

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Miroslav Kořínek

### Nelineární optické vlastnosti polovodičových nanostruktur

Katedra chemické fyziky a optiky

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

Studijní program: Fyzika

Název studijního oboru: Optika a optoelektronika

Praha 2010

V první řadě bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. za příkladné vedení této práce a poskytnutí odborné literatury, zejména však za všechn čas společně strávený nad diskusemi věnovanými studované problematice. RNDr. Karlu Žídkovi a RNDr. Branislavu Dzurňákovi děkuji za pomoc a cenné rady při měření v laboratořích KCHFO.

Děkuji také RNDr. Yvonne Němcové, Ph.D., za zprostředkování přístupu k transmisnímu elektronovému mikroskopu a dohled nad celým průběhem měření. Rovněž děkuji RNDr. Martinu Ledinskému, Ph.D., za pomoc při měření Ramanových spekter a cenné rady. Dále děkuji doc. RNDr. Radomíru Kuželovi, CSc., bez jehož pomoci bych nemohl provést měření rentgenové difrakce.

V neposlední řadě děkuji své rodině a všem přátelům za obrovskou podporu při tvorbě této diplomové práce.

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

V Praze dne 16. dubna, 2010

Miroslav Kořínek

# **Obsah**

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Pоловodičové nanostruktury, jejich vlastnosti a aplikace</b>	<b>7</b>
2.1	Základní pojmy . . . . .	7
2.2	Optické vlastnosti kvantových bodů . . . . .	8
2.2.1	Lineární optická absorpce a emise . . . . .	8
2.2.2	Model páru elektron-díra ve sférickém potenciálu . . . . .	9
2.2.3	Nelineární optické jevy v nanokrystalech . . . . .	13
2.3	Charakterizace nanostruktur . . . . .	14
2.3.1	Transmisní elektronový mikroskop . . . . .	14
2.3.2	Rentgenová difrakce . . . . .	16
2.3.3	Ramanova spektroskopie . . . . .	17
2.4	Nanostrukturní křemík . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Tvorba nanostrukturního křemíku pomocí laserové ablaci do kapaliny</b>	<b>21</b>
3.1	Laserová ablaci a její použití k tvorbě nanostrukturního křemíku . . . . .	21
3.2	Vytváření koloidních nanočástic pomocí femtosekundové laserové ablaci do kapaliny . . . . .	21
3.3	Příprava koloidních vzorků . . . . .	23
3.4	Charakterizace vzorků koloidních nanokrystalů . . . . .	24
3.4.1	Časově integrovaná fotoluminiscence . . . . .	24
3.4.2	Extinkce (absorpce a rozptyl) . . . . .	29
3.4.3	Transmisní elektronový mikroskop . . . . .	30
3.4.4	Ramanova spektroskopie . . . . .	35
3.4.5	Rentgenová difrakce . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Optická upkonverze a časově rozlišená luminiscenční spektroskopie</b>	<b>43</b>
4.1	Časově rozlišená luminiscenční spektroskopie . . . . .	43
4.2	Generace záření součtové frekvence . . . . .	43
4.3	Užití upkonverze k měření časově rozlišeného luminiscenčního spektra . . . . .	47
4.4	Uspořádání experimentu a zpracování naměřených dat . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>54</b>
<b>Literatura</b>		<b>56</b>

**Název práce:** Nelineární optické vlastnosti polovodičových nanostruktur

**Autor:** Bc. Miroslav Kořínek

**Ústav:** Katedra chemické fyziky a optiky

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

**e-mail vedoucího:** Frantisek.Trojanek@mff.cuni.cz

**Abstrakt:** Laserová ablace monokrystalické destičky do kapaliny je jednoduchá a bezpečná metoda přípravy nanokrystalů většiny kovů a polovodičů. K vytvoření koloidních křemíkových nanokrystalů jsme použili pulzní laserovou ablaci křemíkové monokrystalické destičky do deionizované vody. Destička byla ozářena femtosekundovým Ti: safírovým laserem (vlnová délka 800 nm, šířka pulzu 100 fs, energie v pulzu 0,06 mJ - 0,7 mJ, opakovací frekvence 1 kHz). Získané vzorky byly charakterizovány pomocí časově integrované fotoluminiscenční spektroskopie, měření extinkce, transmisní elektronové mikroskopie, Ramanovy spektroskopie, rentgenové difrakce a časově rozlišeného měření fotoluminiscence.

