Porézní křemík v dichlormetanu

Vzorek *kAng* je koloidní disperzí Si NK v dichlormetanu. Byl zapůjčen k měření z University of Newcastle. Jedná se o porézní Si připravený pomocí 5 minutového leptání p-typového monokrystalu Si při vysoké proudové hustotě 500 mA/cm² v elektrolytu složeného z 48% HF a etanolu v objemovém poměru 1 : 1. Vrstva porézního Si, aniž by mohla oxidovat, byla umístěna do směsi toluenu a alkenů. Tímto postupem bylo dosaženo pasivace Si NK alkylovými skupinami. Blíže je popis výroby popsán v článku Lie et al. [133] a Y. Chao et al. [134] společně s charakterizací Si NK širokou škálou metod. Si NK v tomto vzorku mají střední velikost mezi 2,4 nm až 2,8 nm (podle metody určení).

Index lomu vzorku

Při pozdějších výpočtech v kapitole 7 budeme potřebovat určit index lomu a grupovou rychlost světla v koloidních vzorcích. Vzorek je tvořen etanolem resp. dichlormetanem s přibližně 1% objemu tvořeným Si NK [135]. Index lomu vzorku je možné určit z Brugemannovy teorie efektivního média podle vzorce:

$$0 = f \frac{\epsilon - \epsilon_{eff}}{\epsilon + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_M - \epsilon_{eff}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{eff}}, \quad (3.2)$$

kde f je faktor plnění ($f = 0,01$), ϵ je dielektrická konstanta Si odvoditelná z indexu lomu materiálu n ($\epsilon = \sqrt{n}$), ϵ_M je dielektrická konstanta použité kapaliny a ϵ_{eff} je hledaná efektivní dielektrická konstanta vzorku, ze které lze zpětně určit index lomu.

Pro vzorky Si NK v etanolu [136]: $n(550 \text{ nm}) = 1,378$ (1,362 pro etanol, 4,072 pro Si); $n(650 \text{ nm}) = 1,375$ (1,360 pro etanol, 3,849 pro Si). Díky nízkému faktoru plnění spektrální průběh indexu lomu vzorku prakticky kopíruje závislost indexu lomu kapaliny. Velikost disperze tedy můžeme převzít z velikosti disperze kapaliny ($dn/d\lambda = 0,03 \mu\text{m}^{-1}$ pro etanol na 600 nm [136]). Grupová rychlost světla na vlnové délce 600 nm ve vzorcích Si NK v etanolu se tedy pohybuje kolem $c_0/1,40$.

Analogická je situace pro vzorek *kAng* (Si NK v dichlormetanu), kde se index lomu pohybuje kolem 1,44 (index lomu DCM 1,4242). Hodnotu disperze se nepodařilo zjistit, ale díky absorpčnímu pásu v UV oblasti lze očekávat okolo 600 nm velmi malou hodnotu stejného řádu jako u etanolu. V tom případě bude grupová rychlost přibližně $c_0/1,46$.

3.2 Růst nanokrystalů z vrstvy s přebytkem atomů křemíku

Jedná se o celou skupinu metod, mezi které patří příprava iontovou implantací nebo metodou PE-CVD, kde Si NK vznikají ze sub-stechiometrické vrstvy SiO_x s přebytkem atomů Si. Vytvoření Si NK probíhá tzv. difusí kontrolovaným růstem (z angl. diffusion controled growth) při žíhání. Jednotlivé metody se liší způsobem přípravy substechiometrické vrstvy SiO_x , $x < 2$:

- implantace iontů Si^+ do amorfního SiO_2 (viz část 3.2.2)
- naprašováním Si za přístupu kyslíku (viz část 3.2.3)
- chemickou depozicí Si za asistence plasmy (PE-CVD) (viz část 3.2.4)

Po přípravě vrstvy následuje fáze žíhání. Ta probíhá obvykle v dusíkové nebo argonové atmosféře při teplotách 900 až 1200 °C, typicky po dobu kolem 1 hodiny. Proces vzniku NK lze rozdělit na tři hlavní fáze [19]:

- **nukleace** – vytváří se zárodky NK
- **normální růst** – velikost NK systematicky roste s dobou, počet NK zůstává stejný
- **soutěživý růst** – přebytek atomů Si je zanedbatelný a hlavní roli hraje povrchové napětí NK. NK s nadkritickou velikostí se zvětšují, NK s podkritickou velikostí jsou pohlceny

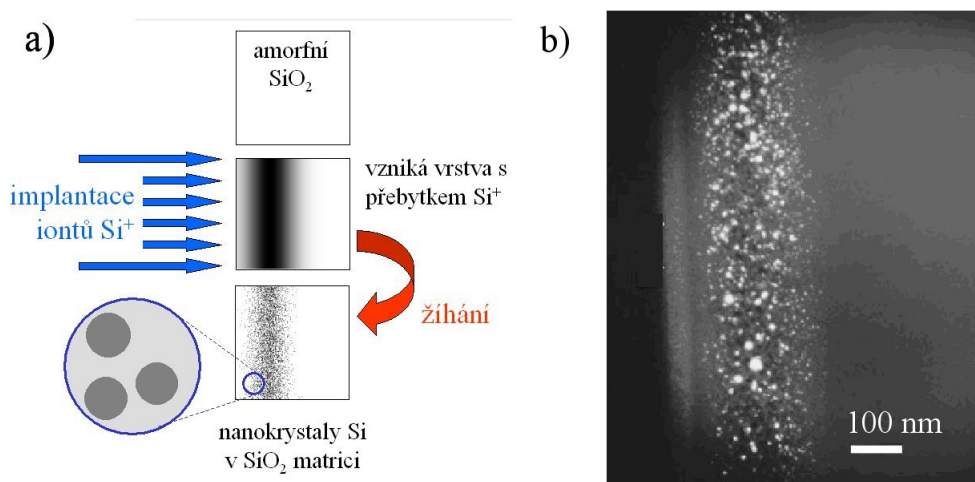
Jedná se o idealizovaný model. V reálné přípravě se jednotlivé fáze růstu NK prolínají a popis je složitější. Často po primárním žíhání následuje ještě dodatečné žíhání ve speciální atmosféře (angl. forming gas, dále jen FG) při teplotě okolo 500 °C. Jedná se o směs dusíku a vodíku, která zlepšuje pasivaci NK.

Tyto metody přípravy jsou často prezentovány jako metody „kompatibilní s CMOS technologií“, což však není zcela pravda. Zatímco ke vzniku Si NK dochází prokazatelně až při teplotách žíhání nad 1000 °C (viz část 3.2.1), standardní CMOS technologie umožňuje žíhání při maximální teplotě 500 °C.

3.2.1 Parametry žíhání

Vliv teploty a doby žíhání na vlastnosti Si NK (příprava vrstvy iontovou implantací) podrobně zkoumali H. Z. Song et al. [137]. Při teplotách žíhání do 900 °C ve spektru FL dominovaly pásy kolem 450 nm, 550 nm a 650 nm, které jsou přítomné už po samotné implantaci iontů a lze je interpretovat jako bodové defekty v SiO_2 . S rostoucí dobou žíhání při jakékoli teplotě intenzita těchto pásů klesala. Až při teplotách žíhání nad 1000 °C dohází k rychlému nárůstu pásu s maximum kolem 750 nm přisuzovanému Si NK. Tento pás stabilně roste při rostoucí době žíhání (zkoumáno při 1100 °C a době žíhání do 200 minut). Ke stejným závěrům dospěli i U. S. Sias et al. [138], který navíc zkoumal i vliv teploty na proces implantace iontů Si^+ . Pozoroval účinnější FL u Si NK připravených implantací při teplotách kolem 600 °C.

Vliv atmosféry žíhání na FL Si NK (příprava vrstvy iontovou implantací) zkoumal A. R. Wilkinson et al. [139]. Vzorčky připravené v dusíkové, argonové a FG atmosféře při stejné teplotě mají při žíhání po dobu 1 hodiny velmi podobné vlastnosti (maximum FL kolem 775 nm). Liší se především intenzitou FL, která je nejvyšší při žíhání ve FG, což vysvětluje zlepšenou pasivací NK.



Obr. 3.5: a) Schéma přípravy Si NK iontovou implantací. b) Dark-field TEM obraz vrstvy Si NK vytvořené iontovou implantací [141].

S. Cheylan a R. G. Elliman [140] se zaměřili na **vliv dodatečného žhání** v FG u Si NK připravených iontovou implantací. Pozorovali ve všech případech nárůst celkové intenzity FL (přibližně 4×), který byl výraznější pro vyšší implantační dávky. Zároveň pozorovali posun maxima FL k vyšším vlnovým délkám (o 60 nm pro implantační dávku 3×10^{17} iont/cm²), který opět rostl se zvětšující se implantační dávkou. Obojí bylo interpretováno jako zlepšení pasivace Si NK, které se zejména projevuje u velkých NK.

■ 3.2.2 Příprava iontovou implantací Si⁺

Do výchozí matrice z amorfního SiO₂ jsou vstřelovány ionty Si⁺ urychlené na stovky keV, které náhodnými srážkami v matrici pronikají do hloubky řádově několik set nanometrů. Jedná se o technicky náročný způsob přípravy, který však umožňuje dobrou kontrolovatelnost a opakovatelnost přípravy. Celá příprava je schematicky znázorněna na obr. 3.5. Parametry přípravy jsou dány složením výchozí matrice, energií iontů Si⁺, která se pohybuje typicky od 100 do 400 keV, a plošnou hustotou vystřelených iontů (tzv. implantační dávkou), obvykle mezi 10^{16} až 10^{18} cm⁻². Náhodné procesy vedou ke vzniku přibližně gaussovského rozložení Si⁺. Například implantací Si⁺ o plošné hustotě 1×10^{17} cm⁻² a energii 100 keV vzniká vrstva s maximálním přebytkem atomů Si $7,5 \times 10^{21}$ cm⁻³ v hloubce 175 nm vůči původnímu povrchu s FWHM 130 nm a při implantaci se z povrchu odstraní 18 nm tlustá vrstva původní matrice [141]. Kvůli implantaci iontů dochází v matrici ke značnému narušení vazeb, které se chovají jako děrové pasti [137]. Žháním se část těchto vazeb opraví.

Podrobně je **vliv implantační dávky** Si⁺ na velikost Si NK popsán např. v [141], kde při stejném žhacím postupu a energii vstřelovaných iontů měnil Y. Q. Wang et al. pouze tento parametr. Pozoroval, že vlastnosti Si NK více než na samotné implantační dávce závisí na lokální hustotě přebytečných atomů Si⁺. V místech, kde koncentrace Si⁺ v matrici je nižší než 10^{22} cm⁻³, se střední velikost NK pohybuje okolo 3 nm (nezávisle na implantační dávce) a mění se především koncentrace NK. V opačném případě, kde koncentrace Si⁺ po implantaci přesáhne 10^{22} Si⁺/cm³,

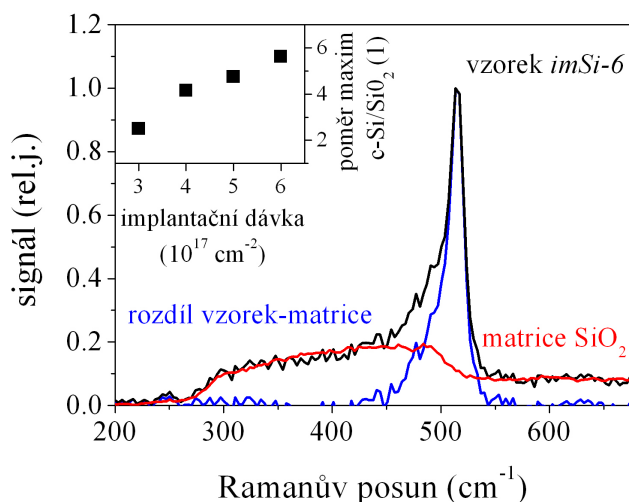
vznikají aglomeráty Si NK o velikostech až 20 nm, střední velikost NK (aglomerátů) se skokově posouvá na 12 nm. Aglomeráty vznikají shlukováním NK a jejich párováním přes rovinu (1, 1, 1) kvůli povrchové energii [142].

Významnou roli zde může hrát fakt, že podle teoretických výpočtů má velikost Si NK v SiO_2 matici velký vliv na povrchové uspořádání atomů. Při velikosti NK od průměru 6 nm výše podle G. Hajisawase et al. [143] na povrchu převládá uspořádání do atomových rovin Si, kdežto u malých NK do průměru 4 nm dochází k restrukturalizaci povrchu NK a vzniklé NK jsou spíše sférické.

Vliv implantační matrice na vzniklé Si NK zkoumal D. I. Tetelbaum et al. [57] na maticích SiO_2 (termálních a připravených depozicí elektronovým svazkem), $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_2$, Al_2O_3 a GeO_2 . Luminiscenční spektra se výrazně lišila případ od případu, obecně se zde ale vyskytly dva FL pásy s maximem kolem 430 nm, resp. 750 nm. Pás kolem 750 nm je přisuzován Si NK a je nejvýraznější u termálního SiO_2 , naopak se prakticky nevyskytuje u matrice $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_2$, kde autoři předpokládají, že kvůli napětí uvnitř materiálu nedochází k tvorbě NK. U spekter Al_2O_3 je tento pás překryt FL matrice. Pás kolem 430 nm autoři interpretují jako součet několika širokých pásů FL z defektů.

Zkoumané vzorky připravené iontovou implantací

Zkoumané vzorky připravené iontovou implantací byly vyrobeny na University of Canberra (Austrálie) ve skupině prof. R.G. Ellimana. Vzorek vznikl implantací různých implantačních dávek (jmenovitě 6, 5, 4 a $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) do oddělených pásků na jednom substrátu, energie implantace byla ve všech případech 400 keV. Vzorek byl žhán za teploty 1100 °C po dobu 1 hodiny v dusíkové atmosféře a následně ještě 1 hodinu při 500 °C ve směsi N_2 a H_2 . Vzniklé Si NK leží ve vrstvě tenké 300 nm s hustotou NK okolo $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [144]. Výhodou vzorku je umístění různých implantačních dávek na jeden substrát, což umožňuje snadné zkoumání změny vlastností Si NK se změnou tohoto parametru. Vzorky jsou značeny podle implantační dávky jako *imSi-6*, -5, -4 a -3.



Obr. 3.6: Ramanův rozptyl vzorku *imSi-6* (černá čára), matrice amorfního SiO_2 (červená čára) a normovaný rozdíl těchto křivek (modrá čára); vložený graf: poměr maxim příspěvku krystalického křemíku (c-Si) a matrice (amorfni SiO_2) pro různé implantační dávky.

Vzorky jsme charakterizovali pomocí měření Ramanova rozptylu na spektrometru Renishaw

micro-Raman na AV ČR při excitaci 325 nm (viz obr. 3.6). Všechny vzorky vykazovaly stejný tvar spektra složený z příspěvku matrice (amorfní SiO₂) a krystalického Si (c-Si). Pozice maxima c-Si 514,2 cm⁻¹, která byla u všech vzorků stejná, odpovídá velikosti NK 3,4 nm [145] a naznačuje, že s měnící se implantační dávkou zůstává střední velikost NK stejná a pouze se zvyšuje koncentrace NK. To potvrzuje i podíl ramanovského signálu c-Si ku signálu matrice, který roste přibližně lineárně s rostoucí implantační dávkou.

■ 3.2.3 Příprava naprašováním Si

Naprašování je běžnou metodou nanášení tenkých vrstev v polovodičovém průmyslu. Vrstva s přebytkem Si se vytváří uvolňováním atomů Si z terče pomocí iontů inertního plynu (většinou argonu). Ionty vznikají přiložením napětí mezi terč a kostru komory. Při magnetronovém naprašování jsou navíc ionty vytvářeny urychlenými elektrony a tím se zrychluje proces naprašování. Pokud jsou terče nevodivé (což je případ i čistého SiO₂), je nutné použít tzv. radiofrekvenční (RF) naprašování, kdy se střídá polarita anoda-katoda s vysokou frekvencí (desítek MHz) – zabraňuje se tím postupnému nabíjení terče, které by jinak naprašování nevodiče znemožnilo.

Zkoumané vzorky připravené naprašováním Si

Vzorky byly poskytnuty W. de Boer z Van der Waals Zeeman Institutu, University of Amsterdam (Holandsko) [72]. Vzorek vznikl RF naprašováním z terče Si a SiO₂ v argonové atmosféře při tlaku 2,6 Pa při výkonu RF 200 W. Přibližně 2 μm tlustá vzniklá vrstva byla poté žhána 30 minut v dusíkové atmosféře při 1150 °C. Přebytek atomů Si ve vrstvě byl okolo 16%, což vede ke vzniku NK o střední velikosti kolem 5 nm s koncentrací $9,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

■ 3.2.4 Příprava chemickou depozicí Si

Vrstva s přebytkem atomů Si vzniká v této metodě pomocí chemické depozice za asistence plasmu (PECVD) ze směsi silanu, N₂O [31] a někdy i argonu [33]. Konkrétní míra přebytku Si v takto deponované vrstvě je laděna podle poměru množství silanu a N₂O protékajícím komorou. Ten se pohybuje kolem 10 dílů N₂O na 1 díl silanu. Depozice probíhá při nízkém tlaku v řádu jednotek pascalů, který je při depozici konstantní. Plazma je obvykle vyvolána přiložením vysokofrekvenčního střídavého napětí mezi dvě elektrody, z nichž jedna je substrát vzorku. Substrát je navíc zahříván na teploty kolem 250 °C.

Vzorky připravené touto metodou nebyly v rámci této práce zkoumány.

■ 3.3 Další metody přípravy

Pro přehled zde uvádíme i další metody přípravy Si NK. NK připravené těmito metodami nebyly v rámci této práce zkoumány a proto nastíníme pouze hlavní rysy přípravy.

- **Dekompozice silanu:** Směs vodíku a silanu (SiH₄) po zahřátí na cca 1100 °C [128], případně po rozkladu v plazmě [17] vytváří Si NK.
- **Laserová ablace:** Laserovým pulsem s vysokou energií dojde k oddělení a ionizaci atomů z křemíkového terče. Tyto ionty vytvoří po krátký čas nad terčem plazmový obláček a následně

se shlukují do Si NK. Křemíkový terč je možné umístit do kapaliny (např. vody [146], vodného roztoku KOH, nebo etanolu), nebo je možné ablovat do inertního plynu.

- **Litografické leptání sloupců Si:** Litograficky se vyleptají křemíkové stěny o tloušťce desítek nanometrů a následně se několikanásobnou oxidací při teplotách kolem 900 °C a odleptáním zoxidované vrstvy vytvoří zvlněný sloupec Si nanometrových rozměrů na vrcholu stěny [115]. To je umožněno závislostí rychlosti oxidace na zakřivení povrchu, díky čemuž je vrchol stěny leptán pomaleji než plocha stěny. Další oxidací se pak oddělí v rámci sloupce Si jednotlivé NK. Lze tak získat prostorově oddělené Si NK na dobře definovaných místech, které je možné podrobně zkoumat spektroskopii jednotlivých NK. Celá výroba je však velmi technologicky náročná a výsledné NK mají velký rozptyl velikostí.

4 Ultrarychlá luminiscence nanokrystalů křemíku

Při měření FL spekter se často setkáváme s problémem, že několik odlišných procesů vyzařuje světlo ve stejné spektrální oblasti. Z hlediska běžné, časově integrované spektroskopie jsou takové jevy jen obtížně rozlišitelné. Pokud však děje probíhají na různých časových škálách, je možné je oddělit pomocí časově rozlišené spektroskopie. Ta ke spektrálnímu tvaru FL přidává i znalost tvaru a rychlosti dohasínání FL, případně i jeho náběhu, a tím umožňuje určení i některých parametrů procesů.

Ultrarychlá luminiscenční spektroskopie navíc umožňuje pozorovat i velmi rychlou relaxaci a rekombinaci nosičů krok po kroku během prvních pikosekund po excitaci. V případě Si NK zde probíhají velmi důležité procesy z hlediska účinnosti FL (například zachytávání nosičů do povrchových stavů NK [35,70]) a přesto je FL na těchto časových škálách velmi málo prozkoumaná, protože měření vyžaduje speciální experimentální techniky. První pozorování dohasínání FL Si NK na sub-pikosekundové škále publikoval F. Trojánek et al. [35], které bylo vzápětí potvrzeno pozorováním M. Sykory et al. [36]. Zde budeme navazovat na publikovanou práci F. Trojánka et al. [35,67].

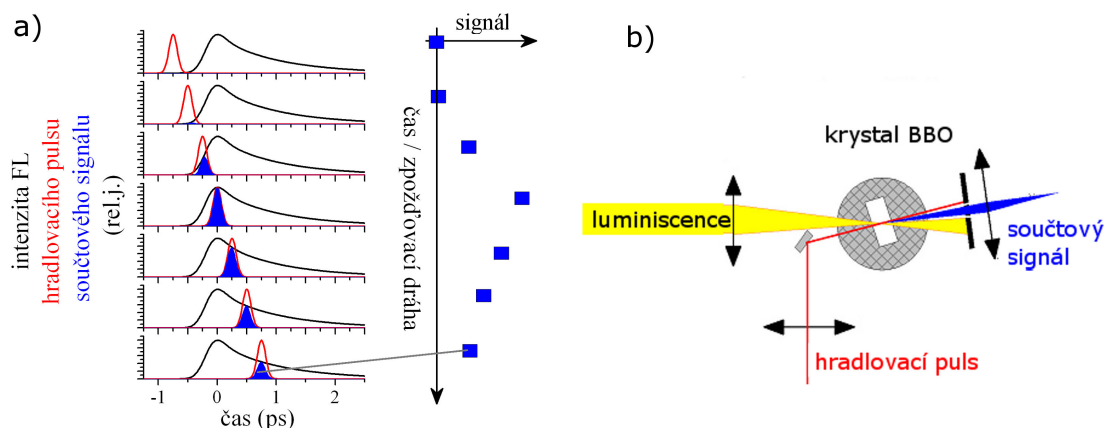
Zaměříme se na ultrarychlé děje v Si NK při nízké excitaci, tj. nepředpokládáme vliv nelineárních jevů jako např. Augerova rekombinace nebo stimulovaná emise. Budeme se věnovat převážně vývoji FL na časové škále od stovek femtosekund až po stovky pikosekund. Pro měření velmi rychlých, sub-pikosekundových dějů byla v této práci použita metoda hradlování optickým pulsem za vzniku součtových fotonů (angl. up-conversion technique) popsaná v části 4.1.

Touto metodu zkoumáme v části 4.2 vliv povrchových stavů na ultrarychlou FL Si NK. NK, které vyzařují převážně v červené spektrální oblasti (maximum FL okolo 630 nm), vykazují velmi rychlé biexponenciální doznívání FL [35]. Zde se zaměříme na podrobné měření spektrální závislosti tohoto doznívání a na interpretaci výsledků pomocí rychlého zachytávání nosičů na povrchových stavech Si NK a následné relaxaci na nižší povrchové stavy.

Ultrarychlý vývoj FL u Si NK s dominantní červenou FL porovnáme v podkapitole 4.3 s měřením v modře svítících Si nanostrukturách (dominantní F-pás FL, maximum okolo 430 nm). U těchto nanostruktur je dosud nevyjasněný původ modré FL a patří k velmi kontroverzním tématům (viz část 2.2.2 na str. 11). Měření ultrarychlých procesů společně s měřením dvoufotonově buzené FL, polarizačních vlastností FL a excitačních spekter FL ukazuje na zcela rozdílný charakter energetických stavů červeně vyzařujících Si NK a modře svítících nanostruktur.

V části 4.4 pak budeme zkoumat změny ultrarychlé FL na Si NK s velkým poloměrem (konkrétně na Si NK připravených naprašováním) a při změně pasivace Si NK pomocí xylenu (vzorek *kXAlI*).

Nejdůležitější výsledky této kapitoly jsou připravovány k publikaci [147,148].



Obr. 4.1: a) Princip optického hradlování FL (černá čára) hradlovacím pulsem (červená čára), jejichž interakcí vznikají součtové fotony (modrá plocha). b) Schéma experimentálního provedení optického hradlování BBO krystalem.

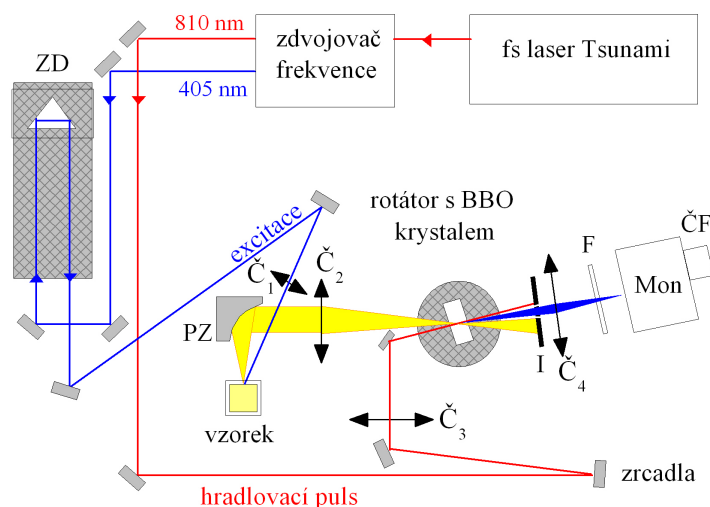
4.1 Metoda up-konverze

Hradlování signálu optickým pulsem umožňuje měření dynamiky FL s vysokým časovým rozlišením na úrovni délky hradlovacího pulsu. V této práci byly provedeny měření za použití hradlováním pomocí generace součtových fotonů. Schéma fungování optického hradlování a experimentální provedení je zobrazeno na obr. 4.1. FL, která dohasíná po excitaci krátkým pulsem, je sebrána a sfokusována do krystalu BBO se silnou nelineární odezvou. Do stejného místa je sfokusován také silný hradlovací puls. Pokud se luminescence a hradlovací puls místně i časově překrývají a zároveň je splněna podmínka sfázování, dochází ke generaci součtových fotonů. Počet generovaných fotonů je úměrný intenzitě FL v době, kdy se překrývá s hradlovacím pulsem. Vzájemným posouváním zpoždění těchto dvou pulsů v čase je možné vzorkovat průběh celé FL.

Časové rozlišení metody je dáno především délkou hradlovacího pulsu, protože generace součtové frekvence má prakticky okamžitou odezvu na elektromagnetické pole. Kromě toho je časová rozlišovací schopnost omezena tím, že součtový signál, FL a hradlovací puls mají kvůli disperzi rozdílné doby průchodu nelineárním krystalem (angl. termín walk-off) a rozmazává se časová šířka generovaného součtového pulsu. To je možné omezit snížením tloušťky nelineárního krystalu, což se děje na úkor intenzity generovaného signálu. Mimo to dochází k časovému rozmazávání hradlovacího pulsu a signálu FL průchodem jakýmkoli optickým prvkem (tedy i čočkou) kvůli disperzi těchto prvků. Detailně je celý experiment popsán v článku J. Shaha [149].

Konkrétně v našem experimentu, jehož uspořádání je na obr. 4.2 byly pomocí laserového systému Tsunami (vlnová délka 810 nm, délka pulsu 70 fs, opakovací frekvence 82 MHz, viz část A.1 na str. 126) zdvojením frekvence generovány pulsy o vlnové délce 405 nm, které po průchodu zpoždovací drahou sloužily k excitaci vzorku. Silné pulsy na základní vlnové délce 810 nm sloužily k hradlování signálu v krystalu BBO. Excitační pulsy se střední hodnotou výkonu 20 mW byly fokusovány čočkou (\check{C}_1) s ohniskovou vzdáleností 11 cm na vzorek. Obvykle byla intenzita excitačních pulsů snížena až na 10 % neutrálními filtry kvůli zamezení zničení vzorku.

FL ze vzorku byla sbírána parabolickým zrcadlem PZ a poté fokusována čočkou (\check{C}_2 , achromatický dublet) s ohniskovou délkou 25 cm na krystal BBO o tloušťce 2 mm. Krystal je umístěn v



Obr. 4.2: Použité experimentální uspořádání pro měření metodou optického hradlování, ZD: zpožďovací dráha, Č: čočka, PZ: parabolické zrcadlo, I: clona, F: filtr UG 11, Mon: monochromátor, ČF: čítač fotonů.

ose otočného stojanu (dále jen rotátor), který umožňuje natáčet krystal a dosáhnout sfázování pro různé vlnové délky. Za krystalem BBO je pomocí clony prostorově oddělen silný hradlovací puls od součtového signálu. Pomocí barevného filtru Schott UG-11 je odfiltrována excitační vlnová délka a zároveň dále zeslaben hradlovací puls. Součtový signál je čočkou o ohniskové vlnové délce 10 cm fokusován na štěrbinu monochromátoru, který dále tlumí signály mimo vlnovou délku součtové frekvence a může zlepšit spektrální rozlišení metody. Součtový signál je za monochromátorem detekován čítačem fotonů Hamamatsu.

Časové rozlišení experimentálního uspořádání, které jsme určili z měření rozptylu excitační vlnové délky ve vzorku, je 280 fs.

4.2 Vliv povrchových stavů nanokrystalu na ultrarychlou luminiscenci

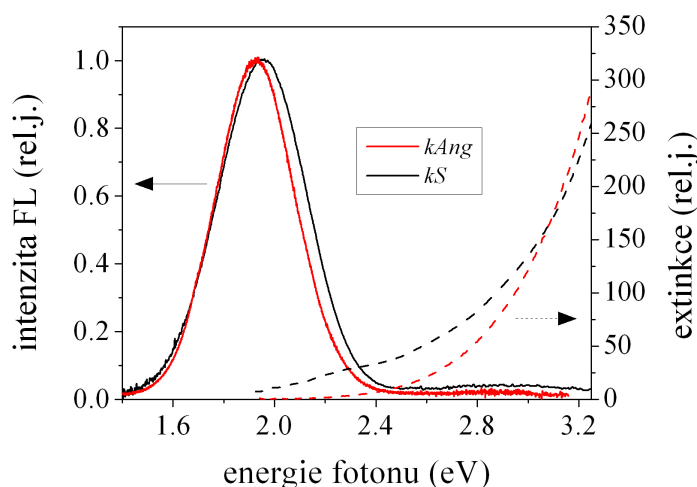
V této podkapitole navážeme na předchozí výsledky F. Trojánka et al. [35,67], který jako první pozoroval velmi rychlý náběh FL doprovázený biexponenciálním dozníváním FL u vzorků Si NK na škále jednotek pikosekund. To vysvětluje záchytem nosičů na povrchu NK a následnou relaxací na nižší povrchové stavy. Tento proces je velmi důležitý z hlediska účinné luminiscence Si NK, protože při něm dochází k přenosu nosičů z vnitřních stavů NK s účinnou kvazipřímou rekombinací do povrchových stavů NK s dlouhou dobou zářivé rekombinace.

4.2.1 Zkoumané vzorky

Zabývali jsme se detailním měřením spektrální závislosti dynamiky FL pro dva vybrané koloidní vzorky porézního Si *kS* a *kAng*, které vykazovaly nejvyšší signál. Oba vzorky mají dominantní FL pás v červené spektrální oblasti. Detailně je jejich příprava popsána v části 3.1.4 na str. 27.

Vzorek *kAng* je koloidní disperze Si NK se střední velikostí mezi 2,4 až 2,8 nm [134] s organickou pasivací povrchu NK rozmíchaných v dichlormetanu. Vzorek *kS* je koloidní disperze SiO₂ pasivovaných Si NK se střední velikostí okolo 3,5 nm rozmíchaných v etanolu pro UV spektroskopii. Pro oba vzorky předpokládáme širokou distribuci velikostí NK typickou pro porézní Si.

Jedná se tedy o vzorky se zcela jiným charakterem pasivace – organická pasivace v případě vzorku *kAng*, která má značný potenciál využití v biologických aplikacích [150], a SiO₂ pasivace u vzorku *kS*, což je standardní pasivace křemíku v mikroelektronice. Porovnáváním chování dvou různě pasivovaných vzorků můžeme hledat obecné rysy ultrarychlého doznívání FL.



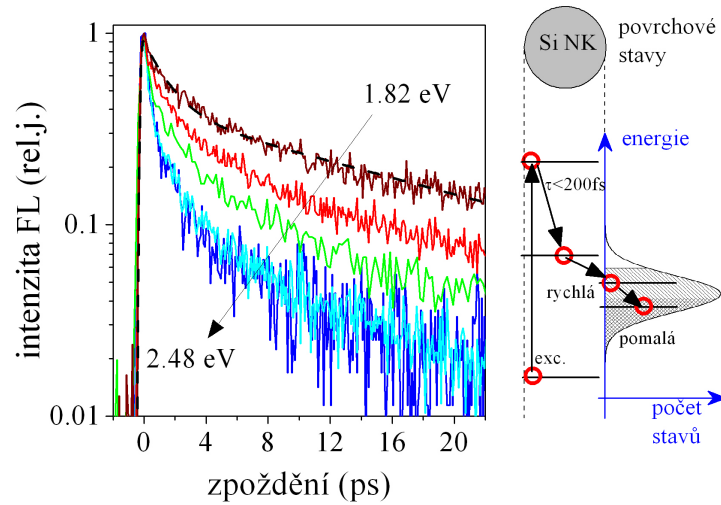
Obr. 4.3: Časově integrovaná FL (plné čáry) při excitaci 325 nm cw laserem (He-Cd) a extinkce (čárkované čáry) měřených vzorků.

Na obr. 4.3 je znázorněná časově integrovaná FL a extinkce vzorků. I přes zcela odlišný způsob přípravy je v obou případech průběh velmi podobný. V časově integrované FL převládá tzv. S-pás v červené spektrální oblasti (max. okolo 1,95 eV) a velmi slabý je F-pás (max. okolo 2,9 eV). Oba vzorky silně rozptylují, proto není možné určit přímo absorpci, ale pouze extinkci.

■ 4.2.2 Spektrální závislost dynamiky luminiscence

Na obr. 4.4 je znázorněno měření doznívání FL vzorku *kAng* při excitaci femtosekundovými pulsy ($\lambda_{exc} = 405$ nm). Je patrný velmi rychlý nástup FL, který je pod rozlišovací schopností aparatury (FWHM přístrojové funkce 280 fs), následovaný dohasínáním FL s biexponenciálním charakterem. Navržený model popisující dynamiku FL je zobrazen na obr. 4.4 vpravo a byl převzat z předchozích prací [35, 67]. Okamžitý nástup FL je způsoben velmi rychlou relaxací nosičů uvnitř NK. Záchytem nosičů (v tomto případě elektronu [27]) na povrchu NK pak dochází ke snížení překryvu mezi e^- a h^+ a tím i ke snížení pravděpodobnosti zářivé rekombinace (rychlá složka doznívání). Nosiče dále relaxují na nižší povrchové stavy, což způsobuje „pomalou“ složku doznívání.

Tuto teorii potvrzují velmi dobře i měření spekter FL při různém zpoždění mezi excitačním pulsem a měřením FL (viz obr. 4.5). Pozorovali jsme posun FL s rostoucím zpožděním do delších vlnových délek (nižších energií). To je zřejmě spojeno právě se zachycením nosičů na povrchové stavy s nižší energií.



Obr. 4.4: Ultrarychlá dynamika FL vzorku *kAng* při excitaci 405 nm pro různé vlnové délky FL (normováno); vpravo: schéma dějů zodpovědných za ultrarychlou dynamiku FL

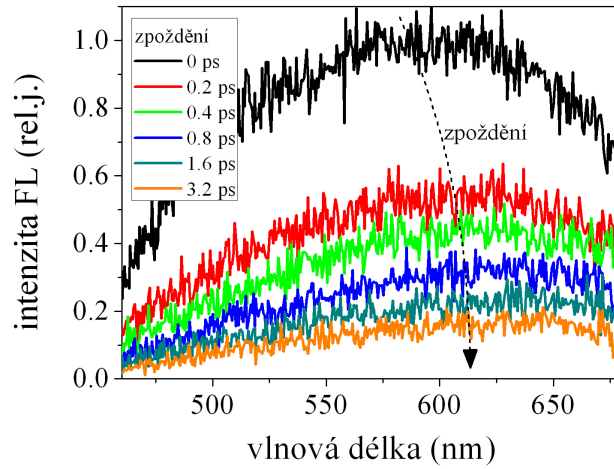
Z naměřených dat je patrné, že dohasínání FL se značně zpomaluje pro nižší energie fotonů (větší vlnové délky FL). Aby bylo možné kvantifikovat toto zpomalování, proložili jsme každou naměřenou křivku biexponenciálním fitem $I_Z \exp(-k_Z t) + I_R \exp(-k_R t)$ konvoluovaným s přístrojovou funkcí (Gaussova funkce, FWHM 280 fs). Zde k_Z značí rychlost záchytu, k_R rychlost relaxace do nižších povrchových stavů a I_Z s I_R příslušné amplitudy. Z obr. 4.4 je patrné, že tento fit dobře popisuje naměřená data. Jedná se však o aproximaci platnou pouze v počáteční fázi dohasínání – na mikrosekundové časové škále má doznívání charakter protáhlé exponenciály.

Výsledné rychlosti rychlé a pomalé složky dohasínání získaných z provedených fitů jsou uvedeny na obr. 4.6 vlevo. I z těchto dat je patrné, že pro vyšší energie fotonů dochází pro oba vzorky k rychlejšímu dohasínání FL. Na obr. 4.6 vpravo jsou znázorněná spektra FL pro nulové zpoždění (v časovém maximu FL) společně s časově integrovanými spektry FL. Spektra pro nulové zpoždění jsou viditelně asymetrická s výrazným křídlem v oblasti vysokých energií. To je způsobeno jednak rekombinací nosičů vyexcitovaných vysoko nad zakázaný pás NK, jednak vyšší účinností FL pro menší NK, které preferenčně vyzařují na vyšších energiích. Spektra časově integrované FL jsou pak posunuty do nižších energií díky relaxaci nosičů ze stavů uvnitř NK do stavů na rozhraní Si-SiO₂.

Augerovu rekombinaci je možné vyloučit hned z několika důvodů. Předně jsme nepozorovali závislost rychlosti dohasínání na intenzitě excitace, a to ani při snížení excitace 10×. Rovněž je možné odhadnout počet vyexcitovaných e-h párů na NK, což v našem případě (energie excitace přibližně 10 μJ/cm²) je $\approx 0,05 \text{ e}^- \text{ h}^+ / \text{NK}$. Jedná se pouze o řádový odhad, ale přesto zaručuje, že Augerova rekombinace nemůže hrát významnější roli.

■ 4.2.3 Model

Navrhli jsme jednoduchý model, který umožňuje popsat pozorované spektrální závislosti rychlostí doznívání. Předpokládáme, že záchyt nosičů a jejich následná relaxace budou ovlivněny dvěma hlavními parametry:



Obr. 4.5: Spektra FL při daném zpoždění mezi excitačním pulsem a okamžikem měření FL pro vzorek *kAng*

- podílem povrchových stavů s nižší energií, do kterých je možné relaxovat nebo se zachytávat, z celkového počtu: $N_{tr}(E)$
- poměrem plochy povrchu NK ku jeho objemu (poměr S/V) : $\Theta(E)$

$N_{tr}(E)$ udává podíl povrchových stavů s nižší energií než E z celkového počtu těchto stavů. Zohledňuje se tak počet možných finálních stavů, kam může probíhat zachycení nebo relaxace nosiče s danou energií. Veličina $\Theta(E)$ úměrná $1/d$, kde d je rozměr NK, započítává vliv velikosti povrchu NK $\propto d^2$, na kterém může dojít k zachycení nosiče, ku celkovému objemu NK $\propto 1/d^3$, ve kterém může být vlnová funkce nosiče rozprostřená [151, 152]. Protože poměr povrchu NK ku objemu je závislý na velikosti NK, je také závislý na energii fotonů FL.

Při zachytávání nosičů na povrchových stavech Si NK hraje důležitou roli poměr S/V, který je třeba korigovat na podíl počtu povrchových stavů s nižší energií. Můžeme tedy napsat, že:

$$k_Z \propto N_{tr}(E) \cdot \Theta(E). \quad (4.1)$$

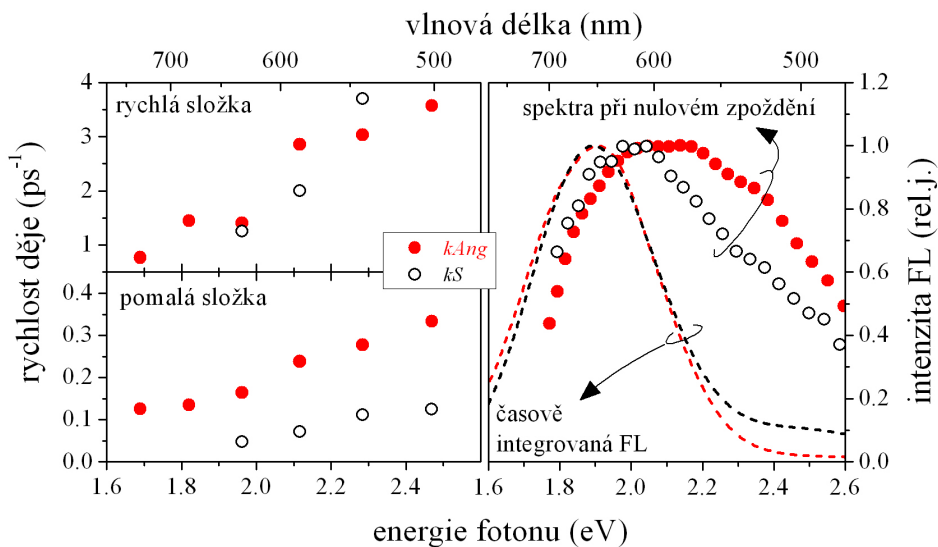
Oproti tomu nosič, který je již zachycen na povrchu NK, má vlnovou funkci z velké části mimo NK. Počet pastí okolo, do kterých může dále relaxovat, není již určený velikostí NK. Díky tomu je rychlost relaxace nosičů zachycených na povrchových stavech do nižších stavů dána pouze podílem povrchových stavů s nižší energií, do kterých může relaxace probíhat:

$$k_R \propto N_{tr}(E). \quad (4.2)$$

Je tedy patrné, že energetické rozdělení povrchových stavů má na ultrarychlou dynamiku FL velký vliv.

■ 4.2.4 Energetické rozdělení povrchových stavů

Určení rozdělení počtu povrchových stavů v závislosti na energii $N_{tr}(E)$ je netriviální úkol. Opticky by se tyto stavy měly projevit v absorpci na energiích menších než je absorpční energie

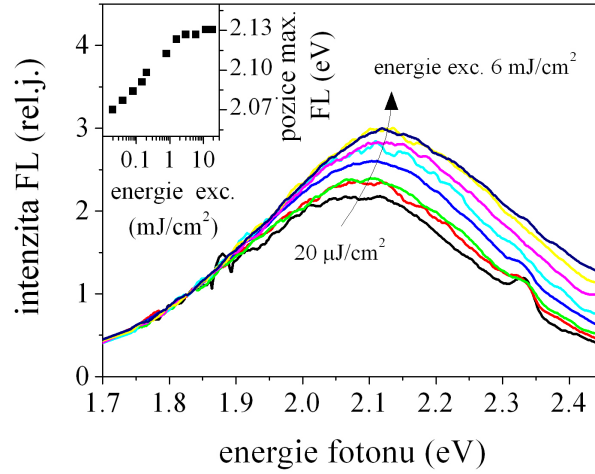


Obr. 4.6: Vlevo: rychlost záchytu nosičů (rychlá složka) a relaxace na nižší stavy (pomalá složka) pro vzorky *kAng* (červená kolečka) a *kS* (černá kolečka). Vpravo: normovaná spektra při nulovém zpoždění srovnané s časově integrovanými spektry vzorků při stejné excitaci.

NK. Získaná extinkční spektra jsou však silně zkreslena rozptylem a kvůli široké distribuci Si NK není zřejmé, co je příspěvek absorpce Si NK a co povrchových stavů. Elegantnější přístup umožňuje zkoumání FL na mikrosekundové časové škále, která vzniká právě rekombinací z povrchových stavů. Po excitaci dochází velmi rychle k relaxaci do nejnižších stavů v okolí NK a v těchto stavech nosiče zářivě a nezářivě rekombinují s dobou života mezi 5 až 10 μs [129].

K určení počtu stavů jsme použili excitaci silnými nanosekundovými pulsy (FWHM 7 ns) s opakovací frekvencí 10 Hz na vlnové délce 355 nm z Nd:YAG laseru v laboratoři Fyzikálního ústavu AV ČR (detailní popis viz část A.1 na str. 127). Tyto pulsy excitují nosiče do energetických stavů vysoko nad zakázaným pásem NK. Pomocí zesilované CCD kamery (ICCD Andor) jsme měřili spektrum FL vyzářené v časovém intervalu 0 – 1 μs po excitaci. Tento čas je o tři řády větší než délka excitačního pulsu – procesy, které probíhají během samotné excitace, jako např. emise z vnitřních stavů NK a případná absorpce na vyexcitovaných nosičích, jsou tímto potlačeny. Zároveň je výrazně kratší než doba dozrívání povrchových stavů.

Aby bylo možné přiřadit spektrum FL k rozdělení počtu povrchových stavů, je nutné povrchové stavy naplnit. Toho jsme dosáhli zvyšováním excitace přes několik řádů, až po energie excitace 20 mJ/cm^2 (energie v pulsu 200 μJ), což vedlo k modrému posuvu spekter FL, jak je patrné z obr. 4.7. Tento posun je velmi malý, což odpovídá velkému počtu stavů na povrchu NK, a pro vysoké excitační výkony se posun zastavuje. Předpokládáme, že pro takto velké energie excitace dojde k naplnění pastvých stavů a naměřené spektrum je možné přiřadit rozdělení počtu pastvých stavů pro danou energii, které budeme dále značit $\rho(E)$.



Obr. 4.7: Spektra FL vyzářené během 1 μ s po excitaci nanosekundovým pulsem (355 nm) u vzorku kS pro různé energie excitace; vložený graf: pozice maxima FL spektra v závislosti na energii excitace.

■ 4.2.5 Srovnání modelu a experimentu

Určená spektra $\rho(E)$ pro oba vzorky jsou uvedena na vloženém grafu na obr. 4.8. Z jejich znalosti pak můžeme určit počet povrchových stavů s energií nižší než E přeintegrováním rozdělení:

$$N_{tr}(E) \propto \int_{1,5eV}^E \rho(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.3)$$

Z modelu (konkrétně rovnice (4.2)) je patrné, že křivka $N_{tr}(E)$ by měla vykazovat stejnou spektrální závislost jako rychlost pomalé složky dohasínání $k_R(E)$. To je zjevně splněno, jak je patrné z obr. 4.8, kde jsou obě hodnoty vyneseny a obě vykazují shodný nárůst v oblasti energií 1,8 eV až 2,4 eV. V grafu je závislost $N_{tr}(E)$ přeškálována, protože známe pouze relativní počet pastí, a je k ní přičtena konstanta, protože v rovnici (4.3) neintegrujeme od nulové energie, ale až od 1,5 eV.