Při měření časově integrované fotoluminiscence jsme zaznamenali emisi v modré oblasti spektra. Navíc jsme pozorovali, že stárnutí nanokrystalů v deionizované vodě efektivně zvyšuje intenzitu luminiscence. Je obecně přijímáno, že unikátní vlastnosti křemíkových kvantových bodů jsou důsledkem vlivu kvantového rozměrového efektu a povrchových stavů. Pasivace povrchových stavů a defekty v oxidové vrstvě na povrchu kvantových bodů mohou efektivně zvýšit intenzitu fotoluminiscence. Při měření extinkce jsme zjistili, že absorpcie nanokrystalů roste se vzrůstající hodnotou energie v pulzu použitého laserového světla. Pomocí transmisního elektronového mikroskopu jsme pozorovali nanocástice s relativně širokou distribucí velikostí. V Ramanově spektru se nám objevil červený i modrý posuv. Pomocí rentgenového difraktometru jsme detekovali dva křemíkové píky na úhlech  $2\theta = 28,39^\circ$  a  $47,30^\circ$ , které odpovídají Millerovým indexům [111] a [220].

V případě časově rozlišené fotoluminiscence se nám nepodařilo nalézt luminiscenční signál. Podíleli jsme se však na měření dynamiky fotoluminiscence křemíkových nanokrystalů připravených jiným způsobem. U vzorku křemíkových nanokrystalů v UV-etanolu jsme pozorovali dobu doznívání okolo 20 ps.

Provedli jsme diskuzi získaných výsledků.

**Klíčová slova:** femtosekundová laserová ablace, nanokrystaly, křemík

**Title:** Nonlinear optical properties of semiconductor nanostructures

**Author:** Bc. Miroslav Kořínek

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

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

**Supervisor's e-mail address:** Frantisek.Trojanek@mff.cuni.cz

**Abstract:** Laser ablation of solid state wafer in liquids is a simple and reliable method for creation of nanocrystals of almost any kind of metals and semiconductors. We performed pulsed laser ablation of a silicon wafer in deionized water to prepare colloidal silicon nanocrystals. The samples were prepared by femtosecond laser ablation using Ti: sapphire laser (wavelength 800 nm, pulse duration 100 fs, pulse energy 0.06 mJ - 0.7 mJ, repetition rate 1 kHz) and characterised by time-integrated photoluminescence spectroscopy, extinction measurements, transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and time-resolved measurements of photoluminescence.

The time-integrated photoluminescence spectrum demonstrated a blue emission. In addition, we observed that aging of nanocrystals in deionized water for several weeks improved the photoluminescence intensity. It is generally accepted that the unique properties of Si nanocrystals result from both quantum confinement size effect and surface states. Modification and oxide passivation of surface states and defects in oxide layer can effectively increase the photoluminescence intensity. Using extinction measurement it was found that absorption of nanocrystals is increased with increasing pulse energy. The TEM image showed the silicon nanoparticles with relatively broad size distribution. In Raman scattering spectra there were observed red shift and blue shift, respectively. Using XRD measurement two peaks of crystalline silicon were detected at  $2\theta = 28.39^\circ$  and  $47.30^\circ$ , corresponding to [111] and [220] directions.

In the case of time-resolved photoluminescence we did not observe photoluminescence signal. However we cooperated in measurement of photoluminescence dynamics of silicon nanocrystals prepared by another way. The decay of about 20 ps was observed in silicon nanocrystals in UV-ethanol.

We discussed observed results.