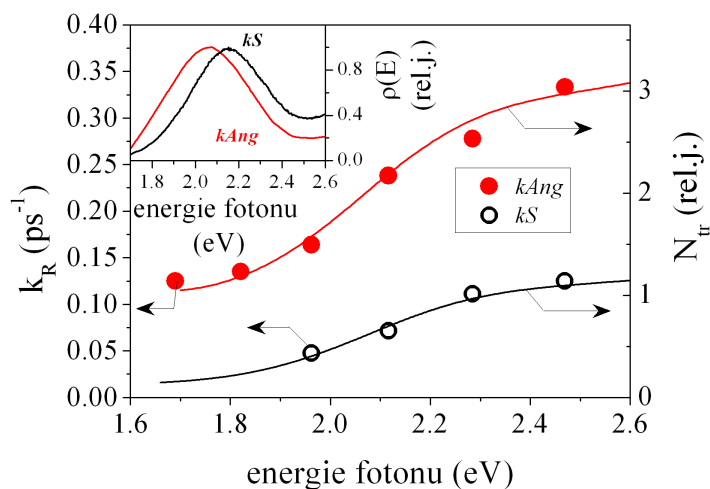
Ani přeškálování a posun však nemohou změnit tvar křivky, který věrně popisuje spektrální závislost rychlosti relaxace. Přitom obě závislosti vznikly zcela nezávisle – $k_R(E)$ měřením dynamiky FL, $N_{tr}(E)$ měřením spekter FL.

Platnost modelu můžeme navíc potvrdit i bez znalosti energetického rozdělení povrchových stavů. Zaměříme se teď na rychlost zachytávání nosičů k_Z . Ta určuje dobu zhášení účinné FL z vnitřních stavů NK. Protože energie vnitřních stavů NK je daná velikostí NK [27], můžeme dokonce určit, jak k_Z závisí na velikosti NK. Protože ale nevíme, jak na velikosti NK závisí N_{tr} , není to pro nás zajímavá informace.

Můžeme se ale vrátit k spektrální závislosti $k_Z(E)$. Víme, že $k_R(E)$ je úměrná hodnotě $N_{tr}(E)$. Vydělením k_Z/k_R (přesněji rovnic (4.1) a (4.2)) tedy můžeme elegantně eliminovat vliv energetického rozdělení povrchových stavů N_{tr} a získáváme podíl dob doznívání, který závisí čistě na S/V poměru $\Theta(E)$:

$$k_Z/k_R(E) \propto \Theta(E). \quad (4.4)$$

Očekáváme tedy, že tento poměr v závislosti na velikosti NK d bude úměrný $1/d$. Velikost poměru $k_Z/k_R(E)$ jsme podle energie E přiřadili k velikosti NK za použití článku M. V. Wolkina [27].



Obr. 4.8: Srovnání nafitovaných hodnot pomalé složky doznívání $k_R(E)$ (kolečka) s počtem povrchových stavů s energií menší než E : $N_{tr}(E)$ (čáry) pro oba vzorky; vložený graf: určené energetické rozdělení počtu povrchových stavů $\rho(E)$.

Výsledné závislosti spolu s fitem $1/d$ jsou znázorněné na obr. 4.9. Jak je patrné, tento fit velmi dobře popisuje naměřené hodnoty pro oba vzorky.

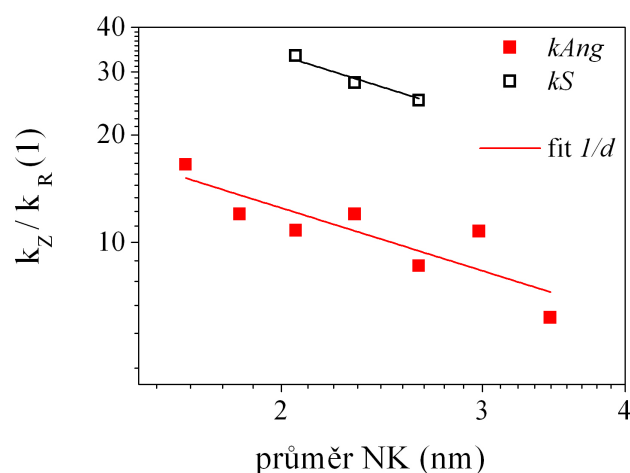
Z našich výsledků je patrné, že různé pasivace Si NK (konkrétně zde organická a SiO_2) vedou na biexponenciální dohasínání ultrarychlé FL s obdobnou spektrální závislostí rychlosti dohasínání. To je zcela v souladu s námi navrhovaným modelem, kde změny v pasivaci mohou ovlivnit energie povrchových stavů a také rychlost zachytávání nosičů, stále však zůstane zachován biexponenciální charakter dohasínání FL. Ten vzniká jako důsledek posloupnosti dvou účinných procesů v počátečních fázích života vyexcitovaného nosiče. Proto také závislosti udávané modelem jsou obecné, bez ohledu na konkrétní typ pasivace NK. Analogické procesy vedou na biexponenciální dohasínání FL i u jiných polovodičových NK, jako např. CdSe [151].

■ 4.2.6 Děje na sub-nanosekundové a nanosekundové škále

Pokusili jsme se také určit další vývoj FL, který nastává po relaxaci nosičů do nejnižších povrchových stavů. K tomu účelu jsme zkoumali vzorky připravené zabudováním prášku porézního Si do sol-gelové matrice (příprava popsána v části 3.1.3 na str. 26). Všechny vzorky se chovaly analogicky, proto na ukázkou prezentujeme pouze měření vzorku *s070731-03* (porézní Si typu white).

Vývoj FL jsme měřili pomocí rozvírací kamery v laboratořích univerzity v Bordeaux. Jednalo se o rozvírací kameru Hamamatsu C5680 v režimu synchro-scan, která je detailněji popsána v části A.2. Vzorek byl excitován femtosekundovými pulsy (FWHM 100 fs) s malou opakovací frekvencí (400 Hz) na vlnových délkách 350 nm a 400 nm (více v části A.1 na str. 127).

Jak je patrné z obr. 4.10, dohasínání FL sol-gelových vzorků na této časové škále je shodné s dohasínáním FL samotné matrice (sol-gelu). Ve spektrech akumulovaných během prvních ~ 100 ps po excitaci je patrný rozdíl mezi FL vzorku a matricí (viz vložený graf v obr. 4.10). Tvar rozdílového spektra a vyhasnutí rozdílu během prvních desítek pikosekund ukazuje, že se zřejmě jedná o ultrarychlé dohasínající FL tak, jak byla popsána v předchozích částech. Při zpoždění nad 100 ps jsme nepozorovali prakticky žádný rozdíl jak ve spektrech, tak i v doznívání FL vzorků a



Obr. 4.9: Poměr rychlostí dohasínání FL k_Z/k_R (čtverce) společně s fitem $1/d$ (plná čára).

matrice.

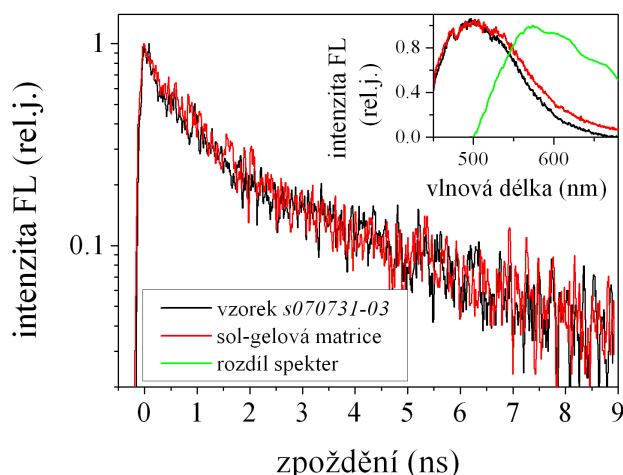
Tento negativní výsledek experimentu nám dává informaci o tom, že po rychlé relaxaci nosičů do nejnižších povrchových stavů během prvních desítek pikosekund se tyto nosiče znovu výrazně projevují až na škále stovek nanosekund až mikrosekund. Bližší měření mikrosekundového doznívání námi zkoumaných vzorků porézního Si bylo provedeno v rámci diplomové práce autora [153].

4.2.7 Shrnutí

V této podkapitole jsme zkoumali, jak závisí ultrarychlé dohasínání luminiscence Si NK na její vlnové délce. Nezávisle na pasivaci se u Si NK objevuje dvojexponenciální doznívání FL, které je spojené se záchytem nosičů na povrch NK a jejich následnou relaxací do nižších povrchových stavů. Naše data potvrzují, že ultrarychlé procesy v Si NK probíhají analogicky k procesům v jiných polovodičových materiálech, jako např. CdS nebo CdSe.

Rychlost záchytu nosičů je dána počtem povrchových stavů s nižší energií a poměrem plochy povrchu NK ku jeho objemu. Relaxace nosičů do nižších povrchových stavů je určena již pouze počtem stavů s nižší energií, do kterých může relaxace probíhat. Po relaxaci do nejnižších povrchových stavů pak nosiče rekombinují až na dlouhých časových škálách. Ukazuje se tedy, že povrchové stavy Si NK, mimo svou dominantní roli v dlouho dohasínající FL, také silně ovlivňují rychlou dynamiku nosičů.

Velmi rychlé zachytávání nosičů do povrchových stavů znemožňuje využití účinné FL z vnitřních stavů NK. Naše měření ukazují, že jedinou možností, jak takovému zachytávání zabránit, je použití vhodné pasivace NK s povrchovými stavy s vysokou energií.



Obr. 4.10: Doznívání FL vzorku *s070731-03* a matrice na vlnové délce 500 nm při excitaci femtosekundovými pulsy 350 nm; vložený graf: srovnání spekter FL vyzářených během prvních 80 ps po excitaci vzorkem a matricí (normovány na oblast krátkých vlnových délek) spolu s rozdílovou křivkou těchto signálů (zelená čára). Pozn.: spektra nebyla korigována na spektrální odezvu přístroje.

4.3 Modrá luminiscence porézního Si

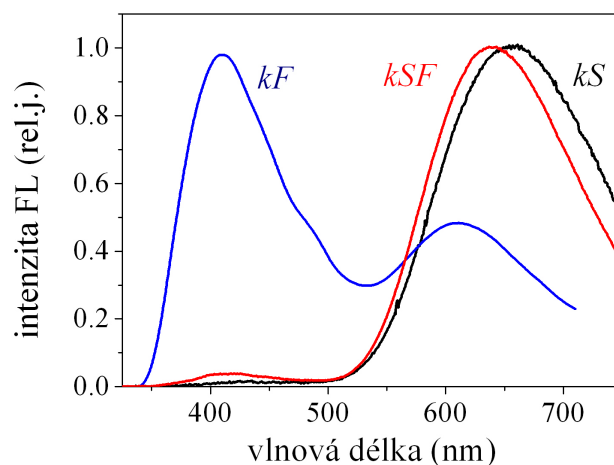
V této části se zaměříme na srovnání ultrarychlé dynamiky FL a dalších optických vlastností u nanostruktur Si, které vyzářují převážně v modré spektrální oblasti (maximum FL okolo 430 nm, tzv. F-pás), a u Si NK s dominantní FL v červené oblasti spektra (maximum FL okolo 630 nm, tzv. S-pás) a nanostruktur Si.

Původ modré FL z křemíkových nanostruktur patří k nejdiskutovanějším otázkám v oblasti optických vlastností Si. Existuje celá řada modelů vysvětlujících tuto FL na nejrůznějších základech (viz část 2.2.2 na str. 11). Časově rozlišená spektroskopie FL nám může přinést důležité informace o probíhajících dějích. Dosud však byly publikovány pouze studie s časovým rozlišením nejlépe desítek pikosekund, které se převážně věnovaly doznívání modré FL na nanosekundové škále. [34, 154–157] My jsme se naopak zaměřili na dynamiku FL modrých nanostruktur během prvních pikosekund po excitaci, která podle našich znalostí nebyla dosud publikována.

Jelikož samotné měření dynamiky modré FL není dostatečné k vyvozování závěrů ohledně jejího původu, rozšířili jsme výsledky o měření excitačních spekter FL (část 4.3.3), polarizačních vlastností FL (část 4.3.4) a dvoufotonově a jednofotonově buzené FL (část 4.3.5). Možné zdroje modré FL pak diskutujeme v části 4.3.6.

4.3.1 Zkoumané vzorky

Zkoumali jsme 3 vzorky koloidní disperze porézního Si. Díky různým použitým leptacím postupům a dozrávání porézního Si jsme získali nanostruktury Si s různými poměry modrého F-pásu a červeného S-pásu v časově integrované FL. Konkrétně šlo o vzorky *kS*, *kSF* a *kF*, jejichž příprava je detailně popsána v části 3.1.4 na str. 27 a jejichž FL spektra jsou na obr. 4.11. Vzorek *kF* se výrazně liší od zbylých dvou vzorků v časově integrovaném spektru, kde dominuje modrý F-pás. Vzorek *kS* má zcela dominantní červený S-pás a jen velmi zanedbatelnou emisi v modré spektrální



Obr. 4.11: Časově integrovaná spektra zkoumaných vzorků *kS*, *kSF* a *kF* při excitaci cw laserem 325 nm (He-Cd).

oblasti. Vzorek *kSF* má spektrum velmi podobné jako *kS*, pouze v modré oblasti je mírně zvýrazněn F-pás.

Časově integrované spektrum vzorku *kSF* má stejný charakter jako u vzorku *kS*, stejně tak i ultrarychlé dohasínání FL u obou vzorků má podobný charakter. Ultrarychlá dynamika vzorku *kS* byla podrobně zkoumána a popsána v předchozí části. Proto se v části 4.3.2 zaměříme na srovnání dynamik ultrarychlé FL u vzorku *kF* a *kSF*.

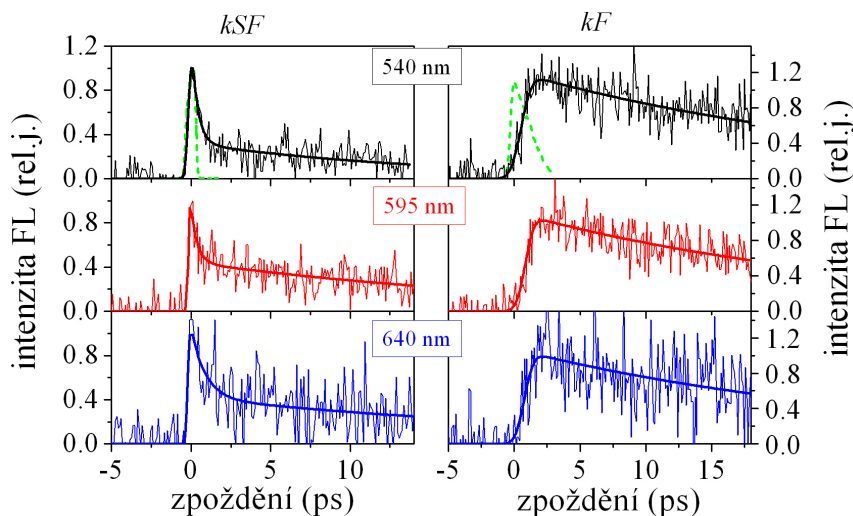
■ 4.3.2 Dynamiky a spektra ultrarychlé luminiscence

Jak je patrné z obr. 4.12, dynamika ultrarychlé FL vzorku *kF* a vzorku *kSF* se výrazně liší. Chování vzorku *kSF* odpovídá našim předchozím pozorováním na vzorcích Si NK s dominantním S-pásem v časově integrované FL [35,67], tak i výsledkům z předešlé části na těchto vzorcích. Velmi rychlý nástup FL (rychlá relaxace nosičů uvnitř NK) je doprovázen biexponenciálním dohasínáním (záchyt nosičů na povrchu NK a relaxace do nižších povrchových stavů) – viz schéma na obr. 4.4 vpravo. Doznívání FL se s rostoucí vlnovou délkou zpomaluje, opět v souladu s předchozí částí.

Oproti tomu vzorek *kF* vykazuje viditelně pomalejší náběh FL. Ta dosáhne maxima během prvních 2,5 ps. Následuje dohasínání, které má monoexponenciální charakter s dobou dohasínání okolo 20 ps. Jak rychlost nástupu FL, tak i její dohasínání nezávisí na vlnové délce FL. To ukazuje na výrazně odlišné mechanismy při relaxaci a rekombinaci nosičů v tomto vzorku.

Zejména pomalý, spektrálně nezávislý nástup FL je u Si NK velmi neobvyklý. V pracích věnovaných ultrarychlým dynamikám FL nebo přechodné absorpci Si NK byly dosud publikovány doby nástupu signálu během první pikosekundy, které byly vždy silně spektrálně závislé [36, 62, 63, 69]. To rozhodně není náš případ.

Spektrálně nezávislá doba nástupu ukazuje spíše na relaxaci a rekombinaci přes diskretní stavy „molekulového typu“. Nehomogením rozšířením (vlivem různého okolí) může docházet k rozmazání těchto stavů do širokého spektrálního pásu. Předpokládejme jednoduché schéma energetických stavů a procesů, jak je znázorněno na obr. 4.13, kde ze základního stavu *G* excitujeme nosiče do horního stavu *U* (plná černá šipka), odkud relaxují (čárkovaná šipka) do stavu *B*, ze kterého



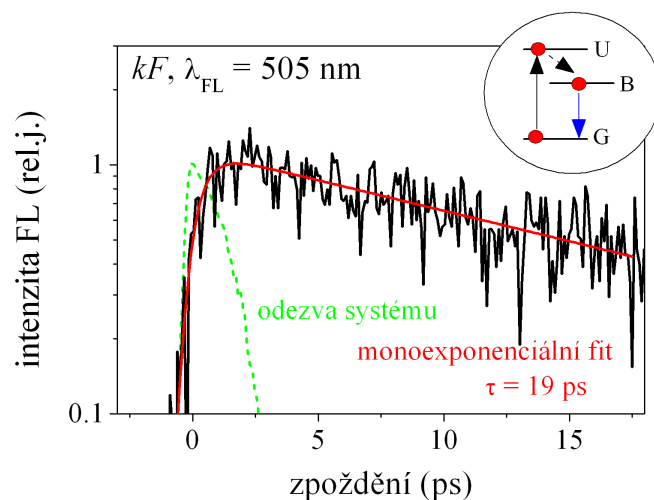
Obr. 4.12: Ultrarychlá dynamika FL vzorků kSF a kF pro různé vlnové délky FL (tenké čáry); přístrojové funkce obou experimentů (horní panel, čárkované zelené čáry); fit dynamiky vzorku kSF fitovaný konvolucí biexponenciálního doznívání s přístrojovou funkcí (gaussovská funkce, FWHM 400 fs) (tlusté čáry, vlevo); fit dynamiky kF monoexponenciálním dozníváním konvoluovaným s gaussovskou funkcí (FWHM 1,9 ps) (tlusté čáry, vpravo). Vzorky byly excitovány femtosekundovými pulsy na vlnové délce 405 nm.

rekombinují nezářivě a zářivě za vzniku modré FL (modrá šipka). Při platnosti tohoto schématu je možné popsat nástup FL pomocí vzorce $1 - \exp(-t/\tau_U)$, kde τ_U značí dobu života nosičů v horním stavu U . Nejlepší fit pro tento tvar nástupu a následné monoexponenciální doznívání je zobrazen na obr. 4.13 a vede na $\tau_U = 0,6$ ps. Možné důvody takové doby nástupu diskutujeme v části 4.3.6 v kontextu dalších výsledků.

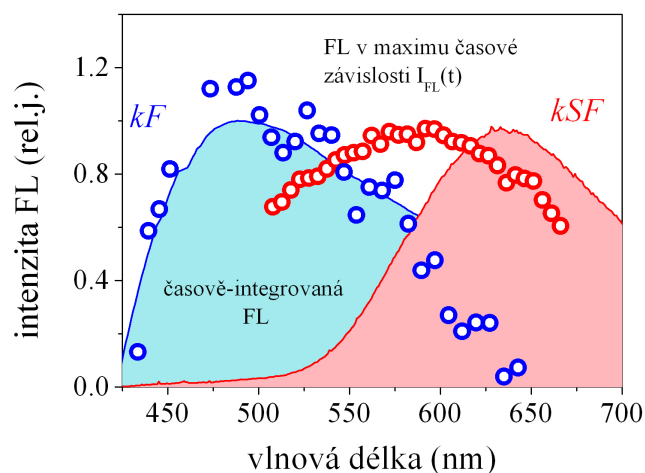
Výrazné změny dynamiky FL se projevují také v jejím spektrálním vývoji, jak je patrné z obr. 4.14. Pro vzorek kSF , stejně jako v předchozích měření na vzorku kS , dochází k posunu spekter s časem do delších vlnových délek (nižších energií). To je důsledek relaxace nosičů z vnitřních stavů NK do povrchových stavů. Oproti tomu u modře emitujícího vzorku kF je spektrum v maximu časové závislosti FL určené metodou up-konverze prakticky shodné se spektrem časově integrované FL. To je v souladu s pozorováním, že doba dohasínání nezávisí na vlnové délce FL. Jistý menší rozdíl je možné pozorovat v červené části spektra v oblasti minoritního zbytkového S-pásu. To je způsobeno zřejmě tím, že pomalá FL S-pásu není pozorovatelná metodou up-konverze (příliš dlouhá doba života FL), ale je výrazná v časově integrované FL.

■ 4.3.3 Excitační spektra luminiscence

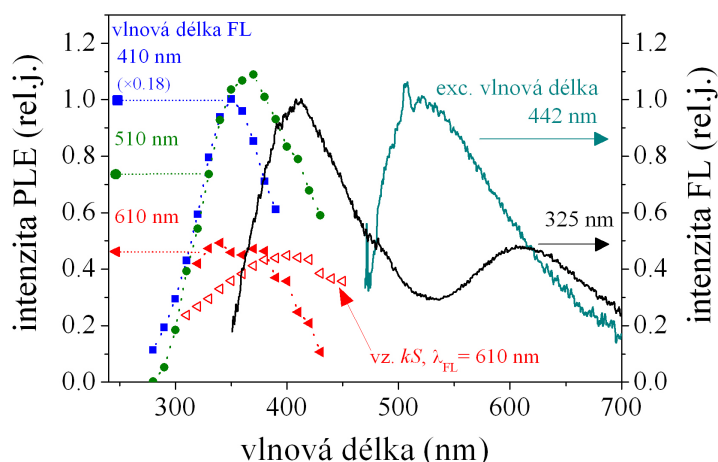
Excitační spektra FL nám dávají informaci o spektrální pozici absorbujících stavů, které vedou na námi pozorovanou FL. Spektra byla měřena na přístroji Fluoromax-3 (Horiba Jobin-Yvon) v laboratořích Fyzikálního ústavu MFF UK doc. D. Gáškové. K excitaci byla použita xenonová lampa, jejíž vlnovou délku (excitace) vybíral monochromátor (šířka exc. spektra 4 nm) a FL na vlnové délce dané druhým monochromátorem (šířka detekované vlnové délky 4 nm) detekoval fotonásobič. Zaměřili jsme se pouze na vzorky kS a kF . Měření vzorku typu kSF na stejném přístroji bylo publikováno v článku J. Valenty et al. [43]. V přístroji nejsou používány žádné barevné filtry pro odstranění excitační vlnové délky, bylo tedy nutné nechat vzorky částečně sedimentovat, aby se zmenšilo rušení signálu rozptylem excitačního světla. FL i excitační spektra byla korigována na



Obr. 4.13: Semi-logaritmický graf nástupu a dozívání ultrarychlé FL vzorku kF (černá čára), $\lambda_{FL} = 505 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$; odezvoá funkce systému (zelená čerchovaná čára); monoexponenciální fit (doá dozívání 19 ps) korigovaný na pomalý nástup FL (detailně popsáno v textu) konvoluovaný s gaussovskou odezvoou funkcí (FWHM 0,9 ps) (červená čára); vložený obrázek: model procesů vedoucích k pozorované dynamice FL (viz text).



Obr. 4.14: Normovaná spektra FL v maximum časové závislosti $I_{FL}(t)$ (kolečka) porovnaná s časově integrovanými spektry FL (plné plochy) při stejné excitaci (femtosekundové pulsy, $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$).



Obr. 4.15: Excitační spektrum FL vzorku kF (plné symboly) a vzorku kS (prázdné trojúhelníky); normovaná spektra FL vzorku kF pro 2 různé excitační vlnové délky (čáry).

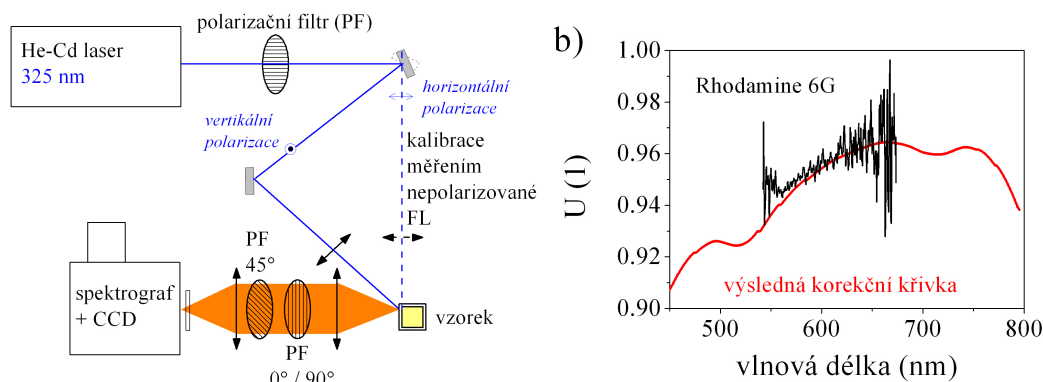
spektrální odezvu přístroje.

Na obr. 4.15 jsou znázorněná excitační spektra vzorku kF pro různé pásy FL pozorované u tohoto vzorku. Konkrétně jsme se zaměřili na vlnovou délku 410 nm – maximum FL při excitaci 325 nm, dále na 510 nm – maximum FL při excitaci 405 nm, a také na 610 nm – maximum zbytku S-pásu. Ve všech třech případech byl průběh FL excitačního spektra velmi podobný. Pro $\lambda_{FL} = 610$ nm je patrné plató excitačního spektra kolem 350 nm, které prudce klesá pro vlnové délky nad 375 nm. Pro $\lambda_{FL} = 410$ nm a $\lambda_{FL} = 510$ nm mají excitační spektra velmi podobný průběh s maximem okolo 355 nm. Je u nich patrný posun excitačního spektra do kratších vlnových délek se zmenšováním λ_{FL} . Stejně chování bylo publikováno pro vzorek typu kSF J. Valentou et al. [43]. Všechna spektra vykazují rychlý pokles excitačního spektra pro vlnové délky kratší než 350 nm. Absorpční hrany spektroskopické kyvety a etanolu (obojí určené pro UV spektroskopii) jsou na výrazně kratších vlnových délkách, jejich vliv tedy můžeme zanedbat. Pravděpodobnější se jeví nástup absorpčního pásu některého z nezářivých rekombinačních center v SiO_2 , který absorbuje část fotonů a snižuje tak intenzitu FL.

Spektrum FL vzorku kS se skládá pouze z jediného dominantního S-pásu. Sledovali jsme také jeho excitační spektrum pro $\lambda_{FL} = 610$ nm (viz obr. 4.15). Oproti vzorku kF je patrný posun excitačního spektra do delších vlnových délek (maximum okolo 400 nm). Vzhledem k tomu, že FL v S-pásu se považuje za důsledek absorpce v NK, může se jednat o projev změny zakázaného pásu se zmenšováním NK. Přímým přepočtem pozice excitačního maxima na velikost NK podle článku S. Oguta et al. [158] však obdržíme střední velikost NK pro vzorek kS okolo 1,8 nm. Ta je výrazně menší než střední velikost 3,5 nm, jež byla určena jinými metodami [129]. Jednoduché přiřazení maxima excitačního spektra ku střední velikosti NK tedy není možné.

4.3.4 Polarizační vlastnosti luminiscence

Polarizační vlastnosti FL v sobě nesou informaci o symetrii absorpčních a emisních stavů a také o vlivu okolí na procesy.



Obr. 4.16: Vlevo: schéma experimentálního uspořádání pro měření stupně lineární polarizace. Vpravo: korekční křivka U pro započítání různé odezvy měřicího systému na různé polarizace FL.

Použití experimentálního uspořádání

Schéma experimentálního uspořádání je znázorněná na obr. 4.16. Vzorky jsme excitovali na vlnové délce 325 nm (He-Cd laser) při svislé excitační polarizaci. Spektra FL byla detekována pomocí CCD Larry (lineární CCD) na spektrografu Oriol MS125. Polarizační filtr ve sběru FL byl natáčen buďto paralelně s excitací (svisle, intenzita FL I_{par}) nebo kolmo na excitační polarizaci (vodorovně, intenzita FL I_{kol}). Z těchto údajů lze určit stupeň lineární polarizace (SLP):

$$\rho = (I_{par} + U \times I_{kol}) / (I_{par} + U \times I_{kol}), \quad (4.5)$$

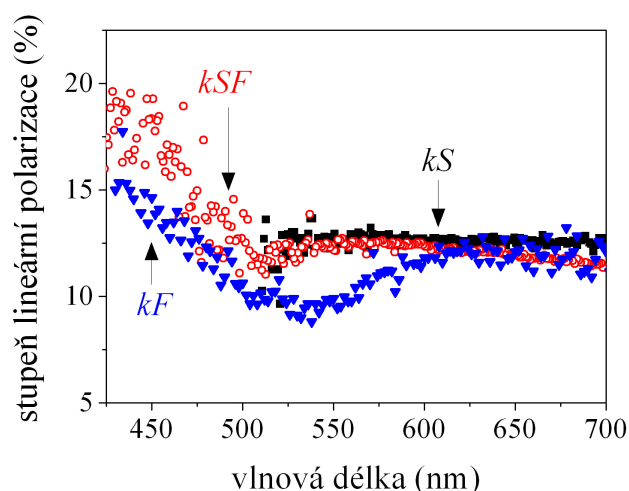
kde U značí korekci měření na odezvu polarizačně závislých elementů v měření (zejména mřížky v CCD). Tuto korekci je možné určit ze vzorce $U = I_{par}^{nepol} / I_{kol}^{nepol}$, neboli je potřeba určit poměr intenzity FL při obou natočeních polarizátoru při detekci nepolarizované FL.

Nepolarizovanou FL (přesněji s nulovým stupněm lineární polarizace) získáme pomocí měření znázorněném na obr. 4.16 čárkovanou čarou. Pokud jakýkoli vzorek excitujeme vodorovnou polarizací kolmo na směr sběru FL, zjistíme, že svislá a vodorovná polarizace FL jsou vůči polarizaci excitace ekvivalentní (obě jsou kolmé), a proto FL nemůže být preferenčně polarizovaná ani v jednom ze směrů. Kalibraci jsme prováděli s pomocí měřených vzorků a barviv Rhodamine 6G a Coumarine 540 rozmíchaných v etanolu. Ve všech případech vedla měření na stejnou kalibrační křivku zobrazenou na obr. 4.16.

Při určování SLP je třeba minimalizovat možnost fotodegradace vzorku, protože ta výrazně mění hodnoty SLP. To bylo v našem případě zajištěno neustálým promícháváním koloidních vzorků.

Výsledky měření

Na obr. 4.17 jsou znázorněná měření stupně lineární polarizace pro vzorky kF , kSF a kS . Nejjednodušší je situace v případě vzorku kS . Ten má hodnotu SLP kolem 12 % téměř nezávislou na vlnové délce FL. Stejně hodnoty SLP byly publikovány na vzorcích porézního Si [111, 113, 117] a vysvětlují se tzv. dielektrickým modelem, kde podlouhlé NK absorbují a emitují světlo preferenčně polarizované podél jejich nejdelší osy (viz část 2.4 na str. 19). Vzhledem k tomu, že při leptání porézního Si vznikají právě podlouhlé NK, je tato interpretace velmi pravděpodobná. To potvrzují



Obr. 4.17: Stupeň lineární polarizace FL pro vzorky *kS*, *kSF* a *kF* při excitaci lineárně polarizovaným světlem ($\lambda_{exc} = 325$ nm).

i hodnoty SLP naměřené pro Si NK připravené iontovou implantací, které mají preferenčně kulový tvar a pro které jsme pozorovali nízkou konstatní hodnotu SLP kolem 2 %.

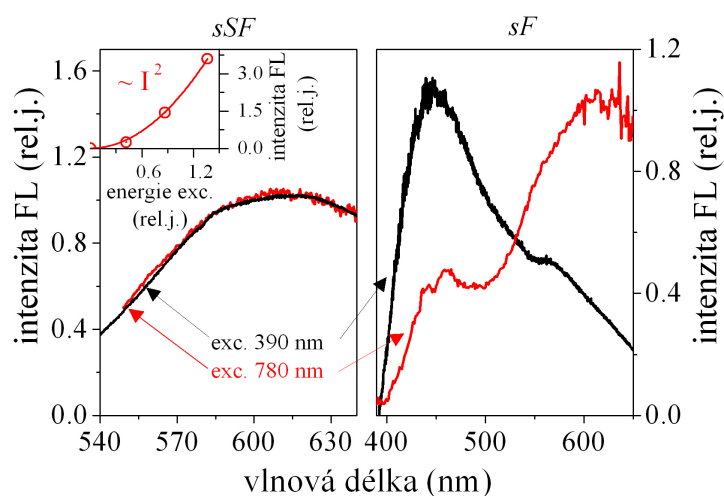
Postup výroby vzorků *kF*, *kSF* a *kS* je velmi podobný. Nepředpokládáme tedy, že by se výrazně lišily tvary NK v jednotlivých typech vzorků. Tomu odpovídá i fakt, že v pro vlnové délky větší než 600 nm se spektra SLP shodují. Výrazně se však odlišují v modré části spektra. Vzorek *kS* postrádá v této oblasti výraznou FL. Oproti tomu vzorek *kSF* má pro vlnové délky kolem 450 nm výrazné maximum SLP kolem 17 % a v oblasti mezi vlnovými délkami 450 nm až 525 nm je přechodová oblast způsobená patrně překryvem obou spektrálních pásů. U vzorku *kF* se navíc objevuje pokles SLP pro vlnové délky kolem 530 nm, který je důsledkem buďto emise nepolarizovaného světla, nebo světla se zápornou hodnotou SLP. Takový případ může nastat, pokud absorpční stavy mají jinou symetrii než emitující stavy [42]. Podrobněji diskutujeme možné zdroje SLP v modré spektrální oblasti v závěrečné diskusi této podkapitoly (část 4.3.6).

Protože se jednalo o koloidní vzorky, je třeba uvážit také možnost depolarizace FL náhodným otáčením částic v roztoku [159]. Proto jsme srovnávali hodnoty SLP s měřením na sol-gelových vzorcích, kde NK nemohou volně rotovat. Hodnoty SLP se v obou typech vzorků shodují, a to i pro S-pás FL. Je tedy patrné, že depolarizace náhodnou rotací se neprojevuje ani na časových škálách mikrosekund. To je zřejmě způsobeno shlukováním NK do velkých aglomerátů, pro které je doba depolarizace (úměrná hmotnosti částice) velmi dlouhá [159].

■ 4.3.5 Dvou- a jednofotonově buzená luminiscence

Dvoufotonově buzená FL nám může přinést informace o absorpčních procesech v látce a o stavech, do kterých absorpce probíhá. Jedná se pouze o nepřímé pozorování dvoufotonové absorpce. Ta je však přímo obtížně měřitelná, protože se projevuje velmi malými změnami na vysokém signálu. Při excitaci vzorků až na špičkový výkon 2 GW/cm^2 jsme nepozorovali žádný měřitelný odklon od lineární absorpce přes 3 řády intenzit. Proto jsme se raději zaměřili na dvoufotonově buzenou FL, která je experimentálně snadněji měřitelná.

V této podkapitole jsme zkoumali sol-gelové vzorky, které byly připraveny podle postupu uve-



Obr. 4.18: Porovnání normovaných spekter časově integrované FL při excitaci 390 nm (jednofotonová excitace) a 780 nm (dvoufotonová excitace) pro vzorky sSF (vlevo) a sF (vpravo). Vložený graf: Závislost intenzity FL na intenzitě excitace $\lambda_{exc} = 780$ nm (kolečka) a čistě kvadratický fit (čára).

deného v části 3.1.3 na str. 26. Jedná se o ekvivalenty koloidních vzorků kF a kSF , protože byly připraveny ze stejného typu prášku porézního Si, liší se pouze zabudováním nanokrystalického prášku do sol-gelové matrice. Vzorky s dominantní modrou FL (typ blue) vykazovaly navzájem analogické vlastnosti dvoufotonově buzené FL. Stejně tak i vzorky s dominantní červenou FL (typy white, yellow a standard) měly navzájem podobné vlastnosti. Proto se zde zaměříme pouze na srovnání typických zástupců každé skupiny, konkrétně vzorku $s070614-03$ (ekvivalent kF , dále jen sF) a $s070731-03$ (ekvivalent kSF , dále jen sSF).

Použití experimentální uspořádání

Experiment probíhal v laboratořích IPCMS-GONLO, Strasbourg. Vzorky byly excitovány femtosekundovými pulsy (popis laserového systému viz část A.1 na str. 127) o délce 100 fs na vlnové délce 780 nm se špičkovým výkonem až 2 GW/cm^2 , opakovací frekvence 200 kHz. Výkon laseru byl měněn pomocí otáčení půlvlnné destičky a následného výběru jednoho směru polarizace pomocí polarizačního hranolu. FL byla měřena ve 45° uspořádání na kapalným dusíkem chlazené CCD a excitace byla odblokována filtrem typu BG-39.

Kvůli zamezení poškození vzorku vysokým výkonem laseru jsme vzorek upevnili na membránu reproduktoru, který byl napojený na generátor sinusového signálu a který nestále se vzorkem kmital.

Pro srovnání dvoufotonově a jednofotonově buzené FL jsme pomocí nelineárního krystalu BBO generovali ve stejném experimentálním uspořádání druhou harmonickou frekvenci excitačních pulsů na 390 nm a měřili tak lineární, jednofotonově generovanou FL.

Srovnání dvou- a jednofotonově buzené FL

Z obr. 4.18 je patrné, že vzorky červeně a modře vyzařujícího porézního Si se liší také ohledně vztahu jedno- a dvoufotonově indukované FL. Spektrum FL u vzorku sSF (dominantní červená FL, tzv. S-pás) bylo stejné při obou excitačních vlnových délkách. Přitom při excitaci na vlnové

délce 780 nm byla FL buzena prokazatelně dvoufotonovou absorpcí, což je patrné z kvadratického nárůstu intenzity FL s excitační intenzitou (viz obr. 4.18). Stejně chování jsme u vzorků porézního Si pozorovali již dříve [67] a bylo také publikováno jinými skupinami [160]. Jedno- a dvoufotonově buzená spektra FL byla shodná i u ostatních vzorků s dominantní červenou FL.

Modře emitující porézní Si naopak vyzařoval výrazně jiné spektrum FL při jednofotonové excitaci (dominantní pás v modré spektrální oblasti) a dvoufotonové excitaci (dominantní pás v červené spektrální oblasti). Dvoufotonově buzená FL byla řádově slabší oproti vzorku sSF.

Z měření vyplývá, že FL z S- a F-pásu jsou emitovány dvěma různými strukturami s rozdílnými absorpčními kanály, které mají výrazně jinou pravděpodobnost dvoufotonové absorpce. Detailněji výsledky diskutujeme v následující části.

■ 4.3.6 Diskuse

Měření ultrarychlých dynamik FL spolu s polarizačními vlastnostmi FL, excitačními spektry FL a dvoufotonově buzenou FL nám dávají komplexní pohled na možné zdroje modré FL v porézním Si. Oproti vzorkům s dominantním S-pásem FL zde nacházíme celou řadu odlišností.

Předně v ultrarychlé dynamice FL pozorujeme spektrálně nezávislý pomalý náběh FL během prvních 2,5 ps, který odpovídá relaxaci z energeticky vyššího stavu s dobou života 0,6 ps. S podobnou dobou života (0,5 ps) se setkáváme ve výpočtech C. Delerue et al. [161] pro doby fononové relaxace v Si. Pokud by tedy došlo k zamezení relaxace nosičů velmi účinnou impaktní ionizací s pomocí povrchových stavů NK, mohlo by dojít k pozorovanému prodloužení doby relaxace nosičů z excitovaných stavů NK. Existují ale také jiné možnosti – např. vibrační stavy v SiO₂ doznívají s dobou života 0,55 ps [162] a srovnatelné doby náběhu FL byly pozorovány také u velkých molekul (např. laserových barviv), kde dochází k relaxaci z vyšších singletních stavů do nižších singletních stavů [163].

Dohasínání FL s dobou života kolem 20 ps, která nezávisí na vlnové délce FL, odpovídá některým dřívějším pozorováním skupiny Y. Kanemitsu [49, 53] na křemíkových molekulách. A. Kobayashi [53] et al. pozoroval doznívání FL s dobou života 25 ps na molekulách polysilanu, kterou připisoval právě zářivé rekombinaci excitonů. Podobně i Y. Kanemitsu et al. [49] zkoumal doznívání FL v různých typech molekul Si (lineární, žebříkovité nebo kubické uspořádání) a pozoroval FL s maximem kolem 500 nm s dobou života kolem 80 ps. Výsledky ultrarychlé spektroskopie tedy naznačují, že modrá FL pochází z objektů s energetickou strukturou molekulárního typu, kde se vyskytují diskrétní energetické hladiny. Z možných zdrojů modré FL, jejichž přehled byl uveden v části 2.2.2 na str. 11, můžeme uvažovat molekuly na bázi Si, rekonstruované stavy malých NK nebo defekty v SiO₂. Naopak nepravděpodobně se v tomto ohledu jeví možnost přímé rekombinace nosičů v bodě Γ k-prostoru [61], u které bychom očekávali rychlý nástup FL a rozdílné doby rekombinace pro různé energie FL.

Měření dvou- a jednofotonově indukované FL, kde se výrazně liší chování červeně a modře lumíniskujících vzorků, naznačuje, že modře svítící nanostruktury mají jiný excitační kanál. Jedná se tedy o dva rozdílné objekty, kde modře svítící nanostruktury mají výrazně menší pravděpodobnost dvoufotonové absorpce. Nepotvrdily se teorie, že po excitaci nosičů uvnitř NK pouze dochází k zachycení nosičů na dvou různých typech defektů v okolí NK, což vede na dva různé FL pásy. Dvou- a jednofotonová absorpce se také výrazně liší hloubkou průniku excitace do vzorku. Jednofotonová excitace (UV oblast) je pohlcena přednostně na čelní stěně vzorku a výrazně slábne při průchodu. Oproti tomu dvoufotonová absorpce (IČ oblast) je téměř konstantní v celém průřezu vzorku. Pokud dochází k výrazné absorpci UV excitace např. na defektech v okolí NK, může dojít

k potlačení FL ze samotných NK, což se při dvoufotonové absorpci neprojevívá.

Z hlediska spektrální pozice absorpčních stavů nepozorujeme mezi S-pásem a F-pásem (alespoň co se týče vzorku kF) velké rozdíly. Rovněž nelze vyvozovat závěry ohledně původu F-pásu. Teoreticky i experimentálně určené pozice absorpčních páسů pro možné zdroje modré FL (molekuly na bázi Si, defekty v SiO_2 a pod.) totiž spadají právě do oblasti mezi 300 nm až 400 nm [48]. Posun maxima excitačního spektra FL s vlnovou délkou FL naznačuje, že se jedná o nehomogenní rozšíření jednoho typu přechodu.

Z polarizačních vlastností FL je patrné, že tzv. F-pás se ve skutečnosti skládá z několika překrývajících se páсů, jejichž důležitost se liší vzorek od vzorku. Vysoké hodnoty SLP v modré spektrální oblasti (okolo 17%) pozoroval již dříve M. Cazzanelli et al. [51], který navrhnul jako původce rekombinaci z molekul na bázi Si. Na druhou stranu i některé defekty v SiO_2 mohou vykazovat SLP na podobných hodnotách [42]. Není tedy možné přesné přiřazení původce. Pozorovaný pokles SLP kolem 530 nm pro vzorek kF velmi dobře odpovídá spektrální pozici i zápornou hodnotou SLP dříve pozorovaným defektům v SiO_2 typu OCD II (zkratka z angl. oxygen deficiency centers). V tomto případě dochází k absorpci na singletních stavech a rekombinaci na tripletních stavech s jinou symetrií.

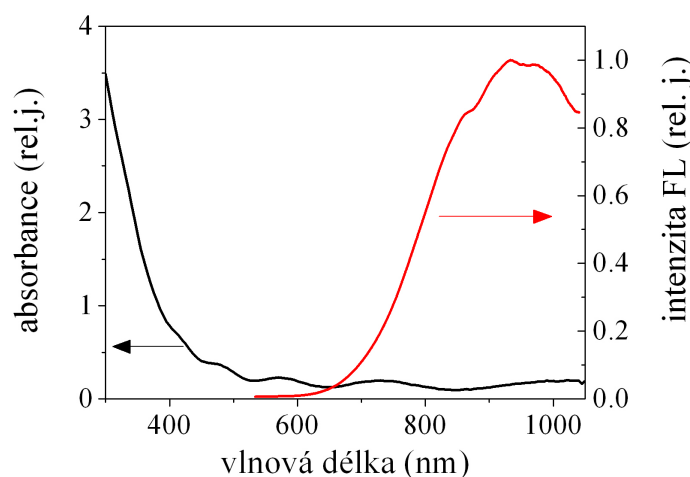
■ 4.3.7 Shrnutí

Pozorovali jsme výrazné rozdíly v ultrarychlé dynamice FL u křemíkových nanostruktur s dominantním červeným pásem FL (S-pásem) a modrým pásem FL (F-pásem). Nanostruktury s dominantním S-pásem se vyznačovaly rychlým nástupem FL a biexponenciálním dozníváním FL. Podrobně je celá problematika rozebrána v předchozí podkapitole. Nanostruktury s dominantním F-pásem vykazují nástup FL během 2,5 ps, po kterém následuje monoexponenciální doznívání s dobou života kolem 20 ps. Jak nástup FL, tak i doznívání jsou spektrálně nezávislé, z čehož usuzujeme, že zdroj modré FL se vyznačuje diskretními energetickými stavy molekulového typu a široký spektrální pás pak vzniká nehomogenním rozšířením kvůli vlivu okolí.

Tuto hypotézu potvrzují také měření dvou- a jednofotonově buzené FL, které ukazují, že oba FL pásy (S-pás a F-pás) mají rozdílný excitační kanál. Excitační energie těchto páсů se však spektrálně překrývají, jak je patrné z měření excitačních spekter FL. Měření polarizačních vlastností FL ukazují, že tzv. F-pás je ve skutečnosti překryv několika FL páсů, jejichž důležitost se může měnit vzorek od vzorku. Není tedy zřejmé, nakolik je možné zjištěné vlastnosti modře emitujícího porézního Si přenášet i na jiné typy vzorků s odlišným způsobem přípravy.

■ 4.4 Ultrarychlá luminiscence dalších typů křemíkových nanostruktur

V této podkapitole se budeme věnovat změnám v ultrarychlém dohasínání FL u Si NK připravených naprašováním s velkou střední velikostí NK a u Si NK organicky pasivovaných úpravou v xylenu.



Obr. 4.19: Spektrum absorpce a časově integrované FL vzorku Si NK připravených naprašováním Si při excitaci 325 nm (He-Cd laser), absorpční spektrum bylo poskytnuto autorkou vzorku W. de Boer.

■ 4.4.1 Křemíkové nanokrystaly připravené naprašováním

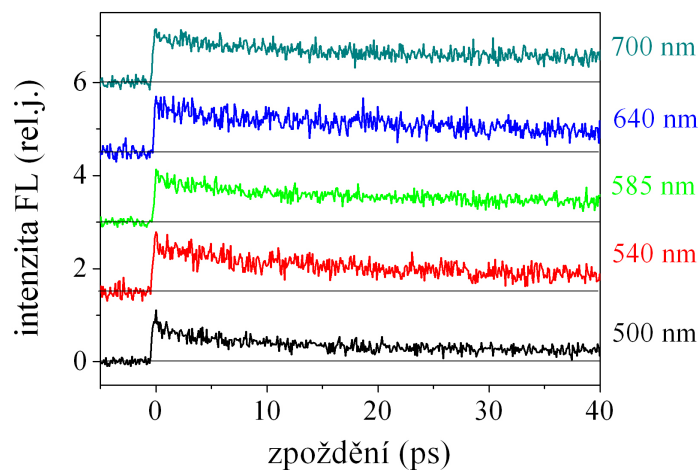
Kyslíkem pasivované Si NK připravené naprašováním mají poměrně značnou střední velikost (okolo 5 nm), což výrazně mění poměry mezi tendencí nosičů obsazovat vnitřní stavy NK a povrchové stavy NK. Narozdíl od předchozích měření, tyto NK mají šířku zakázaného pásu pod energií defektů v SiO_x [27], a nosiče by měly zůstat lokalizovány uvnitř NK, kde existují výhodnější energetické stavy. Lze tedy očekávat výrazně jiné chování FL než v případě měření v části 4.2, kde byly nosiče během několika pikosekund zachyceny na povrchu NK.

Popis přípravy vzorku je uveden v části 3.2.3 na str. 33. Velké střední velikosti NK odpovídá také pozice časově integrované FL (viz obr. 4.19), která má maximum okolo 950 nm. Spektrum absorpce, obdobně jako u jiných vzorků Si NK, roste pro vyšší energie. Vyznačuje se rychlým nárůstem pro vlnové délky pod 500 nm a jsou na něm patrná zvlnění způsobená interferencí na tenké vrstvě vzorku.

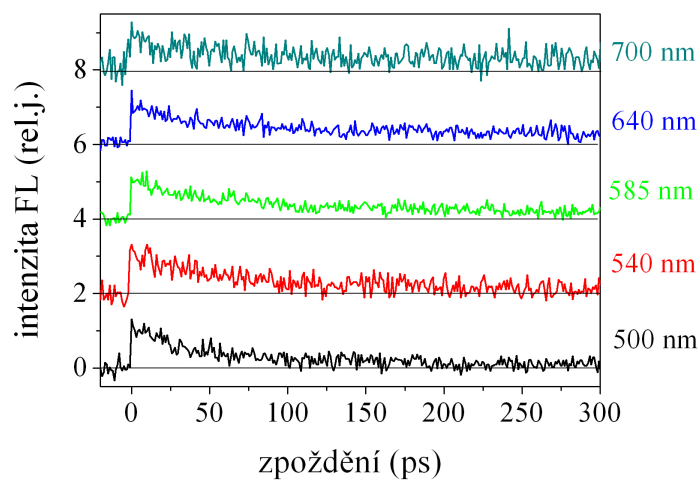
Ultrarychlá dynamika luminiscence

Ultrarychlá dynamika byla měřena metodou up-konverze popsanou v části 4.1. Výsledky měření pro doby zpoždění do 40 ps jsou znázorněny na obr. 4.20. FL má velmi rychlý náběh pod časovým rozlišením experimentu (≤ 200 fs) a následně dohasíná s biexponenciálním charakterem. Fitem jednotlivých křivek získáváme doby života 4 ps a ~ 70 ps. Tyto doby života se s vlnovou délkou (v rámci značné relativní chyby fitu okolo 20 %) nemění. Na druhou stranu je patrné zpomalování dohasínání FL pro delší vlnové délky, což se děje různým poměrem těchto dvou složek doznívání. Na obr. 4.21 je znázorněno doznívání FL na delších časových škálách. Objevuje se zde další složka s velmi dlouhou dobou doznívání, jejíž podíl roste s rostoucí vlnovou délkou.

Intenzita signálu při měření metodou up-konverze byla velmi slabá. Proto bylo možné změřit doznívání FL pouze na vlnových délkách kratších než 700 nm. Několik pokusů o měření dynamiky FL v oblasti maxima časově integrované FL okolo 1000 nm, které je možné provést nahrazením filtru UG-11 barevným filtrem GG-420, skončilo kvůli nadměrnému šumu nezdarem. Problematické



Obr. 4.20: Dohasínání FL vzorku Si NK připravených naprašováním Si pro různé vlnové délky FL (exc. 405 nm) na krátké časové škále



Obr. 4.21: Dohasínání FL vzorku Si NK připravených naprašováním Si pro různé vlnové délky FL (exc. 405 nm) na delší časové škále

je také měření spekter. Pro vlnové délky pod 750 nm jsme pozorovali slabý nárůst intenzity FL s rostoucí vlnovou délkou. Nad tuto vlnovou délku rychle klesá poměr signál/šum kvůli použití filtru UG-11.

Diskuse

V souladu s pozorováním v podkapitole 4.2 pozorujeme pro velké Si NK poměrně pomalé dohasínání FL. Při velikosti NK okolo 5 nm by podle článku Wolkina et al. [27] měly být vnitřní stavy NK výrazně výhodnější než povrchové stavy a nemělo by na nich docházet k zachytávání nosičů. Nosiče by se tedy měly lokalizovat uvnitř NK, kde jsou doby rekombinace poměrně dlouhé. My jsme ale pozorovali biexponenciální dohasínání FL, analogické k dohasínání malých Si NK. Zároveň je třeba uvažovat fakt, že z širokého spektra FL vidíme pouze vysokoenergetickou náběžnou hranu spektra.

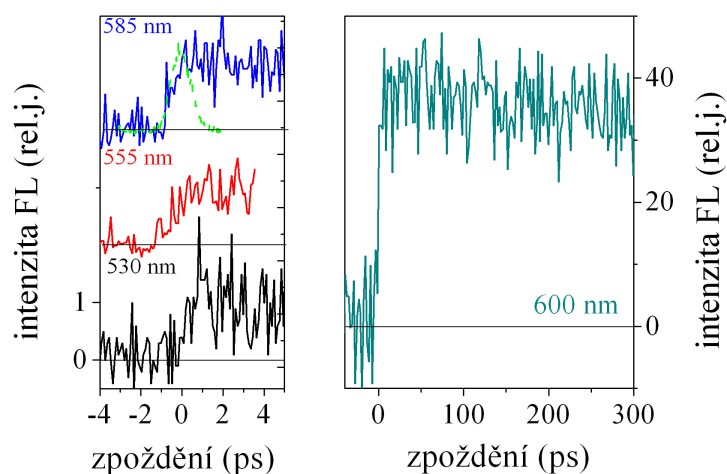
Pozorované doznívání je možné vysvětlit výskytem stavů v okolí NK s velmi nízkou energií, do kterých nosiče relaxují. Protože stavů je poměrně málo a nosiče jsou dobře lokalizovány uvnitř NK, probíhá tento záchyt s dlouhou typickou dobou kolem 4 ps a případná následná relaxace do nižších stavů pak musí být také výrazně pomalejší. Rychlost dohasínání rychlé složky FL je přibližně $15\times$ větší než rychlost dohasínání pomalé složky. Podobný poměr (10 až $15\times$) jsme pozorovali u poměru rychlosti záchytu a relaxace na povrchových stavech u vzorku s malými, zoxidovanými NK (viz obr. 4.9). Teorii záchytu nosičů na stavech v okolí NK podporuje fakt, že doznívání je výraznější pro kratší vlnové délky, a naopak pro dlouhé vlnové délky se zvýrazňuje složka FL s velmi dlouhou dobou života, kterou můžeme přiřadit rekombinaci na vnitřních stavech NK, kolem kterých není žádný výhodný povrchový stav.

■ 4.4.2 Změna dynamiky luminiscence pasivací xylenem

V této části se zaměříme na koloidní vzorek *kXAll* připravený K. Kůsovou, která pomocí UV ozařování Si NK v xyleny za specifických podmínek dosáhla výrazné změny optických vlastností NK. Dochází ke změně pasivace Si NK, při které vzroste kvantová účinnost FL na 20% a spektrum časově integrované FL se výrazně posune do kratších vlnových délek (maximum okolo 575 nm). Obě tyto změny směřují k účinnější stimulované emisi, což je z aplikačního hlediska velmi zajímavé.

Vzorek vznikl z prášku porézního Si (Si NK) typu standard. Tyto NK (např. vzorek *kS*) se vyznačují rychlým, biexponenciálním dohasínáním FL, jak bylo popsáno dříve v podkapitole 4.2. Cílem experimentu bylo prozkoumat jak se výrazné změny v časově integrované FL projeví v dynamice FL. Postup přípravy vzorku je popsán v části 3.1.4 na str. 27. Vzorek se vyznačuje vysokou optickou kvalitou (čirý koloidní roztok).

Předběžným měřením dohasínání FL fotonásobičem (modul Hamamatsu, $5\times$ zesílený signál zesilovačem Stanford Research Systems) při excitaci femtosekundovými pulsy na 480 nm a 440 nm (systém Spitfire-Topas, viz část A.1 na str. 126) jsme zjistili, že vzorek zcela postrádá dlouho žijící FL dohasínající na mikrosekundové časové škále a dohasínání vzorku se pro zkoumané vlnové délky (500 nm až 650 nm) jen nepatrně liší od přístrojové funkce fotonásobiče (FWHM 2 ns). Z grafu, který je publikován jako obr. 4 v článku K. Kůsová et al. [164], bylo možné odhadnout dobu dohasínání FL na přibližně 2 ns. Proto jsme přistoupili k detailnímu zkoumání ultrarychlé a nanosekundové dynamiky FL.



Obr. 4.22: Vlevo: normované náběhy FL vzorku *kXAlI* pro různé vlnové délky FL (*exc.* 405 nm) spolu s přístrojovou funkcí systému (čárkovaní zelená čára). Vpravo: dohasínání FL vzorku *kXAlI* na delší časové škále.

Ultrarychlá dynamika luminiscence

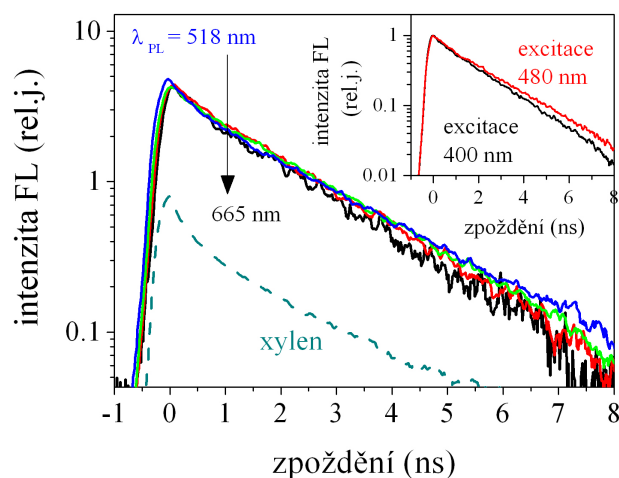
Měření probíhala metodou up-konverze při uspořádání popsaném v části 4.1 při excitaci 405 nm. Jak je patrné z obr. 4.22, kromě absence mikrosekundového doznívání FL se vzorek *kXAlI* liší od svého prekursoru (Si NK s dominantním pásem FL v červené oblasti) také ve vývoji ultrarychlé FL (viz pro porovnání např. obr. 4.4). Pozorujeme nástup FL přibližně o 1 ps delší než je doba nástupu přístrojové funkce systému (FWHM 1,3 ps). Doba nástupu FL zůstává pro měřené vlnové délky srovnatelná.

Nepozorujeme ani ultrarychlé dohasínání FL na škále pikosekund, ani žádné výrazné dohasínání FL na škále desítek nebo stovek pikosekund. Následuje až avizované doznívání FL na nanosekundové škále (viz další část), pro jehož měření není metoda up-konverze vhodná, a proto jsme použili měření rozmítací kamerou.

Nanosekundové doznívání luminiscence

Doznívání FL jsme měřili pomocí rozmítací kamery Hamamatsu C5680 v režimu synchro-scan, která je detailněji popsána v části A.2. Vzorek byl excitován femtosekundovými pulsy (FWHM 100 fs) s malou opakovací frekvencí (400 Hz) na vlnových délkách 400 nm a 480 nm (více v části A.1 na str. 127).

Na obr. 4.23 je zobrazené doznívání vzorku *kXAlI* pro široké spektrum vlnových délek v semi-logaritmickém grafu. Rychle doznívající FL, která mizí během prvních 0,5 ns, přísluší ke xylenu (rozpuštědlu) a se vzorkem nesouvisí. Pro vlnové délky nad 550 nm, kde již xylen prakticky nevyzařuje, doznívání nezávisí na vlnové délce FL. Samotný vzorek *kXAlI* má monoexponenciální charakter dohasínání. Fitováním doznívání monoexponenciální funkcí dostáváme při excitaci 400 nm doby života od 1,8 ns až po 2,1 ns. Tyto doby života překvapivě slabě rostou s klesající vlnovou délkou – může však jít pouze o artefakt, kdy doznívání FL xylenu, které je spektrálně široké a nelze zcela oddělit, ovlivňuje výsledný fit. Při zvětšení excitační vlnové délky dojde k mírnému prodloužení doby doznívání (z 2,0 ns pro $\lambda_{exc} = 400$ nm na 2,1 ps pro $\lambda_{exc} = 480$ nm).



Obr. 4.23: Dohasínání FL vzorku *kXAlI* pro různé vlnové délky FL (exc. 400 nm); vložený graf: dohasínání FL vzorku *kXAlI* na vlnové délce 570 nm při excitaci femtosekundovými pulsy na vlnové délce 400 nm a 480 nm.

Opět nelze vyloučit, že změna doby dohasínání je způsobena pouze ovlivněním fitu FL xylenu. Rozdílnou excitační vlnovou délkou se totiž mění také poměr FL ze vzorku a z rozpouštědla.

Na obr. 4.24 jsou zobrazená spektra FL vzorku *kXAlI* a reference pro různé integrační doby a excitační vlnové délky. Na spektru jsou patrné dva výrazné pásy FL: dominantní s maximem na 550 nm, který přisuzujeme rekombinaci v nanostrukturách Si v xylenu, a minoritní pás na 480 nm, což je FL xylenu. Minoritní pás vykazuje rychlejší dohasínání, než dominantní pás, jak je patrné ze srovnání časově integrovaného spektra FL a spektra integrovaného během prvních 500 ps. Tyto dvě spektra se prakticky shodují, co se týče dominantního pásu FL. To nám potvrzuje naše předchozí zjištění, že doba doznívání FL nezávisí významně na vlnové délce FL. Při posunu excitační vlnové délky 480 nm došlo jen k nepatrnému posunu spektrálního maxima FL.

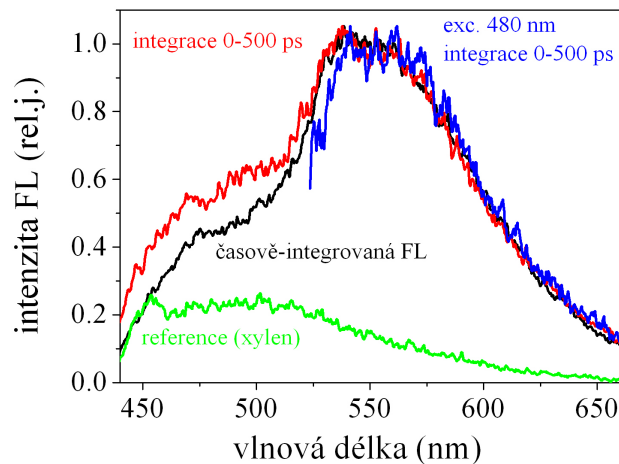
Diskuse

Z výsledků je patrné, že úprava Si NK xylemem vede k výrazným změnám kvality FL. Z ultrarychlé dynamiky FL zcela zmizí rychlé, biexponenciální dohasínání přiřazované interakci nosičů s povrchovými stavy NK. FL se vyznačuje jednoduchým, monoexponenciálním dohasínáním s dobou života kolem 2 ns téměř nezávisle na excitační a FL vlnové délce. Po excitaci tedy nosiče během 2 ps (jak je patrné z měření nástupu FL) relaxují do stavů, ze kterých rekombinují s vysokou kvantovou účinností FL (okolo 20 %) bez možnosti nějaké další relaxace, zachycení nebo transportu na jiné stavy. Takové jevy by totiž bezsportu vedly ke komplikovanějšímu chování doznívání FL.

4.5 Závěr

V této kapitole jsme se věnovali především vývoji FL bezprostředně po excitaci na nejrůznějších typech Si NK.

Konkrétně na Si NK s dominantním pásem FL v červené spektrální oblasti jsme pozorovali



Obr. 4.24: Normovaná spektra FL vzorku *kXAll* při excitaci 400 nm integrovaná po prvních 500 ps (červená čára) a časově integrovaná (černá čára); pro srovnání FL spektrum reference (zelená čára) při excitaci 400 nm a FL spektrum vzorku XAll při excitaci 480 nm (modrá čára). Pozn.: spektra nebyla korigována na spektrální odezvu systému.

rychlý náběh FL doprovázený biexponenciálním dohasínáním. Rychlou složku dohasínání ($\tau < 1$ ps) jsme identifikovali jako záchyt nosičů z vnitřních stavů Si NK na povrchových stavech. Následnou, pikosekundovou složku doznívání, pak způsobuje relaxace zachycených nosičů na nižší povrchové stavy. Doba dohasínání FL výrazně závisí na její vlnové délce. Tuto spektrální závislost lze velmi dobře popsat námi navrženým modelem, a to obecně pro jakoukoli pasivaci Si NK.

Ultrarychlá FL velkých Si NK (průměr ~ 5 nm) se chová obdobně (biexponenciální dohasínání), pouze pozorované doby života se výrazně prodlouží na 4 ps a 70 ps. Z našich měření nelze přesně určit původ dohasínání, ale možné vysvětlení je opět záchyt nosičů na stavech v okolí NK s velmi nízkou energií a jejich další relaxace.

Oproti tomu nanostruktury Si vyzařující preferenčně v modré spektrální oblasti (maximum FL okolo 430 nm) se podle našich měření vyznačují zcela odlišnou strukturou energetických stavů. To se projevuje v ultrarychlé dynamice FL pomalým nástupem FL (maximum signálu 2,5 ps po excitaci) a monoexponenciálním dohasínáním FL (doba života ~ 20 ps). Obojí je spektrálně nezávislé. Modře vyzařující nanostruktury také vykazují zcela odlišné spektrum jednofotonově buzené FL (maximum okolo 430 nm) a dvoufotonově buzené FL (maximum okolo 600 nm). Společně se znalostmi excitačních spekter FL a polarizačních vlastností FL jsme tak získali velmi komplexní obrázek o probíhajících procesech. Na základě měření usuzujeme, že tyto nanostruktury Si mají odlišnou podobu energetických hladin, které odpovídají molekulovým diskretním hladinám.

Dynamika FL (včetně té ultrarychlé) se zcela změní při pasivaci Si NK ozařováním UV světlem v xyleny. Dohasínání FL získá monoexponenciální podobu s dobou života okolo 2 ns bez výrazné dynamiky FL na kratší i delší časové škále. Opět nelze usuzovat na konkrétního původce FL, z jednoduché podoby FL však vyplývá, že se jedná zřejmě o dobře prostorově oddělené stavy bez možnosti přeskoků mezi nimi nebo jiné relaxace nosičů na nižší energie.

5 Augerova rekombinace v křemíkových nanokrystalech

Augerova rekombinace je významným nezárivým rekombinačním kanálem, který zhasí FL při vysoké intenzitě excitace, nebo přesněji při vysoké koncentraci nosičů. V NK je její vliv o to větší, že nosiče jsou excitovány a poté uzavřeny ve velmi malém objemu, takže excitace dvou e-h párů v NK stačí ke spuštění účinné Augerovy rekombinace. Proto je jí nutné zkoumat jako konkurenční proces vůči stimulované emisi. Augerova rekombinace se také podílí na tzv. autoionizaci NK, kdy dochází k potlačení emise FL z NK [98] nabitím NK – snižuje tak účinnost FL.

Teoretické aspekty Augerovy rekombinace a její specifika v NK jsou popsány v části 2.3.3 na str. 16. V této práci rozšiřujeme dřívější články F. Trojánka et al. [87,165] a výsledky diplomové práce autora [153]. F. Trojánka et al. pozoroval u Si NK připravených iontovou implantací rychlou (sub-nanosekundovou) složku FL, která vykazovala superlineární nárůst intenzity s rostoucí intenzitou excitace. Tato rychlá složka FL byla spektrálně velmi široká s maximem okolo 700 nm a byla pozorována také pro vlnové délky kratší než je vlnová délka excitace (dále jen nadexcitační FL). Tuto složku bylo možné pozorovat pouze pro excitační vlnové délky ve viditelné oblasti. Excitace vzorků UV světlem vedla na zcela jiný FL pás v modré spektrální oblasti, který lineárně rostl s intenzitou excitace.

V této kapitole se po krátkém popisu experimentálního uspořádání a použitých vzorků (část 5.1) zaměříme na studium rychlé, sub-nanosekundové složky FL (část 5.2), konkrétně její závislosti intenzity FL na intenzitě excitace (dále jen intenzitní závislost) a časové doznívání této FL. Na rozdíl od předchozí kapitoly věnované ultrarychlému doznívání FL při nízké energii excitačních pulsů, zde se zabýváme nelineárními jevy při vysoké intenzitě excitace (až o tři řády vyšší energie excitace). Proto zde vystupuje do popředí právě tato nelineární složka FL. Blíže se zaměříme na studium nadexcitační FL a budeme diskutovat možné příčiny vzniku nelineární FL.

Na základě našich měření jsme navrhli model na bázi kinetických rovnic (část 5.3), který popisuje působení Augerovy rekombinace v NK. Přítomnost Augerovy rekombinace prokazují i časově integrovaná spektra FL (viz část 5.4).

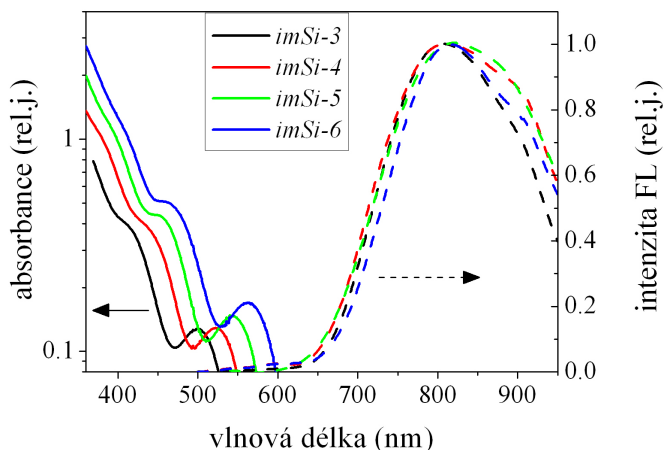
Hlavní výsledky této kapitoly byly publikovány v článku K. Žídka et al. [88].

5.1 Experimentální uspořádání

5.1.1 Zkoumané vzorky

Zaměřili jsme se na zkoumání Si NK připravených iontovou implantací. Detailní postup přípravy a jejich charakterizace je uvedena v části 3.2.2 na str. 32. Jedná se o Si NK v mat-

rici amorfního SiO_2 , jejichž střední velikost leží mezi 3 nm až 4,5 nm. NK jsou umístěné v tenké vrstvě (tloušťka 300 nm) těsně pod povrchem substrátu (maximum koncentrace NK ~ 600 nm pod povrchem [144]). Na jediném substrátě je připravená série 4 vzorků, které se liší pouze implantační dávkou použitou při výrobě vzorku ($3, 4, 5$ a $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), které budeme podle ní značit *imSi-3* až *imSi-6*. Pro jednotlivé implantační dávky se téměř nemění velikosti NK, ale lineárně roste hustota NK ve vrstvě, která je řádově 10^{19} cm^{-3} .



Obr. 5.1: Normovaná spektra časově integrované FL (čárkované čáry) při excitaci 325 nm cw laserem (He-Cd) a absorbance (plné čáry) měřených vzorků.

Vzhledem k poměrně značné střední velikosti NK je maximum časově integrované FL posunuto do blízké IČ oblasti (maximum ~ 815 nm), jak je patrné z obr. 5.1. Vzorky se vyznačují vysokou optickou kvalitou a téměř nerozptylují světlo. V absorpčních spektrech jsou patrná interferenční maxima a minima, která vznikají v důsledku interference na tenké vrstvě Si NK. Tato tenká vrstva se chová také jako vlnovod [166]. Tloušťka vrstvy se mírně mění s implantační dávkou vzorku, proto je pro jednotlivé vzorky patrný posun interferenčních maxim.

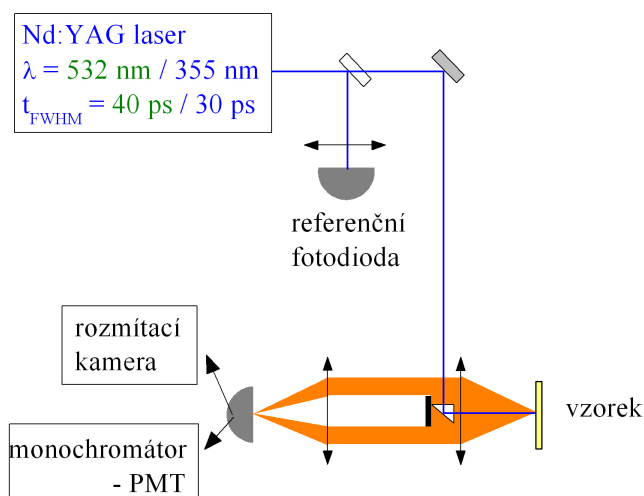
Ve všech případech má absorbance přibližně exponenciální náběh, což odpovídá tzv. Urbachově hraně, typické pro absorpci světla v neuspořádaných systémech [120]. Ve spektru FL nepozorujeme interferenční jevy díky sběru FL z velkého rozsahu úhlů, kde dojde k rozmytí interferenčních maxim a minim.

■ 5.1.2 Použité experimentální uspořádání

Časově rozlišené měření luminiscence

Při měření jsme používali uspořádání znázorněné na obr. 5.2. Vzorek jsme excitovali 2. a 3. harmonickou frekvencí Nd:YAG laseru (532 nm a 355 nm), který je detailně popsán v části A.1 na str. 126. Laser generuje silné, mikrojoulové pulsy s velmi nízkou opakovací frekvencí 1 Hz a s délkou pulsu (FWHM) 40 ps (532 nm), resp. 30 ps (355 nm). Intenzita laserových pulsů silně kolísá, proto je nutné určovat ke každému pulsu intenzitu excitace pomocí referenční fotodiody.

FL byla měřena v uspořádání na „zpětný rozptyl“ (angl. back-scattering) a jako detekce byl použit buďto monochromátor Jobin-Yvon s fotonásobičem Hamamatsu H5783-06 (časové rozlišení



Obr. 5.2: Experimentální uspořádání použité pro měření časově rozlišené FL vybuzené pikosekundovými pulsy.

2 ns), nebo rozmitací kamera Imacon John Hadland (časové rozlišení dané šířkou excitačního pulsu). V případě měření rozmitací kamerou je nutné zajistit její rychlé sepnutí lavinovou fotodiódou a také dodatečně prodloužit dráhu excitačního svazku přibližně o 15 ns.

Časově integrované měření luminiscence

Tato měření probíhala ve femtosekundové laboratoři KCHFO s mikrojoulovými pulsy na laserovém systému Tsunami-Spitfire-Topas (detailní popis viz část A.1 na str. 126). FL byla excitována femtosekundovými pulsy na vlnových délkách 360 nm až 530 nm s dobou trvání pulsu (FWHM) 90 fs, opakovací frekvencí 1 kHz a energií v pulsu v řádu jednotek až desítek mikrojoulů. Spektra FL byla měřena pomocí CCD (Andor iDus) na spektrografu Oriol MS127i ve standardním 45° uspořádání.

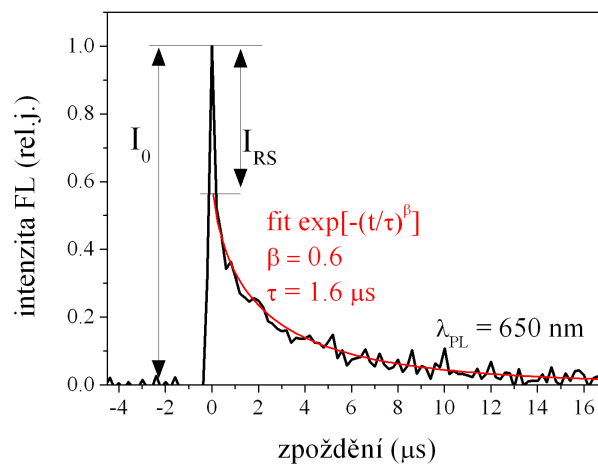
5.2 Sub-nanosekundová složka luminiscence

V této části se zaměříme na studium sub-pikosekundové složky FL vzorků *imSi-3* až *6*. Zkoumali jsme vliv nejrůznějších faktorů (implantační dávka vzorku, polarizace excitace, vlnová délka excitace a vlnová délka FL) na vlastnosti této složky FL (viz část 5.2.1). Podrobněji jsme se zaměřili na vyzařování FL na vlnových délkách kratších než vlnová délka excitace (viz část 5.2.2). Zkoumali jsme rovněž časový průběh doznívání této složky FL (viz část 5.2.3). Na základě výsledků pak diskutujeme v části 5.2.4 možný původ nelinearity.

5.2.1 Intenzitní závislosti

Na obr. 5.3 je zobrazeno dohasínání FL vzorku *imSi-6* při excitaci pikosekundovými pulsy 532 nm určené pomocí fotonásobiče. Na krátké časové škále (pod rozlišovací mezí uspořádání)

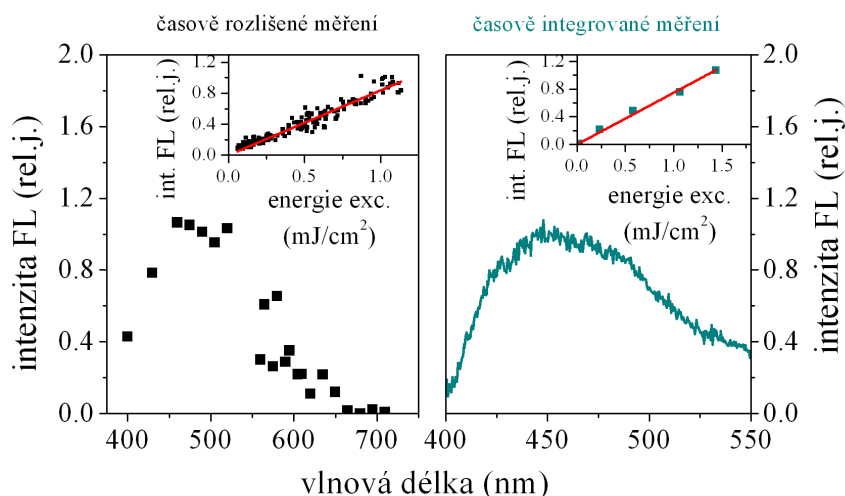
je patrný pík, který odpovídá sub-nanosekundové složce FL. Následuje dohasínání na škále mikrosekund ve tvaru protáhlé exponenciály $\exp[-(t/\tau)^\beta]$. Amplituda píku rychlé složky FL I_{RS} (viz znázornění na obr. 5.3) je úměrná celkové intenzitě FL vyzářené v rámci této rychlé složky FL. Kromě ní jsme také určovali počáteční intenzitu FL I_0 . Různé intenzity excitace je možné dosáhnout buďto přirozenou fluktuací intenzity výstupních pulsů laseru, nebo jejich zeslabováním spektrálně neutrálními (tzv. šedými) filtry a výběrem úzkého pásu excitačních intenzit. V obou případech jsme pozorovali stejný průběh intenzitních závislostí.



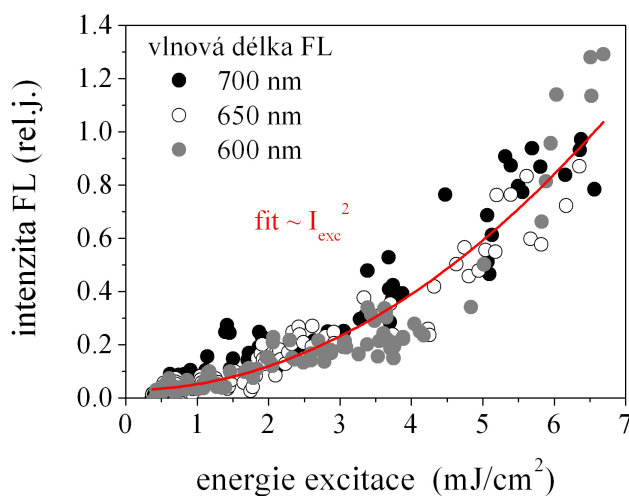
Obr. 5.3: Dohasínání FL vzorku *imSi-6* při excitaci pikosekundovými pulsy ($\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$, $\lambda_{FL} = 650\text{ nm}$), vyznačení měřených veličin rychlé složky FL I_{RS} a I_0 , fit dlouho žijící složky FL protáhlou exponenciálou.

Vliv excitační vlnové délky

Excitační vlnová délka má značný vliv na spektrum a intenzitní závislost rychlé složky FL. Při excitaci světlem v UV oblasti (v tomto případě 355 nm) má rychlá složka FL spektrální maximum v modré oblasti (maximum 450 nm) a lineární závislost intenzity FL na intenzitě excitace, jak je patrné z obr. 5.4 vlevo. Pás rychlé FL se v tomto případě spektrálně a také intenzitní závislostí shoduje s tzv. F-pásem (viz část 2.2.2) v časově integrovaném spektru FL zobrazeném na obr. 5.4 vpravo.



Obr. 5.4: Vlevo: spektrum rychlé složky FL I_{RS} a její intenzitní závislost (vložený graf, body) určená pomocí PMT při excitaci pikosekundovými pulsy ($\lambda_{exc} = 355$ nm, $\lambda_{FL} = 500$ nm, vzorek *imSi-6*). Vpravo: časově integrované spektrum FL a jeho intenzitní závislost (vložený graf, body) určené pomocí CCD při excitaci femtosekundovými pulsy ($\lambda_{exc} = 340$ nm, $\lambda_{FL} = 500$ nm, vzorek *imSi-6*). Obě intenzitní závislosti jsou fitovány lineární závislostí (červené čáry).

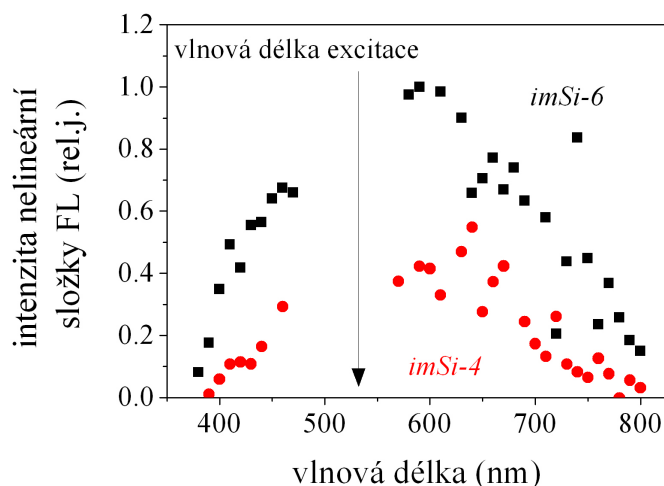


Obr. 5.5: Normovaná závislost intenzity rychlé složky FL I_{RS} na intenzitě excitace u vzorku *imSi-6* pro různé vlnové délky FL (kolečka); čistě kvadratický fit dat (červená čára); $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Oproti tomu při excitaci vlnovými délkami ve viditelné oblasti (v tomto případě 532 nm) vykazuje rychlá složka FL silně nelineární charakter (viz obr. 5.5). Pro všechny vlnové délky FL má stejný průběh intenzitní závislosti (v rámci chyby měření) a roste přibližně kvadraticky s intenzitou excitace. Popis intenzitní závislosti kvadratickou funkcí je dobrou aproximací, přesnější popis však nabízí model uvedený dále v samostatné podkapitole 5.3.

Provedením kvadratického fitu pro intenzitní závislost na různých vlnových délkách FL můžeme z velikosti kvadratických koeficientů fitu získat spektrum nelineární složky FL. Oddělíme

tak od sebe lineární příspěvky (vliv lineární FL, rozptylu excitace) od nelineární složky FL. Výsledné spektrum nelineární složky na obr. 5.6 je velmi široké s maximem okolo 600 nm a sahá od přibližně 350 nm až po 850 nm. Pro vlnové délky kratší než 400 nm je tvar spektra zkreslený propustností použitých optických prvků – přesnější měření této spektrální oblasti je uvedeno v části 5.2.2.



Obr. 5.6: Intenzita nelineární složky FL získaná jako spektrum kvadratického koeficientu fitu závislosti intenzity FL I_{RS} na intenzitě excitace, vzorek *imSi-4* a *-6*, excitace pikosekundovými pulsy 532 nm.

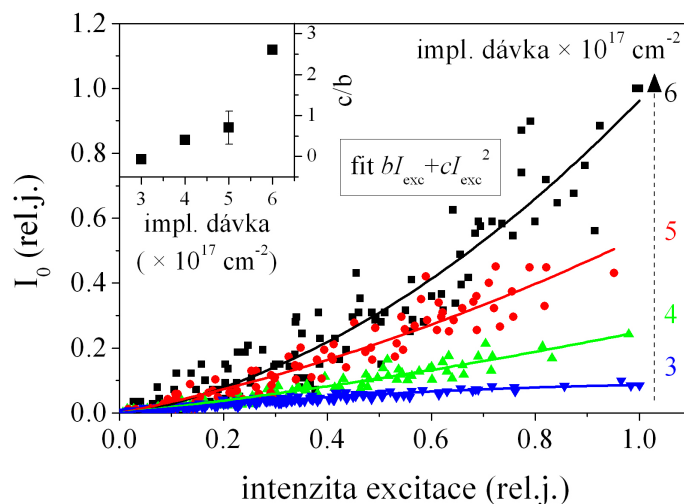
Je tedy zřejmé, že u rychlé složky FL dochází k přepínání dvou různých rekombinačních kanálů ve vzorku v závislosti na excitační vlnové délce. Při excitaci vzorku v UV oblasti získáváme lineární rychlou složku FL se spektrálním maximem na 450 nm. Naopak při excitaci ve viditelné oblasti spektra získáváme nelineární rychlou složku FL, která kvadraticky roste s intenzitou excitace, s maximem na 600 nm. Na nelineární rychlou složku FL se nyní podrobněji zaměříme.

Vliv implantační dávky vzorku

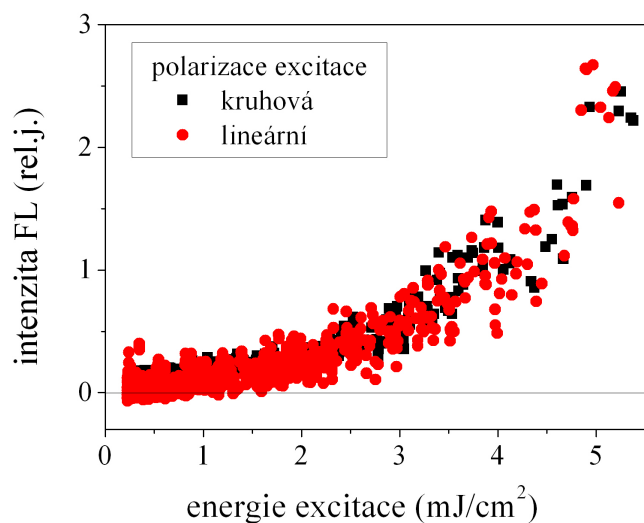
Charakter nelineární složky FL se pro jednotlivé vzorky (tj. implantační dávky) neliší. Vykazují shodně kvadratický nárůst intenzity této složky FL s intenzitou excitace a shodné spektrum (viz obr. 5.6). Mění se však výrazně poměr intenzit rychlé nelineární FL a pomalé (mikrosekundové) složky FL. To je možné porovnat pomocí intenzitních závislostí počáteční intenzity FL I_0 , kde se počítá příspěvek nelineární (přibližně kvadratické) složky FL spolu s pomalou, mikrosekundovou složkou FL. Podle očekávání má I_0 obecně kvadratickou závislost na intenzitě excitace, jak je patrné z obr. 5.7.

S rostoucí implantační dávkou se zvyšuje podíl nelineární složky, což se projevuje vyšším poměrem kvadratického koeficientu vůči lineárnímu koeficientu. S implantační dávkou se nemění velikost NK, ale roste hustota NK v matici (viz např. charakterizace vzorku Ramanovým rozptylem). Účinnost pozorovaných nelineárních procesů tedy rychle roste s hustotou NK.

To může být důsledek interakce nosičů mezi sousedními NK. Vysoká implantační hustota vede podle Y. Q. Wanga et al. [141] ke vzniku aglomerátů z několika NK. Nosiče vybuzené v několika NK v rámci aglomerátu mohou účinně interagovat, což je u oddělených NK nepravděpodobné.



Obr. 5.7: Závislost I_0 na intenzitě excitace pro různé implantační dávky (symboly) na vlnové délce FL 600 nm při excitaci vlnovou délkou 532 nm fitované obecnou kvadratickou funkcí (plné čáry); vložený graf: poměr kvadratického a lineárního koeficientu získaného fitováním intenzitní závislosti.



Obr. 5.8: Závislost intenzity rychlé složky I_{RS} na intenzitě excitace při různé polarizaci excitace ($\lambda_{exc} = 532$ nm, $\lambda_{FL} = 600$ nm).

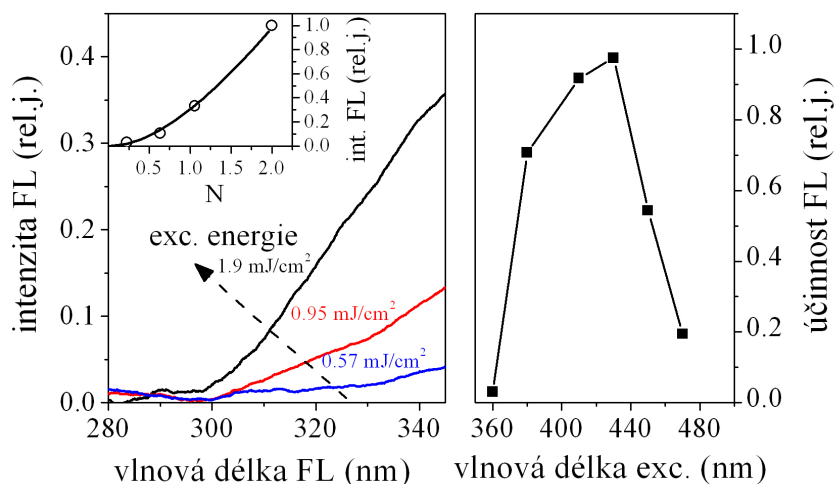
Vliv polarizace excitace

Zkoumali jsme také vliv polarizace excitačního světla na nelineární složku FL. Pomocí $\lambda/4$ destičky jsme převedli lineárně polarizovanou excitaci na kruhově polarizovanou excitaci a zkoumali možné změny v rychlé složce FL. Intenzita excitace byla korigována na rozdílné odrazivosti prvků v experimentu pro rozdílné polarizace. Výsledné závislosti pro vzorek *imSi-6* jsou znázorněné na obr. 5.8. Polarizace excitace zřejmě nemá na nelineární složku FL žádný podstatný vliv. To je očekávaný výsledek, protože iontovou implantací a následným žíháním vznikají převážně sférické NK, kde absorpce ani FL nevykazují výraznou polarizační závislost.

■ 5.2.2 Nadexcitační luminiscence

Při excitaci vzorku světlem ve viditelné oblasti, kdy pozorujeme nelineární rychlou složku FL, dochází také k emisi tzv. nadexcitační FL ¹, tedy FL s vlnovou délkou kratší než je vlnová délka excitace. V této spektrální oblasti vyzařuje pouze nelineární rychlá složka FL, jak jsme určili časově rozlišeným měřením. Je tedy možné měřit spektra a intenzitní závislosti časově integrovanou spektroskopii (pomocí CCD). Vzorky jsme v tomto případě excitovali femtosekundovými pulsy (délka pulsu 90 fs, opakovací frekvence 1 kHz).

Na obr. 5.9 vlevo je zobrazen nástup nadexcitační FL při excitaci 490 nm, která vykazuje kvadratický nárůst intenzity FL s intenzitou excitace (viz vložený graf). Účinnost generace nadexcitační FL, kterou jsme vypočítali z intenzity generované FL korigované na druhou mocninu absorbance, dosahuje maxima pro vlnové délky okolo 420 nm (2,95 eV) – viz obr. 5.9 vpravo. Tento výsledek budeme více diskutovat v části 5.2.4. Naměřená účinnost generace nadexcitační FL prudce klesá pro $\lambda_{exc} < 380$ nm, což se v souladu s absencí této složky při pikosekundové excitaci na 355 nm.