**Keywords:** femtosecond laser ablation, nanocrystals, silicon

# 1 Úvod

Polovodičové nanokrystaly vykazují unikátní fyzikální a chemické vlastnosti, které se u objemových polovodičů nevyskytují. Tyto částice leží na pomezí mezi krystalickou formou látky a atomem (obsahují několik stovek až stovek tisíc atomů). Optické vlastnosti nanokrystalů závisí na jejich velikosti a povrchu.

Jedním z intenzivně studovaných materiálů je nanokrystalický křemík, u kterého je pozorováno zvýšení účinnosti luminiscence o mnoho řádů oproti klasickému, krystalickému křemíku. Je zde proto reálná možnost využít nanokrystalický křemík v optoelektronice a fotonice a možná se podaří vytvořit i křemíkový laser. Původ účinné fotoluminiscence stále ještě nebyl zcela uspokojivým způsobem vysvětlen. Jedná se totiž o komplexní proces, který zahrnuje více možných mechanizmů.

Nanostrukturální křemík lze (mimo jiné) získat elektrochemickým leptáním (vznik tzv. porézního křemíku), iontovou implantací, depozicí z plynné fáze a laserovou ablaci.

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu křemíkových nanokrystalů pomocí femtosekundové laserové ablaci do deionizované vody a zkoumání jejich vlastností. Pulzní laserová ablaci představuje bezpečnou a poměrně snadno realizovatelnou metodu vytváření křemíkových nanočastic.

Druhá kapitola se zabývá teoretickým popisem optických vlastností nanokrystalů a technik sloužících k charakterizaci nanostruktur. Vlastnostem nanostrukturálního křemíku je věnována podkapitola 2.4.

Třetí kapitola je věnována laserové abaci. Podkapitola 3.1 zavádí laserovou ablaci jako nový pojem. Část 3.2 obsahuje teoretický popis vzniku koloidních nanočastic pomocí femtosekundové laserové ablaci do kapaliny. V části 3.3 je podrobně popsána příprava koloidních vzorků křemíkových nanokrystalů.

Získané vzorky jsme charakterizovali pomocí časově integrované fotoluminiscence, extinkce, transmisní elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce, Ramanovy spektroskopie a časově rozlišené luminiscenční spektroskopie. Podkapitola 3.4 obsahuje popis jednotlivých měření (kromě časově rozlišené luminiscence), zpracovaná experimentální data a jejich vyhodnocení.

Optické upkonverzi a časově rozlišené luminiscenční spektroskopii je věnována čtvrtá kapitola. Časově rozlišená luminiscence jednak dosahuje vysokého časového rozlišení (v laboratořích KCHFO  $10^{-13}$ s až  $10^{-11}$ s), jednak dostatečně vysoké špičkové hustoty výkonu umožňující studovat nelineární optické vlastnosti látek. K měření časového průběhu luminiscence jsme kromě již zmíněných koloidních vzorků použili také vzorek porézního křemíku v UV-etanolu, který byl vyroben na Fyzikálním ústavu Akademie věd, Cukrovarnická 10/112, Praha 6. Zpracováním a interpretací naměřených dat se zabývá podkapitola 4.4.

Nejpodstatnější výsledky celé práce jsou pak shrnutы v páté kapitole.

## 2 Polovodičové nanostruktury, jejich vlastnosti a aplikace

### 2.1 Základní pojmy

Struktury nanometrických rozměrů vykazují unikátní fyzikální a chemické vlastnosti, které se v makrosvětě nepozorují. Jako *nanokrystaly* (dále jen NCs<sup>1</sup>) jsou označovány monokrystaly o rozměrech  $\leq 100$  nm. Při studiu optických vlastností hrají prvořadou roli ty NCs, jejichž velikost je menší než cca 10 nm. Polovodičové NCs jsou také někdy označovány jako *kvantové body* (dále jen QD<sup>2</sup>)<sup>3</sup>.