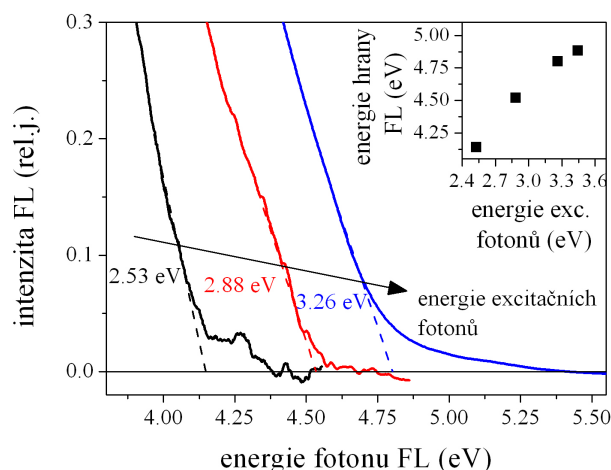


Obr. 5.9: Vlevo: spektrum nadexcitační FL při excitaci 490 nm s různou intenzitou excitace pro vzorek *imSi-6*; vložený graf: intenzitní závislost nadexcitační FL proložená pomocí modelu (viz další text). Vpravo: účinnost generace nadexcitační FL (signál na 330 nm) korigovaná na absorbanci vzorku α jako $I_{FL}/(I_{exc}^2\alpha^2)$.

Dále jsme pozorovali posun hrany nadexcitační FL s měnící se vlnovou délkou excitace. Tento posun je znázorněn na obr. 5.10 pro různé energie fotonů excitace od 3,26 eV (odpovídá 380 nm) po 2,53 eV (odpovídá 490 nm). S rostoucí energií excitačních fotonů se posouvá nástup nadexcitační FL do vyšších energií, jak je patrné z vloženého grafu. Posun se zpomaluje s přibližováním hrany nadexcitační FL k energii 5 eV, což může souviset s přechodem od nelineární rychlé složky FL při excitaci ve viditelné oblasti k lineární rychlé složce FL při UV excitaci. Energie 5 eV je příliš vysoká na to, aby mohla souviset s šířkou zakázaného pásu Si NK – ta by se v tomto případě měla pohybovat okolo 1,5 eV [27] a energie 5 eV je více než trojnásobek této energie. Energie okolo 5 eV však odpovídá energii potřebné k ionizaci NK, kdy elektron nebo díra získávají dostatečnou energii na to, aby opustily NK. [167]

¹Pro označení FL s vlnovou délkou kratší než vlnová délka excitace dosud neexistuje ustálený český název. Budeme tedy používat tento tvar, který zohledňuje, že energie fotonů FL je nad energií fotonů excitace.

U všech spekter nadexcitační FL na obr. 5.10 je patrný dvoustupňový charakter, kdy výrazné nástupní hraně FL předchází pomalý nárůst FL z energie o několik desetín elektronvoltů vyšší. Jedná se o artefakt způsobený vyhlazováním křivek FL, který byl zvýrazněn korekcí křivek na propustnost barevných filtrů blokuujících excitační světlo.



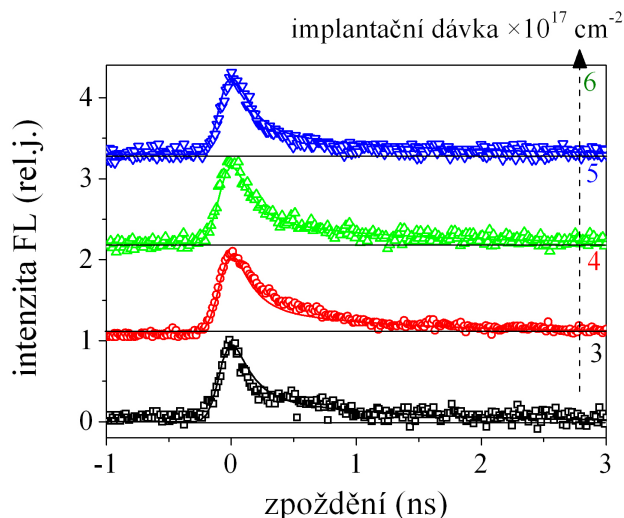
Obr. 5.10: Spektra nástupu nadexcitační FL pro různé energie excitačních fotonů, vzorek *imSi-6*; vložený graf: závislost energie nástupní hrany FL na energii excitačních fotonů.

■ 5.2.3 Časově rozlišená měření

Dosud jsme o nelineární složce FL hovořili jako o rychlé, sub-nanosekundové složce. Pomocí měření fotonásobičem lze určit horní hranici doby dozívání FL na přibližně 2 ns. Nyní se více zaměříme na časový průběh nelineární FL, který jsme měřili pomocí rozmlítací kamery při piko-sekundové excitaci. Ta umožňuje dosáhnout časového rozlišení až na úrovni délky pulsu 40 ps.

Při zkoumání časového dozívání v řádu nanosekund je patrné (viz obr. 5.11), že rychlá složka ve skutečnosti dozívá biexponenciálně s dobami života okolo 140 ps a 1,1 ns a že pro vysoké energie excitace ($\sim 4 \text{ mJ/cm}^2$) je dozívání pro všechny vzorky přibližně stejné. Při detailnějším měření dynamiky FL (viz obr. 5.12 vlevo) už nepozorujeme žádnou rychlejší složku dohasínání ($\tau < 140 \text{ ps}$). Nelze ale vyloučit velmi rychlé dohasínání FL ($\tau < 40 \text{ ps}$), obzvláště má-li menší amplitudu, protože to by bylo kvůli rozmytí excitačním pulsem velmi slabé.

Měření byla prováděna spektrálně nerozlišená, tj. pouze byla oddělena barevným filtrem excitace a FL s vlnovou délkou nad 570 nm byla detekována rozmlítací kamerou. Jednoduché biexponenciální dohasínání naznačuje, že doby dohasínání nejsou příliš spektrálně závislé. V opačném případě bychom získali spektrálně nerozlišeným měřením komplikovaný tvar dozívání vzniklý součtem exponenciál s širokou distribucí dob života. Tento fakt potvrzuje i měření znázorněné na obr. 5.12 vpravo. Pro dvě různé spektrální oblasti ležící energeticky pod a nad maximem pásu nelineární FL získáváme identický tvar dohasínání.



Obr. 5.11: Dohasínání FL vzorků *imSi-3* až 6 (symboly) proložené u všech vzorků stejným biexponenciálním fitem (čáry) konvoluovaným s gaussovskou funkcí (FWHM 120 ps); excitace pikosekundovými pulsy 532 nm, spektrálně nerozlišené měření pro $\lambda_{FL} > 570$ nm, energie excitace ~ 4 mJ/cm².

5.2.4 Diskuse původu rychlé složky luminiscence

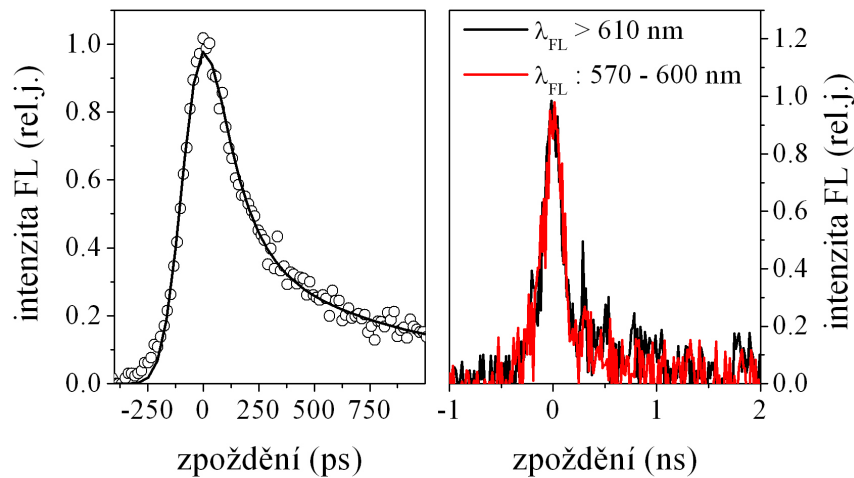
Kvadratická intenzitní závislost rychlé složky FL ukazuje, že ve vzorcích probíhá rychlý nelineární děj. Velikost tohoto jevu (amplituda rychlé složky FL) je v porovnání s dlouho žijící složkou FL silně závislá na hustotě NK, zároveň se však s touto hustotou výrazně nemění rychlost dohasínání. Takové chování vylučuje **stimulovanou emisi**, protože její rychlost se výrazně mění s hustotou NK i s intenzitou excitace.

Kvadratická intenzitní závislost rychlé FL by odpovídala také **dvoufotonově buzené FL**. To je ale v přímém rozporu s maximem účinnosti generace nelineární složky FL pro vlnové délky excitace okolo 420 nm (viz obr. 5.9). Při této vlnové délce je již velmi účinná lineární absorpce a dvoufotonová FL by musela být velmi slabá.

Další možností je **postupné zaplňování dlouho žijících pasťových stavů** v okolí NK. S rostoucí excitací by mohlo docházet u části NK k úplnému zaplnění těchto stavů a účinná FL z vnitřních stavů NK by pak nelineárně rostla s intenzitou excitace. Tuto variantu můžeme vyloučit jednak proto, že očekávaná doba zářivé rekombinace u Si NK s velikostí kolem 4 nm je o několik řádů vyšší [24], jednak proto, že tento mechanismus by nevysvětloval přítomnost nadexcitační FL.

Nadexcitační FL by mohla být důsledkem **re-excitace nosičů absorpcí excitačního pulsu**. Excitované nosiče v NK by absorpcí dalšího fotonu přecházely na vyšší energetické stavy, odkud by mohly rekombinovat za vzniku nadexcitační FL. Intenzita FL by rovněž závisela kvadraticky na intenzitě excitace díky nutnosti absorpce dvojice fotonů jedním e-h párem. Pozorovaná doba doznívání FL 140 ps však výrazně převyšuje dobu excitace 40 ps. Doba života nosičů v excitovaných stavech by se tedy musela pohybovat okolo 100 ps, což je v rozporu s předchozími pracemi naší skupiny [35], tak i teoretickými výpočty [64]. Tento mechanismus se tedy může podílet na vzniku nelineární FL během přítomnosti excitačního pulsu, nemůže však být jediným zdrojem nelinearity.

Existenci nadexcitační FL lze také vysvětlit pomocí **augerovských procesů** (viz obr. 5.13 vpravo). Elektron-děrový pár po rekombinaci předá svou energii jiné částici (ať už elektronu, díře nebo excitonu) a pak může rekombinovat ze stavů s vysokou energií. Augerova rekombinace také



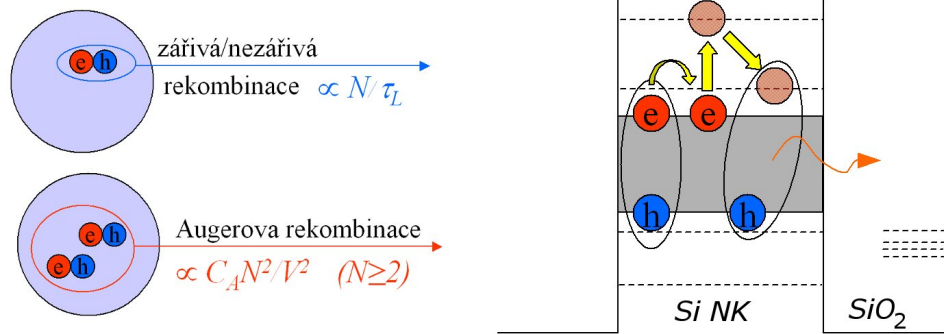
Obr. 5.12: Dohasínání FL vzorku *imSi-6* při excitaci pikosekundovými pulsy 532 nm ; vlevo: detailní měření spektrálně nerozlišené ($\lambda_{FL} > 570$ nm) (kolečka), biexponenciální fit (čára); vpravo: měření pro dvě různé spektrální oblasti FL.

elegantně vysvětluje konstantní doby doznívání nezávislé na hustotě NK a intenzitě excitace. Jak bylo podrobněji rozbráno v teoretické části 2.3.3 na str. 16, rychlost doznívání FL indukovaného Augerovou rekombinací má v NK diskrétní hodnoty, které závisí na hustotě nosičů v NK, tedy na velikosti NK. Vzhledem k tomu, že rozdílné vzorky mají stejnou střední velikost NK, Augerova rekombinace by skutečně vedla pro různé vzorky na stejné doby doznívání. Navíc teoreticky předpovídané doby Augerovy rekombinace dvou e-h párů pro NK o velikosti 3 až 4 nm se pohybují okolo 200 ps [91].

Také kvadratický nárůst intenzity rychlé složky FL s intenzitou excitace je možné vysvětlit pomocí Augerovy rekombinace. Jde o důsledek kvadratické intenzitní závislosti účinnosti dvoučásticové Augerovy rekombinace (tedy interakce e-h pár – e-h pár), který je v NK pravděpodobnější než jiné varianty Augerovy rekombinace [91]. Vzhledem k tomu, že počet re-excitovaných nosičů je úměrný účinnosti tohoto procesu, poroste také FL z re-excitovaných nosičů kvadraticky.

Otázkou zůstává důvod změny charakteru rychlé složky FL z nelineární na lineární při excitaci UV světlem. Tento přechod nastává podle měření účinnosti generace nadexcitační FL pro vlnové délky excitace kolem 380 nm (3,25 eV). Zároveň může mít souvislost s hranicí 5 eV (250 nm), u které dochází k zastavování posunu nástupní hrany nadexcitační FL. Jedno z možných vysvětlení je přítomnost defektů v matici, které vznikají iontovou implantací [57]. Tyto defekty vyzařují právě v modrém FL pásu pozorovaném při UV excitaci a vyznačují se absorpčním pásem v UV oblasti. Je tedy možné, že při UV excitaci dojde k pohlcení velké části excitačního světla již na čelní straně vzorku a NK nejsou dostatečně excitovány.

Alternativním vysvětlením je možnost re-excitace e-h páru pomocí Augerovy rekombinace, kdy elektron nebo díra získají natolik velkou energii, že opustí NK. Excitace fotony s vyšší energií vede k účinnější excitaci menších NK s větší šířkou zakázaného pásu, tedy i větší energii předávanou při Augerově rekombinaci. Hranice 5 eV pak vzniká přirozeně jako mezní energie, přes kterou když se dostane re-excitovaný elektron nebo díra, opustí NK a je zachycen v matici. Zde mohou opět hrát roli defekty vzniklé při implantaci iontů Si^+ , které jsou účinnými děrovými pastmi [137].



Obr. 5.13: Vlevo: schéma procesů probíhajících v NK a veličiny určující jejich pravděpodobnost. Vpravo: schéma vzniku nadexcitační FL Augerovou excitací.

5.3 Model nelineární složky luminiscence

Augerovu rekombinaci a její důsledky je možné popsat pomocí jednoduchého modelu, který jsme vytvořili na bázi kinetických rovnic a vychází z analogického modelu, který publikoval V. Klimov et al. [85]. Detailněji je problematika teoretických modelů Augerovy rekombinace popsána v části 2.3.3 na str. 16. Model popisuje situaci, kdy po excitaci krátkým pulsem jsou vyexcitovány nosiče v jednotlivých NK a tyto nosiče rekombinují Augerovou rekombinací nebo lineárními zářivými a nezářivými procesy. Model vypočítává podíl počtu NK $n[1], n[2], \dots, n[N]$, které mají v sobě 1, 2, \dots, N excitací. Ze znalosti rozdělení $n[N]$ pak lze určit průběh dozínání FL, určit celkovou intenzitu vyzářené FL, a tím i intenzitní závislosti.

5.3.1 Zavedení modelu a veličin

Předpokládá se excitace krátkým pulsem, kdy bezprostředně po excitaci je podíl NK s N excitacemi $n[N]$ dán Poissonovým rozdělením [85]:

$$n[N] = N_0^N / N! \cdot e^{-N_0}, \quad \sum_{N=0}^{\infty} n[N] = 1. \quad (5.1)$$

Velichina N_0 značí střední počet vyexcitovaných nosičů na NK. V celém modelu se pracuje s relativním počtem NK, skutečný počet NK dostaneme přenásobením $n[N]$ reálným počtem resp. hustotou všech NK.

Po excitaci začne probíhat v NK Augerova rekombinace (pro $N > 1$) a také lineární zářivá a nezářivá rekombinace (pro libovolné N), jak je znázorněno na obr. 5.13 vlevo. Každou rekombinací se počet excitací v NK sníží o jeden, a tedy se sníží $n[N]$ a zvýší $n[N-1]$, což vyjadřuje tato rovnice:

$$\frac{dn[N]}{dt} = -\frac{n[N]}{\tau_N} + \frac{n[N+1]}{\tau_{N+1}}, \quad N = 1, 2, \dots \quad (5.2)$$

Dobu života nosičů v NK s N excitacemi τ_N je možné určit jako součet příspěvků Augerovy rekombinace (viz rovnice 2.8 na str. 17) a lineární zářivé a nezářivé rekombinace s dobou dozínání τ_L :

$$\tau_1 = \tau_L, \quad \frac{1}{\tau_N} = C_A \frac{N^2}{V_{NK}^2} + \frac{1}{\tau_L}, \quad N \geq 2. \quad (5.3)$$

Dobu lineární rekombinace τ_L určenou zářivou a nezářivou dobou rekombinace (τ_r resp. τ_{nr}) lineárních procesů podle vzorce

$$1/\tau_L = 1/\tau_n + 1/\tau_{nr} \quad (5.4)$$

lze experimentálně určit z doby dohasínání FL při velmi malé intenzitě excitace, kdy je počet NK s více jak jednou excitací zanedbatelný. Jedinými dalšími vstupními parametry jsou pak hodnoty Augerova koeficientu C_A , objemu NK V_{NK} a střední množství vyexcitovaných nosičů N_0 , které určuje intenzita excitace. Počet NK s N nosiči můžeme převést na intenzitu nelineární složky FL, což je již přímo pozorovatelná veličina. Počet re-excitovaných nosičů Augerovou rekombinací R_A je dán vzorcem:

$$R_A = \sum_{N=2}^{\infty} C_A \frac{N^2}{V_{NK}^2} n[N], \quad (5.5)$$

a intenzita vyzářené nelineární FL je úměrná této veličině.

Vliv délky excitačního pulsu

V reálném experimentu jsme excitovali vzorek pulsem o délce 40 ps a přitom modelovali děje, které rovněž probíhají v řádu desítek a stovek pikosekund. Nabízí se otázka, zda je korektní považovat takový puls za krátký a používat Poissonovské rozdělení $n[N]$ dané rovnicí (5.1) pro úvodní rozdělení počtu NK.

Z toho důvodu jsem provedl kontrolní výpočet, kde v NK není na počátku výpočtu excitován žádný nosič (tj. $n[0] = 1$ a $n[1, 2, \dots] = 0$) a přidáním generačního členu G do rovnice (5.2) je zahrnut fakt, že excitací NK s $N - 1$ nosiči vznikne NK s N nosiči:

$$\frac{dn[N]}{dt} = -\frac{n[N]}{\tau_N} + \frac{n[N+1]}{\tau_{N+1}} + n[N-1]G, \quad N = 1, 2, \dots \quad (5.6)$$

Excitační puls jsem popsal gaussovskou funkcí s šířkou pulsu $\sigma_P = 17$ ps (odpovídá FWHM 40 ps) a amplitudou generačního členu G_0 úměrnou počtu absorbovaných fotonů:

$$G = \frac{G_0}{\sqrt{2\pi\sigma_P^2}} \exp[-(t - t_0)^2 / (2\sigma_P^2)]. \quad (5.7)$$

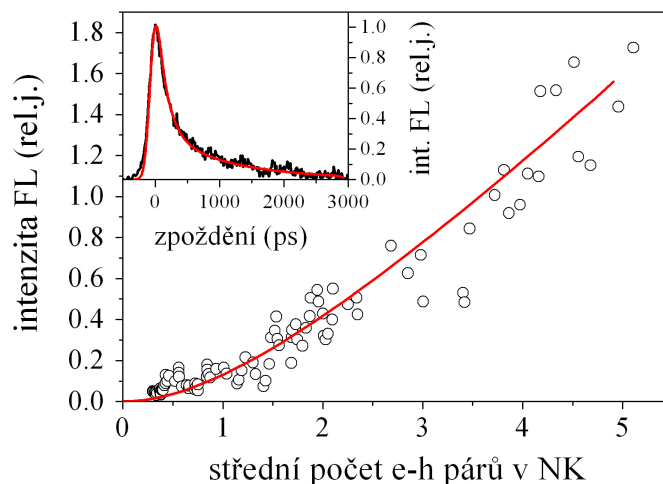
Výsledné křivky doznívání FL a intenzitních závislostí se v rámci námi dosažených intenzit excitace a použitých konstant prakticky neliší. Oba přístupy jsou tedy v našem případě ekvivalentní.

■ 5.3.2 Srovnání modelu s experimentem

Navržený model má celkem tři vstupní parametry:

- doba lineární rekombinace τ_L
- poměr Augerova koeficientu a druhé mocniny objemu NK C_A/V_{NK}^2
- střední počet vyexcitovaných nosičů N_0

Střední počet vyexcitovaných nosičů je možné určit ze znalosti absorpce světla ve vrstvě NK (8% pro 532 nm a 13% pro 490 nm), hustoty NK ($3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pro vzorek *imSi-6*) a energie excitačního pulsu. Střední hodnota $N_0 = 2$ (tj. dva vyexcitované e-h páry na NK) odpovídá 2,8 mJ/cm² pro 532 nm a 1,9 mJ/cm² pro 490 nm.



Obr. 5.14: Závislost celkové intenzity sub-nanosekundové složky FL na středním počtu vyexcitovaných e-h párů v NK (vzorek *imSi-6*): naměřená data (symbols, $\lambda_{exc} = 532$ nm, $\lambda_{FL} = 650$ nm) a modelem předpovídaná závislost (červená čára); vložený graf: dynamika nelineární složky FL (spektrálně nerozlišeno: $\lambda_{FL} > 570$ nm) při pikosekundové excitaci 532 nm, změřená data (černá čára), modelem předpovězené dohasínání (červená čára, střední počet e-h párů na NK rovný 2).

Poměr C_A/V_{NK}^2 je zatížen poměrně velkou chybou vzhledem k nejasnostem ohledně závislosti C_A na velikosti NK. Při výpočtech jsme použili hodnotu určenou pro objemový Si $C_A = 4 \times 10^{-31} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^6$ [82, 168]. Velikost koeficientu Augerovy rekombinace v Si NK je ovšem velmi nejistá, jak je diskutováno v části 2.3.3 na str. 16. Nejlepších výsledků při modelování jsme dosáhli s použitím průměru NK 3,4 nm a z toho odvozeným objemem pro sférický NK. Tato velikost je v souladu s charakterizací provedenou u vzorků. Doba lineární rekombinace byla odvozena z pozorovaného nanosekundového doznívání FL, které je pozorovatelné i pro nízké intenzity excitace [87]; tedy $\tau_L = 1,1$ ns.

Na obr. 5.14 je zobrazen teoretický výpočet intenzitní závislosti nelineární rychlé složky na základě našeho modelu, který porovnáváme s experimentálně naměřenou intenzitní závislostí vzorku *imSi-6* při excitaci 532 nm. Vidíme dobrou shodu modelu s experimentem přes celou naměřenou škálu intenzit excitace. Ve vloženém grafu obr. 5.14 je pak srovnáno dohasínání rychlé složky FL předpovídané modelem společně s naměřeným dohasínáním rozvírací kamerou (vzorek *imSi-6*). Opět procesy Augerovy rekombinace velmi dobře popisují pozorované dohasínání FL.

Velmi dobrá shoda modelu s experimenty podporuje naši teorii o vzniku nelineární rychlé složky FL pomocí Augerovy rekombinace, která re-excituje nosiče v NK do vyšších energetických stavů.

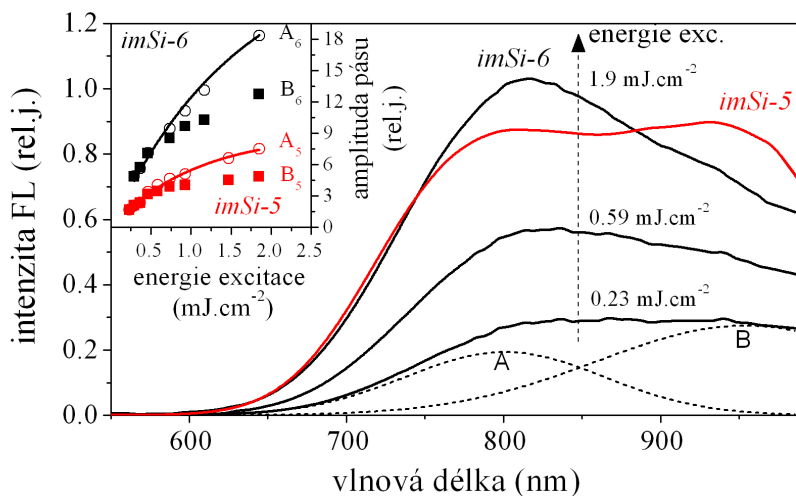
5.4 Projevy Augerovy rekombinace v časově integrované luminiscenci

Ačkoli je Augerova rekombinace v Si NK velmi rychlý děj v řádu stovek pikosekund, je možné pozorovat její projevy také v časově integrované FL. Konkrétně Augerova rekombinace ovlivňuje

intenzitní závislost FL. Při excitaci N e-h párů v NK dochází k účinné nezářivé Augerově rekombinaci tak dlouho, dokud nezůstane pouze jediný e-h pár, který může rekombinovat zářivě nebo nezářivě na delší časové škále. S rostoucí intenzitou excitace I_{exc} tedy pozorujeme podle vzorce 2.10 na str. 18 saturaci intenzity časově integrované FL $I_{FL} \propto (1 - \exp(-\sigma I_{exc}))$, kde parametr σ je úměrný absorpčnímu průřezu NK.

5.4.1 Intenzitní závislost luminiscence

Zkoumali jsme časově integrovaná spektra vzorků *imSi* při silné femtosekundové excitaci (410 nm, délka pulsu 90 fs, opakovací frekvence 1 kHz, systém Topas) pro různé intenzity excitace. Výsledná spektra jsou znázorněná pro vzorek *imSi-6* na obr. 5.15. Spektrum viditelně se změnou intenzity excitace mění svůj tvar a tento tvar je možné ve všech případech dobře popsat součtem dvou gaussovských pásů FL, které se liší intenzitní závislostí. Pás se středem na vlnové délce 795 nm (FWHM 150 nm) budeme dále nazývat „A“, pás se středem na vlnové délce 940 nm (FWHM 230 nm) nazýváme „B“. Pozice a šířky pásů se s intenzitou excitace nemění. Také pro další vzorky (implantační dávky) mělo spektrum stejný charakter součtu dvou pásů, jak je patrné ze spektra vzorku *imSi-5*.



Obr. 5.15: FL spektra vzorku *imSi-6* pro různé energie excitace (plné černé čáry) $\lambda_{exc} = 410$ nm, spektrum při nejnižší energii excitace je fitováno součtem dvou gaussovských pásů A a B (čárkované čáry); FL spektrum vzorku *imSi-5* pro nejvyšší energii excitace (červená čára). Vložený graf: závislost amplitudy pásů A (kolečka) a pásů B (čtverečky) na excitační intenzitě pro vzorek *imSi-5* (červené symboly) a *imSi-6* (černé symboly); plné čáry jsou fitem popsáním v textu.

Amplitudy pásů A a B vynesené ve vloženém grafu na obr. 5.15 vykazují saturaci s rostoucí intenzitou excitace. Intenzitní závislost pásů A je možné dobře popsat výše zmiňovanou rovnicí (2.10), kdežto u pásů B je saturace silnější. Zřejmě tedy u pásů FL A pozorujeme důsledky Augerovy rekombinace, kdežto u pásů B se přidává ještě další mechanismus saturace.

■ 5.4.2 Diskuse původu luminiscenčních pásů

Rozložení širokého pásu časově integrované FL do dvou pásů bylo dříve publikováno na vzorcích s obdobnou velikostí NK připravených metodou PECVD [33]. Tyto pásy se projevovaly rozdílnou závislostí pozice pásu na teplotě, podle které byl pás na vyšší energii přiřítán rekombinaci nosičů a pás na nižší energii rekombinací na povrchových stavech na rozhraní NK-SiO₂.

Toto vysvětlení odpovídá také našim výsledkům, kde pás A vykazoval saturaci čistě ovlivněnou Augerovou rekombinací. Pozice pásu A (795 nm, tj. 1,56 eV) odpovídá rekombinaci z vnitřních stavů NK o velikosti 4 nm [27], což je v souladu s hodnotami získanými charakterizací Ramanovým rozptylem. Zároveň pás na nižší energii (pás B) byl oproti pásu A více saturován kvůli konečnému počtu povrchových stavů NK.

■ 5.5 Závěr

Zkoumali jsme rychlou složku FL vzorků Si NK připravených iontovou implantací. Podle našich výsledků excitační vlnové délka mění charakter této složky z lineárního (UV excitace, $\lambda_{exc} < 380$ nm) na nelineární (excitace ve viditelné oblasti, $\lambda_{exc} > 380$ nm) a také výrazně mění spektrum rychlé FL – maximum kolem 450 nm při UV excitaci a 600 nm při excitaci ve viditelné oblasti.

My jsme se soustředili na nelineární FL, jejíž intenzita kvadraticky narůstala s intenzitou excitace. Pozorovali jsme značný vliv hustoty NK (implantační dávky vzorku) na velikost této nelineární FL. Na druhou stranu hustota NK nijak neovlivňovala rychlost dohasínání FL, které mělo biexponenciální charakter s dobami dozívání 140 ps a 1,1 ns. Také jsme pozorovali tzv. „nadexcitační“ nelineární FL ($\lambda_{FL} < \lambda_{exc}$). Se zvyšováním energie excitačních fotonů jsme pozorovali posun hrany nástupu nadexcitační FL do vyšších energií. Tento nástup se zpomaloval při přibližování nástupní hrany FL k energii 5 eV.

Na základě provedených měření jsme identifikovali nelineární FL jako důsledek Augerovy rekombinace. Navržený model, který pomocí kinetických rovnic popisuje Augerovu rekombinaci, dobře popsal jak intenzitní závislost nelineární FL, tak i její dohasínání.

V souladu s přítomností Augerovy rekombinace v NK jsme pozorovali také saturaci intenzity časově integrované FL s intenzitou excitace. Časově integrovaná FL se podle měření intenzitní závislosti skládá ze dvou překrývajících se pásů, kde pás na vyšší energii vzniká pravděpodobně rekombinací nosičů uvnitř NK a jeho intenzita se saturuje podle závislosti očekávané pro Augerovu rekombinaci. U pásu na nižší energii se pak přidává ještě další saturační mechanismus. Jedná se zřejmě o FL vzniklou rekombinací na povrchových stavech NK a saturace zde navíc nastává kvůli malému počtu těchto stavů.

Je tedy zřejmé, že Augerova rekombinace je v NK velmi účinný proces na škále desítek až stovek pikosekund, který může být významným konkurentem stimulované emise. Téma nabízí celou řadu možností dalšího výzkumu. Pomocí excitace vysokoenergetickými femtosekundovými pulsy a měření dohasínání FL s rozmitací kamerou je například možné stlačit časové rozlišení aparatury k 20 ps. V takovém případě bychom měli být schopni pozorovat i dohasínání FL z NK s třemi excitovanými e-h páry. Moderní rozmitací kamery také umožňují detailnější zkoumání spektrální závislosti dohasínání FL.

Jako zajímavé se jeví i měření Augerovy rekombinace na porézním Si, kde jsou oproti vzorkům připravených iontovou implantací přítomné podlouhlé Si NK. Augerovu rekombinaci lze totiž potlačit změnou tvaru NK [86]. Při excitaci lineárně polarizovaným světlem NK s různými tvary

vyzařují FL s různým stupněm lineární polarizace. Doba dozívání FL způsobeného Augerovou rekombinací by tedy mohla záviset na polarizaci detekované FL.

6 Optický zisk v křemíkových nanokrystalech

V této kapitole se budeme věnovat měření optického zisku vzorků Si NK. Pozorování optického zisku bylo jedním z hlavních cílů výzkumu Si NK již od objevu účinné FL porézního Si [1]. Přítomnost optického zisku je nutným předpokladem pro konstrukci laseru na bázi Si NK. Takový laser by bylo možné zakomponovat do současné integrované elektroniky založené na křemíku a používat světlo k přenosu informací mezi jednotlivými čipy nebo částmi čipů (optoelektronika).

V první podkapitole 6.1 nejdříve popíšeme použité experimentální metody proměnné délky proužku a pohyblivého se excitačního bodu, jejich konkrétní realizaci a zkoumané vzorky. Blíže se zaměříme v části 6.2 na zkoumání optického zisku ve spektrální oblasti F-pásu (maximum okolo 430 nm) a také na možnost zesílení nosičů na vnitřních stavech NK (spektrální maximum mezi 570 až 630 nm) v části 6.3.

6.1 Experimentální uspořádání

6.1.1 Metoda proměnné délky proužku (VSL)

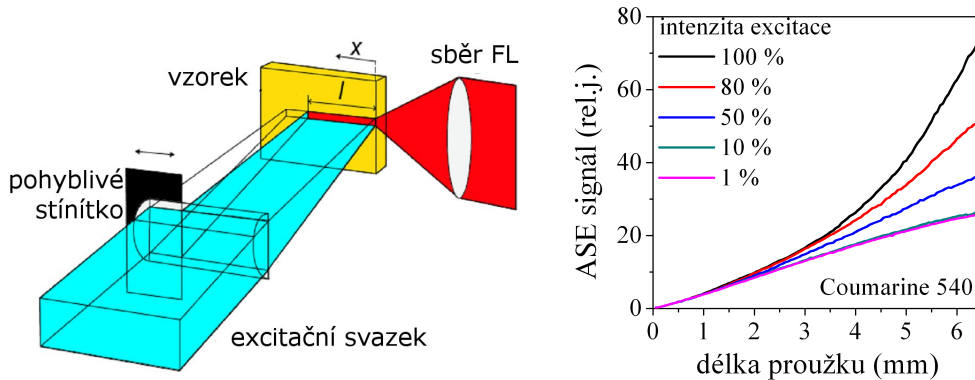
Metoda proměnné délky proužku (angl. variable stripe length, dále jen VSL) byla navržena K. L. Shakleem [169] roku 1971 pro měření optického zisku laserových materiálů. Princip metody VSL je zobrazen na obr. 6.1 vlevo – excitační svazek je fokusován na vzorek do tenkého excitačního proužku, jehož délka je měněna stínítkem. Emitovaná FL, tzv. „ASE” signál (z angl. amplified spontaneous emission, tj. zesílená spontánní emise) je pak sbírána a detekována. Princip metody VSL je jednoduchý – v excitačním proužku jsou emitovány fotony spontánní emisí, které procházejí excitovanou oblastí až k hraně vzorku. Mohou být při průchodu jednak zesilovány stimulovanou emisí, kterou charakterizujeme velikostí optického zisku g , jednak zeslabovány reabsorpčí a rozptylem ve vzorku, což charakterizujeme koeficientem útlumu α . Intenzita signálu ASE I_{ASE} se tedy s průchodem proužkem v ose x mění podle rovnice:

$$\frac{dI_{ASE}}{dx} = +gI_{ASE} - \alpha I_{ASE} + A_{sp}I_{exc}, \quad (6.1)$$

kde poslední člen započítává vyzařování spontánní emise pomocí intenzity excitace I_{exc} a koeficientu spontánní emise A_{sp} . Ten zohledňuje také prostorový úhel, ze kterého je spontánní emise detekována a další materiálové parametry. Podrobnější rozbor rovnice je možné nalézt v řadě knih a článků [18, 135, 170]. Integrací rovnice (6.1) dostáváme závislost intenzity ASE signálu na délce excitačního proužku l :

$$I_{ASE}(l) = A_{sp}I_{exc} \frac{e^{(g-\alpha)l} - 1}{(g-\alpha)}. \quad (6.2)$$

Při nízkých intenzitách excitace, kdy převládají ztráty nad optickým ziskem, můžeme pozorovat saturaci ASE signálu s rostoucí délkou proužku podle závislosti $1 - \exp(-\alpha l)$ (viz obr. 6.1



Obr. 6.1: Vlevo: Princip metody VSL (viz text), převzato z [135]. Vpravo: ASE signál roztoku Coumarine 540 při různých intenzitách excitace normovaný na energii excitace (excitace vlnovou délkou 340 nm, 100 fs pulsy, 1 kHz opakovací frekvence).

vpravo). Signál byl měřen na roztoku laserového barviva Coumarine 540 v etanolu na níže popsaném experimentálním uspořádání. S rostoucí intenzitou excitace se zvyšuje optický zisk, který (pokud převládne nad ztrátami) způsobí nárůst signálu podle funkce $\exp((g - \alpha)l) - 1$. Jednak analýzou závislosti I_{ASE} na délce excitačního proužku, ale především pozorováním systematických změn ASE signálu s intenzitou excitace, je možné odhalit přítomnost stimulované emise, potažmo optického zisku. Při působení optického zisku očekáváme s rostoucí délkou excitačního proužku a rostoucí intenzitou excitace relativní nárůst ASE signálu.

Spektrum optického zisku je možné získat celou řadou metod, které jsou popsány a rozpracovány v článku C. Langeho et al. [171]. Nejčastěji je však používána metoda porovnání signálu I_{ASE} při délce proužku l a $2l$:

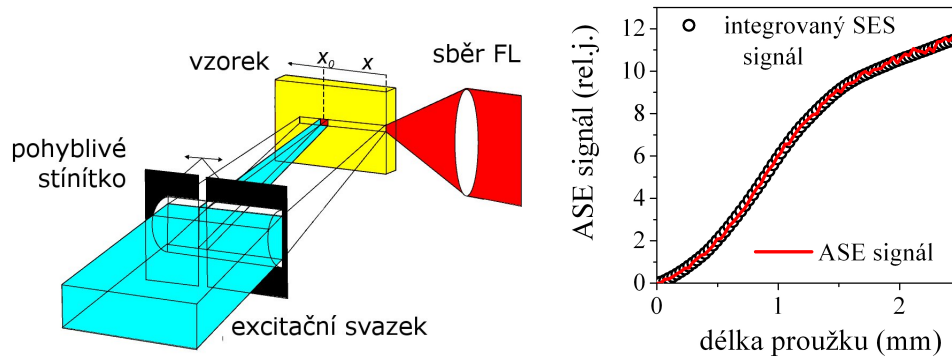
$$g - \alpha = 1/l \cdot \ln\left(\frac{I_{ASE}(2l)}{I_{ASE}(l)} - 1\right). \quad (6.3)$$

Výše zmiňované analýzy předpokládají konstantní intenzitu excitace vzorku po celé délce proužku a dokonale homogenní vzorek, což jsou obtížně splnitelné předpoklady. Měření mohou také komplikovat artefakty imitující přítomnost optického zisku popsané L. Dal Negrem et al. způsobené difrakcí světla na okraji posuvného stínítka určujícího délku proužku [170]. Zdánlivým optickým ziskem se projevují i některé vzorky s charakterem vlnovodu. J. Valenta et al. [172] navrhl kontrolní měření, které dokáže celou řadu artefaktů (včetně vlnovodných efektů) odhalit. Umožňuje to níže popsaná metoda posunujícího se excitačního bodu.

■ 6.1.2 Metoda posunujícího se excitačního bodu (SES)

Metoda posunujícího se excitačního bodu (angl. shifting excitation spot, dále jen SES) je komplementární metoda k metodě VSL. Ve stejném uspořádání jako VSL excitujeme vzorek místo proužku pouze bodem (resp. velmi krátkým proužkem), který posunujeme po celé délce původního proužku používaného při měření metodou VSL. Bodová excitace neumožňuje účinné zesílení optickým ziskem díky jeho exponenciální závislosti na délce excitačního proužku. Zůstávají však všechny ostatní vlivy (nehomogenita vzorku, excitačního proužku a pod.) a artefakty měření.

Schéma metody je znázorněno na obr. 6.2 vlevo. Světlo emitované z bodu prochází vzorkem a splňuje Lambert-Beerův zákon. Při vzrůstající vzdálenosti x excitačního bodu od hrany vzorku



Obr. 6.2: Vlevo: Princip metody SES (viz text), převzato z [135]. Vpravo: měření Si NK (vzorek *s070731-03*) metodami VSL (ASE signál, červená čára) a SES (integrovaný SES signál, kolečka), excitace 340 nm, 100 fs pulsy, 1 kHz opakovací frekvence.

pozorujeme exponenciální útlum signálu SES:

$$I_{SES} = A_{sp} I_{exc} \exp(-\alpha x). \quad (6.4)$$

Integrací této rovnice do délky l dostáváme tzv. integrovaný SES (dále jen intSES) signál, který budeme značit I_{IS} . V reálném experimentu to odpovídá sumě naměřeného signálu I_{SES} při excitaci bodem od hrany vzorku až po vzdálenost l od hrany. Velikost intSES signálu se řídí rovnicí (při homogenním vzorku a excitační intenzitě):

$$I_{IS} = A_{sp} I_{exc} \frac{e^{-\alpha l} - 1}{-\alpha}. \quad (6.5)$$

Jedná se tedy o ekvivalent rovnice (6.2) pro ASE signál získaný metodou VSL, kde zcela eliminujeme vliv optického zisku. Uvedené vzorce opět platí přesně pouze v idealizovaném případě, kdy excitujeme homogenním excitačním proužkem homogenní vzorek. Pro výpočet reálné situace by bylo potřeba integraci rovnic (6.1) a (6.4) provádět numericky, což je detailněji rozpracováno v článku J. Valenty et al. [172]. V obou případech však platí, že pokud integrací SES signálu získáme stejnou závislost I_{IS} na délce proužku jako pro I_{ASE} , jedná se o vliv artefaktů měření, i kdybychom pro I_{ASE} pozorovali exponenciální nárůst typický pro přítomnost optického zisku.

Fungování metody SES ilustruje obr. 6.2 vpravo, kde na vzorku Si NK při excitaci femtosekundovými pulsy 340 nm (viz níže uvedené experimentální uspořádání) získáváme metodou VSL exponenciální náběh I_{ASE} , který však (jak ukazuje měření SES) nevzniká optickým ziskem, ale kvůli nehomogennímu vzorku a intenzitě excitačního proužku.

Excitační vlnovodné efekty

Pokud má vzorek vlnovodný charakter (například tenká vrstva Si NK v SiO_2), můžeme metodou VSL pozorovat ve spektrální oblasti vedených módů zdánlivý optický zisk. Efekt je možné korigovat metodou SES [172]. Uvažujme ale situaci, kdy na vzorku vzniká „vlnovod“ způsobený excitačním proužkem. Ten vybuzením nosičů a zahřátím vzorku změní lokálně index lomu vzorku a excitovaná oblast se tak chová jako $10 \mu\text{m}$ tenký vlnovod. Metoda SES působení vlnovodu nezachytí, protože excitace bodem vlnovod nevytvoří. Změna indexu lomu navíc roste úměrně s rostoucí energií – excitace pak může být odpovědná za pozorovanou změnu ASE signálu s intenzitou excitace.

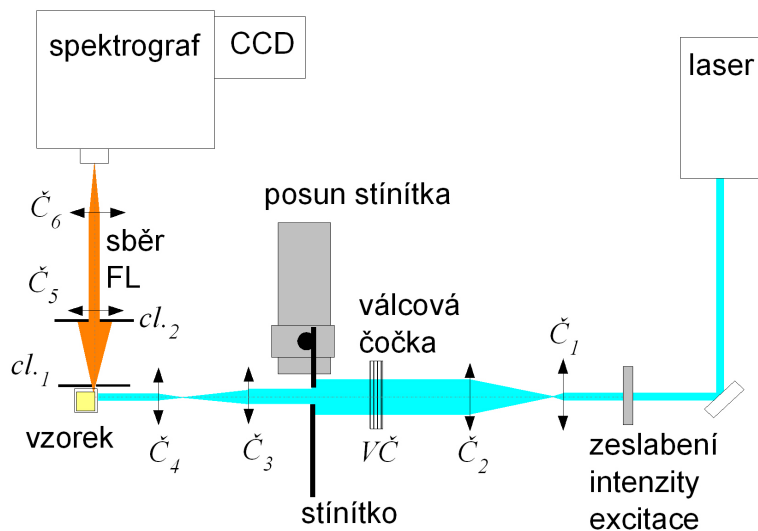
Relativní změna indexu lomu s teplotou $1/n \cdot dn/dT$ se pro křemík pohybuje okolo $4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [173], pro SiO_2 okolo $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [174]. Vlnovodné efekty, které způsobují výrazný zdánlivý optický zisk např. u vzorků získaných iontovou implantací, jsou vyvolány změnou indexu lomu okolo 0,2 [144, 175]. K získání takového kontrastu indexu lomu by bylo nutné zahřát lokálně vzorek na teplotu kolem 2000°C , což je teplota vysoko nad bodem tavení Si i SiO_2 . Reálně při zahřátí na teplotu kolem 100°C lze očekávat změnu indexu lomu okolo 0,01.

Změny indexu lomu vybuzením nosičů ve vzorcích Si NK v SiO_2 pohybují řádově kolem $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ [176]. Pro 100 fs pulsy s energií $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ vychází změna indexu lomu řádově 0,001, což je opět velmi malá hodnota.

Pokud by takový vlnovodný efekt přesto vznikl, pozorovali bychom nárůst v celém vyzařovaném spektru, protože vlnovod by vedl kvůli své značné šířce celé viditelné spektrum.

6.1.3 Použité experimentální uspořádání

Měření probíhala jednak v laserových laboratořích KCHFO, MFF UK v Praze, jednak v laboratořích IPCMS, Universite Louis Pasteur, Strasbourg (Francie). Na obr. 6.3 je zobrazené experimentální uspořádání použité v obou laboratořích. Experimenty se lišily použitým laserem, parametry čoček a detekcí. Aby byla tato měření jasně odlišena, budou měření prováděná na MFF UK v Praze označena jako „P” a měření provedená na ULP Strasbourg jako „S” v pravém horním rohu grafu.



Obr. 6.3: Schéma reálného experimentálního uspořádání pro měření metodami VSL a SES (podrobnosti v textu).

Laboratoře MFF UK, Praha

V případě měření v laboratořích MFF UK byl pro excitaci použit výstup z laserového systému Tsunami-Spitifre-Topas (detailní popis v části A.1 na str. 126) s délkou pulsu 100 fs a opakovací frekvencí 1 kHz na vlnové délce 300 nm až 350 nm. Šířka excitačního svazku byla $4\times$ rozšířena dvěma cylindrickými čočkami (teleskop) \check{C}_1 ($f = 10 \text{ cm}$) a \check{C}_2 ($f = 40 \text{ cm}$). Získaný široký excitační

svazek zeslabujeme odraznými neutrálními filtry. Použitím těchto filtrů nedochází k ovlivnění profilu excitačního svazku $I_{exc}(x)$ a zároveň nedochází k rozmytí časového průběhu excitačních pulsů, které je u absorpčních neutrálních filtrů nevyhnutelné. Válcovou čočkou $V\check{C}$ ($f = 10$ cm) fokusujeme svazek do horizontálního tenkého proužku. V rovině fokusace je umístěné pohyblivé stínítko, které určuje délku excitačního proužku, resp. pozici excitačního bodu při metodě SES. Fokusovaný excitační proužek je zobrazen teleskopem v uspořádání $4f$ tvořeným dvěma čočkami \check{C}_3 a \check{C}_4 (obě $f = 10$ cm) na vzorek (tloušťka excitačního proužku $22 \mu\text{m}$). Všechny čočky použité v excitační části experimentu byly křemenné s vysokou propustností a nízkou disperzí v UV oblasti.

Emitovaná FL je sbírána čočkami \check{C}_5 a \check{C}_6 (dublety, oba $f = 10$ cm) a detekována CCD (Andor DV420A). Detekovaná FL je vybírána jednak svislou štěrbinou cl_1 (šířka $0,5$ mm), která je umístěna cca 3 mm od vzorku. Ta vymezuje měření pouze na čelní hranu vzorku a zároveň umožňuje reprodukovatelně určit vzdálenost vzorku vůči čočce \check{C}_4 . Kruhová clonka cl_2 (průměr okolo 15 mm) pak vybírá těsně před čočkou \check{C}_5 prostorovou oblast, kde je intenzita směrové, zesílené spontánní emise v porovnání s všesměrovou spontánní emisí největší. Omezení úhlu sběru FL zároveň zlepšuje fokusace na štěrbinu spektrografu a zmenšuje změnu numerické apertury sběru FL s délkou excitačního proužku (detailněji viz [170]).

Pozice clonek cl_1 a cl_2 byla nastavována pomocí roztoku laserového barviva (Rhodamine G6 v koncentraci $1,25$ mg/ml). Při vysoké energii excitace (okolo 20 mJ/cm²) se objevuje okem viditelná oblast výrazné směrové stimulované emise. Její intenzita výrazně závisí na fokusaci excitace. Nastavením pozice kyvety na maximální signál známe místo nejlepší fokusace, podle kterého nastavíme pozici štěrbinu cl_1 . Viditelná oblast výrazné stimulované emise určuje pozici a průměr kruhové clonky cl_2 . Měření vzorky musí mít vždy stejný sklon vůči excitačnímu svazku. To je zajištěno kontrolou odrazu od čelní stěny vzorku.

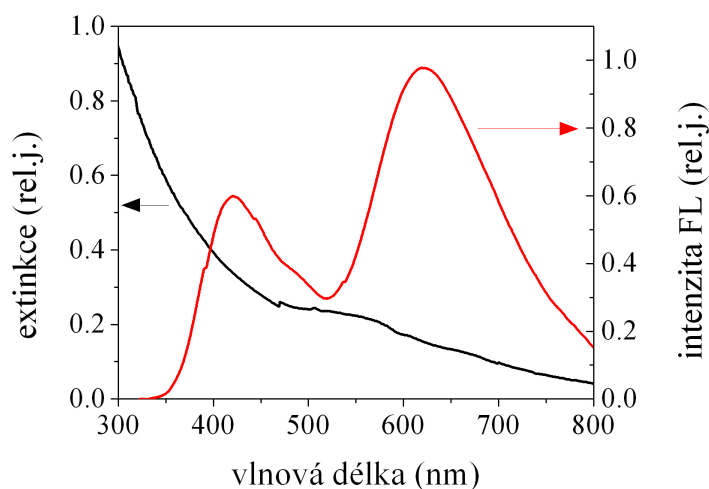
Laboratoře ULP, Strasbourg

Pro excitaci byla použita 2. harmonická frekvence (390 nm) femtosekundových pulsů (FWHM 100 fs) na opakovací frekvenci 200 kHz získaná pomocí regenerativního zesilovače (viz sekce A.1 na str. 127). Laserový svazek byl zeslabován kombinací $\lambda/2$ destičky a polarizačního hranolu (vertikální polarizace excitace). Dále byl $3,5\times$ rozšířen čočkami \check{C}_1 ($f = 5,8$ cm) a \check{C}_2 ($f = 20$ cm). Válcová čočka $V\check{C}$ ($f = 10$ cm) sloužila k fokusaci excitace do proužku, který byl zobrazen čočkami \check{C}_3 ($f = 20$ cm) a \check{C}_4 ($f = 10$ cm) vzdálenými od sebe 30 cm na vzorek (šířka excitačního proužku $12 \mu\text{m}$). FL byla sbírána ze vzorku čočkami \check{C}_5 a \check{C}_6 (obě $f = 10$ cm) na štěrbinu spektrografu. V tomto případě nebyly použity clonky cl_1 ani cl_2 . Optimální fokusace bylo dosaženo kontrolou pomocí kamery.

■ 6.1.4 Zkoumané vzorky

Zkoumali jsme možný optický zisk u Si NK připravených elektrochemickým leptáním (porézní Si), při kterém jsme získali SiO₂ pasivované Si NK se střední velikostí sahající (podle parametrů přípravy) od 1 nm až po 4 nm. Při měřeních v této kapitole jsme zkoumali především Si NK umístěné v sol-gelové matici (detaily přípravy v části 3.1.3 na str. 26). Ty jsou z hlediska měření optického zisku výhodné díky velmi vysoké koncentraci NK v tenké vrstvě ($\sim 40 \mu\text{m}$). Díky blízkému indexu lomu matrice a NK vzorky poměrně málo rozptylují světlo oproti např. koloidním vzorkům. Nevýhodou je značná fotodegradace vzorku a jeho možné poškození při vysoké intenzitě excitace.

Pro jednotnost jsou všechny v této kapitole uvedené výsledky změřené na vzorku *s070731-03*



Obr. 6.4: Extinkce (černá čára) a časově integrovaná FL (červená čára) při cw excitaci 325 nm He-Cd laserem vzorku *s070731-03*.

(1,5 mg prášku porézního Si typu white v sol-gelové matrici). Měření na dalších vzorcích vedla k analogickým výsledkům. Spektrum FL vzorku *s070731-03* a také extinkční spektrum výchozího prášku porézního Si (typ white) rozmíchaného v UV etanolu je znázorněno na obr. 6.4. Vzhledem k charakteru sol-gelových vzorků je velmi obtížné měřit přímo jejich absorpci, resp. extinkci – proto je použito toto náhradní řešení.

6.1.5 Energie excitačních pulsů

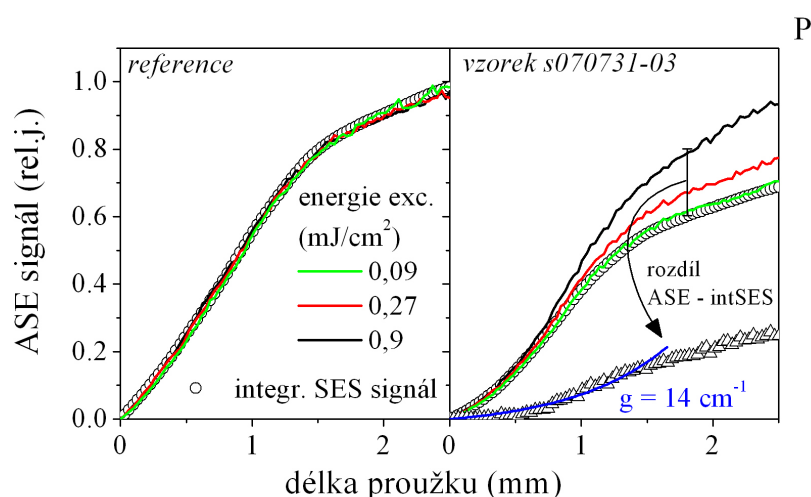
Pro přítomnost optického zisku je důležitá otázka počtu excitovaných e-h párů na NK. Excitační pulsy excitují ve vzorku *s070731-03* přibližně 40 μm tlustou vrstvu Si NK (viz obr. 3.4 na str. 27), ve které je řádově 10^{19} NK/cm³ [135], což přepočteno na plochu činí odhadem 10^{16} NK/cm². Typická dosahovaná energie excitačního proužku 100 nJ fokusovaných v proužku 1 mm \times 10 μm vede na plošnou energii excitace 1 mJ/cm². Při energii fotonů 3,65 eV (340 nm) získáváme plošnou hustotu dopadajících fotonů přibližně 10^{16} cm⁻². Řádově tedy dostáváme při energii excitace 1 mJ/cm² jednotky e-h párů na jeden NK. Jedná se pouze o řádový odhad, protože neznáme přesnou koncentraci Si NK ve vzorku.

6.2 Optický zisk v oblasti F-pásu

Spektra FL námi připravených Si NK se vyznačují dvěma výraznými spektrálními pásy, a to tzv. S-pásem s maximem mezi 590 nm až 650 nm a také širokým spektrálním pásem s maximem v modré spektrální oblasti (\sim 430 nm) – tzv. F-pás. Původ tohoto pásu je stále předmětem diskusí (viz část 2.2.2 na str. 11). V rámci této práce jsme již popisovali ultrarychlé procesy u Si NK vyzářujících převážně v F-pásu (viz část 4.3 na str. 46), v této podkapitole se zaměříme na zkoumání možné přítomnosti optického zisku v F-pásu metodami VSL a SES. Vzorky jsme excitovali femtosekundovými pulsy (délka 100 fs, opakovací frekvence 1 kHz, vlnová délka 340 nm).

6.2.1 Měření VSL a SES

Při zvyšující se intenzitě excitace a délce excitačního proužku v metodě VSL se objevuje u vzorku *s070731-03* nárůst signálu ve spektrální oblasti F-pásu, který odpovídá přítomnosti optického zisku – viz obr. 6.5 vpravo. Měření SES (resp. jeho integrovaný signál) odpovídá měření ASE signálu při nízké intenzitě excitace, liší se ale od ASE signálu při vysoké intenzitě excitace. Efekt je tedy způsoben nelineárním jevem při průchodu světla excitovaným proužkem a odpovídá velikosti optického zisku přibližně 14 cm^{-1} .



Obr. 6.5: Závislost ASE signálu pro různé intenzity excitace na délce proužku (vyděleno energií excitace) a závislost integrovaného SES signálu na délce proužku; vlevo: reference (čistý sol-gel); vpravo: vzorek *s070731-03*, rozdíl ASE signálu a integrovaného SES signálu (trojúhelníčky) fitované funkcí $A(\exp(gl) - 1)$ (modrá čára); $\lambda_{exc} = 340\text{ nm}$, $\lambda_{ASE} = 430\text{ nm}$, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 1 kHz.

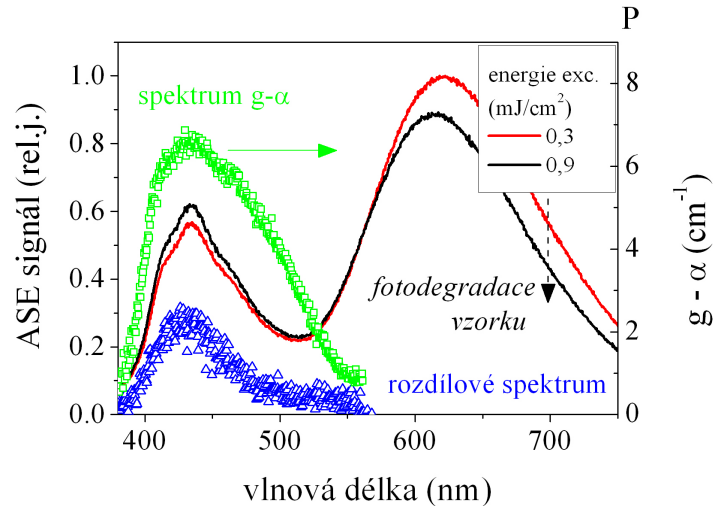
Protože i samotná sol-gelová matrice vyzařuje v modré spektrální oblasti, je nutné vyloučit její podíl na nelineárním jevu. To jsme provedli analogickým měřením na referenčním vzorku (čistá sol-gelová matrice bez přítomnosti Si NK) při stejných excitačních podmínkách (viz obr. 6.5 vlevo), kde nevzniká pozorovaný nárůst.

Spektrum potenciálního optického zesílení lze získat několika způsoby. Jednoduchý odhad může poskytnout rozdíl spekter ASE signálu normovaných na energii excitace (viz obr. 6.6, délka proužku 2 mm). Takové spektrum ale zcela neodpovídá velikosti optického zisku, navíc může být zkresleno špatnou kalibrací energie excitace. Naopak spektrum určené „2l“ metodou (viz rovnice (6.3)) je díky výpočtu poměrem dvou spekter měřených při stejné intenzitě excitace vůči této chybě imunní.

Při silnější excitaci je patrný relativní nárůst v modré spektrální oblasti, jehož maximum leží shodně s maximem F-pásu okolo 430 nm. Pro vlnové délky nad 570 nm naopak převažuje fotodegradace vzorku, která vede k saturaci intenzity ASE signálu s rostoucí intenzitou excitace. Také „2l“ metodou dostáváme spektrum s maximem okolo 435 nm, které je viditelně širší než rozdílové spektrum s maximem okolo 7 cm^{-1} . To je o něco nižší hodnota než dosažená fitováním závislosti na délce proužku. Obecně však „2l“ metoda vede k podhodnocení velikosti zisku [171].

Fotodegradace vzorku se projevuje pro vlnové délky nad 550 nm a dlouhé excitační proužky poklesem ASE signálu pod úroveň intSES signálu, jak je patrné i z porovnání spekter pro dlouhý excitační proužek na obr. 6.6. To je zřejmě způsobeno postupným zvětšováním fotodegradace při osvětlení vzorku. Zatímco při měření SES signálu se excitační bod přesouvá z místa na místo a

dochází k fotodegradaci vždy nové oblasti vzorku, při měření metodou VSL se postupně prodlužuje excitační proužek a oblast na jeho začátku fotodegraduje po celou dobu měření (řádově minuty). Pro ověření jsme změřili průběh ASE signálu při silné excitaci s opakovací frekvencí 1 kHz a 0,5 kHz. Pro nižší opakovací frekvenci jsme skutečně pozorovali nižší fotodegradaci.



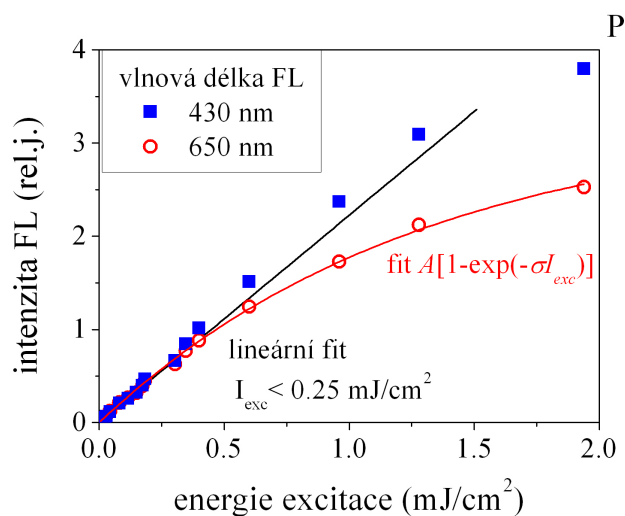
Obr. 6.6: Spektra ASE signálu vzorku *s070731-03* vydělená energií excitace (čáry), rozdíl obou spekter (modré trojúhelníky), spektrum zesílení určené pomocí „2I“ metody (zelené čtverce); délka proužku 2,5 mm, $\lambda_{exc} = 340$ nm, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 1 kHz.

6.2.2 Intenzitní závislost

Při energiích excitace 1 mJ/cm^2 očekáváme řádově jednotky excitovaných e-h párů na NK. Pro intenzitní závislost FL na vlnové délce 650 nm (spektrální oblast S-pásu), která je zobrazena na obr. 6.7, je patrná saturace intenzity FL s rostoucí intenzitou excitace. Tu lze velmi dobře popsat závislostí $I_{FL} \propto (1 - \exp(-\sigma I_{exc}))$ (viz rovnice 2.10 na str. 18), která je typická pro projevy Augerovy rekombinace. Pro energii excitace větší než $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ je tedy ve významné části NK excitováno více než jeden e-h pár na NK. Ve stejné oblasti energie excitace pozorujeme slabý superlineární nárůst intenzitní závislosti FL na vlnové délce 430 nm (spektrální oblast F-pásu). Ten je pro intenzity nad $1,25 \text{ mJ/cm}^2$ převážen výše zmiňovanou saturací intenzity FL.

Intenzitní závislost nám dává důležitou informaci ohledně fotodegradace vzorku. Fotodegradace je vratná (pro nízké intenzity excitace) a na škále až desítek sekund způsobuje pokles intenzity FL z trvale osvětlovaného místa vzorku, které se ve stejném časovém horizontu po ukončení excitace vrací k normálu. Fotodegradaci vzorku lze velmi dobře popsat saturací typickou pro Augerovu rekombinaci. Jako pravděpodobný původce se jeví augerovská autoionizace popsaná F. Cichosem et al. [98]. Při tomto procesu nosič vyexcitovaný Augerovou rekombinací opustí NK a je zachycen v matici SiO_2 v blízkosti NK. Nabíjený NK se již nepodílí na FL, čímž vzorek fotodegraduje. Nabíjení a vybití NK probíhá právě v řádu sekund až desítek sekund kvůli dlouhé době života takto zachycených nosičů. Vzhledem k potřebě vysokého počtu excitovaných e-h párů se fotodegradaci nelze vyhnout, je ji ale možné částečně eliminovat snížením opakovací frekvence laseru.

Při vysokých intenzitách může dojít k nevratnému poškození vzorku. Hraniční energie zničení vzorku je kvůli nehomogenitě vzorku velmi proměnlivá.



Obr. 6.7: Závislost intenzity ASE signálu (délka proužku 2,5 mm) na energii excitace pro dvě vlnové délky (symboly); lineární fit intenzitní závislosti na 430 nm pro nízké intenzity excitace do $0,25 \text{ mJ/cm}^2$ (černá čára); fit funkcí $A(1 - \exp(-\sigma I_{exc}))$ pro intenzitní závislost na 650 nm (červená čára).

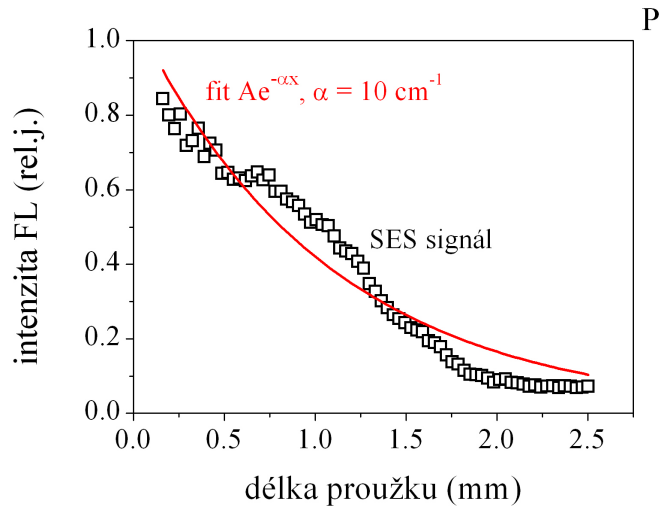
■ 6.2.3 Diskuse původu zesílení ASE signálu

Vybělování absorpce

Slabé zesílení signálu určené metodou VSL nemusí být nutně výsledkem optického zisku. I po korekci artefaktů metodou SES může být relativní zesílení signálu s rostoucí intenzitou excitace a délkou proužku výsledkem vybělování absorpce (angl. absorption bleaching). Emitovaná FL zaznamenává díky vybělení absorpce nižší ztráty při průchodu excitovanou oblastí, což se projevuje právě relativním zesílením výstupního signálu. Aby bylo možné přesvědčivě vyvrátit tuto možnost, museli bychom pozorovat zesílení signálu silnější než je velikost ztrát při průchodu světla.

Velikost ztrát můžeme snadno získat z měření SES signálu. Měření SES signálu vzorku *s070731-03* na vlnové délce 430 nm korigované na průběh excitačního proužku (vyděleno změřeným profilem excitačního proužku) je znázorněné na obr. 6.8. Signál vykazuje očekávaný pokles pro větší vzdálenost od hrany kyvety, který je mírně ovlivněný nehomogenitou vzorku. Data je možné fitovat očekávanou exponenciální závislostí podle rovnice (6.4) s výsledným koeficientem útlumu 10 cm^{-1} .

Tento výsledek je srovnatelný s velikostí zisku naměřenou metodou VSL. Nemůžeme tedy prohlásit námi pozorovaný jev za optický zisk. Jeho přítomnosti ale nahrává skutečnost, že velká část ztrát světla ve vzorku je způsobena rozptylem na aglomerátech porézního Si. Tyto ztráty nejsou ovlivněny vybělováním absorpce, a proto by maximální dosažitelný „zisk“ získaný pomocí vybělování absorpce měl být výrazně menší než 10 cm^{-1} . To je v rozporu s pozorovanou hodnotou zisku okolo 14 cm^{-1} . Dalším argumentem pro přítomnost slabého optického zisku je spektrální tvar zesílení, který je prakticky shodný s F-pásem. Při vybělování absorpce bychom očekávali silnější efekt na vlnových délkách s vyšší absorpcí, tj. spektrum zesílení by mělo být výrazně posunuté ke kratším vlnovým délkám.



Obr. 6.8: SES signál vzorku *s070731-03* na vlnové délce 430 nm korigovaný na průběh excitačního proužku (čtverečky); fit průběhu SES signálu funkcí podle rovnice (6.4) s koeficientem útlumu 10 cm^{-1} ; $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 1 kHz.

Dříve publikované výsledky

Optický zisk ve spektrální oblasti F-pásu byl již dříve pozorován a publikován K. Dohnalovou et al. [103] na obdobných vzorcích (Si NK v sol-gelové matrici) při nanosekundové excitaci (délka pulsu 7 ns). K. Dohnalová pozorovala při energii excitace 40 mJ/cm^2 (vlnová délka excitace 355 nm) optický zisk až 20 cm^{-1} , jehož nástup začínal okolo 7 mJ/cm^2 . Femtosekundová excitace tedy kvalitativně nemění projevy optického zisku, ale obdobných výsledků lze dosáhnout při nižší intenzitě excitace oproti nanosekundové excitaci. Může se jednat o důsledek dohasínání FL v F-pásu na škále nanosekund. Při dlouhé nanosekundové excitaci (7 ns při experimentech K. Dohnalové et al.) nosiče vyexcitované na konci pulsu již neinteragují s FL nosičů vybuzených na začátku pulsu, protože ta během několika nanosekund dohasíná. Naopak při femtosekundové excitaci jsou všechny nosiče vybuzeny současně.

6.2.4 Shrnutí

Metodami VSL a SES jsme pozorovali slabé relativní zesílení ASE signálu s rostoucí energií excitace. Velikost tohoto zesílení pohybující se okolo 10 cm^{-1} je srovnatelná se ztrátami ve vzorku na stejných vlnových délkách (10 cm^{-1}). Není tedy možné přesvědčivě vyloučit možnost vzniku pozorovaných efektů v důsledku vybělování absorpce.

6.3 Optický zisk na vnitřních stavech nanokrystalů

Z hlediska předpokládané přítomnosti optického zisku je nejperspektivnější rekombinace nosičů ve vnitřních stavech NK. Při zmenšování velikosti Si NK dochází ke zvyšování pravděpodobnosti tzv. „kvazipřímých přechodů“ (podrobněji v části 2.1.1 na str. 8). Rekombinace z vnitřních stavů Si NK se tak kvalitativně přibližuje rekombinaci NK přímých polovodičů (např. CdSe),

kde je přítomnost optického zisku běžná [177]. V této podkapitole se tedy zaměříme na zkoumání možného zesílení FL stimulovanou emisí ve spektrální oblasti vnitřních stavů Si NK.

Vnitřní stavy Si NK se projevují bezprostředně po excitaci nosičů velmi účinnou emisí FL, jak je podrobněji popsáno v kapitole 4. Jejich spektrální pozice (přesněji pozice maxima emitované FL) silně závisí na velikosti Si NK a pro námi zkoumané vzorky porézního Si se pohybovala od 580 nm (typ white), přes 590 nm (vzorek *kAng*) až po 625 nm (typ standard). Emise z vnitřních stavů Si NK je vždy posunutá do kratších vlnových délek (tj. vyšších energií fotonů) oproti časově integrované FL. To je způsobeno velmi rychlou relaxací nosičů do stavů na povrchu a v okolí NK, kvůli čemuž je dominantní část pozorované časově integrované FL emitovaná z energeticky nižších povrchových stavů NK.

■ 6.3.1 Ultrarychlá vs. pomalá složka luminiscence

Hned na úvod je třeba připomenout, že čistě spektrálně nelze FL z vnitřních stavů NK od časově integrované FL oddělit. Kvůli široké distribuci energie vnitřních a povrchových stavů se oba pásy FL překrývají. Pokusíme se zde tedy alespoň řádově odhadnout podíl intenzity FL z vnitřních stavů NK na časově integrované FL. Uvažujme monoexponenciální doznívání s amplitudou I_{amp} a dobou dohasínání τ_{FL} . Celkovou intenzitu FL vyzářenou touto složkou FL získáme časovou integrací:

$$I_{TOT} = \int_0^{+\infty} I_{amp} \exp(-t/\tau_{FL}) dt = I_{amp} \tau_{FL}. \quad (6.6)$$

Tento vztah sice platí pouze pro monoexponenciální dohasínání, ale pro řádový odhad postačuje.

Pro vlnovou délku 550 nm jsme pozorovali plynulý biexponenciální pokles FL bez známky velmi dlouho žijící složky FL až do 1/20 amplitudy intenzity FL (viz obr. 4.4 na str. 40). Je tedy patrné, že dlouhá (mikrosekundová) složka FL s typickou dobou života $10 \mu\text{s}$ má amplitudu alespoň $20\times$ menší než počáteční účinná FL s dobou života řádově 1 ps. V opačném případě bychom museli pomalou složku FL pozorovat při ultrarychlých měřeních FL. Dostáváme tak pomocí rovnice (6.6) dolní odhad podílu na 10^{-5} .

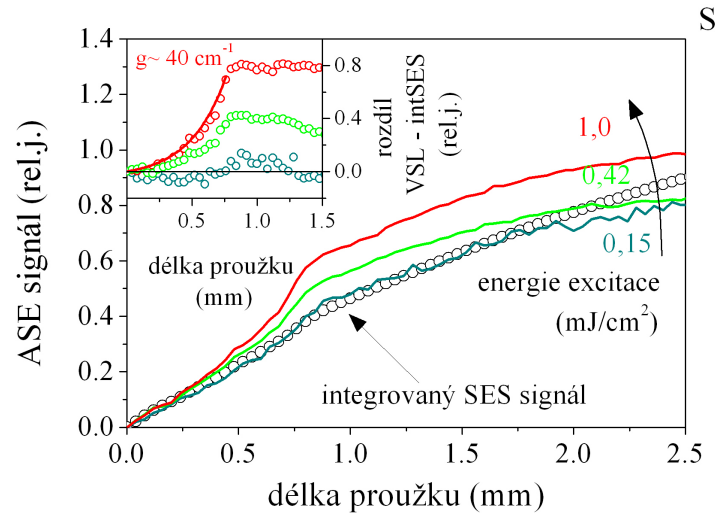
Naopak při měření rozmítací kamerou v řádu nanosekund je jasně dominantní tzv. F-pás a počáteční účinná FL je jím překrytá (viz obr. 4.10 na str. 46). Rozdíl spekter vzorku a matrice ve vloženém grafu na obr. 4.10 jsme interpretovali jako důsledek vyzařování ultrarychlé FL z vnitřních stavů Si NK. Z velikosti rozdílu spekter je patrné, že intenzita FL vyzářená z vnitřních stavů NK na vlnové délce 500 nm je přibližně 1/10 intenzity FL vyzářené F-pásem během prvních 80 ps. Přepočtem na časově integrovanou FL dostáváme horní odhad podílu (v tomto případě pro 500 nm) na 10^{-3} .

Spojením obou odhadů zjišťujeme, že FL vnitřních stavů se na celkové, časově integrované FL námi zkoumaných vzorků podílí řádově mezi 0,1 % a 0,001 %. Případný optický zisk na pozadí časově integrované FL by byl velmi slabý, ale pozorovatelný. Například optický zisk 100 cm^{-1} (hodnota publikovaná L. Dal Negrem et al. [102]) na proužku délky 1 mm vede k relativnímu zesílení signálu (podle vzorce (6.2)) přibližně $2000\times$. V takovém případě bychom měli pozorovat nárůst ASE signálu při měření metodou VSL o velikosti řádově 1 % až 100 % oproti „pozadí“ časově integrované FL, což je měřitelný efekt.

■ 6.3.2 Měření VSL a SES

Na obr. 6.9 je uvedeno měření vzorku *s070731-03* metodou VSL a SES při excitaci femtosekundovými pulsy 390 nm (opakovací frekvence 200 kHz, délka pulsu 100 fs) pro vlnovou délku

ASE signálu na 540 nm. S rostoucí intenzitou excitace je na obrázku patrný relativní nárůst ASE signálu pro délky proužku větší než 0,5 mm, který při energii excitace 1 mJ/cm² odpovídá 40 cm⁻¹.



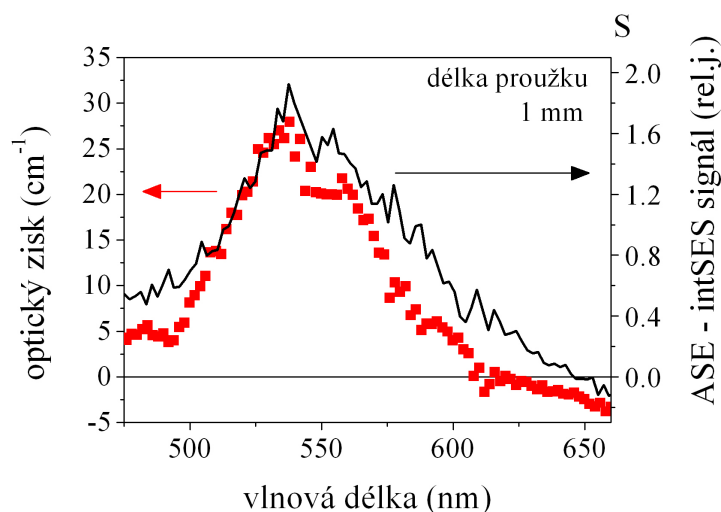
Obr. 6.9: Závislost ASE signálu (čáry) a integrovaného SES signálu (kolečka) na délce excitačního proužku pro vzorek *s070731-03*; vložený graf: rozdílové křivky ASE a integrovaného SES signálu, fit funkcí (6.2); $\lambda_{exc} = 390$ nm, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 200 kHz.

Velikost tohoto efektu (až 50% nárůst signálu) se pohybuje v mezích určených naším předcházejícím odhadem pro zesílení na vnitřních stavech Si NK. Pro dlouhé délky proužku (nad 2 mm) se pozorovaný nárůst naopak ztrácí. Ve vloženém grafu je pak zobrazen detail rozdílových křivek ASE signálu a intSES signálu pro jednotlivé intenzity excitace při krátké délce proužku. Ze signálu SES jsme určili útlum světla u 550 nm na 5 cm⁻¹. Je tedy zřejmé, že pozorovaný nárůst není možné vysvětlit vybělováním absorpce.

Spektrálně je průběh zesílení signálu zobrazen na obr. 6.10, kde je jednak ukázáno rozdílové spektrum mezi ASE signálem pro vysokou a nízkou energii excitace, jednak i velikost optického zisku určená „2l” metodou (délka proužku 1 mm). Maximum zesílení pozorujeme okolo 540 nm, což je neočekávaně nízká vlnová délka oproti spektru ultrarychlé FL porézního Si typu white (maximum 575 nm, viz obr. 4.14 na str. 49, vzorek *kSF*). Posun maxima zesílení do kratších vlnových délek může být ale výsledkem konkurence zesílení signálu a silné fotodegradace vzorku v S-pásmu, který se projevuje „záporným zesílením” pro vyšší vlnové délky.

Komplexněji je zesílení signálu ukázáno na obr. 6.11, kde je přidána závislost na délce proužku pro dvě energie excitace. Lineární nástupy ASE a intSES signálu jsou pro každou vlnovou délku normalizovány a odečteny od sebe. Zatímco pro nízkou intenzitu excitace se ASE signál a intSES signál prakticky shodují v celém rozsahu vlnových délek, pro vysokou intenzitu excitace vystupuje výrazný pás zesílení kolem 540 nm. Je patrné, že pás zesílení nastupuje pro delší vlnové délky při delším excitačním proužku. Pro vlnové délky nad 650 nm převládá fotodegradace vzorku.

Abychom vyloučili možnost působení lokální nehomogenity vzorku, zopakovali jsme stejný experiment na jiném místě téhož vzorku a také pro vzorek *s070906-01*. V obou případech jsme pozorovali analogické chování signálu. Vzorek *s070906-01* je rovněž typu white a podle očekávání výsledkem bylo i velmi podobné spektrum zesílení.



Obr. 6.10: Spektrum zesílení ASE signálu (černá čára) při délce proužku 1 mm, spektrum potenciálního optického zisku určené metodou „2I“ (červené čtverečky) ($l = 0,5$ mm, energie excitace 1 mJ/cm^2); $\lambda_{exc} = 390$ nm, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 200 kHz.

6.3.3 Intenzitní závislost

Intenzitní závislost ASE signálu pro různé délky excitačního proužku je znázorněna na obr. 6.12. ASE signál je pro srovnání vydělen délkou proužku. Pro velmi krátké proužky je patrná saturace intenzity ASE signálu s intenzitou excitace. Ta odpovídá již dříve pozorované fotodegradaci vzorku, zřejmě spojené s Augerovou rekombinací. Pro proužek délky 1 mm je již patrný výrazný superlineární nárůst ASE signálu s rostoucí intenzitou excitace na pozadí saturační funkce.

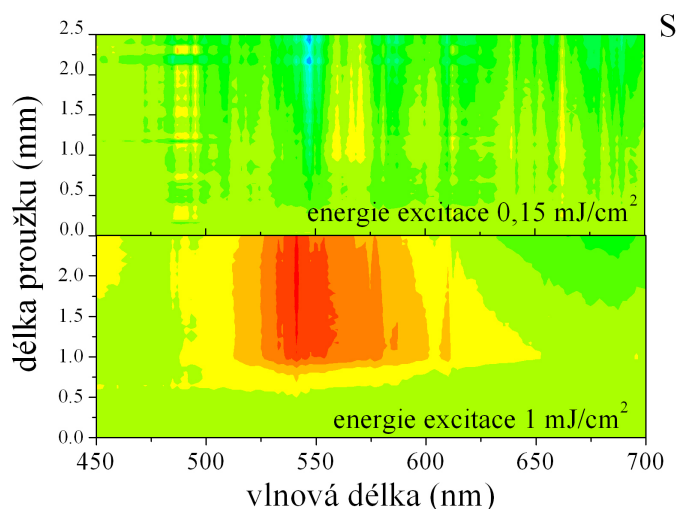
6.3.4 Diskuse původu zesílení

Ve spektrální oblasti emise vnitřních stavů NK jsme pozorovali pás zesílení FL s výrazným nástupem pro velmi krátké délky excitačního proužku (okolo 0,5 mm). Nástup zesílení se při délce proužku okolo 1 mm zastaví a zesílení pro délku proužku nad ~ 2 mm je eliminováno působením fotodegradace vzorku. Kromě velikosti zesílení odpovídá také svou spektrální pozicí zesílení na vnitřních stavech NK.

Koncepce rychle dohasínajícího zisku

Rychlé vyprazdňování vnitřních stavů Si NK kvůli zachytávání nosičů na povrchových stavech by mohlo vysvětlit neobvykle rychlou saturaci zisku při délce proužku 1 mm. Nosiče se ve vnitřních stavech NK vyskytují pouze velmi krátce po excitaci a s typickou dobou mezi 0,3 ps až 1 ps jsou zachytávány do povrchových stavů NK, kde již rekombinace kvůli nižšímu překryvu vlnových funkcí nosičů není tak pravděpodobná.

Pokud budeme předpokládat, že nosiče uvnitř NK generují velmi vysoký optický zisk (díky kvazipřímým přechodům) v řádu stovek převrácených centimetrů, očekáváme situaci popsanou na obr. 6.13. Nosiče jsou po celé délce proužku generovány současně do vnitřních stavů NK a velmi rychle z nich mizí. Procházející spontánní emise je nejdříve značně zesilována, ale optický zisk úměrný počtu nosičů uvnitř NK velmi rychle mizí. Při indexu lomu 1,5 rychlostí 0,2 mm/ps urazí



Obr. 6.11: ASE signál pro dvě intenzity excitace po odečtení integrovaného SES signálu normovaného na počáteční směrnicí závislosti na délce proužku; $\lambda_{exc} = 390$ nm, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 200 kHz.

emitovaná FL 1 mm dráhy za 5 ps – v tu dobu je již ve vnitřních stavech excitováno méně než 1 % původního počtu nosičů. Od jistého okamžiku daného především rychlostí rekombinace nosičů již nedochází k zesílení a nárůst signálu stimulovanou emisí se zastaví. Přesnější popis těchto procesů, včetně matematického výjádření bude předmětem další kapitoly.

Možné artefakty měření

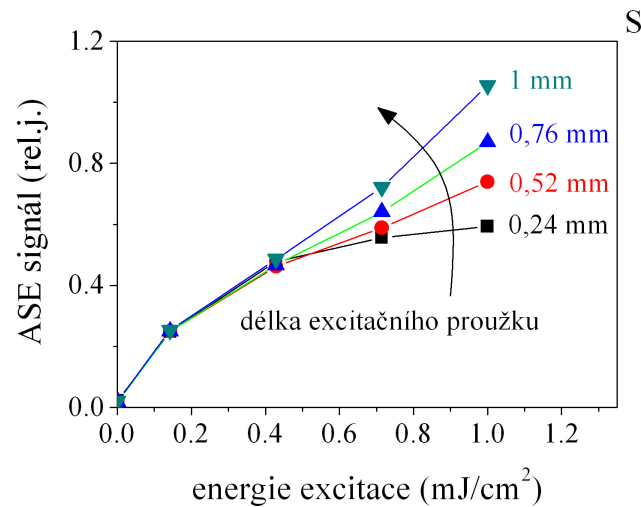
Pozorované zesílení 40 cm^{-1} na vlnové délce 540 nm je výrazně větší než koeficient optických ztrát při průchodu vzorkem na stejné vlnové délce (3 cm^{-1}). Vybělování absorpce tedy nepřichází v úvahu. Možný artefakt, který nelze zcela vyloučit, je ovlivnění geometrie měření intenzitou excitace. Při excitaci vzorku dochází k jeho zahřátí, což vede ke změně jeho indexu lomu. Pokud sběr FL a vzorek nejsou zcela dokonale nastavené kolmo na excitační svazek, může taková změna vést k ovlivnění sběru FL, kde FL zfokusovaná na štěrbinu spektrografu mírně mění svou pozici. Proti této možnosti ale svědčí několikanásobné nastavení a zopakování celého experimentu.

Vzhledem k velikosti efektu a k tomu, že dochází k zesílení pouze v úzkém spektrálním pásu, je možné vyloučit vliv tepelného vlnovodu.

Dříve publikované výsledky

V publikovaných pracech skupiny L. Pavesiho je možné najít obdobná pozorování metodou VSL. Při excitaci krátkými pulsy (stovky femtosekund až jednotky pikosekund) pozorují velmi rychlý náběh signálu ASE, jehož nárůst ustává při délce proužku nad 1 mm [6, 7, 102] a interpretují jej jako saturaci vysokého optického zisku. Délka excitačního proužku, při které dojde kvůli „saturaci“ k zastavení nárůstu signálu, je však ve všech případech mezi 0,6 mm až 1 mm téměř nezávisle na velikosti pozorovaného zisku.

Naopak při excitaci nanosekundovými pulsy a kontinuální excitaci stejní autoři [101, 105, 178] pozorují postupný nárůst ASE signálu i pro délku proužku nad 2,5 mm, a to při obdobných hodnotách optického zisku bez známky saturace. Možným vysvětlením tedy je, že tito autoři



Obr. 6.12: Závislost intenzity ASE signálu na intenzitě excitace pro různé délky excitačního proužku; ASE signál je vydělen délkou excitačního proužku, spojovací čáry slouží pouze ke snadnější orientaci v grafu; $\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$, FWHM 100 fs, opakovací frekvence 200 kHz.

pozorovali projevy optického zisku s velmi rychlým časovým dohasínáním, které se ovšem neprojeví při nanosekundové a kontinuální excitaci, protože nosiče jsou průběžně excitovány do vnitřních stavů NK po dobu trvání excitačního pulsu.

Přítomnosti velmi krátce žijícího optického zisku také odpovídá vysoká energie nanosekundových pulsů (desítky mJ/cm^2) nutná k pozorování optického zisku [9, 101, 103]. Oproti tomu u měření s použitím velmi krátkých pulsů (např. délky 2 ps [6]) stačí pro pozorování optického zisku energie excitace menší než $0,1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Jde tedy o 3-4 řády nižší energii, což lze snadno vysvětlit právě přítomností krátce žijícího optického zisku.

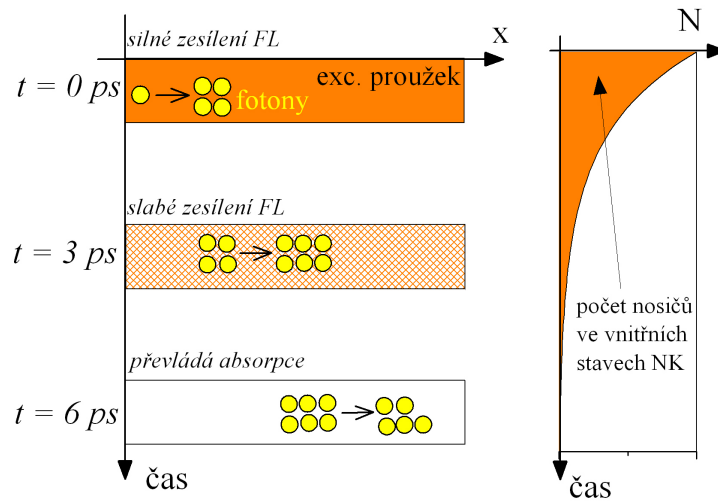
V našem případě jsme optický zisk pozorovali až při energiích excitace nad $0,4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. To přikládáme poměrně slabé absorpci porézního Si typu white na vlnové délce 390 nm.

6.4 Závěr

Zkoumali jsme možnou přítomnost optického zisku ve vzorcích porézního Si metodami VSL a SES. Ve spektrální oblasti F-pásu (maximum okolo 430 nm) jsme pozorovali slabé zesílení signálu při měření metodou VSL (velikost okolo 10 cm^{-1}), které je srovnatelné se ztrátami pozorovanými metodou SES. Není proto možné s určitostí prohlásit pozorovaný efekt za projev optického zisku. Může se jednat také o důsledek vybělování absorpce ve vzorku v kombinaci s dalšími artefakty.

Ve spektrální oblasti vnitřních stavů NK, kde se může projevit účinná kvazipřímá rekombinace nosičů, jsme pozorovali přítomnost poměrně silného zesílení ASE signálu v metodě VSL, který odpovídá velikosti okolo 30 cm^{-1} . Tato hodnota je již řádově vyšší než pozorované ztráty (3 cm^{-1}) – nemůže tedy jít o vybělování absorpce. Také velikost pozorovaného jevu odpovídá očekáváním pro zesílení na vnitřních stavech Si NK.

Potenciální optický zisk se projevuje rychlým nárůstem ASE signálu pro velmi krátké excitační proužky. Tento nárůst se zastavuje pro délku proužku okolo 1 mm a při délce proužku nad 2 mm se naopak prosazuje fotodegradace vzorku. Neobvyklý průběh závislosti ASE signálu na



Obr. 6.13: Popis dějů při metodě VSL s rychle dohasínajícím ziskem: čas 0 ps – po excitaci je ve vnitřních stavech NK mnoho e-h párů, které zesílí spontánní emisi; čas 3 ps – většina nosičů je již zachycena na povrchových stavech NK a zesílení je jen slabé; čas 6 ps – prakticky všechny nosiče jsou v povrchových stavech NK a převládá absorpce.

délce excitačního proužku je možné vysvětlit pomocí rychle dohasínajícího optického zisku (jako důsledek rychlého mizení nosičů z vnitřních stavů NK). Přítomnost ultrarychlého optického zisku také přirozeně vysvětluje výrazné rozdíly v excitačních energiích a závislostech ASE signálu na délce proužku, které je možné nalézt v publikovaných pracích o měření optického zisku u Si NK při různých délkách excitačních pulsů.

Zároveň je však třeba zdůraznit, že metody VSL a SES mohou být při měření malých hodnot optického zisku zkresleny vlivem nejrušnějších, často zcela nečekaných artefaktů [170, 172]. Proto je potřeba pozorovaný efekt hlouběji prozkoumat, čemuž se bude věnovat následující kapitola.

7 Optický zisk s ultrarychlým dohasínáním

V této kapitole navážeme na předchozí měření optického zisku pomocí metod VSL a SES. Při nich jsme pozorovali relativní zesílení emitovaného ASE signálu, které mělo neobvyklou závislost na délce excitačního proužku. Tu bylo možné vysvětlit zesílením FL pomocí rychle dohasínajícího optického zisku se sub-pikosekundovou dobou života.

Doba života potenciálního optického zisku i jeho spektrální poloha odpovídá stimulované emisi na nosičích ve vnitřních stavech NK. Tyto nosiče jsou velmi rychle zachytávány do povrchových stavů NK, a proto mají dobu života v řádu desetin pikosekund. Navíc mohou účinně rekombinovat kvazipřímými přechody.

Protože ale metoda VSL může být zatížena (obzvláště při měření malých zesílení) různými artefakty měření, nebylo možné přesvědčivě potvrdit nebo vyvrátit, zda se skutečně jedná o projevy optického zisku. Proto jsme navrhli rozšíření metody VSL, které umožní tento spor rozhodnout. Rozšíření spočívá v zavedení proměnného zpoždění excitačního pulsu podél excitačního proužku. Tím můžeme dosáhnout z hlediska času rezonantního zesílení na nově vyexcitovaných nosičích. Tuto metodu budeme dále zkráceně označovat VSL-ED (z angl. variable stripe length with excitation delay).

Popis a možné varianty tohoto experimentu spolu se zkoumanými vzorky popíšeme v části 7.1. Protože pro VSL-ED není možné použít standardní rovnice metody VSL, vyvinuli jsme numerickou simulaci zesílení ASE signálu, kterou prezentujeme v části 7.2 spolu s předpověďmi pro jednotlivé experimenty. Teoretické výpočty konfrontujeme s naměřenými daty v části 7.3 a na jejich základě diskutujeme možný původ pozorovaného zesílení v podkapitole 7.4.