*Nanotechnologií* rozumíme vědeckou oblast, která se zabývá praktickým využitím nových a neobvyklých vlastností nanomateriálů. Nově objevené vlastnosti nanosystémů se začínají uplatňovat v nových aplikacích způsobem, který připomíná průmyslovou revoluci na začátku 19. století. Nanotechnologie se považuje za jeden z hlavních zdrojů inovací v technice a zároveň za jednu z hlavních priorit ve vědě pro 21. století. Nanostruktury našly uplatnění v integrovaných obvodech (zabudování optických zdrojů koherentního světla, ....), medicíně a biologii (cílená doprava léčiv v biologických systémech, likvidace nádorů, detekce nežádoucích virů, ....), elektronice (uhlíkové nanotrubičky při výrobě tranzistorů, ....), oděvním průmyslu (výroba nemačkavých bavlněných tkanin, ....) a v mnoha dalších odvětvích. Podrobněji viz např. [23].

NCs jsou složeny z několika stovek až stovek tisíc atomů a tvoří tak přechod mezi atomem a pevnou látkou. Optické a jiné fyzikální vlastnosti nanokrystalů závisí na jejich velikosti a tvaru. Díky velkému poměru povrch/objem lze u nich očekávat vlastnosti odlišné od vlastností makroskopických pevných látek.

Mezi polovodičové nanokrystaly patří:

- nanokrystaly II-VI polovodičů (CdS, CdSe, CdTe, ....) připravované pomocí tzv. difúzí řízeného růstu ze supersaturovaného roztoku, chemické depozice z roztoku, impregnace porézních materiálů nebo sol-gelové techniky
- nanokrystaly III-V polovodičů (GaAs, InGaAs, ....) získané pomocí litografických technik, metody samoorganizovaného růstu (Stranski-Krastanow), kapkové epitaxe a jinými sofistikovanými metodami
- a nanokrystaly polovodičů s nepřímým zakázaným pásem (Si, Ge) připravované iontovou implantací, depozicí z plynné fáze, radiofrekvenčním napařováním, elektrochemickým leptáním nebo laserovou ablaci.

Výše uvedené metody jsou podrobně popsány v [24].

---

<sup>1</sup>z anglického nanocrystals

<sup>2</sup>z anglického quantum dots

<sup>3</sup>Poznamenejme ještě, že dostupná literatura není v této terminologii jednotná. Některí autori zcela ztotožňují pojem kvantový bod s nanokrystalem, jiní používají pojem kvantový bod pouze u II-VI a III-V polovodičů.

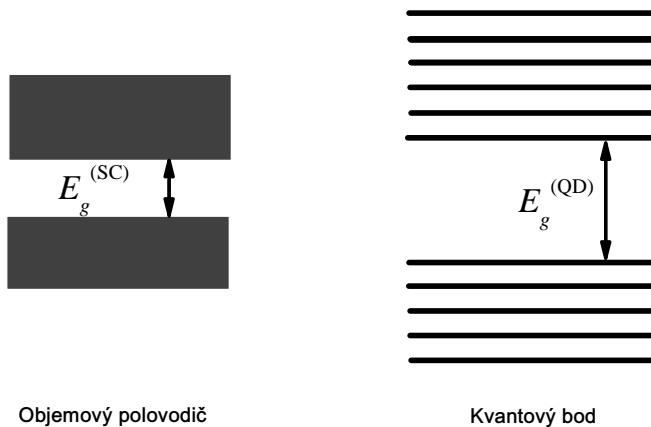
## 2.2 Optické vlastnosti kvantových bodů

Optické vlastnosti QDs jsou silně závislé na jejich velikosti. Tato závislost se významně projeví tehdy, bude-li jejich velikost menší než Bohrův poloměr excitonu  $a_B^{exc}$  daného materiálu (u polovodičů dosahuje  $a_B^{exc}$  hodnoty řádově několika nanometrů). QDs jsou velmi citlivé na vlastnosti jejich povrchu (změnou povrchu nanokrystalu můžeme pozměnit například hodnotu kvantového výtěžku). Dalším faktorem, který výrazně ovlivňuje optické vlastnosti QDs, je interakce mezi QDs navzájem resp. mezi QDs a jejich okolním prostředím. Vzájemná interakce obvykle vede k posunu luminiscenčního spektra do červena a k nižšímu kvantovému výtěžku v důsledku zkrácení doby života nosičů náboje.[26] Interakce s okolím je velmi komplexní proces, který silně závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech prostředí obklopujícího kvantové body.

Optické vlastnosti můžeme charakterizovat pomocí spektroskopických technik, mezi které patří absorpční a luminiscenční spektroskopie, Ramanova spektroskopie, techniky využívající nelineárních optických jevů a jiné metody.

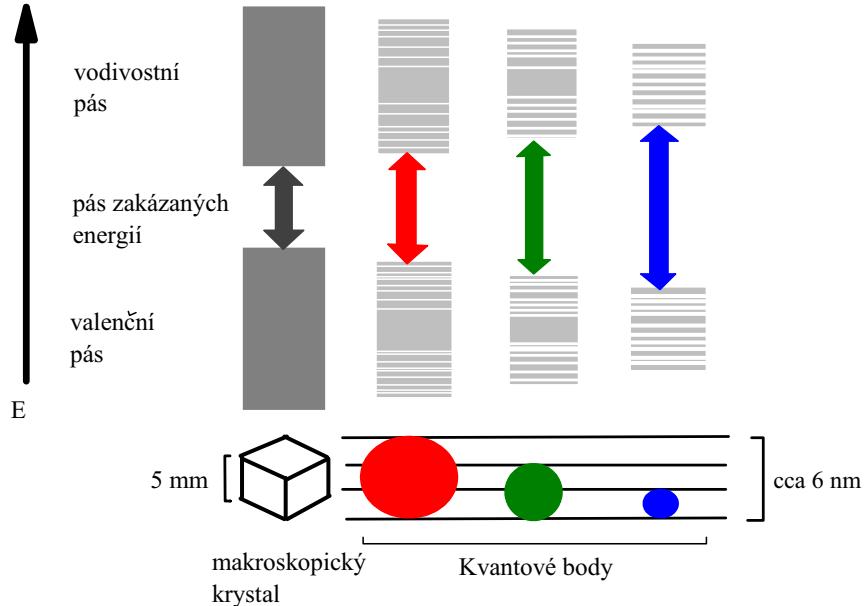
### 2.2.1 Lineární optická absorpcí a emise

Absorpce i luminiscence kvantových bodů silně závisí na jejich velikosti. Je-li velikost NCs srovnatelná s Bohrovým poloměrem excitonu, pak vlivem prostorového kvantování dochází k přeměně energetických pásů (typických pro objemové polovodiče) v diskrétní energetické hladiny, jak je schematicky znázorněno na obr. 2.1. Energetická struktura QDs je tak daleko bližší energetické struktuře atomu. Zároveň dochází k posunu základní energetické hladiny (analogie šířky zakázaného pásu) směrem k vyšším energiím, jak je též patrné z obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Pásová struktura kvantového bodu je blízká energetické struktuře atomu. Energetická vzdálenost  $E_g^{(QD)}$  odpovídající šířce zakázaného pásu kvantového bodu je větší než šířka zakázaného pásu  $E_g^{(SC)}$  uvažovaného objemového polovodiče.

Změnou velikosti nanokrystalu lze navíc ladit vlnovou délku (barvu) světla vyzařovaného nanokrystalem. S klesající velikostí NC dochází k posunu luminiscenčního spektra směrem k modré oblasti. Tato vlastnost QDs je experimentálním důkazem vlivu jejich velikosti na jejich optické vlastnosti a je schematicky znázorněna na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Vliv velikosti kvantových bodů na barvu emitovaného světla.