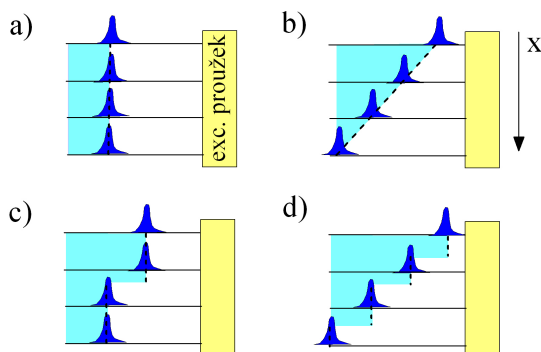
7.1 Experimentální uspořádání

7.1.1 Zpoždění excitačního svazku

Jak bylo řečeno v předcházející kapitole a vyjádřeno schématem na obr. 6.13, pokud se ve vzorku vyskytuje rychle dohasínající optický zisk, může při použití klasické metody VSL probíhat zesílení pouze na velmi krátké délce excitačního proužku. V klasické metodě VSL je totiž celý excitační proužek excitován v jeden okamžik, jak je naznačeno na obr. 7.1 a). Světlo se pohybuje ve vzorku rychlostí 0,2 mm/ps, a proto při době života optického zisku okolo pikosekundy je délka, na které ještě probíhá zesílení, v řádu desetin milimetru.

Nabízí se však možnost excitační svazek postupně zpožďovat ve směru osy x (podél profilu excitačního proužku). Můžeme tak rezonantně (z hlediska času) zesilovat procházející fotony stimulovanou emisí na právě vyexcitovaných nosičích. Schéma takového experimentu je znázorněno na obr. 7.1 b). Praktická realizace ale, jak dále ukážeme, vede na výrazné rozšiřování časové délky pulsu. To je z hlediska krátké životnosti optického zisku nevýhodné.

Další možností je zpozdřit skokovitě část svazku křemennou destičkou (obr. 7.1 c)). Dosáhneme



Obr. 7.1: Schéma dopadu excitačních pulsů v metodě VSL v excitačním svazku a) klasická metoda VSL; b) plynulé zpoždění excitačního pulsu; c) zpoždění destičkou; d) zpoždění stupňovitou destičkou.

sice jen jednorázového opakování zesílení, ale experimentální realizace je velmi snadná. Stupňovitou skleněnou destičkou pak můžeme rezonantní zesílení několikrát opakovat (obr. 7.1 d)). Při určité grupové rychlosti světla ve vzorcích okolo $c_0/1,4$ (viz část 3.1.4 na str. 29) musíme ideálně na každý milimetr excitačního proužku zanést zpoždění ekvivalentní 1,4 mm optické dráhy ve vakuu, tedy 4,7 ps.

Koncepce zpoždění části excitačního pulsu při excitaci aktivního prostředí laseru byla již dříve navržena a publikována [179–182], avšak měření ultrarychle dohasínajícího optického zisku metodou VSL se zpožděním části svazku je podle našich informací unikátní experiment, který dosud nebyl publikován.

Zpoždění křemennou destičkou

Do části svazku umístíme křemennou destičku tloušťky w , která procházející puls oproti pulsu mimo destičku zpozdí o $w(1/v_g - 1/c_0)$, což je výsledek rozdílné grupové rychlosti pulsu v křemenu v_g oproti rychlosti světla ve vzduchu c_0 . Pro křemen je grupová rychlost $c_0/1,54$ při vlnové délce 350 nm resp. $c_0/1,58$ při vlnové délce 300 nm [183], tj. 1 mm tloušťky křemenného skla zpozdí v obou případech puls o přibližně 1,8 ps.

Destička musí být umístěna do rovnoběžného svazku, aby neměnila fokusaci procházející části, tedy mezi teleskop rozšiřující svazek a válcovou čočku (viz obr. 7.2). Také musí být umístěna před prvky regulující intenzitu excitace, aby se zabránilo vlivu nelineárních jevů v destičce na výsledek experimentu. Hrana sklíčka se vždy projevuje interferenčními jevy, které mají nepříznivý vliv na profil excitačního svazku.

V našem případě jsme pro zpoždění svazku použili křemennou destičku tloušťky 4 mm, která zavádí zpoždění pulsu 7,2 ps.

Zpoždění stupňovitou destičkou

Zpoždění stupňovitou destičkou jsme dosáhli analogicky k předchozímu případu přiložením několika destiček o tloušťce 3 mm. Abychom dosáhli optimálního zpoždění, udržovali jsme mezi hranami destiček rozestupy okolo 1,1 mm. Použití mnoha tenkých destiček (tloušťka 1 mm) se ukázalo jako neefektivní kvůli zničení profilu excitačního proužku interferenčními jevy na velkém počtu blízko

sebe položených hran. Analogický postup (odraz stupňovitým zrcadlem) použil např. R. Tommasini et al. [179] při čerpání molekulárního vodíkového laseru.

Postupné zpoždění excitačního proužku

Od 80. letech minulého století byla publikována celá řada experimentů s čerpáním aktivních prostředí laseru tzv. postupnou vlnou (angl. travelling wave excitation), kde se využívá právě postupného zpoždění pulsu v průřezu širokého excitačního svazku. Zpoždění pulsu se provádí prvkem s úhlovou disperzí (hranolem [182] nebo difrakční mřížkou [180, 181]). Protože v případě femtosekundových pulsů je nežádoucí, aby puls procházel po velké dráze sklem (kvůli časovému prodloužení pulsu), zvolili jsme zpoždění difrakční odraznou mřížkou. Nevýhodou optické mřížky je možnost použít pouze diskrétní hodnoty zpoždění pulsu podle difrakčních řádů.

Zpoždění excitačního pulsu Δt_P na příčné vzdálenosti ve svazku x , které provádíme na mřížce s úhlovou disperzí $d\beta/d\lambda$ je možné vyjádřit pomocí rovnice [184]:

$$\Delta t_P = x \lambda_P \left| \frac{d\beta}{d\lambda} \right|, \quad (7.1)$$

V našem případě jsme využili mřížku s hustotou vrypů 1080 mm^{-1} , která nahradila v experimentálním uspořádání zrcadlo (viz obr. 7.2) a ve směru vzorku odrazela svůj 2. difrakční řád. Oproti původnímu zrcadlu byla natočená o 25° , čímž na 1 mm excitačního proužku zpožďovala svazek o 3 ps (ideální hodnota je 4,7 ps).

Zpoždění pulsu je vždy spojeno s úhlovou disperzí prvku, jak je patrné ze vzorce (7.1). Spektrálně široký femtosekundový puls (FWHM okolo 4 nm) je proto mřížkou zobrazován do různých směrů. Ačkoli rozdíl ve výstupních úhlech okrajových vlnových délek je malý ($0,1^\circ$), projevuje se podélným „rozmazáním“ excitačního proužku na vzdálenosti 60 cm o 0,9 mm. Difrakcí z jednoho místa mřížky proto dopadá na vzorek gaussovský excitační profil s FWHM $\sim 1,8 \text{ mm}$. Tím vzniká časové „rozmytí“ excitačního pulsu v jednom bodě okolo 5,4 ps. To je již z hlediska sub-pikosekundové doby života nosičů ve vnitřních stavech NK velmi dlouhá doba.

Prodlužování excitačního pulsu

Při průchodu jakýmkoli optickými prvky dochází k prodlužování excitačních pulsů vlivem disperze prostředí. U křemenných čoček se grupové rychlosti pro spektrální šířku pulsu v řádu nanometrů mění o desetiny procenta (např. $v_g(351 \text{ nm}) = c_0/1,5350$ a $v_g(349 \text{ nm}) = c_0/1,5360$). Přesto k prodloužení námi používaného excitačního pulsu na vlnové délce 350 nm o 50 fs stačí průchod přibližně 15 cm křemenného skla.

Při fokusaci čočkou se navíc přidává další efekt. Z principů geometrické optiky vedou fázové rychlosti světla na stejnou optickou dráhu svazku uprostřed čočky a na okraji čočky. Pro grupové rychlosti světla ale taková rovnost neplatí [184]. To způsobuje různé zpoždění pulsu procházejícím v různé vzdálenosti od osy čočky. Tento efekt je velmi výrazný při práci se širokými laserovými svazky, což je i případ metod VSL a SES kvůli dvěma použitým teleskopům. Pokud puls o vlnové délce λ prochází čočkou s ohniskovou vzdáleností f a indexem lomu n ve vzdálenosti r od osy čočky, získá oproti pulsu jdoucím osou čočky zpoždění Δt_L :

$$\Delta t_L = -\frac{r^2}{2cf(n-1)} \left(\lambda \frac{dn}{d\lambda} \right) = k_D \frac{r^2}{f}. \quad (7.2)$$

Pro křemenné sklo na vlnové délce 350 nm [183] dostáváme hodnoty $n = 1,48$ a $\frac{dn}{d\lambda} = -0,17 \mu\text{m}^{-1}$, tj. koeficient $k_D = 201 \text{ fs/cm}$. Pokud tedy fokusujeme svazek čočkou s ohniskovou

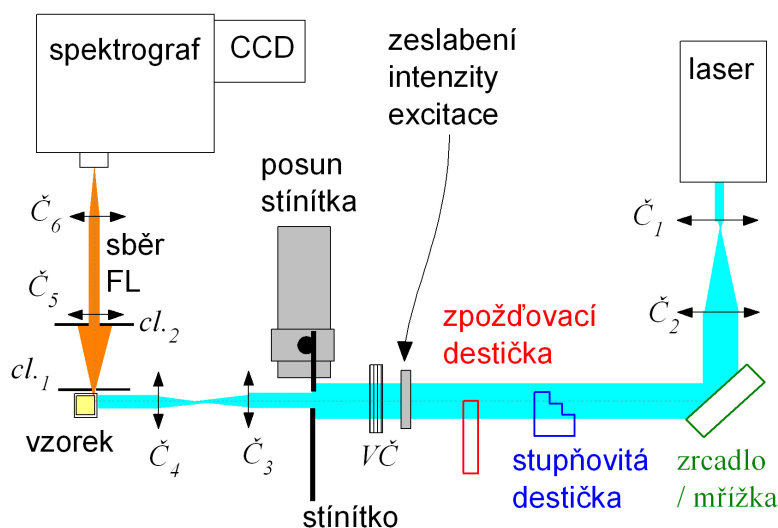
vzdáleností 10 cm, puls procházející osou čočky bude o 20 fs zpožděný oproti pulsu procházejícím 1 cm od osy čočky.

V experimentech v této kapitole (probíhaly výhradně v laboratořích MFF UK) mají nejvýraznější vliv na prodloužení excitačního pulsu tři poslední čočky excitace (viz obr. 7.2), kde je poloměr svazku okolo 7 mm a ohnisková vzdálenost 10 cm. Celkové prodloužení pulsu vlivem fokusace můžeme odhadnout na 30 fs. Při výchozí délce pulsu 100 fs bude mít tedy výsledný excitační puls v proužku délku o desítky procent větší. To je při předpokladu doby života optického zisku 0,4 ps až 1 ps pro náš experiment stále dostačující.

7.1.2 Použité experimentální uspořádání

Na obr. 7.2 je znázorněno experimentální uspořádání použité při měření. Jedná se s malými obměnami o uspořádání popsané v předchozí kapitole (viz část 6.3 na str. 84), kde jsou k nalezení také konkrétní parametry čoček. Na schématu jsou barevně zvýrazněny jednotlivé prvky sloužící zpoždění části excitačního proužku a jejich umístění v experimentu.

K excitaci ve všech experimentech této kapitoly sloužil laserový systém Tsunami-Spitfire-Topas (viz část A.1) s mikrojoulovými pulsy s délkou pulsu ~ 150 fs (na vzorku), opakovací frekvence 1 kHz.



Obr. 7.2: Schéma experimentálního uspořádání pro měření metodami VSL-ED se zvýrazněnými prvky pro zpoždění pulsu podél excitačního proužku.

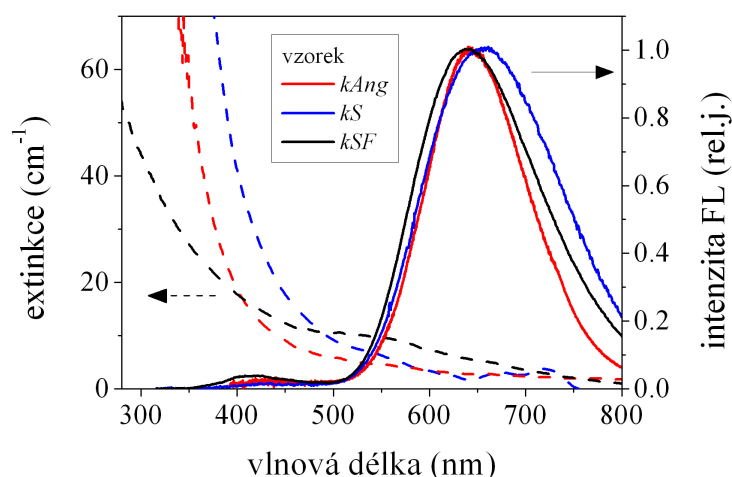
7.1.3 Zkoumané vzorky

Výsledky v předchozí kapitole vznikly za použití vzorků Si NK v sol-gelové matici. Jako velká nevýhoda se ukázala značná nehomogenita těchto vzorků a také silná fotodegradace, která zkreslovala naměřená spektra a intenzitní závislosti. Vzorky se navíc často při silné excitaci nevratně ničily, což znemožňuje provádět opakovaně sérii různých měření.

Proto jsme pro měření v této kapitole začali používat koloidní suspenzi Si NK (porézního Si). Jedná se o vzorky *kS* (typ standard v UV etanolu), *kSF* (typ white v UV etanolu) a *kAng* (Si

NK v dichlormetanu). Podrobný popis přípravy vzorků je možné najít v části 3.1.4 na str. 27. V této práci jsme se dosud zabývali ultrarychlou dynamikou FL u těchto vzorků v kapitole 4. Koloidní vzorky při neustálém promíchávání vykazují velmi dobrou fotostabilitu a homogenitu. Oproti sol-gelovým vzorkům naopak více rozptylují světlo a způsobují tak větší ztráty.

Koloidní vzorky mají přibližně $10\times$ nižší koncentraci Si NK oproti sol-gelovým vzorkům. Přitom dosažení určité vysoké koncentrace NK (plnicího faktoru) se udává jako nutná podmínka pro převahu stimulované emise nad Augerovou rekombinací [18]. V případě ultrarychle dohasínajícího optického zisku ale tato podmínka neplatí. Augerova rekombinace ultrarychlému zesílení nekonkuruje, protože začíná efektivně působit až na škále desítek pikosekund, jak jsme zjistili v kapitole 5. Nižší koncentrace ale bezesporu snižují velikost optického zisku. Stimulovaná emise, jejíž pravděpodobnost je úměrná absolutní koncentraci NK [18], bude přibližně $10\times$ slabší za cenu vyšší stability a homogenity vzorku.



Obr. 7.3: Extinkce (čárkovaná čára) a intenzita časově integrované FL (plná čára) buzené cw laserem 325 nm u koloidních vzorků zkoumaných v této kapitole; excitace FL cw He-Cd laserem $\lambda_{exc} = 325$ nm.

Na obr. 7.3 je znázorněna časově integrovaná FL a extinkce koloidních vzorků zkoumaných v této kapitole. Extinkce vzorků ve spektrální oblasti 600 nm je velmi podobná, protože je vyvolaná především rozptylem světla, přičemž všechny vzorky mají obdobnou koncentraci Si NK. Spektra se liší až vlnovou délkou nástupu absorpce, což se projevuje také zabarvením koloidního roztoku – ten je načervenalý u *kS*, nazelenalý u *kAng* a bílý u *kSF*.

7.2 Teoretický popis

Běžně používaný teoretický popis metody VSL tak, jak byl nastíněn v minulé kapitole v části 6.1.1 a 6.1.2, se zcela vyhýbá jakékoli časové závislosti. Předpokládá, že optický zisk dohasíná na časových škálách, které nijak neovlivní experiment. To v našem případě ale neplatí a pro popis experimentálních výsledků je třeba použít složitější přístup.

V rovnici (6.1) musíme zavést časově závislý optický zisk a intenzitu spontánní emise:

$$\frac{dI_{ASE}(x,t)}{dx} = +g(x,t)I_{ASE}(x,t) - \alpha I_{ASE}(x,t) + A_{sp}(x,t)I_{exc}, \quad (7.3)$$

V této rovnici předpokládáme časovou změnu optického zisku $g(x, t)$ a intenzity spontánní emise $A_{sp}(x, t)$, které ovlivní časový průběh $I_{ASE}(x, t)$. Měřením na CCD pak pozorujeme časový integrál ASE signálu, který budeme dále značit jako I_{ASE}^T :

$$I_{ASE}^T(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ASE}(x, t) dt. \quad (7.4)$$

Rovnici (7.3) jsme řešili pomocí numerické simulace programem Mathematica, kde jsme zkoumané časové období 40 ps rozdělili na velmi krátké intervaly Δt okolo 10 fs. Na základě velikosti časových intervalů rozdělíme také proužek na intervaly Δx tak, aby platilo $\Delta x = v_g \Delta t$ (okolo 3 μm). Po jednom časovém kroku výpočtu se tedy ASE signál přesune o jeden prostorový krok. Na takto malých intervalech délky a času předpokládáme prakticky konstantní intenzitu emitované spontánní FL a optický zisk. Také absorpce, optický zisk a doba života nosičů způsobí pouze lineární změny hodnot proměnných.

Numerickým výpočtem určujeme v každém bodě $[K_x, L_t]$ značící [poloha, čas] počet excitovaných nosičů $N[K_x, L_t]$ (určuje intenzitu spontánní emise), optický zisk $g[K_x, L_t]$ a intenzitu ASE signálu $I_{ASE}[K_x, L_t]$. Všechny tyto veličiny jsou pro $L_t = 0$ nulové a v čase se vyvíjejí podle jednoduchých rovnic. Pro počet nosičů ve vnitřních stavech platí:

$$N[K_x, L_t] = N[K_x, L_t - 1](1 - \Delta t/\tau) + \sigma_{abs} I_{exc}[K_x, L_t] \Delta t, \quad (7.5)$$

tedy nosičů za interval Δt ubude kvůli jejich době života τ , ale zároveň jsou generovány s účinností σ_{abs} pomocí excitačního pulsu s intenzitou $I_{exc}[K_x, L_t]$ po dobu Δt . Zcela analogicky pro velikost optického zisku platí:

$$g[K_x, L_t] = g[K_x, L_t - 1](1 - \Delta t/\tau) + G_{AMP} I_{exc}[K_x, L_t] \Delta t, \quad (7.6)$$

kde parametr G_{AMP} určuje amplitudu optického zisku. Obě tyto veličiny pak ovlivňují zesílení ASE signálu podle rovnice:

$$I_{ASE}[K_x, L_t] = I_{ASE}[K_x - 1, L_t - 1](1 - \alpha \Delta x + g[K_x, L_t] \Delta x) + \sigma_{em} \Omega N[K_x, L_t] \Delta x. \quad (7.7)$$

Zde první člen zohledňuje, že procházející ASE signál je jednak zeslabován koeficientem ztrát α na dráze Δx a zároveň na stejné dráze zesilován optickým ziskem $g[K_x, L_t]$. Zároveň se ale k signálu přičítá na úseku Δx vyzářená spontánní emise s pravděpodobností σ_{em} – samozřejmě ale pouze ta část vyzářená do prostorového úhlu Ω ve směru excitačního proužku.

Děje jsou nastartovány excitačním pulsem $I_{exc}[K_x, L_t]$, jehož velikost je určena:

$$I_{exc}[K_x, L_t] = \frac{E_{exc}}{\Delta t} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_P^2}} \exp(-(L_t - L_0)^2 / (2\sigma_P^2 / \Delta t^2)), \quad (7.8)$$

kde E_{exc} určuje energii excitace a L_0 bod maximální intenzity excitace, která se může pro různé K lišit a započítávat tak zpoždění svazku. Veličina σ_P určuje časovou délku excitačního pulsu. Ta byla u všech experimentů nastavena na 150 fs (FWHM), tedy $\sigma_P = 63$ fs, s výjimkou postupného zpoždování excitačního pulsu mřížkou, kde je doba pulsu okolo 5,4 ps (FWHM), tedy $\sigma_P = 2,3$ ps.

Pozorovaný ASE signál, jak bylo vyjádřeno rovnicí (7.4), je časový integrál ASE signálu v jednotlivých zpožděních po excitaci. Výslednou hodnotu ASE signálu tedy dostáváme součtem přes všechny časy při maximální délce proužku l , která odpovídá bodu $l/\Delta x$:

$$I_{ASE}^T(l) = \sum_{L_t} ASE[l/\Delta x, L_t]. \quad (7.9)$$

Tuto závislost už můžeme porovnávat s naměřenými daty. Kompletní zdrojový kód použitý při výpočtech je uveden v příloze.

parametr	hodnota pro vzorek				odkaz
	<i>s070731-03</i>	<i>kSF</i>	<i>kAng</i>	<i>kS</i>	
τ (ps)	0,6	0,6	0,4	0,5	obr. 4.6, obr. 4.12
α (cm ⁻¹)	3,5	7	3	3	SES, obr. 7.3
$\Omega, \sigma_{em}, \sigma_{abs}$	1	1	1	1	nemá vliv na tvar křivky

Tab. 7.1: Použité parametry modelování pro vlnovou délku 580 nm získané z jiných experimentů.

7.2.1 Klasická metoda VSL

Pokusíme se nejdříve pomocí tohoto modelu popsat v minulé kapitole naměřená data na vzorku *s070731-03* (viz obr. 6.9 na str. 92). Naměřená data jsou součtem ultrarychlé a dlouho žijící složky FL. Abychom zkoumali pouze zesílený signál bez vlivu pozadí dlouho žijící složky FL, budeme zkoumat rozdílovou křivku ASE a intSES signálu znázorněnou ve vloženém grafu obr. 6.9.

Parametry modelu

Parametry potřebné pro výpočty modelu je možné převzít z měření v předchozích kapitolách a jsou shrnuty v tab. 7.1 pro vlnovou délku 580 nm spolu s odkazem na jejich původ. Může se zdát matoucí, že parametry jako σ_{abs} nebo σ_{em} nemají vliv na tvar křivky ASE signálu, pouze na její škálování. To je způsobeno tím, že v modelu ovlivňují čistě spontánní emisi. Optický zisk, který je samozřejmě závislý na počtu absorbovaných excitačních fotonů, je určen úměrně intenzitě excitace samostatným parametrem G_{amp} .

Jediným vstupním parametrem, který nelze určit z předchozích měření je velikost optického zisku. Fitování na obr. 6.9 přineslo velikost zisku 40 cm⁻¹ na délce proužku 0,7 mm. Jde sice pouze o určení velikosti časově konstantního zisku, můžeme jej ale použít k odhadu amplitudy. Uvažujme, že jde o hodnotu zisku při odpovídajícím zpoždění na poloviční délce proužku, tj. 0,35 mm (zpoždění 1,65 ps). V tomto případě platí 40 cm⁻¹ = $A \times \exp(-1,65/0,6)$, kde A je amplituda optického zisku.

Vypočtená amplituda zisku se pohybuje okolo 600 cm⁻¹ – jde o velmi vysokou hodnotu. Pro lepší srovnání tuto veličinu přepočteme na účinný průřez stimulované emise σ_g pomocí hustoty NK $N = 10^{19}$ cm⁻³ [135] a podílu NK ve stavu populační inverze ρ podle vzorce [18]:

$$\sigma_g = g/(\rho N). \quad (7.10)$$

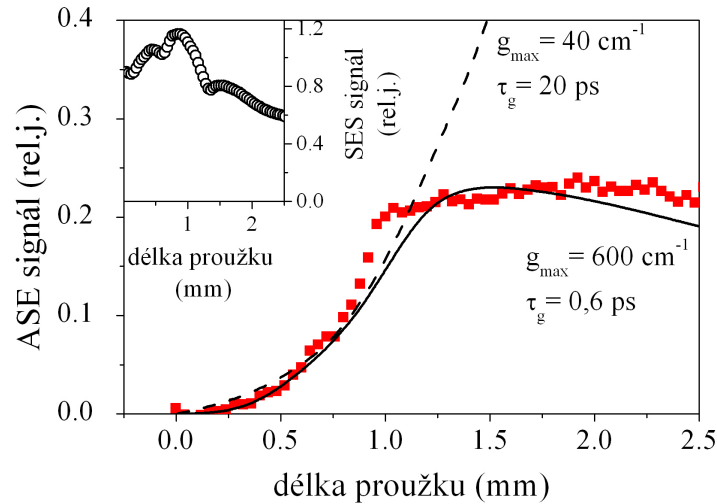
Dostáváme velikost účinného průřezu stimulované emise NK řádově 1×10^{-16} cm². Tato hodnota je stále o dva až tři řády menší než pozorované hodnoty u NK přímých polovodičů (např. 1200×10^{-16} cm² pro NK InAs [185]). Amplituda zisku 600 cm⁻¹ je tedy stále v souladu s faktem, že Si je nepřímý polovodič s podílem kvazipřímých přechodů.

Modelování klasické metod VSL

Nyní ale zpět k modelování. Výhodou numerického výpočtu je možnost zcela zahrnout i nedokonalosti experimentu, tj. nehomogenitu excitačního proužku a zkoumaného vzorku. Nastavili jsme tedy amplitudu $I_{exc}[K_x, L_t]$ tak, aby odpovídala profilu naměřeného SES pro vlnovou délku 750 nm (viz 7.4 vložený graf). Na této vlnové délce již neočekáváme téměř žádné ztráty absorpcí a také rozptyl je zde výrazně menší. Na obr. 7.4 je pak znázorněný výsledek výpočtu pro krátce žijící optický zisk (černá čára) (amplituda zisku 600 cm⁻¹, $\tau = 0,6$ ps) v porovnání s naměřenými

daty (červené čtverce) a s „dlouho“ žijícím optickým ziskem (amplituda zisku 40 cm^{-1} , $\tau = 20 \text{ ps}$) (čárkovaná černá čára).

Shoda experimentu a teorie je až pozoruhodná, uvážíme-li, že teoretická data vznikla čistě z parametrů určených pomocí jiných experimentů (metoda SES a metoda up-konverze) a amplitudu optického zisku jsme pouze odhadli. Zároveň je zřejmé, že bez předpokladu krátce žijícího optického zisku se při popisu těchto dat neobejdeme, protože již optický zisk s dobou života v řádu desítek pikosekund se projeví klasickým exponenciálním náběhem po celé délce proužku.



Obr. 7.4: Srovnání teoretického výpočtu pro krátce žijící optický zisk (plná černá čára) a „dlouho“ žijící optický zisk (čárkovaná černá čára) s experimentálními daty (červené čtverce) zesílení ASE signálu v závislosti na délce excitačního proužku; teoretický výpočet – viz text; experiment – vzorek *s070731-03* excitace pulsy o délce 100 fs, $\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{ASE} = 540 \text{ nm}$; vložený graf: průběh SES signálu použitý při teoretickém výpočtu.

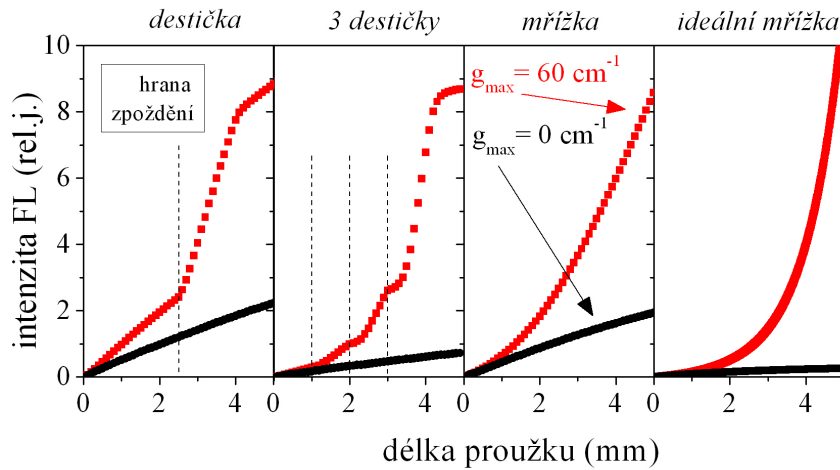
Modelováním můžeme rovněž určit intenzitu signálu bez optického zisku. Ta je v maximu zesílení $200\times$ slabší, přičemž zesílení tvoří 30% časově integrované FL. Ve výsledku tedy získáváme, že podíl ultrarychlé složky FL v časově integrované FL (pokud platí námi navrhovaný model) je 0,1%. To je horní hranice odhadu z minulé kapitoly (viz část 6.3.1 na str. 91).

7.2.2 Modelování zpoždění svazku

Velmi snadno lze pozměněním závislosti $I_{exc}[K_x, L_t]$ přejít od klasické metody VSL ke zpoždění excitačního proužku. Abychom mohli použít model pro koloidní vzorky, je třeba u těchto vzorků určit velikost optického zisku. Lze předpokládat, že Si NK v koloidních vzorcích mají stejný účinný průřez stimulované emise jako u sol-gelových vzorků. Proto se $10\times$ nižší koncentrace Si NK ve vzorcích projeví $10\times$ nižší amplitudou optického zisku. Amplitudu optického zisku tedy můžeme odhadnout na 60 cm^{-1} při energii excitace 1 mJ/cm^2 na vlnové délce 390 nm vzorku typu white.

Na obr. 7.5 jsou vypočítané závislosti intenzity ASE signálu na délce proužku při přítomnosti optického zisku (červené čtverce) a bez přítomnosti zisku (černé čtverce) pro porovnání míry zesílení signálu. Výpočet jsme provedli pro amplitudu optického zisku 60 cm^{-1} s dobou života 0,6 ps pro: zpoždění křemennou destičkou o tloušťce 4 mm; sérií křemenných destiček o tloušťce 3 mm a rozestupu 1,3 mm mezi hranami destiček; zpoždění mřížkou, která puls zpožďuje

o 3 ps na 1 mm excitačního proužku a zároveň rozmývá excitační puls na délku 5,4 ps (FWHM); a také pro nejlepší dosažitelné experimentální zesílení při použití ideální mřížky (hustota vrypů $\sim 3200 \text{ mm}^{-1}$, stočení o 35° oproti zrcadlu, FWHM pulsu 2,9 ps). Ve všech případech započítáváme snížení intenzity excitace na 90% při průchodu křemennou destičkou. Interferenční jevy na hraně destičky neuvažujeme.



Obr. 7.5: Vypočtené závislosti ASE signálu při přítomnosti optického zisku (červené čtverečky) a bez přítomnosti optického zisku (černé čtverečky); Zleva: zpoždění křemennou destičkou; zpoždění 3 destičkami; zpoždění použitou difrakční mřížkou (viz text); zpoždění ideální difrakční mřížkou (viz text).

Při jednorázovém zpoždění svazku je patrný nástup zesílení ASE signálu poté, co nastoupí opožděná excitace. Nástup trvá cca 1,5 mm délky proužku, což je dáno tloušťkou zpoždovací destičky, přesněji vzdáleností jakou signál urazí ve vzorku za dobu zpoždění. Přiložením několika zpoždovacích sklíček získáme analogicky tři nástupy signálu, které se postupně zvyšují. Zpožděním mřížkou pak získáme pozvolný nástup signálu, který ale není tak intenzivní, jak bychom očekávali. Důvodem je fakt, že zpoždění přesně neodpovídá požadované hodnotě. Případným snížením délky excitačního proužku se sice zvýší absolutní hodnota optického zisku, zároveň se však sníží dráha, na které zesílení probíhá.

Podle srovnání velikosti ASE signálu bez přítomnosti zisku (ekvivalent intSES signálu) a s přítomností zisku očekáváme $\sim 10\times$ zesílení ultrarychlé složky FL. Pokud tato složka tvoří řádově desetiny procent časově integrované FL, což jsme určili z modelování klasické metody VSL, výsledné změny ASE signálu v experimentu budou v řádu jednotek procent.

7.2.3 Spektrum zesílení

V případě experimentu VSL-ED ztrácíme možnost vypočítat přímo optický zisk například „2l“ metodou (viz rovnice 6.3 na str. 82). Lze však stále vypočítat spektrum změn ASE signálu při vysoké (I_{ASE} , I_{exc}) a nízké (I'_{ASE} , I'_{exc}) intenzitě excitace podle vzorce:

$$\Delta = I_{ASE}/I_{exc} - I'_{ASE}/I'_{exc}. \quad (7.11)$$

Toto spektrum nelze ztotožnit se spektrem optického zisku, ale jak ukázaly výsledky minulé kapitoly (viz obr. 6.6 a 6.10), tato spektra jsou si velmi podobná. Pokud budeme v této kapitole

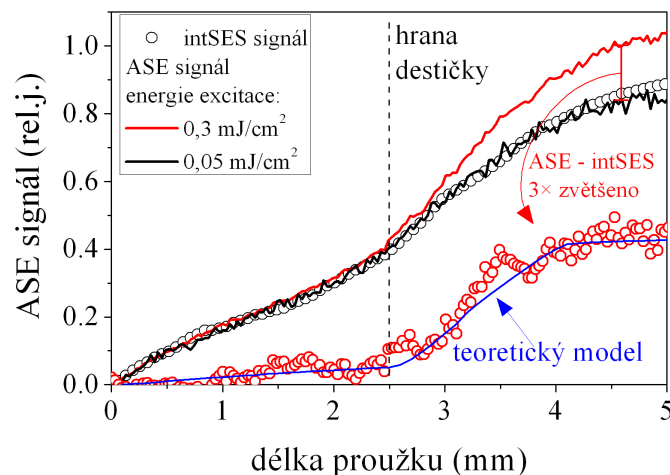
mluvit o spektru zesílení ASE signálu, bude se jednat o výpočet na základě rovnice (7.11).

7.3 Výsledky měření

7.3.1 Zpoždění křemennou destičkou

Existují dva možné přístupy, jak zkoumat zpoždění křemennou destičkou. Buďto můžeme destičku pevně umístit do excitačního svazku a měnit délku excitačního proužku, nebo můžeme pevně nastavit délku excitačního proužku a posouvat zpožďovací destičku po délce excitačního proužku. Oba tyto přístupy jsme experimentálně realizovali.

Výsledky prezentované v této části byly všechny změřeny na vzorku kSF , který vznikly ze stejného typu porézního Si (white) jako vzorek *s070731-03* zkoumaný v předchozí části. Vzorek jsme excitovali femtosekundovými pulsy (délka pulsu ~ 150 fs) na vlnové délce 300 nm.



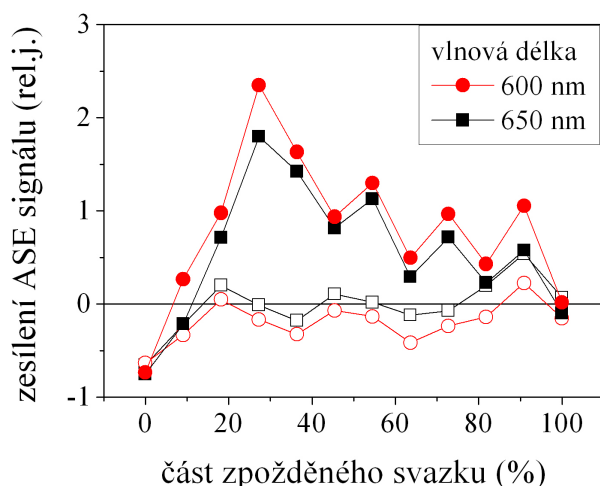
Obr. 7.6: Závislost ASE signálu (čáry) a intSES signálu (černá kolečka) vzorku kSF na délce excitačního proužku při zpoždění části excitačního svazku; 3× zvětšená rozdílová křivka ASE-intSES (červená kolečka) proložená teoretickým modelem (modrá čára, viz text); $\lambda_{exc} = 300$ nm, $\lambda_{ASE} = 580$ nm.

Pevná pozice destičky

Na obr. 7.6 je znázorněný výsledek VSL-ED se skokovým zpožděním části excitačního proužku. Proužek zpožďujeme křemennou destičkou tloušťky 4 mm. Pro energii excitace $0,3 \text{ mJ/cm}^2$ pozorujeme za hranou zpožďovací destičky nástup ASE signálu o velikosti přibližně 10% celkového signálu, který se při energii excitace $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ neobjeví. Tvarem naměřený signál odpovídá předpovídanému průběhu, velikost zesílení je ale nad očekávání velká.

Nejllepšího souhlasu teoretického modelu s experimentem jsme dosáhli pro amplitudu optického zisku 200 cm^{-1} (viz obr. 7.6, modrá čára). Pro koloidní vzorky jsme vzhledem k menší koncentraci NK očekávali nižší amplitudu optického zisku. V experimentu se ale projeví kratší excitační vlnová délka (300 nm oproti 390 nm v předchozí kapitole), která je více pohlcována, a také mnohem menší fotodegradace koloidních vzorků.

Proměnná pozice destičky



Obr. 7.7: Relativní zesílení ASE signálu (viz text) vzorku kSF v závislosti na velikosti zpožděné oblasti excitačního proužku: při správném zpoždění svazku (plně čtverečky), při opačném zpoždění svazku (prázdné čtverečky); délka excitačního proužku 6 mm, $\lambda_{exc} = 300$ nm. Spojovací čáry slouží pouze k lepší orientaci v grafu.

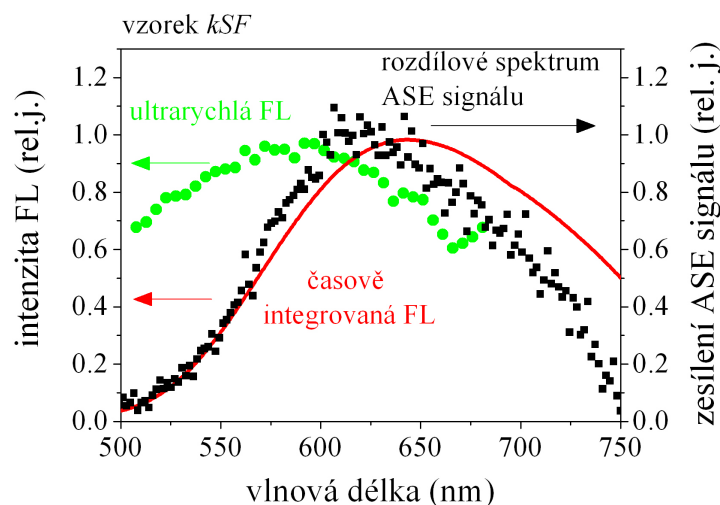
Při měření proměnné pozice křemenné destičky ve svazku jsme udržovali délku excitačního proužku 6 mm a destičkou tloušťky 4 mm jsme posouvali v intervalech 0,6 mm od nulového zpoždění, až po zpoždění celého svazku. Pro každou pozici sklíčka jsme určili spektrum ASE signálu při energii excitace $0,43 \text{ mJ/cm}^2$ a $0,041 \text{ mJ/cm}^2$; tyto signály jsme vydělili příslušnou intenzitou excitace a určili relativní změnu signálu podle vzorce $(I_{ASE} - I'_{ASE})/I'_{ASE}$. Tento poněkud komplikovaný způsob výpočtu je nutný, aby byl vykompenzován pokles excitační intenzity při posouvání křemenné destičky přes excitační svazek (zeslabení na 90%).

Toto měření jsme provedli jednak pro zpoždění části svazku u hrany vzorku, kdy očekáváme zesílení ASE signálu, jednak pro zpoždění počáteční části svazku, kdy by naopak k zesílení nemělo dojít. Jak je patrné z obr. 7.7, při zpoždění správné části excitačního svazku (plně symboly) skutečně dojde k zesílení signálu, které zmizí, když destička překryje celý svazek. Naopak při zpoždění nesprávné strany excitačního proužku (prázdné symboly) žádný systematický vývoj nepozorujeme. Tím můžeme vyloučit vliv hrany destičky na zesílení ASE signálu, které prokazatelně není důsledkem interferenčních jevů na této hraně.

Spektrum zesílení

V obou případech tedy experimenty naznačují přítomnost ultrarychle dohasínajícího optického zisku. Spektrum zesílení vzorku kSF získané na 6 mm dlouhém excitačním proužku při umístění 4 mm tlusté křemenné destičky uprostřed svazku je na obr. 7.8. Pro porovnání jsou připojena spektra časově integrované FL a ultrarychlé složky FL.

Je patrné, že maximum zesílení ASE signálu leží spektrálně mezi maximem ultrarychlé složky FL a časově integrované FL. To je, jak bude patrné z dalších výsledků, obecná vlastnost pozorovaných spekter zesílení. Spektrum zesílení však vzniká odečítáním dvou podobných spekter po



Obr. 7.8: Normovaná spektra vzorku *kSF*: spektrum zesílení ASE signálu (černé body), spektrum ultrarychlé složky FL (zelená kolečka), časově integrované spektrum FL (červená čára) vzorku *kSF*; $\lambda_{exc} = 300$ nm, energie excitace $0,43 \text{ mJ/cm}^2$ a $0,041 \text{ mJ/cm}^2$.

vydělení intenzitou excitace, a proto může být zatíženo poměrně velkou chybou. Tvar a pozici spektra budeme blíže diskutovat v části 7.4.

7.3.2 Zpoždění stupňovitou destičkou

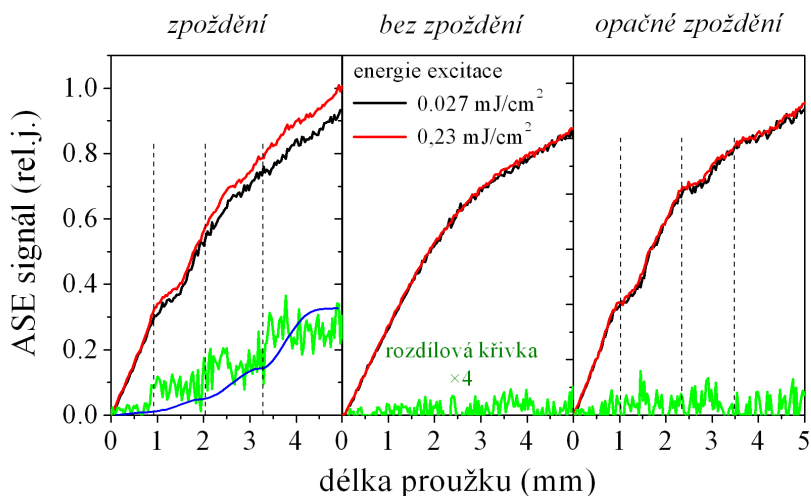
Rozšířením VSL-ED se zpožděním jednou destičkou je postupné, několikanásobné zpoždění svazku stupňovitou destičkou. V našem případě jsme použili 3 přes sebe položená 3 mm tlustá křemenná sklíčka se vzdáleností hran $\sim 1,1$ mm. Měření jsme rozšířili na vzorky *kAng* a *kS*, které se při měření v kapitole 4 vyznačovaly silnou ultrarychlou složkou FL – mají tedy dobré předpoklady pro pozorování zesílení na této složce FL. Vzorky jsme excitovali femtosekundovými pulsy na vlnové délce 350 nm.

Závislost na délce proužku

Na obr. 7.9 je znázorněná závislost ASE signálu pro dvě excitační intenzity ve třech různých variantách experimentu – jednak při správném zpoždění excitace (vlevo), bez zpoždění excitace (uprostřed) a při opačném zpoždění excitace (vpravo). Jak je patrné z rozdílových křivek, pouze při správném zpoždění excitačního svazku pozorujeme stupňovité zesilování signálu. V opačném případě nejsou patrné žádné rozdíly křivek. Opět tedy můžeme vyloučit interferenční jevy jako původce pozorovaného zesílení.

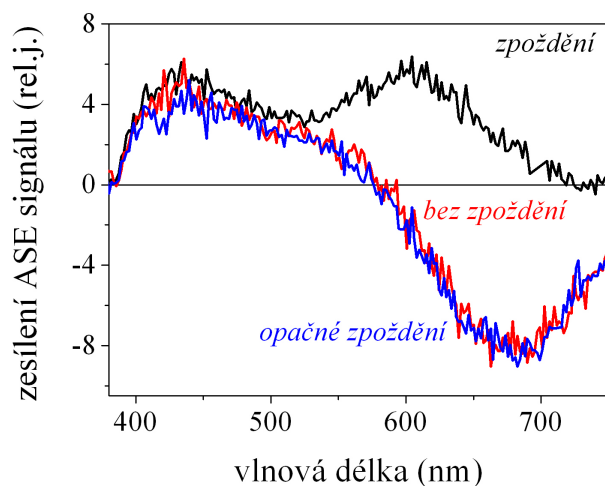
Nejlepší shody experimentu s teorií jsme dosáhli pro velikost optického zisku 70 cm^{-1} (viz obr. 7.9, plná modrá čára). V tomto případě však teorie a experiment nedosahují úplné shody – zatímco teorie předpovídá postupné narůstání zesílení s odkrýváním dalších hran destičky, v experimentu jsou zesílení na všech hranách téměř stejně veliká.

Při stupňovitém zpoždění excitačního svazku několika sklíčky jsme pro různé kombinace sklíček pozorovali, že poměr zesílení na jednotlivých stupních se mění případ od případu. To může být důsledek nedokonalé rovnoběžnosti sklíček, které způsobí nepatrné posunutí jednotlivých částí

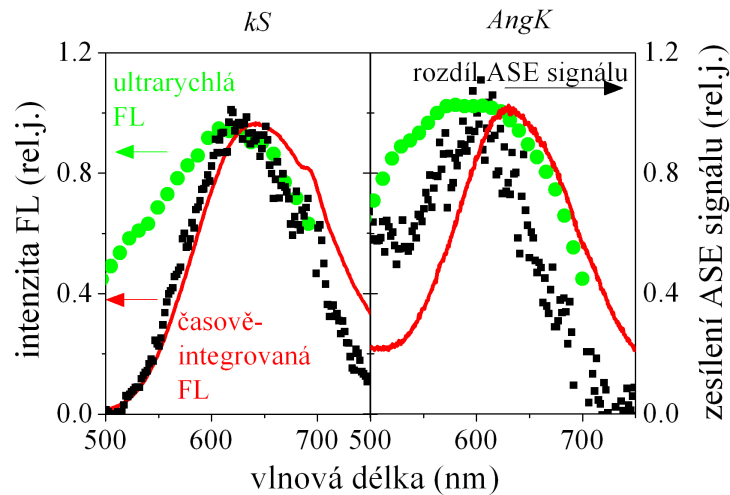


Obr. 7.9: Závislost ASE signálu vzorku *kAng* na délce excitačního proužku pro dvě energie excitace: zpoždění stupňovitou destičkou (vlevo), bez zpoždění svazku (uprostřed) a při opačném zpoždění stupňovitou destičkou (vpravo); rozdílová křivka ASE závislostí ($4\times$ zvětšeno, zelená čára); teoreticky určená závislost (viz text) (modrá čára); $\lambda_{exc} = 350$ nm, $\lambda_{ASE} = 580$ nm.

excitačního proužku. Také může jít o důsledek interferenčních jevů, které se u stupňovité destičky výrazně projevují – mění intenzitu excitačního svazku v některých místech až o 50%, přičemž modelový výpočet probíhal pro konstantní intenzitu excitačního svazku.