### 2.2.2 Model páru elektron-díra ve sférickém potenciálu

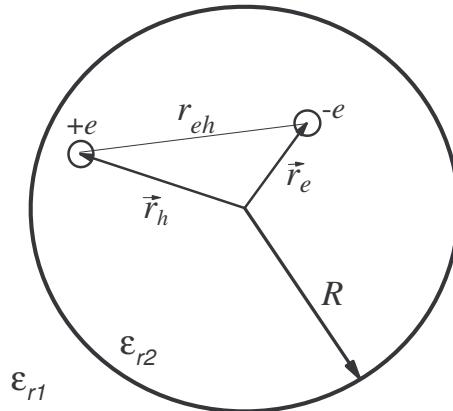
V předchozí části této práce jsme se zmínili, že vlivem prostorového kvantování dochází u QDs k přeměně energetických pásů v diskrétní energetické hladiny. Tento jev si nyní popíšeme matematicky. Nejjednodušší kvantově-mechanický popis QDs představuje model částice v potenciálové kouli. My si podrobněji rozebereme model páru elektron-díra uvnitř sférického potenciálu, který již s poměrně velkou přesností popisuje reálné situace v polovodičích. Nejprve přijmeme následující předpoklady:

- Po dopadu fotonu s dostatečnou energií dojde v polovodiči k vygenerování elektron-děrového páru (e-h páru) a volnému pohybu elektronu a díry. Tj. zanedbáme přitažlivou Coulombovu interakci a elektron resp. díru budeme popisovat jako volné částice s efektivní hmotností  $m_e^*$  resp.  $m_h^*$ <sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Přiblížení efektivní hmotnosti nám u objemového polovodiče umožňuje (pro případ izotropního a homogenního pásu) popisovat excitovanou částici jako volnou částici s danou efektivní hmotností, která je odlišná od hmotnosti částice mimo periodický potenciál. Vzhledem k tomu, že částice se v pásové struktuře umísťují do bodů s lokálním extrémem, můžeme disperzní relaci  $E_n(\vec{k})$  rozvinout do Taylorovy řady kolem extrému  $\vec{k}_0$ :  $E_n(\vec{k}) \approx E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})^2 =$

- Nanokrastaly mají tvar koule o poloměru  $R$  a jsou obklopeny nekonečně velikou potenciálovou bariérou (viz obr. 2.3).



Obrázek 2.3: Elektron a díra v polovodičové kouli s relativní permitivitou  $\epsilon_{2r}$ .

- Rozměr kvantového bodu je větší než mřížková konstanta.

Pro neinteragující e-h pár můžeme obálkovou vlnovou funkci napsat ve tvaru součinu řešení pro elektron a pro díru:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \phi_e(\vec{r}_e)\phi_h(\vec{r}_h) \quad (2.1)$$

a Hamiltonův operátor působící na  $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  má tvar:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h), \quad (2.2)$$

kde

$$V_e(\vec{r}_e) = \begin{cases} 0 & \dots r_e < R \\ \infty & \dots r_e > R \end{cases}; \quad V_h(\vec{r}_h) = \begin{cases} 0 & \dots r_h < R \\ \infty & \dots r_h > R \end{cases} \quad (2.3)$$

Řešením nečasové Schrödingerovy rovnice s (2.1), (2.2) a (2.3) dostaneme vlnové funkce pro elektrony a díry ve tvaru [24,25]:

$$\phi_e^{nlm}(\vec{r}) \sim Y_{lm}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{1}{R^3} \frac{j_l(\chi_{nl} \frac{r}{R})}{j_{l+1}(\chi_{nl})}} \quad ; \quad \phi_h^{nlm}(\vec{r}) \sim Y_{lm}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{1}{R^3} \frac{j_l(\chi_{nl} \frac{r}{R})}{j_{l+1}(\chi_{nl})}}. \quad (2.4)$$