Obr. 7.10: Spektrum zesílení ASE signálu vzorku *kAng* v případech: zpoždění stupňovitou destičkou (černá čára), bez zpoždění svazku (červená čára) a při opačném zpoždění stupňovitou destičkou (modrá čára); energie excitace $0,027$ mJ/cm² a $0,23$ mJ/cm²; $\lambda_{exc} = 350$ nm.



Obr. 7.11: Srovnání normovaných spekter: zesílení ASE signálu (černé body), ultrarychlé složky FL (zelená kolečka) a časově integrované FL (červená čára) pro vzorky kS (vlevo) a $kAng$ (vpravo); $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Spektrum zesílení

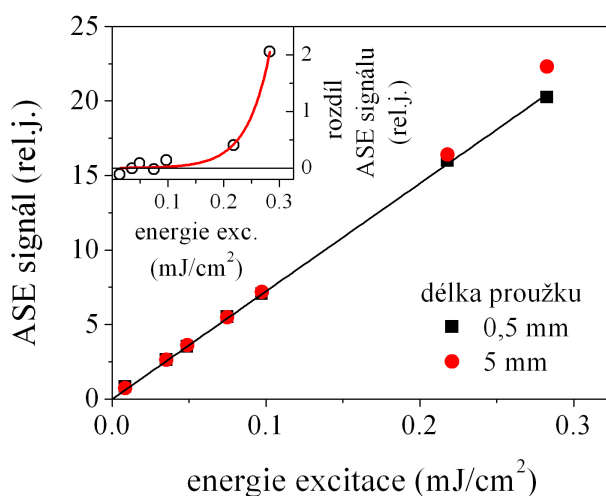
Spektrum zesílení vzorku $kAng$ na obr. 7.10 (černá čára) je stejně jako v předchozím případě u vzorku kSF posunuto do kratších vlnových délek oproti časově integrované FL. Kromě zesílení ve spektrální oblasti vnitřních stavů NK, které se výrazně projevuje pouze při zpoždění svazku, pozorujeme pro vzorek $kAng$ také zesílení ve spektrální oblasti F-pásu, které jsme pozorovali v minulé kapitole (viz část 6.2 na str. 86). Vzhledem k tomu, že je typická doba dohasínání FL v F-pásu řádově nanosekundy, nemá zde aplikované zpoždění na zesílení signálu žádný vliv, což je patrné i z naměřených spekter.

Na obr. 7.11 je uvedené srovnání změřených spekter zesílení ASE signálu se spektry časově integrované FL a spektry ultrarychlé FL určené metodou up-konverze v kapitole 4.

Intenzitní závislost ASE signálu

Důležitým kritériem pro posouzení přítomnosti optického zisku je relativní nárůst ASE signálu s intenzitou excitace, který se ovšem projevuje pouze při dlouhém excitačním proužku. Výsledky takového experimentu jsou na obr. 7.12. U dlouhého excitačního proužku se objevuje zesílení signálu o přibližně 10%. Ve vloženém grafu je rozdíl obou křivek, který „odmazává“ závislost lineárního pozadí. Tento rozdíl je fitován exponenciálním nárůstem intenzity, který nastává, pokud je optický zisk (ať už reálný nebo domnělý) úměrný intenzitě excitace.

I podle experimentu se stupňovitou destičkou tedy pozorujeme efekt zesílení ASE signálu, který není důsledkem interferenčních jevů.



Obr. 7.12: Závislost ASE signálu vzorku kS na energii excitace pro dlouhý excitační proužek (5 mm) a krátký excitační proužek (0,5 mm) na vlnové délce 570 nm; vložený graf: rozdíl intenzitních závislostí dlouhého a krátkého excitačního proužku fitovaný exponenciálním nárůstem; $\lambda_{exc} = 350$ nm.

7.3.3 Průběžné zpoždění svazku

V této části se zaměříme na sofistikovanější variantu metody VSL-ED. Jak bylo popsáno dříve, pomocí difrakční mřížky lze plynule zpožďovat pulsy v excitačním svazku (v našem případě o 3 ps na 1 mm svazku). Při zpoždění sice automaticky dochází k „rozmytí“ excitačního pulsu v čase, na druhou stranu se tak zbavíme nepříjemných interferenčních jevů na hranách zpožďovací destičky. Očekáváme průběžné zesílení signálu podél celé délky proužku. Použili jsme excitaci na vlnové délce 350 nm pulsy o výsledné délce (při dopadu na vzorek) přibližně 5,4 ps.

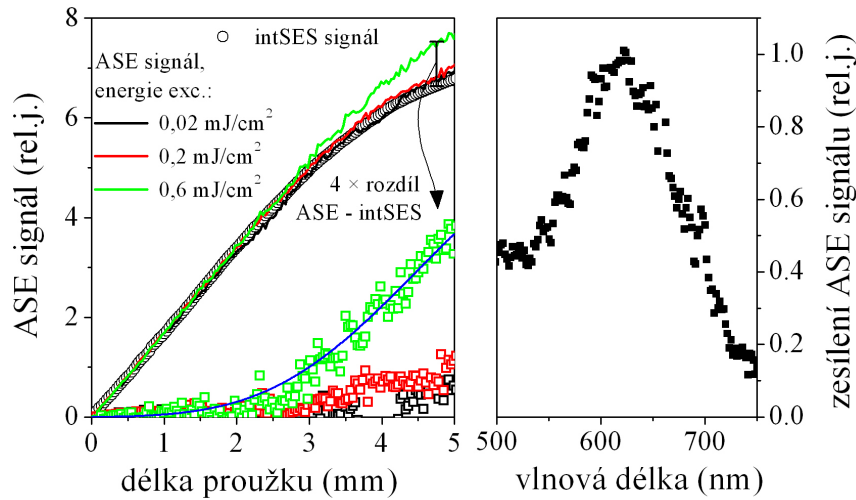
Závislost na délce proužku

Závislost ASE signálu na délce excitačního proužku vzorku $kAng$ při plynulém zpoždění pulsu je znázorněná na obr. 7.13 vlevo. Opět v souladu s očekáváním pozorujeme relativní nárůst ASE signálu s délkou proužku, který se pro délku proužku okolo 5 mm začíná zvolna zpomalovat. Tvar zesílení je možné velmi dobře popsat teoretickým výpočtem s velikostí optického zisku $G_{amp} = 200 \text{ cm}^{-1}$. Jde o hodnotu optického zisku použitou ve výpočtu. Maximální hodnoty optického zisku jsou řádově nižší kvůli roztazení časového průběhu pulsu.

Spektrum zesílení

Spektrum zesílení získané v tomto experimentu s maximem okolo 620 nm (obr. 7.13 vpravo) je opět posunuté do kratších vlnových délek oproti časově integrované FL. Je také velmi podobné spektru zesílení získaného pomocí stupňovitě zpoždění na stejném vzorku (viz obr. 7.11 vpravo). Pozorujeme pouze slabý posun maxima spektra zesílení (620 nm pro plynulé zpoždění, 600 nm pro stupňovitě zpoždění).

Podobný výsledek lze ovšem očekávat, protože v každé typu VSL-ED experimentu se jinak projeví doba života optického zisku, která výrazně závisí na vlnové délce. Při zesílení stupňovitou destičkou vždy proběhne zesílení na nově vyexcitovaných nosičích. Proto se doba života optického



Obr. 7.13: Vlevo: závislost ASE (čáry) a intSES signálu (černá kolečka) na délce excitačního proužku vzorku *kAng*, rozdíl ASE-intSES ($4\times$ zvětšeno, čtverečky) porovnaný s teoretickým výpočtem (modrá čára) – viz text. Vpravo: Rozdílové spektrum ASE signálu při vysoké a nízké intenzitě excitace; $\lambda_{ASE} = 580$ nm, $\lambda_{exc} = 350$ nm, délka pulsu na vzorku 5,4 ps.

zisku projeví jen málo. Naopak při průběžném nedokonalém zpoždění pulsu se delší doba života optického zisku projeví mnohem výrazněji. Vnitřní stavy NK s delší dobu života budou totiž výrazně více excitovány dlouhým excitačním pulsem. Proto u průběžného zpoždění pulsu lze očekávat posun spektra zesílení do delších vlnových délek FL, kde předpokládáme delší dobu života optického zisku odpovídající době života nosičů ve vnitřních stavech Si NK (viz obr. 4.6).

7.4 Diskuse původu zesílení

V experimentech v této kapitole jsme pozorovali vliv zpoždění části excitačního proužku na zesílení ASE signálu v metodě VSL-ED. Pomocí kontrolních měření jsme vyloučili vliv interferenčních jevů na hranách zpožďovacích elementů na pozorované zesílení. Při postupném zpožďování excitačního svazku navíc žádná interferenční hrana není přítomná a stále pozorujeme zesílení. Přesto však existuje celá řada možných artefaktů, které se mohou v experimentu projevit. Budeme je diskutovat v následující části.

7.4.1 Zdánlivý optický zisk

Předpokládejme, že pozorovaný jev vzniká pouze díky zdánlivému zesílení signálu. Musí se nutně jednat o ultrarychlé procesy? Při zpoždění svazku destičkou vzniká zpoždění v řádu několika pikosekund. Z hlediska doby života nosičů vyzařujících v F-pásmu (nanosekundy) nebo v povrchových stavech (mikrosekundy) je zpoždění zcela zanedbatelné a nemělo by být vůbec pozorovatelné. Podle všech indikací tedy jde o projev ultrarychlého jevu.

Indukovaná absorpce

Otázkou je, zda nemůžeme pozorovat projevy jiného ultrarychlého procesu v Si NK, který se na venek projevuje obdobně jako optický zisk. Uvažujme například projevy ultrarychlé přechodné změny absorpce. Ultrarychlé vybělování absorpce můžeme ihned vyloučit. Jednak se podle měření jiných experimentálních skupin [62, 69, 70, 72] po femtosekundové excitaci projevuje spíše ultrarychlá indukovaná absorpce na excitovaných nosičích, jednak proto, že velikost amplitudy zisku o dva řády převyšuje velikost lineární absorpce.

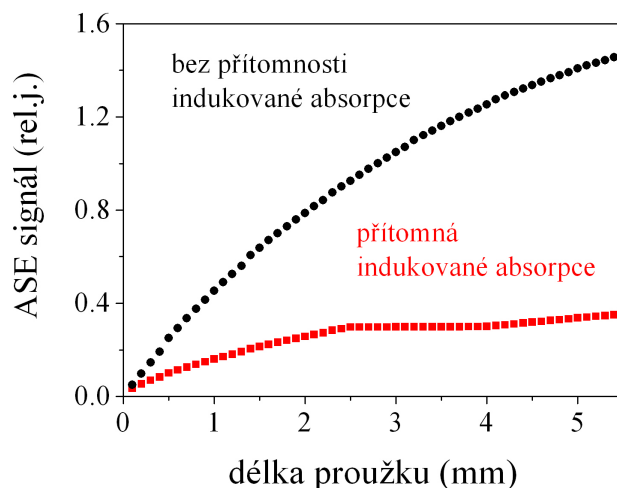
V úvahu tedy přichází pouze indukovaná absorpce. Ta sama o sobě nepřinese zvýšení signálu, mohla by se však podílet přeneseně. Například zpožděním části excitace křemennou destičkou vzniká úsek excitačního proužku, kde nepůsobí indukovaná absorpce (nejsou zde ještě excitovány nosiče), ale zároveň tudy postupuje emitovaný ASE signál. Ten je na této dráze oproti experimentu bez zpoždění excitačního proužku relativně intenzivnější, protože na něj ještě nepůsobí indukovaná absorpce.

Podle výsledků V. Klimova et al. [62] může při excitaci energií okolo $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ vzniknout ve vrstvě Si NK připravených iontovou implantací indukovaná absorpce o amplitudě přibližně 50 cm^{-1} , což je srovnatelné s velikostí námi pozorovaných jevů.

V ostrém rozporu s touto úvahou je ale výsledek experimentu s průběžným zpožděním excitačního proužku difrakční mřížkou. Zde naopak ASE signál prochází oblastí se silnější indukovanou absorpcí (prochází kratší dobu po excitaci). Pokud tedy skutečně pozorujeme projevy indukované absorpce, nejen že bychom neměli pozorovat zesílení signálu, ale naopak bychom měli pozorovat výrazné zeslabení.

Na obr. 7.14 je znázorněná očekávaná závislosti ASE signálu na délce proužku při ultrarychle dohasínající indukované absorpci (amplituda optického zisku nastavena jako $-G_{amp}$) a zpoždění svazku jednou destičkou. Použili jsme stejný model a parametry jako v předchozích výpočtech.

Vidíme, že možný relativní nárůst signálu je zcela překryt indukovanou absorpcí na nově vyexcitovaných nosičích, museli bychom tedy pozorovat zcela jiné závislosti ASE signálu na délce proužku. Působení indukované absorpce tedy můžeme vyloučit.



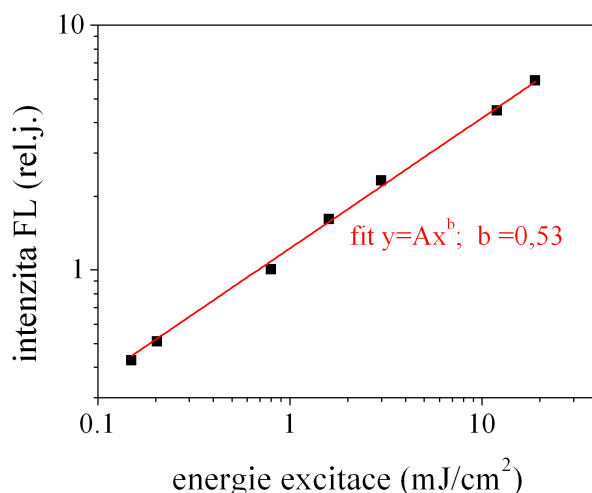
Obr. 7.14: Teoretický výpočet závislosti ASE signálu na délce proužku při přítomnosti ultrarychlé přechodné absorpce s amplitudou 200 cm^{-1} a době života indukované absorpce $0,6 \text{ ps}$.

Zaplňování povrchových stavů nanokrystalu

Další jev, který může ovlivnit měření VSL, je posun spektra FL s intenzitou excitace. Takový posun jsme pozorovali u FL emitované během první mikrosekundy po excitaci – viz obr. 4.7 na str. 43 – a interpretovali jsme jej jako důsledek zaplňování stavů v okolí NK. Projevuje se i při slabé excitaci FL dlouhými nanosekundovými pulsy, nemůže být tedy spojen s projevy stimulované emise na vnitřních stavech NK. Tento posun maxima FL během první mikrosekundy, který je v řádu desítek milielektronvoltů, se projevuje na časově integrované FL posunem spekter o několik nanometrů.

Proti původu zesílení díky posunu FL spekter hovoří především to, že naměřená spektra pomalé složky FL i přes posun vykazují i pro vlnové délky v zesilované spektrální oblasti silnou saturaci intenzity FL s intenzitou excitace. Pro příklad je na obr. 7.15 zobrazena intenzitní závislost vzorku *kS* na vlnové délce 610 nm – tedy na vlnové délce, kde u tohoto vzorku bylo pozorováno zesílení signálu. Detaily experimentu jsou v části 4.2.4 na str. 41. Na široké škále excitačních intenzit, včetně těch, kde probíhalo měření optického zisku, roste intenzita FL na této vlnové délce sublineárně s intenzitou excitace.

Mimo to také není důvod, aby FL z povrchových stavů s dobou života v řádu mikrosekund reagovala na zpoždění svazku o několik pikosekund. Zaplňováním povrchových stavů tedy zřejmě nevzniká domnělý optický zisk.



Obr. 7.15: Závislost intenzity FL na energii excitace, FL integrována 0 – 1 μ s po excitaci vzorku *kS*, $\lambda_{FL} = 610$ nm, $\lambda_{exc} = 355$ nm (detailní popis viz část 4.2.4 na str. 41).

Augerova rekombinace

V kapitole 5 jsme prezentovali superlineární nárůst rychlé složky FL Si NK s intenzitou excitace způsobený Augerovou rekombinací. Tuto variantu zde můžeme vyloučit díky závislosti zesílení signálu na délce proužku.

Artefakty měření

Měření VSL-ED doplnila měření metodou VSL z předchozí kapitoly (části 6.3), kde hlavní pochybnosti o důvěryhodnosti výsledků plynuly z možných nečekaných artefaktů měření. V této části jsme používali experimentální uspořádání v jiné laboratoři (MFF UK) na jiném typu vzorku (koloidní vzorky) – jejich vliv tedy můžeme vyloučit.

Zpoždění excitačního svazku probíhalo zcela výhradně v excitační části experimentu ve velké vzdálenosti od vzorku, aby se vyloučila detekce rozptylu na hraně destičky. Destička a mřížka byly umístěny ještě před odrazné ND filtry měnící intenzitu excitačního svazku, tj. procházela jimi stále stejná intenzita svazku, aby se vyloučil vliv nelineárních jevů na zpožďovacích prvcích na výsledek experimentu.

Zpoždění o několik pikosekund nemůže mít vliv na pomalé tepelné jevy v excitované oblasti. Také jsme ověřili, že zesílení signálu vzniká pouze při zpoždění správné části excitačního proužku. Při opačném zpoždění počáteční části proužku jsme žádné zesílení nepozorovali.

Možný vliv artefaktů měření nelze nikdy zcela vyloučit, použitím různých variant měření VSL a vzorků jsme jej však minimalizovali.

7.4.2 Reálný optický zisk

Uvažujme nyní naopak, že pozorované zesílení je výsledkem ultrarychle dohasínajícího optického zisku na vnitřních stavech Si NK. Pro jeho přítomnost hovoří především tvar všech pozorovaných závislostí ASE signálu na délce excitačního proužku, které odpovídají předpovězeným teoretickým průběhům. Při těchto výpočtech byly použity vstupní parametry určené z jiných experimentů, proto je shoda o to cennější.

Velikost optického zisku

Amplituda optického zisku se pohybovala u koloidních vzorků mezi 70 cm^{-1} až 200 cm^{-1} . To jsou menší hodnoty oproti měření na sol-gelovém vzorku *s070731-03* v minulé kapitole (600 cm^{-1}). To je způsobeno $\sim 10\times$ nižší koncentrací Si NK, kterou částečně vyvažuje lepší fotostabilita vzorku. Uvedené hodnoty optického zisku jsme navíc pozorovali při excitaci na kratších vlnových délkách s vyšší absorpcí vzorků (300 a 350 nm).

Optický zisk se výrazně projevoval při energiích excitace okolo $0,3 \text{ mJ/cm}^2$. V porovnání s prací jiných autorů např. L. Pavesiho et al. [6], který pozoroval optický zisk 100 cm^{-1} při energii excitace $\sim 0,02 \text{ mJ/cm}^2$, jde o $10\times$ vyšší energii. V jeho případě se ale jednalo o vzorky s vyšší hustotou Si NK a jinou velikostí NK.

Absolutní velikost zesílení

Absolutní velikosti zesílení v poměru k velikosti časově integrované FL se pro jednotlivé experimenty VSL-ED měnily. Dokonce v rámci jednoho typu experimentu při jeho opakování jsme pro různé vzorky a nastavení sběru ASE signálu pozorovali různě silné projevy zesílení.

To je možné vysvětlit jednak silným vlivem fokusace excitačního svazku na vzorek, jednak nastavením sběru ASE signálu. Malé změny fokusace, které pozmění energii excitace a tím i velikost optického zisku, mohou vést na velké změny absolutní velikosti zesílení. Sběr ASE signálu zase ovlivňuje nastavení clonek vybírajících detekovaný signál (viz obr. 6.3 na str. 84). To mění poměr mezi všesměrovou spontánní emisí a směrovou stimulovanou emisí, mění proto i relativní zesílení signálu.

vzorek	ultrarychlá FL		zesílení		rozdíl (meV)
	(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	
<i>kS</i>	620	2,00	630	1,96	40
<i>kAng</i>	590	2,10	600	2,07	30
<i>kSF</i>	585	2,11	620	2,00	110

Tab. 7.2: Spektrální pozice maxima ultrarychlé složky FL a pozorovaného zesílení ASE signálu.

Spektrum zesílení

Spektrální maximum zesílení v našich měřeních bylo vždy mezi maximem ultrarychlé FL a časově integrované FL. Bylo tvarově podobné časově integrovanému spektru FL. To vyvolává podezření, že pozorujeme pouze projevy vybělování absorpce. Jak je ale patrné z obr. 7.10, spektrum zesílení v oblasti vnitřních stavů Si NK reaguje (na rozdíl od zesílení v F-pásmu) na zpoždění excitačního svazku. To by znamenalo vybělování absorpce ultrarychlým procesem, což jsme již dříve diskutovali.

Určit očekávanou spektrální pozici zesílení není snadné, protože kromě rozložení energií vnitřních stavů Si NK se díky vyššímu podílu kvazipřímých přechodů u menších NK projeví vyšší pravděpodobnost stimulované emise na kratších vlnových délkách. Zároveň ale pro kratší vlnové délky má optický zisk kratší dobu života (viz obr. 4.6), což efektivně zmenšuje zesílení. Pro kratší vlnové délky se také mírně zvyšuje velikost optických ztrát.

Tomu odpovídá také tvar naměřených spekter zesílení (viz obr. 7.8 a 7.11). Pro vlnové délky nad 650 nm, kde se doba života optického zisku mění jen pomalu (viz obr. 4.6 na str. 42), má spektrum zesílení tvar podobný spektru ultrarychlé složky FL. Pro vlnové délky menší než 600 nm ale rychle klesá doba života optického zisku a zesílení se zde také rychle zmenšuje.

Zmiňované vlivy se můžeme pokusit odhadnout. Změnu optických ztrát s vlnovou délkou v oblasti vlnových délek 500 až 700 nm můžeme zanedbat. Podíl kvazipřímých přechodů s energií FL roste podle práce D. Kovaleva et al. [21] jako $(E - 1,12 \text{ eV})^{1,4}$. Fitem námi pozorované spektrální závislosti rychlosti zachytávání nosičů ($1/\tau$) z vnitřních stavů Si NK (viz obr. 4.6 na str. 42) dostáváme $(E - 1,12 \text{ eV})^{1,7}$ – tento fit nemá žádné fyzikální opodstatnění, ale uspokojivě popisuje naměřená data a umožňuje snadné porovnání s vlivem kvazipřímých přechodů.

Se zvyšující se energií fotonů (pro kratší vlnové délky) bude tedy převládat spíše vliv zkracování doby života optického zisku. Výsledný vliv se navíc projeví v exponenciální závislosti, protože ovlivňuje velikost optického zisku. Spektrum optického zisku bychom tedy skutečně očekávali oproti spontánní emisi z vnitřních stavů Si NK posunuté do delších vlnových délek.

Pozorovaný posun stimulované emise k delším vlnovým délkám je také běžný při zesílení na vnitřních stavech NK přímých polovodičů (např. CdSe [186]). Posun vzniká díky nižší energii biexcitonových stavů (posun desítek meV [187]) nebo lokalizovaných e-h párů. Analogicky i zde můžeme očekávat, že optický zisk z kvazi-přímých přechodů na vnitřních stavech Si NK bude oproti spontánní emisi posunut do delších vlnových délek.

Z obr. 7.8 a 7.11 můžeme kvantifikovat posun spektra zesílení oproti ultrarychlé FL pro experiment se stupňovitým zpožděním pulsu. Výsledek získaný fitováním spektra gaussovskou funkcí v oblasti maxima je v tab. 7.2. Posun je velmi malý (v řádu desítek milielektronvoltů) s velkým rozptylem. Nelze tedy na jeho základě dělat jakékoli závěry. Kvůli závislosti doby života optického zisku na vlnové délce FL se navíc bude spektru zesílení mírně měnit pro různé experimenty VSL-ED.

7.5 Závěr

Na základě experimentů v této kapitole můžeme s velkou pravděpodobností tvrdit, že pozorujeme projevy ultrarychlého optického zisku na Si NK. Ačkoli žádný z popsaných jevů nemůže samostatně sloužit jako jasný důkaz, jejich společný výskyt a velmi dobrý souhlas s předpovídanými závislostmi jsou pádným argumentem pro přítomnost krátce žijícího optického zisku.

Na základě shody teoretických výpočtů a experimentálních dat jsme určili, že amplituda optického zisku se pohybuje mezi 70 cm^{-1} a 200 cm^{-1} při energiích excitace $\sim 0,3 \text{ mJ/cm}^2$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$). Doba života optického zisku odpovídá době života nosičů ve vnitřních stavech NK, tedy desítky pikosekundy.

Optický zisk s velmi krátkou dobou života se vymyká běžným kritériím uplatňovaným při posuzování přítomnosti optického zisku. Zesílený signál i při velmi vysokých amplitudách optického zisku tvoří jen malý zlomek časově integrovaného spektra. Nelze tedy očekávat s rostoucí intenzitou excitace ani výrazné zužování spektra ASE signálu, ani výrazný zlom v intenzitní závislosti ASE signálu.

Přítomnost krátce žijícího optického zisku umožňuje přirozeně vysvětlit nutnost použití $10^4 \times$ vyšších energií pro pozorování optického zisku při nanosekundové excitaci oproti pikosekundové excitaci. Také může naznačit, proč přes publikování velkých hodnot optického zisku v řádu 100 cm^{-1} [6] stále ještě nebyl připraven laser na bázi Si NK. Krátce žijící optický zisk totiž neumožňuje účinnou zpětnou vazbu v rezonátoru při excitaci velmi krátkými pulsy. Při použití rezonátoru delšího než několik desetin milimetru zpětná vazba nemůže vznikat a i při délce rezonátoru okolo $0,2 \text{ mm}$ proběhne zesílení jen při několika průchodech. Jistou možností poskytuje metoda DFL (z angl. distributed feedback laser), kde je zpětná vazba daná interferencí excitačních svazků a probíhá na velmi krátké dráze. Vliv zpětné vazby zde byl skutečně pozorován a publikován K. Dohnalovou et al. [9, 34].

Definitivní potvrzení přítomnosti ultrarychlého optického zisku by mohlo přinést měření zesílení světla procházejícího vzorkem metodou excitace a sondování (angl. pump and probe). Rovněž popsané metody VSL-ED lze dále zlepšit – například použitím difrakční mřížky s vhodnou hustotou vrypů v uspořádání tak, aby došlo co k nejmenšímu časovému „rozmytí“ pulsu. Kromě experimentálního uspořádání je možné vylepšit dosažené výsledky přípravou koloidních vzorků s vysokou koncentrací NK a nízkým rozptylem, například volbou rozpouštědla s vhodným indexem lomu.

8 Závěr

Tato práce se zabývala optickými vlastnostmi nanometrových křemíkových nanokrystalů z pohledu potenciálního využití v optoelektronice. Nanokrystal, narozdíl od objemového křemíku, vykazuje účinnou luminiscenci, která se přičítá jednak kvazipřímé rekombinaci nosičů uvnitř nanokrystalu (tzv. vnitřní stavy), jednak rekombinaci na stavech na povrchu nanokrystalů a v jejich blízkém okolí (tzv. povrchové stavy).

Velké naděje vzbuzuje právě luminiscence z vnitřních stavů nanokrystalů s velikostí okolo 3 nm, která se nachází ve viditelné oblasti spektra a je velmi účinná. Jak jsme ale určili v této práci, účinná luminiscence z vnitřních stavů nanokrystalů je velmi rychle (s typickou dobou $\sim 0,5$ ps) zhasena zachytáváním nosičů do povrchových stavů. Detailně jsme zkoumali, jak se rychlost tohoto zachytávání liší u jednotlivých vzorků a jak závisí na energii fotonů luminiscence.

Pozorovali jsme pro různě velké nanokrystal s různou pasivací obecné zákonitosti tohoto záchytu. Jeho rychlost je, podle námi vypracovaného modelu, určena podílem povrchových atomů v nanokrystalu ku celkovému počtu atomů a především energetickým rozložením povrchových stavů. Tyto závislosti jsou analogické k ultrarychlým procesům v nanokrystalech přímých polovodičů. Zachytávání nosičů je tedy možné ovlivnit buďto změnou velikosti nanokrystalu nebo vhodnou pasivací.

Ultrarychlý vývoj luminiscence v křemíkových nanokrystalech s velikostí okolo 3 nm (maximum luminiscence okolo 630 nm) jsme porovnávali s vývojem emise z křemíkových nanostruktur s výrazným pásem luminiscence v modré oblasti. Ty mají kvalitativně zcela jiné spektrum luminiscence (maximum okolo 430 nm), o jejímž původu se vedou spory. Pozorovali jsme u nich zcela odlišné ultrarychlé dynamiky luminiscence – pomalý náběh emise během 2,5 ps po excitaci je doprovázený dohasínáním s dobou života ~ 20 ps (oboje spektrálně nezávislé). V kombinaci s dalšími měřeními (dvoufotonovou absorpcí buzené luminiscence, excitačních spekter a polarizačních vlastností luminiscence) jsme pozorované vlastnosti identifikovali jako důsledek zcela odlišné struktury energetických stavů těchto nanostruktur, které odpovídá diskretním stavům molekulového typu.

Důležitým nezářivým rekombinačním kanálem křemíkových nanokrystalů je Augerova rekombinace. Nejenže přímo konkuruje stimulované emisi při vysokém počtu excitovaných nosičů, ale také se podílí na fotodegradaci nanokrystalů. Pozorovali jsme zhasení luminiscence Augerovou rekombinací s typickou dobou dohasínání 140 ps, které bylo doprovázeno emisí širokého pásu luminiscence, včetně vlnových délek kratších než vlnová délky excitace. To vysvětlujeme re-excitací nosičů do vyšších energetických stavů Augerovou rekombinací, což potvrzuje také dobrá shoda experimentálně naměřených dat s námi vytvořeným modelem pro výpočet dynamiky luminiscence a závislosti její intenzity na intenzitě excitace.

Zkoumali jsme vliv hustoty nanokrystalů, polarizace excitace nebo excitační vlnové délky na projevy Augerovy rekombinace. Právě vlnová délka excitace zde hraje velkou roli. Zatímco při excitaci ve viditelné oblasti spektra ($\lambda_{exc} > 380$ nm) se projevuje nelineární sub-nanosekundová luminiscence indukovaná Augerovou rekombinací, při excitaci v UV oblasti ($\lambda_{exc} < 380$ nm) se naopak dominantně projevuje lineární rychlá složka složka. Rozdílné chování lze vysvětlit přítomností defektů ve vzorku, které v UV oblasti účinně absorbují excitační světlo, může jít ale také o důsledek re-excitace nosičů Augerovou rekombinací do stavů mimo nanokrystal.

Z hlediska použití v optoelektronice je rozhodující příprava laserového zdroje a nutnou podmín-

kou k jeho konstrukci je přítomnost optického zisku. Velké naděje jsou vkládány do rekombinace na vnitřních stavech nanokrystalů křemíku, kde se na rekombinaci podílejí také bezfononové (kva- zipřímé) přechody. Metodou proměnné délky excitačního proužku (metoda VSL) jsme pozorovali projevy odpovídající velmi vysokému optickému zisku (600 cm^{-1}) s rychlým dohasínáním s dobou života přibližně 0,6 ps. Spektrálně i dobou života by takový optický zisk odpovídal zesílení na nosičích ve vnitřních stavech nanokrystalů, které mají sub-pikosekundovou dobu života.

Realizovali jsme dosud nepublikované rozšíření metody VSL se zaváděním proměnného zpoždění excitačního pulsu podél excitačního proužku v řádu pikosekund. Zavedené zpoždění může hrát význam pouze u velmi rychlých dějů, a proto umožňuje oddělit vliv rychlé a pomalé složky emise. Pro tento experiment jsme také navrhli popis numerickou simulací. Výsledky provedených experimentů byly v souladu s teoreticky předpovězenými výsledky, které vznikly z parametrů určených ze zcela nezávislých experimentů v této práci. Naše výsledky tedy ukazují na přítomnost ultrarychlého optického zisku v křemíkových nanokrystalech s dobou života $\sim 0,5 \text{ ps}$, která je dána dobou života nosičů ve vnitřních stavech nanokrystalů. Velikost zisku dosahuje až 600 cm^{-1} , což je přepočteno na účinný průřez stimulované emise řádově $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Z aplikačního hlediska je samozřejmě potřeba, aby optický zisk měl naopak dobu života co největší. Podle našich měření je toto zesílení spojeno s přítomností nosičů ve vnitřních stavech nanokrystalů. Díky detailnímu výzkumu ultrarychlých dynamik luminiscence a jejich závislosti na velikosti NK víme, že dobu života je možné ovlivnit buďto změnou poměru počtu povrchových a objemových atomů v nanokrystalu, nebo změnou energetického rozdělení povrchových stavů nanokrystalů. Vzhledem k tomu, že velikost nanokrystalu určuje do velké míry také účinnost emise, není možné přejít k nanokrystalům s velkým poloměrem. Proto je jediným východiskem vhodná pasivace nanokrystalu, která rozhoduje o energetickém rozložení povrchových stavů.

Výsledky získané po dobu vypracování disertační práce byly publikovány, případně jsou připravovány k publikaci v mezinárodních impaktovaných časopisech [26, 88, 103, 147, 188–190], neimpaktovaných časopisech [148, 164, 191], byly autorem prezentovány na konferencích [192–194] a zimní škole CMOS fotoniky [195].

Summary

This thesis is devoted to a study of nonlinear optical properties and ultrafast luminescence dynamics in silicon nanocrystals sized in the range 1 to 5 nm. Silicon nanocrystals, in the contrast to bulk silicon, efficiently emit light due to a quasi-direct recombination of carriers inside the nanocrystal (so-called core states) or due to a recombination in states on the nanocrystal surface or in the nanocrystal surrounding (so-called surface states).

Special attention is paid to the luminescence from the core states of nanometer-sized nanocrystals, which has been very little studied up to now. It is rapidly quenched by a carrier trapping at surface states (typical lifetime ~ 0.5 ps) and we investigated in detail this process for different samples and luminescence photon energies.

For the nanocrystals with various surface passivation and nanocrystal sizes we observed common spectral dependence of the trapping rate. The situation is analogous to ultrafast processes in direct-bandgap semiconductor nanocrystals, such as CdSe. The trapping rate is set by a surface-area-to-volume ratio and by an energy distribution of the surface states. In other words, the trapping rate can be decreased either by increase in the NC size or by a suitable nanocrystal passivation, which eliminates the surface states with a sub-gap energy.

We also compared the ultrafast luminescence dynamics in silicon nanocrystals, whose emission spectra is dominated by a red luminescence band (maximum value around 630 nm) to that of blue-emitting silicon nanostructures (maximum value around 430 nm). For the blue-emitting samples we observed dramatically different luminescence dynamics. The luminescence builds up within 2.5 ps after excitation and it is followed by a decay with a lifetime of ~ 20 ps (both spectrally independent). With the aid of supplementary experiments (two-photon absorption induced luminescence, excitation spectra and polarization luminescence properties), we interpreted the observed results in terms of completely different structure of energy states in the blue-emitting nanostructures, corresponding to discrete molecular-like states.

Auger recombination is an important nonradiative recombination channel in silicon nanocrystals. Besides a direct competition between stimulated emission and Auger recombination for high excitation fluences, it also induces the sample photodegradation. We observed a luminescence quenching induced by the Auger recombination with typical lifetime of 140 ps that was accompanied by emission of a very broad luminescence band. Also an up-converted luminescence with wavelengths shorter than the excitation wavelength could be observed. We interpret this observation as a re-excitation of carriers via Auger recombination into high-energy states. The luminescence dynamics and pump dependence also agrees well with a proposed model based on rate equations.

Next, we investigated influence of the nanocrystal density together with an excitation light polarization and wavelength on Auger recombination. The excitation wavelength plays a crucial role here. While an excitation in the visible spectral region ($\lambda_{exc} > 380$ nm) leads to a nonlinear, sub-nanosecond luminescence induced by the Auger recombination, under the UV excitation ($\lambda_{exc} < 380$ nm) a linear fast luminescence component prevails. Different behaviour can be explained by the presence of defects in the sample that absorbs efficiently UV light. At the same time, it can be a consequence of the re-excitation of carriers in small silicon nanocrystals, after which carrier leave the nanocrystal.

From the point of view of optoelectronic applications, the critical issue is a construction of a

silicon-based laser source, what brings demand for a positive optical gain. Especially a radiative recombination in the nanocrystal core states attracts much attention, because of its quasi-direct character in sufficiently small NCs. By using a variable stripe length (VSL) method, we observed a behaviour corresponding to the optical gain with an extremely high value (600 cm^{-1}), which was however rapidly decaying (typical lifetime 0.5 ps). Both the spectral position and the lifetime of the amplified signal point to the sub-picosecond stimulated emission on the carriers in the core states.

We proposed and carried out an extension of the VSL method, where we introduce a variable excitation pulse delay (in the order of picoseconds) along the excitation stripe length. Such introduced pulse delay can play a significant role only for very rapid processes; therefore, it allows us to separate an ultrafast amplified emission from the slow saturated one. For the experiment description we proposed also a numerical simulation. Relevant reported experimental results were in accord with model curves.

Hence, the results pointed to the presence of an ultrafast optical gain in silicon nanocrystals with typical lifetime of ~ 0.5 ps, which is driven by the lifetime of carriers in the nanocrystal core states. The gain amplitude reaches values up to 600 cm^{-1} , corresponding to $\sim 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ for the stimulated emission cross section.

From the application point of view it is essential, that optical gain has as long lifetime as possible. According to our results, especially to the detail investigation of the ultrafast luminescence dynamics, it is clear that the gain lifetime can be affected either by surface-area-to-volume ratio or by a change in energy distribution of the surface states. Considering the fact that the nanocrystal size, which determines the surface-area-to-volume ratio, sets also the emission efficiency, it is not possible to use large nanocrystals. Therefore the only solution is to use a suitable nanocrystal capping to eliminate low-energy surface states.

Part of results contained in this thesis was published in scientific journals [26, 88, 103, 147, 148, 164, 188–191] and presented on the conferences [192–195].

A Experimentální zařízení

A.1 Použité laserové systémy

Femtosekundový systém Tsunami

Laser Tsunami (Spectra Physics) je titan-safrový femtosekundový laser na bázi Kerrovské synchronizace módů (angl. Kerr lens mode-locking). Výstupní pulsy s opakovací frekvencí 82 MHz a energií v řádu nanojoulů jsou laditelné ve spektrálním rozsahu 720 až 1000 nm. Časová šířka pulsů je pro námi používanou vlnovou délku 810 nm přibližně 70 fs. Tento laser je čerpán kontinuálním argonovým laserem o výkonu 7 až 10 W. Pomocí zdvojovače frekvence umístěného za laser je možné pracovat s pulsy o vlnových délkách 360 až 500 nm.

Femtosekundový systém Tsunami-Spitfire-Topas

Základem systému je laser Tsunami, popsáný v předchozí části, který je v tomto případě čerpán laserem Millennia (diodami čerpaný Nd : YVO₄ laser). Femtosekundové pulsy z laseru Tsunami na vlnové délce 800 nm se spektrální šířkou (FWHM) 12.5 nm jsou vedeny do zesilovače Spitfire. Tam je vybrán pockelsovou celou puls, který je dále zesilován. Zesílení probíhá v titan-safrovém krystalu Spitfiru čerpaném laserem Empower (Spectra Physics, diodami čerpaný, Q-spínaný laser Nd : YLF). Laserový puls je zachycen na danou dobu v rezonátoru zesilovače, kde průchodem přes titan-safrový krystal dochází k jeho zesílení, a poté je opět pockelsovou celou uvolněn a vystupuje z laseru. Výstupní pulsy na vlnové délce 800 nm mají opakovací frekvenci 1 kHz. Délka pulsu je 100 fs a energie v pulsu se pohybuje kolem 3 mJ/puls.

Část výstupního svazku je vedena do optického parametrického zesilovače (OPA) Topas (výrobce Light Conversion). Pomocí nelineárních jevů (generace superkontinua a následné generace součtových nebo rozdílových frekvencí) je možné získat femtosekundové pulsy ve spektrálním rozsahu 240 až 2500 nm. Energie v pulsu se v závislosti na použité generaci vlnové délky pohybuje v řádech jednotek až stovek $\mu\text{J}/\text{puls}$.

Pikosekundová laboratoř KCHFO

Pikosekundový laserový systém KCHFO pracuje na principu kombinace Q-spínání a sfázování módů Nd:YAG laseru. Celý laserový systém je detailně popsán v publikaci P. Malého et al. [196]. Výstupní puls na vlnové délce 1064 nm má délku 40 ps a opakovací frekvenci 1 Hz. Nízká opakovací frekvence je z hlediska Si NK velmi výhodná, protože umožňuje téměř úplnou relaxaci a rekombinaci nosičů ve vzorku po excitaci předchozím pulsem.

Silné pikosekundové pulsy s energií v pulsu v řádu desítek milijoulů umožňují širokou škálu další konverze pulsů např. pomocí generace superkontinua, generace vyšších harmonických frekvencí, Ramanova rozptylu a pod. Lze tak dosáhnout vlnových délek od 266 nm (4. harmonická frekvence) až po 3000 nm (parametrický generátor na základní frekvenci).

Kontinuální lasery

Při experimentech byly pro charakterizaci vzorků a měření např. polarizačních vlastností časově integrované FL použity kontinuální lasery He-Cd, které vyzařují na vlnové délce 325 nm a 442 nm s výkonem 15 mW, resp. 35 mW.

Nanosekundová laboratoř AVČR

Základem laboratoře je komerční nanosekundový laser Nd:YAG (Standa, Litva) pracující na principu Q-spínání. Laser s opakovací frekvencí 10 Hz generuje na vlnové délce 1064 nm pulsy s délkou 8 ns. Tyto pulsy mohou být pomocí přídavného modulu převedeny na 2. a 3. harmonickou frekvenci.

Femtosekundová laboratoř Strasbourg

Femtosekundový laserový systém je založen na titan-safírovém laseru čerpaném pomocí pevnolátkového laseru (čerpání diodami). Výstupní femtosekundové pulsy jsou vedeny do zesilovače, kde jsou na stejném principu jako u výše popsaného systému Spitfire, zesíleny. Zesilovač je čerpán stejným pevnolátkovým laserem jako laserový oscilátor. Výstupní pulsy s opakovací frekvencí 200 kHz na vlnové délce 780 nm je možné pomocí krystalu *KDP* převést na 2. harmonickou frekvenci 390 nm. Tyto pulsy mají délku 100 fs.

Femtosekundová laboratoř Bordeaux

Femtosekundový laser „Femtopower compact Pro” generoval pulsy (FWHM 100 fs) s malou opakovací frekvencí (400 Hz) na vlnové délce 800 nm. Zdvojením frekvence pomocí krystalu *KDP* jsme dosáhli vlnové délky 400 nm. Pomocí parametrického generátoru a generace součtové frekvence bylo možné získat také femtosekundové pulsy v širokém spektrálním rozsahu – v našem případě 350 nm až 480 nm.

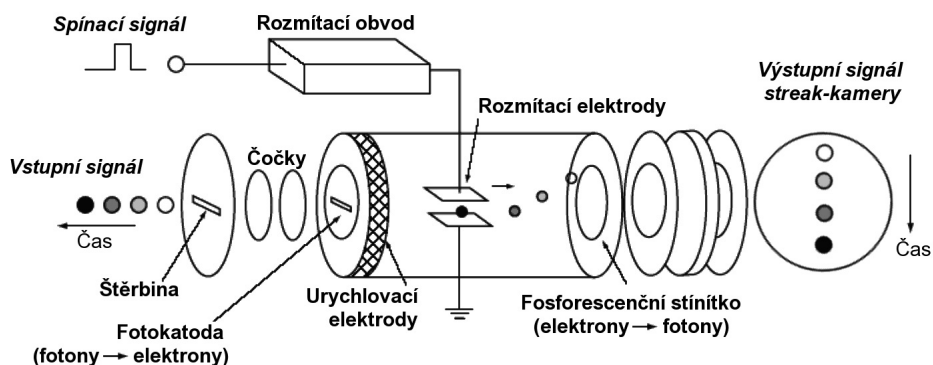
A.2 Použité detekční systémy

Rozmítací kamera

Rozmítací kamera převádí časový signál luminiscence na prostorovou závislost tím, že přemění optický signál na proud elektronů. Ten je pak prostorově rozmítán vychylovacími destičkami a pomocí fosforescenčního stínítka převeden zpět na fotony snímané pomocí CCD. Graficky je činnost rozmítací kamery znázorněna na obr. A.1.

Rozmítací kamera může pracovat ve dvou módech. V **single-shot módu** je měření vždy jen jeden puls. To zajišťuje lepší časové rozlišení (dnes až 200 fs, např. u typu Hamamatsu C6138), ale absence integrování přes mnoho měření vymezuje tuto metodu pouze pro měření silných signálů. V **synchroscan módu** probíhá integrace přes mnoho měření. To snižuje dosažitelné časové rozlišení kvůli fluktuacím spínání (angl. timing jitter), ale zlepšuje poměr signál/šum.

Rozmítací kamera Imacon Měření ultrarychlého doznívání FL v pikosekundové laboratoři KCHFO probíhalo pomocí rozmítací kamery Imacon 500 (Hadland Photonics, Ltd.). Kamera



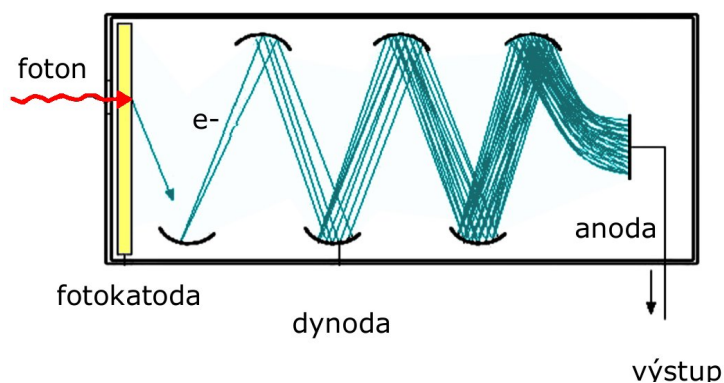
Obr. A.1: Princip fungování rozmítací kamery, převzato z [197].

pracovala v tzv. „single-shot módu” s časovým rozlišením daným délkou excitačního pulsu (30 až 40 ps).