$j_l$ .....sférická Besselova funkce  $l$ -tého řádu

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ .....kulová funkce

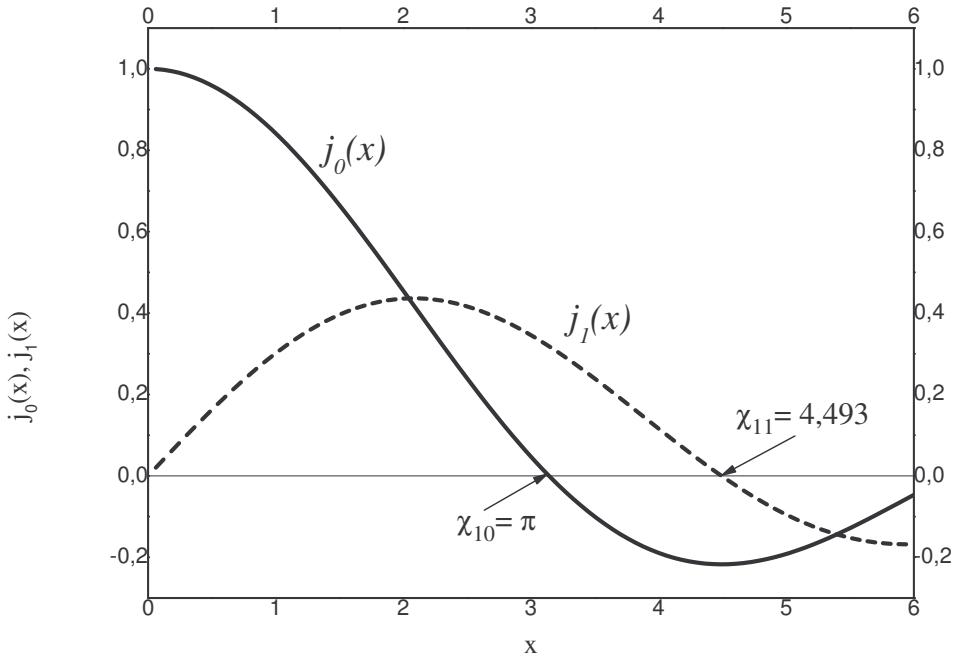
$n, l, m$ .....kvantová čísla nabývající hodnot  $n=1, 2, 3, \dots$ ;  $l=0, 1, 2, \dots$ ;  $m=-l, \dots, l$

$\chi_{nl}$ ..... $n$ -tý kořen sférické Besselovy funkce  $l$ -tého řádu  $j_l$ .

Sférické Besselovy funkce nultého a prvého řádu jsou znázorněny na obrázku 2.4.

$$\begin{aligned} E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\hbar^2 \partial k_i^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} \hbar^2 (k_i - k_{0i})^2 = \\ = E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 (k_i - k_{0i})^2}{m_i^*} = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m^*}. \end{aligned}$$

V druhém řádku jsme nejprve zavedli tenzor efektivní hmotnosti  $\frac{1}{m_i^*} \equiv \left( \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\hbar^2 \partial k_i^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0}$  a následně použili předpoklad izotropnosti pásu:  $m_1^* = m_2^* = m_3^* = m^*$ . U relativně velkých NCs lze předpokládat, že na nosiče náboje působí v podstatě stejný potenciál jako v objemovém polovodiči.



Obrázek 2.4: Sférické Besselovy funkce pro  $l = 0$  a  $l = 1$ . Funkci prvního resp. druhého řádu lze vyjádřit jako poměr  $\frac{\sin(x)}{x}$  resp.  $\frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x}$ . Na obrázku jsou vyznačeny i hodnoty prvních nenulových kořenů rovnice  $j_0(x) = 0$  a  $j_1(x) = 0$ .

Na okraji kvantového bodu musí platit okrajová podmínka  $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)|_{r=R} = 0$ . Tento požadavek je možno splnit jen tehdy, pokud

$$j_l(\chi_{nl} \frac{r}{R})|_{r=R} = 0. \quad (2.5)$$

Z podmínky (2.5) pak dostaneme vlastní hodnoty energie  $E^{nl}$ :

$$E_{e,h}^{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^* R^2} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.6)$$

Pro základní energetický stav ( $n=1$ ,  $l=0 \equiv s$ ) tak získáme<sup>5</sup>:

$$E_e^{10} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad ; \quad E_h^{10} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h^* R^2}. \quad (2.7)$$