Rozmítací kamera Hamamatsu Experimenty na univerzitě v Bordeaux byly prováděny pomocí rozmítací kamery Hamamatsu C 5680 na spektrografu Chormex 250 v synchroscan módu. Měření bylo spektrálně rozlišené. Časové rozlišení uspořádání bylo přibližně 20 ps.

Fotonásobič

Fotonásobič je citlivý detektor schopný zachytit i velmi slabé signály. Princip detekce fotonásobiče je schématicky znázorněn na obr. A.2



Obr. A.2: Princip detekce pomocí fotonásobiče.

Fotony jsou nejdříve scintilátorem přeměněny na elektrony. Ty jsou urychlovány napětím mezi jednotlivými elektrodami. Dopad urychlených elektronů na dynodu vyvolává emisi většího počtu elektronů (tzv. sekundární emise), jejímž výsledkem je znásobení počtu elektronů. Po sérii zesílení proud elektronů dopadá na anodu. Časové rozlišení dosažitelné pomocí fotonásobiče se pohybuje v řádu nanosekund. Je dáno především fluktuacemi dob průchodu elektronů od fotokatody k anodě. Podrobněji je celá problematika rozebrána např. v [198].

Čítač fotonů Při detekci velmi slabého signálu je možné použít fotonásobič s velkým zesílením signálu, kde dopad fotonu vyvolá silný elektrický puls na výstupu z fotonásobiče. Detekce pak neprobíhá přímým měřením výstupního proudu anody, ale čítáním počtu vyvolaných pulsů, které projdou diskriminátorem oddělujícím od signálu šum a výboje vyvolané kosmickým zářením – jinými slovy tedy čítáním fotonů. Fotonásobič v tomto uspořádání byl použit pro měření s vysokým časovým rozlišením metodou hradlováním signálu generací součtové frekvence (angl. up-conversion).

Fotonásobičové moduly: Při měření časově rozlišeného signálu jsme použili moduly Hamamatsu H5783-06 (spektrálně citlivý v oblasti 185 – 650 nm) a H5783-20 (300 – 900 nm). Signál z těchto modulů byl 5× elektronicky zesílen zesilovačem SRS (SR 445A, vstupní odpor $50\ \Omega$) a signál byl vzorkován osciloskopem HP54522A s rychlostí 2 GSa/s (vstupní odpor $50\ \Omega$).

CCD

Laserové laboratoře KCHFO Zde probíhalo měření pomocí CCD Andor DV420A chlazené Peltierovým článkem na $-60\ ^\circ\text{C}$ umístěné na spektrograf Oriel MS127i. Pro některá charakterizační měření jsme použili lineární CCD pole Larry (LOT-Oriel) umístěné na spektrografu Oriel MS125.

Laserové laboratoře FZU Spektra byla měřena zesilovanou CCD kamerou Andor (tzv. ICCD) model DH720–18H-13 na spektrografu Andor Shamrock SR163i. Zesilovaná CCD umožňuje měření spekter s elektronickým hradlováním signálu (detailněji viz [190]). Tímto hradlováním lze dosáhnout časového rozlišení v řádku jednotek nanosekund. Konstrukce ICCD však způsobuje spektrálně závislý posun časové osy pro jednotlivé vlnové délky v řádu nanosekund, čímž deformuje měřená spektra. Autor práce se podílel na práci L. Ondiče, který detailně zkoumal vliv tohoto zkreslení a jeho možné korekce. Nejdůležitější výsledky jsou shrnuty v článku L. Ondiče et al. [190].

Laserové laboratoře Strasbourg Spektra byla měřena kapalným dusíkem chlazenou CCD na spektrografu Triax 190.

B Výpočet ultrarychlé dynamiky optického zisku

B.1 Zdrojový kód

Zde uvádíme zdrojový kód, který byl v obměněné podobě pro různá zpoždění excitačního svazku používán při výpočtech ultrarychlé dynamiky optického zisku (viz část 7.2 na str. 102) pomocí programu Mathematica verze 5.2.

```
(*****)
(* Nastavení vzorkování *)

intervalXplanned=3; (* delka prouzku v mm *)
intervalT=20; (* pocet sledovanych ps *)
tBodu=1200; (* pocet vypocitavanych bodu *)
deltaT=intervalT/tBodu; (* vypocetni krok v case *)
IndexLomu=1.4; (* grupovy index lomou *)
c=0.3/IndexLomu; (* rychlost svetla v mm/ps *)
deltaX=c*deltaT; (* vypocetni krok v prostoru *)
xBodu=Round[intervalXplanned/deltaX];
intervalX=xBodu*deltaX;

(*****)
(* Nastavení parametrů a iniciace hodnot *)

tNula=2/deltaT; (* cas maxima pulsu *)
sigmaP=0.063/deltaT; (* sigma exc pulsu *)
partAbs=1; (* bezrozmerny podil absorbovanych nosicu *)
prnostSpEm=1*10-17; (* ucinnny prurez sp. emise N/cm2 *)
tauNos=0.6; (* doba doznavani nosicu v ps *)
omega=1; (* cast prostoroveho uhlu, kam smeruje SpEm *)
alpha=0.35; (* ubytek v mm-1 *)
GainAmpl=200; (* maximální velikost optického zisku v mm-1 *)

gain:=Array[g,{xBodu,tBodu}];
pole:=Array[ASE,{xBodu,tBodu}];
nExc:=Array[nE,{xBodu,tBodu}];
exc:=Array[Gen,{xBodu,tBodu}];
```

```

(*****)
(* Inicializace promenných *)

For [i=0, i<xBodu+1,i++,
  For [j=0, j<tBodu+1,j++,
    ASE[i,j]=0;
    g[i,j]=0;
    nE[i,j]=0;
    Gen[i,j]=1/Sqrt[2*3.14*sigmaP^2]*Exp[-(j-tNula)^2/(2*sigmaP^2)]/deltaT;
  ]];

(* Samotna simulace *)
For[s=1, s<tBodu+1,s++,
  For [k=1, k<xBodu+1,k++,
    nE[k,s]=nE[k,s-1]*(1-deltaT/tauNos)+partAbs*Gen[k,s]*deltaT;

    g[k,s]=g[k,s-1]*(1-deltaT/tauNos)+GainAmpl*Gen[k,s]*deltaT;

    ASE[k,s]=
      ASE[k-1,s-1]*(1-alpha*deltaX+g[k,s]*deltaX)+
      prnostSpEm*nE[k,s]*omega*deltaX;
  ]];

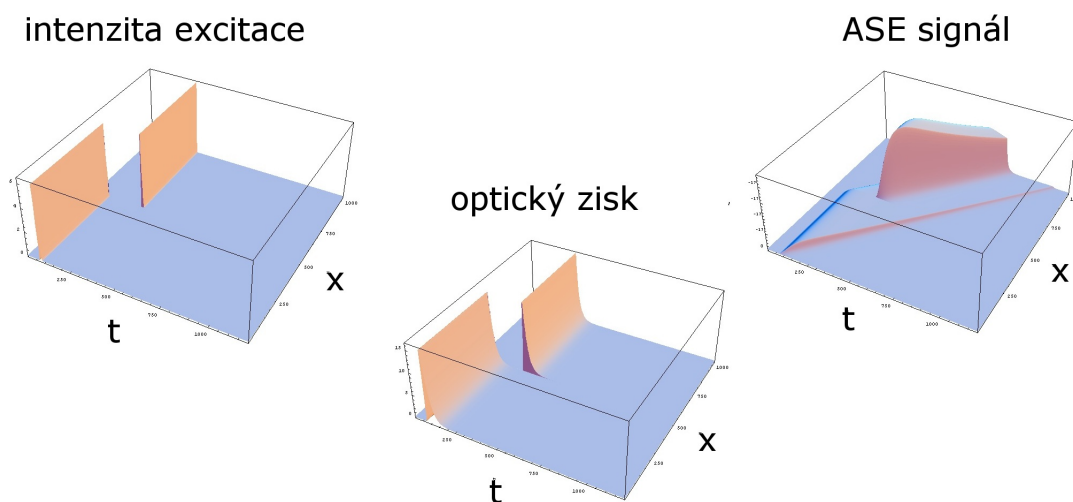
(*****)
(* Graficky vystup *)
ListPlot3D[exc, PlotRange->All, PlotLabel->"Intenzita excitace",
  Mesh-> False];
ListPlot3D[gain, PlotRange->All, PlotLabel->"Opticky zisk",
  Mesh-> False];
ListPlot3D[pole,PlotLabel->"ASE", PlotRange->All,Mesh-> False];
ListContourPlot[pole,PlotLabel->"ASE", PlotRange->All,
  Mesh-> False];
ListPlot3D[nExc,PlotLabel->"Vyexcitovane nosice", PlotRange->All,
  Mesh-> False];

(*****)
(* Integrace prubehu ASE signalu v case *)
rezy:=Array[rez,xBodu];
For [kr=1, kr<xBodu+1,kr++,
  rez[kr]=0;
  For [lr=1, lr<tBodu+1,lr++,
    rez[kr]+=deltaT*ASE[kr,lr];
  ]];
ListPlot[rezy,PlotJoined->True,PlotRange->All];

```

B.2 Ukázka výstupních dat

Pro ukázkou uvádíme vypočtené závislosti na vzdálenosti od hrany vzorku x a čase t při excitaci 5,5 mm dlouhým excitačním proužkem, který je ve své polovině zpožděn 4 mm tlustou křemennou destičkou. Vypočtená data pro průběh excitační intenzity, velikosti optického zisku a intenzity ASE signálu jsou zobrazena na obr. B.1.



Obr. B.1: Ukázka výstupních dat modelu (intenzity excitace, velikosti optického zisku a ASE signálu).

Literatura

- [1] A. G. Cullis and L. T. Canham. Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 353:335–338, 1991.
- [2] A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, and N. H. Voelcker. Porous silicon biosensors on the advance. *Trends Biotechnol.*, 27:230–239, 2009.
- [3] G. Vijaya Prakash, M. Cazzanelli, Z. Gaburro, L. Pavesi, F. Iacona, G. Franzo, and F. Priolo. Nonlinear optical properties of silicon nanocrystals grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 91:4607–4610, 2002.
- [4] A. Fucikova, J. Valenta, I. Pelant, and V. Brezina. Novel use of silicon nanocrystals and nanodiamonds in biology. *Chem. Pap.*, 63:704–708, 2009.
- [5] L. Pavesi. Will silicon be the photonics material of the third millennium? *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:R1169–R1196, 2003.
- [6] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franco, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408:440–444, 2000.
- [7] P.M. Fauchet, J. Ruan, H. Chen, L. Pavesi, L. Dal Negro, M. Cazzanelli, R.G. Elliman, N. Smith, M. Samoc, and B. Luther-Davies. Optical gain in different silicon nanocrystal systems. *Opt. Mater.*, 27:745–749, 2005.
- [8] K. Luterová, I. Pelant, I. Mikulskas, R. Tomasiunas, D. Muller, J.-J. Grob, J.-L. Rehspringer, and B. Hönerlage. Stimulated emission in blue-emitting Si⁺ implanted SiO₂ films? *J. Appl. Phys.*, 91:2896, 2002.
- [9] K. Dohnalova, I. Pelant, P. Gilliot, O. Cregut, and B. Honerlage. Si nanocrystals in a distributed feedback laser cavity. *Appl. Phys. Lett.*, 88:251105, 2006.
- [10] ITRS. International technology roadmap for semiconductors, 2009 edition. <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>, 2009.
- [11] Luxterra Inc. produkt OptoPHY LUX6004. <http://www.luxterra.com/optophy-lux6004.html>.
- [12] A. W. Fang, H. Park, O. Cohen, R. Jones, M. J. Paniccia, and J. E. Bowers. Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser. *Opt. Express*, 14:9203–9210, 2006.
- [13] A. Alduino, L. Liao, R. Jones, M. Morse, B. Kim, W.-Z. Lo, J. Basak, B. Koch, H.-F. Liu, H. Rong, M. Sysak, C. Krause, R. Saba, R. Lazar, L. Horwitz, R. Bar, S. Litski, A. Liu, K. Sullivan, O. Dosunmu, N. Na, T. Yin, P. Merani, M. Hakami, and M. Paniccia. Demonstration of a high speed 4-channel integrated silicon photonics wdm link with hybrid silicon lasers. *IPRSN 2010*, page PDIWI5, 2010.
- [14] X.C. Sun, J.F. Liu, L.C. Kimerling, and J. Michel. Toward a germanium laser for integrated silicon photonics. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, 16:124–131, 2010.

- [15] S. Saito, Y. Suwa, H. Arimoto, D. Hisamoto, T. Mine, K. Takeda, T. Sugawara, and M. Aoki. Silicon quantum well light-emitter for optical interconnections. *OFC Proc.*, 2010:1–3, 2010.
- [16] R. J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H. A. Atwater, and M. J. A. de Dood. Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nanocrystal ensembles in SiO₂. *Phys. Rev. B*, 73:132302, 2006.
- [17] D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, and U. Kortshagen. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60 %. *Appl. Phys. Lett.*, 2006:233116, 88.
- [18] I. Pelant and J. Valenta. *Luminiscenční spektroskopie, II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*. Academia, 2010.
- [19] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, 1998.
- [20] N. Peyghambarian, S. W. Koch, and A. Mysyrowicz. *Introduction to semiconductor optics*. Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [21] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch. Optical properties of Si nanocrystals. *Phys. Status Solidi B*, 215:871, 1999.
- [22] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 82:909, 1997.
- [23] D. J. Lockwood. Light emission in silicon nanostructures. *J Mater Sci: Mater Electron*, 20:S235–S244, 2009.
- [24] H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Structure- and spin-dependent excitation energies and lifetimes of Si and Ge nanocrystals from ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 69:115310, 2004.
- [25] R. G. Elliman, A. R. Wilkinson, N. Smith, M. G. Spooner, T. D. M. Weijers, M. J. Lederer, B. Luther-Davies, and M. Samoc. Light emission from silicon nanocrystals - size does matter ! *J. Korean. Phys. Soc.*, 45:S656–S660, 2004.
- [26] K. Kúsová, O. Cibulka, K. Dohnalová, I. Pelant, J. Valenta, A. Fučíková, K. Žídek, J. Lang, J. Englich, P. Matějka, P. Štěpánek, and S. Bakardjieva. Brightly luminescent organically capped silicon nanocrystals fabricated at room temperature and atmospheric pressure. *ACS Nano*, 4:4495–4504, 2010.
- [27] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 82:197, 1999.
- [28] K. Seino, F. Bechstedt, and P. Kroll. Influence of SiO₂ matrix on electronic and optical properties of si nanocrystals. *Nanotechnology*, 20:135702, 2009.
- [29] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, and D. Brumhead. Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon. *J. Lumin.*, 57:257–269, 1993.

- [30] M. S. Hybertsen. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1514, 1994.
- [31] F. Iacona, F. Giorgia, and C. Spinella. Correlation between luminescence and structural properties of si nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 87:1295, 2000.
- [32] J. Derr, K. Dunn, D. Riabinina, F. Martin, M. Chaker, and F. Rosei. Quantum confinement regime in silicon nanocrystals. *Physica E*, 41:668–670, 2009.
- [33] X. X. Wang, J. G. Zhang, L. Ding, B. W. Cheng, W. K. Ge, J. Z. Yu, and Q. M. Wang. Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. *Phys. Rev. B*, 72:195313, 2005.
- [34] K. Dohnalová, I. Pelant, K. Kůsová, P. Gilliot, M. Gallart, O. Crégut, J.L. Rehspringer, B. Hönerlage, T. Ostatnický, and S. Bakardjeva. Closely packed luminescent silicon nanocrystals in a distributed-feedback laser cavity. *New J. Phys.*, 10:063014, 2008.
- [35] F. Trojaneck, K. Neudert, P. Maly, K. Dohnalova, and I. Pelant. Ultrafast photoluminescence in silicon nanocrystals studied by femtosecond up-conversion technique. *J. Appl. Phys.*, 99:116108–116108–3, 2006.
- [36] M. Sykora, L. Mangolini, R. D. Schaller, U. Kortshagen, D. Jurbergs, and V. I. Klimov. Size-dependent intrinsic radiative decay rates of silicon nanocrystals at large confinement energies. *Phys. Rev. Lett.*, 100:067401, 2008.
- [37] E. Luppi, F. Iori, R. Magri, O. Pulci, S. Ossicini, E. Degoli, and V. Olevano. Excitons in silicon nanocrystallites: The nature of luminescence. *Phys. Rev. B*, 75:033303, 2007.
- [38] S. Finkbeiner, J. Weber, M. Rosenbauer, and M. Stutzmann. Transient photoluminescence decay in porous silicon and siloxene. *J. Lumin.*, 57:231–234, 1993.
- [39] G. Allan, C. Delerue, and M Lanoo. Nature of luminescent surface states of semiconductor nanocrystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2961, 1996.
- [40] A. Yu. Kobitski, K. S. Zhuravlev, H. P. Wagner, and D. R. T. Zahn. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 2001:115423, 63.
- [41] X. Wang, R. Q. Zhang, S. T. Lee, T. A. Niehaus, and Th. Frauenheim. Unusual size dependence of the optical emission gap in small hydrogenated silicon nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 90:123116, 2007.
- [42] L. Skuja. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *J. Non-cryst. Solids*, 239:16–48, 1998.
- [43] J. Valenta, A. Fučíková, I. Pelant, K. Kůsová, K. Dohnalová, A. Aleknavičius, O. Cibulka, A Fojtík, and G. Kada. On the origin of the fast photoluminescence band in small silicon nanoparticles. *New J. Phys.*, 10:073022, 2008.
- [44] M. Nayfeh, O. Akcakir, J. Therrien, Z. Yamani, N. Barry, W. Yu, and E. Gratton. Highly nonlinear photoluminescence threshold in porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 75:4112, 1999.
- [45] M. Nayfeh, N. Barry, J. Therrien, O. Akcakir, E. Gratton, and G. Belomoin. Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 78:1131, 2001.

- [46] M. Nayfeh, S. Rao, N. Barry, J. Therrien, G. Belomoin, A. Smith, and S. Chaieb. Observation of laser oscillation in aggregates of ultrasmall silicon nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 80:121, 2002.
- [47] G. Allan, C. Delerue, and M. Lanoo. Excitons in silicon nanostructures. *J. Lumin.*, 57:239–242, 1993.
- [48] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, Y. Nakayoshi, and Y. Masumoto. Quantum size effect and enhancement of the oscillator strength of excitons in chains of silicon atoms. *Phys. Rev. B*, 46:3916, 1992.
- [49] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, S. Kyushin, and H. Matsumoto. Visible photoluminescence from silicon-backbone polymers. *Phys. Rev. B*, 51:13103, 1995.
- [50] K. Nakajima, K. Yoshizawa, and T. Yamabe. Theoretical study of the ground and excited states of silicon clusters: Si_8H_x . *J. Appl. Phys.*, 88:4340, 2000.
- [51] M. Cazzanelli, D. Kovalev, L. Dal Negro, Z. Gaburro, and L. Pavesi. Polarized optical gain and polarization-narrowing of heavily oxidized porous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 93:207402, 2004.
- [52] S. Mimura, H. Naito, Y. Kanemitsu, K. Matsukawa, and H. Inoue. Optical properties of (organic polysilane)-(inorganic matrix) hybrid thin. *J. Lumin.*, 87-89:715–717, 2000.
- [53] A. Kobayashi, H. Naito, Y. Matsuura, K. Matsukawa, S. Nihonyanagi, and Kanemitsu Y. Time-resolved photoluminescence study of organic polysilane–silica hybrid thin films. *J. Non-cryst. Solids*, 299–302:1052–1056, 2002.
- [54] U. Dettlaff-Weglikowska, W. Hönlle, A. Molassioti-Dohms, S. Finkbeiner, and J. Weber. Structure and optical properties of the planar silicon compounds polysilane and wöhler siloxene. *Phys. Rev. B*, 56:13 132, 1997.
- [55] R. F. Pinizzotto, H. Yang, J. M. Perez, and J. L. Coffey. The observation of silicon nanocrystals in siloxene. *J. Appl. Phys.*, 75:4486, 1994.
- [56] W. H. Zheng, J. B. Xiay, and K. W. Cheahz. Linear polarization of photoluminescence in quantum wires. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:5105–5116, 1997.
- [57] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.V. Ershov, A.P. Kasatkin, V.A. Kamin, V.A. Mikhaylov, A.I. Belov, D.M. Gaponova, L. Pavesi, L. Ferraioli, T.G. Finstad, and S. Foss. Influence of the nature of oxide matrix on the photoluminescence spectrum of ion-synthesized silicon nanostructur. *Thin Solid Films*, 515:333–337, 2006.
- [58] A. J. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Witanachchi, and J. Lagowski. Evidence that blue luminescence of oxidized porous silicon originates from SiO_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 65:1436, 1994.
- [59] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Phys. Rev. B*, 45:586–591, 1992.

- [60] X. L. Wu, S. J. Xiong, G. G. Siu, G. S. Huang, Y. F. Mei, Z. Y. Zhang, S. S. Deng, and C. Tan. Optical emission from excess Si defect centers in Si nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 91:157402, 2003.
- [61] A. A. Prokofiev, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich, W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, H. Zhang, W. J. Buma, and T. Gregorkiewicz. Direct bandgap optical transitions in Si nanocrystals. *JETP Lett.*, 90:758–762, 2009.
- [62] V. I. Klimov, Ch. J. Schwarz, D.W. McBranch, and C. W. White. Initial carrier relaxation dynamics in ion-implanted Si nanocrystals: Femtosecond transient absorption study. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2603, 1998.
- [63] E. Lioudakis, A. Othonos, and A. G. Nassiopoulou. Ultrafast transient photoinduced absorption in silicon nanocrystals: Coupling of oxygen-related states to quantized sublevels. *Appl. Phys. Lett.*, 90:171103, 2007.
- [64] G. Allan and C. Delerue. Influence of electronic structure and multiexciton spectral density of multiple-exciton generation in semiconductor nanocrystals: Tight-binding calculations. *Phys. Rev. B*, 77:125340, 2008.
- [65] R. Tomasiunas, J. Moniatte, I. Pelant, P. Gilliot, and B. Honerlage. Femtosecond dephasing in porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 68:3296, 1996.
- [66] G. Juska, A. Medvids, and V. Gulbinas. Initial charge carrier dynamics in porous silicon revealed by time-resolved fluorescence and transient reflectivity. *Phys. Status Solidi A*, 207:188–193N, 2010.
- [67] F. Trojánek, K. Neudert, K. Žídek, K. Dohnalová, I. Pelant, and P. Malý. Femtosecond photoluminescence spectroscopy of silicon nanocrystals. *Phys. Status Solidi C*, 3:3873–3876, 2006.
- [68] C. Cimpean, V. Groenewegen, V. Kuntermann, A. Sommer, and C. Kryschi. Ultrafast exciton relaxation dynamics in silicon quantum dots. *Laser Photonics Rev.*, 3:138–145, 2009.
- [69] V. Kuntermann, C. Cimpean, G. Brehm, G. Sauer, and C. Kryschi. Femtosecond transient absorption spectroscopy of silanized silicon quantum dots. *Phys. Rev. B*, 77:115343, 2008.
- [70] A. Othonos, E. Lioudakis, and A. G. Nassiopoulou. Surface-related states in oxidized silicon nanocrystals enhance carrier relaxation and inhibit Auger recombination. *Nanoscale Res. Lett.*, 3:315–320, 2008.
- [71] E. Lioudakis, A. Othonos, Ch. B. Lioutas, and N. Vouroutzis. Transient photoinduced absorption in ultrathin as-grown nanocrystalline silicon films. *Nanoscale Res. Lett.*, 3:1–5, 2008.
- [72] W. de Boer, H. Zhang, and T. Gregorkiewicz. Optical spectroscopy of carrier relaxation processes in Si nanocrystals. *Mat. Sci. Eng. B - Solid*, 159-160:190–193, 2009.
- [73] A. L. Dobryakov, V. A. Karavanskii, S. A. Kovalenko, S. P. Merkulova, and Y. E. Lozovik. Observation of coherent phonon states in porous silicon films. *JETP Lett.*, 71:298–302, 2000.

- [74] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, 86:6128, 1999.
- [75] I. Mihalcescu, J. C. Vial, and R. Romestain. Carrier localization in porous silicon investigated by time-resolved luminescence analysis. *J. Appl. Phys.*, 80:2404, 1996.
- [76] L. Pavesi. Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 80:216, 1996.
- [77] G. Allan and C. Delerue. Energy transfer between semiconductor nanocrystals: Validity of Förster's theory. *Phys. Rev. B*, 75:195311, 2007.
- [78] S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, N. Vouroutzis, and N. Frangis. Effect of exciton migration on the light emission properties in silicon nanocrystal ensembles. *J. Appl. Phys.*, 105:113509–113516, 2009.
- [79] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, and F. Huisken. Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 73:235318, 2006.
- [80] K. Dunn, J. Derr, T. Johnston, M. Chaker, and F. Rosei. Multiexponential photoluminescence decay of blinking nanocrystal ensembles. *Phys. Rev. B*, 80:035330, 2009.
- [81] B. V. Kamenev and A. G. Nassiopoulou. Self-trapped excitons in silicon nanocrystals with sizes below 1.5 nm in Si/SiO₂ multilayers. *J. Appl. Phys.*, 90:5735, 2001.
- [82] J. Linnros. Carrier lifetime measurements using free carrier absorption transients. II. Lifetime mapping and effects of surface recombination. *J. Appl. Phys.*, 84:284, 1997.
- [83] M. S. Tyagi and R. van Overstraaten. Minority carrier recombination in heavily-doped silicon. *Solid State Electron.*, 26:577, 1983.
- [84] V. I. Klimov. Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:635–673, 2007.
- [85] V. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. *Science*, 287:1011–1013, 2000.
- [86] H. Htoon, J.A. Hollingsworth, R. Dickerson, and V.I. Klimov. Zero- to onedimensional transition and Auger recombination in semiconductor quantum rods. *Phys. Rev. Lett.*, 91:227401, 2003.
- [87] F. Trojánek, K. Neudert, M. Bittner, and P. Malý. Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 72:075365, 2005.
- [88] K. Židek, F. Trojánek, B. Dzurňák, and I. Malý, P. and Pelant. Spectral and dynamical study of nonlinear luminescence from silicon nanocrystals excited by ultrashort pulses. *Physica E*, 41:959–962, 2009.
- [89] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and Heinz T. F. Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 70:241403(R), 2004.

- [90] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J. C. Vial, R. Romestain, F. Muller, and A. Bsiesy. Auger and Coulomb charging effects in semiconductor nanocrystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2228–2231, 1995.
- [91] C. Sevik and C. Bulutay. Auger recombination and carrier multiplication in embedded silicon and germanium nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 77:125414, 2008.
- [92] M. Mahdouani, R. Bourguiga, S. Jaziri, S. Gardelis, and A.G. Nassiopoulou. Investigation of Auger recombination in Ge and Si nanocrystals embedded in SiO₂ matrix. *Physica E*, 42:57–62, 2009.
- [93] P. Malý, F. Trojánek, J. Kudrna, A. Hospodková, S. Banas, V. Kohlová, J. Valenta, and I. Pelant. Picosecond and millisecond dynamics of photoexcited carriers in porous silicon. *Phys. Rev. B*, 51:7929, 1996.
- [94] R. M'ghaïeth, H. Maâref, I. Mihalcescu, and J. C. Vial. Auger effect as the origin of the fast-luminescent band of freshly anodized porous silicon. *Phys. Rev. B*, 60:4450–4453, 1999.
- [95] J. A. Rowlette, R. D. Kekatpure, M. A. Panzer, M. L. Brongersma, and K. E. Goodson. Nonradiative recombination in strongly interacting silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon-oxide films. *Phys. Rev. B*, 80:045314, 2009.
- [96] I. Mihalcescu, J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan. Saturation and voltage quenching of porous-silicon luminescence and the importance of the Auger effect. *Phys. Rev. B*, 51:17605, 1995.
- [97] D. Timmerman, I. Izeddin, and T. Gregorkiewicz. Saturation of luminescence from Si nanocrystals embedded in SiO₂. *Phys. Status Solidi A*, 207:183–187, 2010.
- [98] F. Cichos, J. Martin, and C. von Borczyskowski. Emission intermittency in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 70:115314, 2004.
- [99] Al. L. Efros, M. Rosen, B. Averboukh, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, and F. Koch. Nonlinear optical effects in porous silicon: Photoluminescence saturation and optically induced polarization anisotropy. *Phys. Rev. B*, 56:3875–3884, 1997.
- [100] H. Chen, J. H. Shin, P. M. Fauchet, J.-Y. Sung, J.-H. Shin, and G. Y. Sung. Ultrafast photoluminescence dynamics of nitride-passivated silicon nanocrystals using the variable stripe length technique. *Appl. Phys. Lett.*, 91:173121, 2007.
- [101] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, N. Daldosso, Z. Gaburro, L. Pavesi, F. Priolo, D. Pacifici, G. Franzo, and F. Iacona. Stimulated emission in plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nanocrystals. *Physica E*, 17:297–308, 2003.
- [102] L. Dal Negro, L. Pavesi, G. Pucker, G. Franzo, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Opt. Mater.*, 17:41–44, 2001.
- [103] K. Dohnalová, K. Žídek, L. Ondič, K. Kůsová, O. Cibulka, and I. Pelant. Optical gain at the F-band of oxidized silicon nanocrystals. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 42:135102, 2009.
- [104] K. Luterová, K. Dohnalová, V. Švrček, I. Pelant, J.-P. Likforman, O. Crégut, P. Gilliot, and B. Hönerlage. Optical gain in porous silicon grains embedded in sol-gel derived SiO₂ matrix under femtosecond excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3280–3282, 2004.

- [105] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, and F. Iacona. Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 82:4636, 2003.
- [106] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, B. Danese, L. Pavesi, F. Iacona, G. Franzo, and F. Priolo. Light amplification in silicon nanocrystals by pump and probe transmission measurements. *J. Appl. Phys.*, 96:5747–5755, 2004.
- [107] J. Ruan, P.M. Fauchet, L. Dal Negro, M. Cazzanelli, and L. Pavesi. Stimulated emission in nanocrystalline silicon superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 83:5479–5481, 2003.
- [108] L. Khriachtchev, M. Räsänen, S. Novikov, and J. Sinkkonen. Optical gain in Si/SiO₂ lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 79:1249, 2001.
- [109] N. Smith, M. J. Lederer, M. Samoc, B. Luther-Davies, and R. G. Elliman. Pump-probe measurements using silicon nanocrystal waveguides. *MRS Proc.*, 770:63–68, 2004.
- [110] D. Kovalev, M.B. Chorin, J. Diener, F. Koch, Al.L. Efros, M. Rosen, N.A. Gippius, and S.G. Tikhodeev. Porous si anisotropy from photoluminescence polarization. *Appl. Phys. Lett.*, 67:1585, 1995.
- [111] D. Kovalev, M. Ben Chorin, J. Diener, F. Koch, A. Kux, Al. L. Efros, M. Rosen, N. A. Gippius, and S. G. Tikhodeev. Polarization of porous silicon photoluminescence: alignment and built-in anisotropy. *Thin Solid Films*, 276:120–122, 1996.
- [112] S. V. Gaponenko, E. P. Petrov, U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, Y. H. Xie, I. N. Germanenko, and A. P. Stupak. Steady-state and time-resolved spectroscopy of porous silicon. *J. Lumin.*, 70:364–376, 1996.
- [113] S.V. Gaponenko and V.K. Kononenko. Polarization of porous silicon luminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 67:3019, 1995.
- [114] H. Koyama and N. Koshima. Polarization retention in the visible photoluminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 52:2649, 1995.
- [115] B. Bruhn, J. Valenta, and J. Linnros. Controlled fabrication of individual silicon quantum rods yielding high intensity, polarized light emission. *Nanotechnology*, 20:505301, 2009.
- [116] G. Allan, C. Delerue, and M Lanoo. Luminescence polarization of silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 63:205301, 2001.
- [117] D. Kovalev, M. BenChorin, J. Diener, B. Averboukh, G. Polisski, and F. Koch. Symmetry of the electronic states of Si nanocrystals: An experimental study. *Phys. Rev. Lett.*, 79:119–122, 1997.
- [118] B. Hamilton. Porous silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, 1995:1187–1207, 10.
- [119] R. L. Smith and S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *J. Appl. Phys.*, 71:R1, 1992.
- [120] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo. *Light Emitting Silicon for Microphotonics*. Springer, Berlin, Tracts in Modern Physics, 2003.

- [121] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane. Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon. *Phys. Rev. B*, 45:14171, 1991.
- [122] V. Lehmann and H. Föll. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 137:653, 1990.
- [123] S. Setzu, G. Lerondel, and R. Romestain. Temperature effect on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 84:3129–3133, 1998.
- [124] V. Lehmann. Physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 140:2836, 1993.
- [125] B. Gelloz and N. Koshida. Mechanism of a remarkable enhancement in the light emission from nanocrystalline porous silicon annealed in high-pressure water vapor. *J. Appl. Phys.*, 98:123509, 2005.
- [126] G. Amato, C. Delerue, and von Bardeleben H.-J., editors. *Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures, kapitola IV*. Gordon and Breach, Amsterdam, 1997.
- [127] K. Dohnalová, K. Kůsová, and I. Pelant. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation stage of small silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 94:211903, 2009.
- [128] A. Fojtík and A. Henglein. Surface chemistry of luminescent colloidal silicon nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 110:1994–1998, 2006.
- [129] K. Dohnalová, L. Ondič, K. Kůsová, I. Pelant, J. L. Rehspringer, and R.-R. Mafouana. White-emitting oxide silicon nanocrystals: Discontinuity in spectral development with reducing size. *J. Appl. Phys.*, 107:053102, 2010.
- [130] L. L. Hench and J. K. West. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90:33–72, 1990.
- [131] V. Svrcek, A. Slaoui, J. C. Muller, J. L. Rehspringer, B. Hönerlage, R. Tomasiunas, and I. Pelant. Studies of silicon nanocrystals in phosphorus rich SiO₂ matrices. *Physica E*, 16:420–423, 2003.
- [132] K. Kůsová. *Silicon Nanocrystals: Narrowing Down Size Distribution, Organic Passivation and Novel Optical Properties*. PhD thesis, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, 2009.
- [133] L. H. Lie, M. Duerdin, E. M. Tuite, A. Houlton, and B. R. Horrocks. Preparation and characterisation of luminescent alkylated-silicon quantum dots. *J. Electroanal. Chem.*, 538-539:183–190, 2002.
- [134] Y. Chao, L. Siller, S. Krishnamurthy, P. R. Coxon, U. Bangert, M. Gass, L. Kjeldgaard, S. N. Patole, L. H. Lie, N. O'Farrell, T. A. Alsop, A. Houlton, and B. R. Horrocks. Evaporation and deposition of alkyl-capped silicon nanocrystals in ultrahigh vacuum. *Nat. Nano.*, 2:486–489, 2007.
- [135] K. Dohnalová. *Study of optical amplification in silicon based nanostructures*. PhD thesis, Charles University in Prague / Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2007.

- [136] J. Rheims, J. Köser, and T. Wriedt. Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. *Meas. Sci. Technol.*, 8:601–605, 1997.
- [137] H.Z. Song and X. M. Bao. Visible photoluminescence from silicon-ion-implanted SiO₂ film and its multiple mechanisms. *Phys. Rev. B*, 55:6988, 1997.
- [138] U.S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, and E.C. Moreira. Photoluminescence behavior of silicon nanocrystals produced by hot implantation in SiO₂. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 242:109–113, 2006.
- [139] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman. The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica. *J. Appl. Phys.*, 96:4018, 2004.
- [140] S. Cheylan and R. G. Elliman. Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, 78:1912, 2001.
- [141] Y.Q. Wang, R. Smirani, and G. G. Ross. The effect of implantation dose on the microstructure of silicon nanocrystals in SiO₂. *Nanotechnology*, 15:1554–1560, 2004.
- [142] Y. Q. Wang, R. Smirani, G.G. Ross, and F. Schiettekatte. Ordered coalescence of si nanocrystals in SiO₂. *Phys. Rev. B*, 71:161310, 2005.
- [143] G. Hadjisavvas, I. N. Remediakis, and P. C. Kelires. Shape and faceting of Si nanocrystals embedded in a-SiO₂: A Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, 74:165419, 2006.
- [144] R. G. Elliman, M.J. Lederer, and B. Luther-Davies. Optical absorption measurements of silica containing si nanocrystals produced by ion implantation and thermal annealin. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1325, 2002.
- [145] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 90:4175, 2001.
- [146] V. Svrcek, T. Sasaki, Y. Shimizu, and N. Koshizaki. Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water. *Appl. Phys. Lett.*, 89:213113, 2006.
- [147] K. Žídek, F. Trojánek, P. Malý, L. Ondič, I. Pelant, K. Dohnalová, L. Šiller, R. Little, and B. R. Horrocks. Ultrafast photoluminescence dynamics in silicon nanocrystals: the role of interface states. *Opt. Express*, submitted, 2010.
- [148] K. Žídek, F. Trojánek, P. Malý, I. Pelant, B. Hönerlage, and P. Gilliot. Ultrafast photoluminescence dynamics of blue-emitting silicon nanostructures. *Phys. Status Solidi C*, submitted, 2010.
- [149] J. Shah. Ultrafast luminescence spectroscopy using sum frequency generation. *IEEE J. Quantum Elect.*, 24:276, 1988.
- [150] N. H. Alsharif, C. E. M. Berger, S. S. Varanasi, Y. Chao, B. R. Horrocks, and H. K. Datta. Alkyl-capped silicon nanocrystals lack cytotoxicity and have enhanced intracellular accumulation in malignant cells via cholesterol-dependent endocytosi. *Small*, 5:221–228, 2008.
- [151] M. D. Garrett, M. J. Bowers, J.R. McBride, R. L. Orndorff, S. J. Pennycook, and S. J. Rosenthal. Band edge dynamics in CdSe nanocrystals observed by ultrafast fluorescence upconversion. *J. Phys. Chem. C*, 112:436–442, 2008.

- [152] D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank. Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 49:14435–14447, 1994.
- [153] K. Žídek. Ultrarychlé procesy v křemíkových nanokrystalech. Master's thesis, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, 2006.
- [154] P. M. Fauchet. Ultrafast carrier dynamics in porous silicon. *Phys. Status Solidi B*, 190:53, 1995.
- [155] L. Tsybeskov, J. V. Vandyshev, and P. M. Fauchet. Blue emission in porous silicon: Oxygen-related photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 49:7821, 1994.
- [156] A. Smith, Z. H. Yamani, N. Roberts, J. Turner, S. R. Habbal, S. Granick, and M. H. Nayfeh. Observation of strong direct-like oscillator strength in the photoluminescence of Si nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 72:205307, 2005.
- [157] S-S. Chang, A. Sakai, and R. E. Hummel. Luminescence properties of ambient air aged and thermally oxidized porous silicon. *Mat. Sci. Eng. B - Solid*, 64:118, 1999.
- [158] S. Ögüt, J. R. Chelikowsky, and S. G. Louie. Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1770–1773, 1997.
- [159] B. Valeur. *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [160] J. Diener and D. I. Kovalev. Resonant two-photon excitation of silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3350, 1999.
- [161] C. Delerue, G. Allan, J. J. H. Pijpers, and M. Bonn. Carrier multiplication in bulk and nanocrystalline semiconductors: Mechanism, efficiency, and interest for solar cells. *Phys. Rev. B*, 81:125306, 2010.
- [162] J. Burgin, C. Guillon, P. Langot, F. Vallée, B. Hehlen, and M. Foret. Vibrational modes and local order in permanently densified silica glasses: Femtosecond and Raman spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 78:184203, 2008.
- [163] T. Elsaesser and W. Kaiser. Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 42:83–107, 1991.
- [164] K. Kůsová, O. Cibulka, K. Dohnalová, I. Pelant, P. Matějka, K. Žídek, J. Valenta, and F. Trojánek. Colloidal solution of organically capped Si nanocrystals in xylene: Efficient photoluminescence in the yellow region. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.*, 1145:1145–MM04–13, 2009.
- [165] F. Trojánek, K. Žídek, K. Neudert, I. Pelant, and P. Malý. Superlinear photoluminescence in silicon nanocrystals: The role of excitation wavelength. *J. Lumin.*, 121:263–266, 2006.
- [166] J. Valenta, I. Pelant, K. Luterova, R. Tomasiunas, S. Cheylan, R. G. Elliman, J. Linnros, and B. Honerlage. Active planar optical waveguide made from luminescent silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 82:955–957, 2003.

- [167] K. Seino, F. Bechstedt, and P. Kroll. Electronic properties of Si nanocrystals embedded in an amorphous SiO₂ matrix: A first-principles study. In *EMRS Spring Meeting 2010*, 2010.
- [168] H.J. Eichler, T. Brand, M. Glotz, and B. Smandek. Optical nonlinearity and bistability in silicon. *Phys. Status Solidi B*, 150:705–718, 1988.
- [169] K. L. Shaklee and R. F. Leheny. Direct determination of optical gain in semiconductor crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 18:475, 1971.
- [170] L. Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, and L. Pavesi. Applicability conditions and experimental analysis of the variable stripe length method for gain measurements. *Opt. Commun.*, 229:337–348, 2004.
- [171] C. Lange, M. Schwalm, S. Chatterjee, W.W. Rühle, N. C. Gerhardt, S.R. Johnson, J. B. Wang, and Y.-H. Zhang. The variable stripe-length method revisited: Improved analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 91:191107, 2007.
- [172] J. Valenta, I. Pelant, and J. Linnros. Waveguiding effects in the measurement of optical gain in a layer of Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1396, 2002.
- [173] M. Cardona, Paul. W., and H. Brooks. Dielectric constant of germanium and silicon as a function of volume. *J. Phys. Chem. Solids*, 8:204–206, 1959.
- [174] C. Z. Tan and J. Arndt. Temperature dependence of refractive index of glassy SiO₂ in the infrared wavelength range. *J. Phys. Chem. Solids*, 61:1315–1320, 2000.
- [175] P. Pellegrino, B. Garrido, C. Garcia, J. Arbiol, J. R. Morante, M. Melchiorri, N. Daldosso, L. Pavesi, E. Scheid, and G. Sarrabayrouse. Low-loss rib waveguides containing Si nanocrystals embedded in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, 97:074312, 2005.
- [176] K. Imakita, M. Ito, M. Fujii, and S. Hayashi. Nonlinear optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂ prepared by a cosputtering method. *J. Appl. Phys.*, 105:093531, 2009.
- [177] V. I. Klimov. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion. *J. Phys. Chem. B*, 110:16827–16845, 2006.
- [178] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, and F. Iacona. Time-resolved gain dynamics in silicon nanocrystals. *MRS Proc.*, 770:I3.4, 2003.
- [179] R. Tommasini and E. E. Fill. Effective traveling-wave excitation below the speed of light. *Opt. Lett.*, 26:689–691, 2001.
- [180] S. Szatmari and F.P. Schäfer. A tunable, highly monochromatic picosecond light source. *Opt. Commun.*, 49:281–284, 1984.
- [181] J. C. Moreno, J. Nilsen, and L. B. Da Silva. Traveling wave excitation and amplification of neon-like germanium 3p-3s transitions. *Opt. Commun.*, 110:585–589, 1994.
- [182] Zs. Bor and B. Rácz. Group velocity dispersion in prisms and its application to pulse compression and travelling-wave excitation. *Opt. Commun.*, 54:165–170, 1985.

- [183] M. Bass, C. Decusatis, G. Li, V. Lakshminarayanan, E. Van Stryland, and V. N. Mahajan. *Handbook of Optics, Third Edition Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*. McGraw Hill Professional, New York, 2009.
- [184] J.-C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, New York, 1996.
- [185] N. Kirstaedter, O. G. Schmidt, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, M. V. Maximov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov. Gain and differential gain of single layer InAs/GaAs quantum dot injection lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 69:1226–1228, 1996.
- [186] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, and V. I. Klimov. From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1303–1305, 2002.
- [187] M. Achermann, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov. Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 68:245302, 2003.
- [188] F. Trojánek, K. Žídek, B. Dzurňák, M. Kozák, and P. Malý. Nonlinear optical properties of nanocrystalline diamond. *Opt. Express*, 18:1349–1357, 2010.
- [189] J. Preclíková, P. Galář, K. Žídek, F. Trojánek, and P. Malý. Multicolour photochromic response of Ag-TiO₂ nanocomposite: Role of light illumination. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10:2630–2634, 2010.
- [190] L. Ondič, K. Dohnalová, I. Pelant, K. Žídek, and W. D. A. M. de Boer. Impact of the iris effect of a fast-gating intensified charge-coupled device on laser-pulse-excited luminescence spectra. *Rev. Sci. Instrum.*, 81:063104, 2010.
- [191] P. Malý, K. Neudert, K. Žídek, M. Bittner, and F. Trojánek. Nonlinear spectroscopy and applications: time-resolved nonlinear spectroscopy of silicon nanocrystals. *Proc. SPIE*, 6582:65820N, 2007.
- [192] K. Žídek, F. Trojánek, P. Malý, I. Pelant, B. Hönerlage, and P. Gilliot. Blue emission from silicon nanocrystals studied by ultrafast photoluminescence spectroscopy. In *E-MRS Spring Meeting 2010*, 2010.
- [193] K. Žídek, F. Trojánek, P. Malý, I. Pelant, K. Dohnalová, and K. Kůsová. Optical properties of silicon nanocrystals studied by time-resolved spectroscopy. In *EuroNanoForum 2009*, 2009.
- [194] K. Žídek, F. Trojánek, B. Dzurňák, P. Malý, and I. Pelant. Spectral and dynamical study of nonlinear luminescence from silicon nanocrystals excited by ultrashort pulses. In *E-MRS Spring Meeting 2008, 26.5.-30.5.2008, Strasbourg, France.*, 2008.
- [195] K. Žídek, F. Trojánek, P. Malý, I. Pelant, K. Dohnalová, K. Kůsová, O. Cibulka, B. Hönerlage, P. Gilliot, O. Crégut, J. Oberlé, and G. Jonusauskas. Nonlinear optical properties of silicon nanocrystals studied by ultrafast spectroscopy. In *CMOS Photonics Winter School 2009, Trento, Italy*, 2009.

- [196] P. Malý, J. Věčeř, A. Svoboda, and J. Pantoflíček. Pikosekundový laserový spektrometr a jeho užití v časově rozlišené spektroskopii. *Czech. J. Phys.*, 40:134–149, 1990.
- [197] Hamamatsu. internetová prezentace firmy Hamamatsu Photonics K.K. www.hamamatsu.com.
- [198] Hamamatsu Photonics K.K. *Photomultipliers Tubes: Basics and Applications*. Hamamatsu Photonics, 1999.