Z (2.7) vidíme, že energie částice v kulovém potenciálu nabývá diskrétních hodnot a je úměrná druhé mocnině poloměru kvantového bodu. Analogicky k pásu zakázaných energií objemového polovodiče  $E_g^{(SC)}$  můžeme energetickou mezeru polovodičového kvantového bodu  $E_g^{(QD)}$  vyjádřit jako:

$$E_g^{(QD)} = E_g^{(SC)} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}, \quad (2.8)$$

---

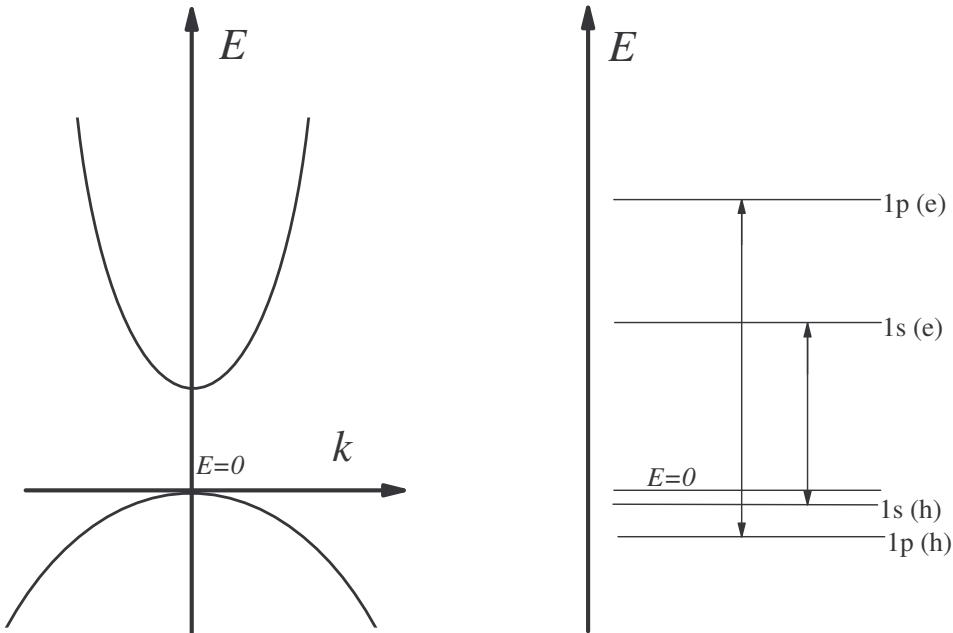
<sup>5</sup>Hodnota  $\chi_{10}$  je rovna  $\pi$ , jak je patrné z obrázku 2.4.

kde  $\mu$  je redukovaná hmotnost, jejíž převrácená hodnota je rovna součtu převrácených hodnot efektivní hmotnosti elektronu a díry:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (2.9)$$

Pro hodnoty zakázaných energií jsme přijali označení tak, aby bylo v souladu s obrázkem 2.1. Vztah (2.8) říká, že velikost energetické mezery je nepřímo úměrná kvadrátu poloměru kvantového bodu, jak je schematicky znázorněno na obrázku 2.2.

V porovnání s objemovým polovodičem jsme u QD dospěli k výrazné modifikaci pásové struktury (viz obrázek 2.5).



Obrázek 2.5: Schematické znázornění energetického spektra objemového polovodiče s přímým pásem zakázané energie (vlevo) a malého kvantového bodu (vpravo).

V diskrétním energetickém spektru jsou uvedeny pouze dvě nejnižší energetické hladiny. Symbolem  $\uparrow$  jsou vyznačeny dipólově dovolené přechody.

Vztah (2.8) je pouze přibližný. V následujícím kroku ho zpřesníme uvážením Coulombovy interakce mezi elektronem a dírou uvnitř QD. V hamiltoniánu (2.2) nám přibude ještě jeden člen:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{r2}|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (2.10)$$

Nečasovou Schrödingerovou rovnici s (2.10) nelze řešit analyticky.

Budemeli mít malý NC s poloměrem  $R \ll a_B^{exc}$  (tzv. *režim silného omezení*), pak můžeme zanedbat vliv Coulombovy interakce a problém se tak redukuje na řešení předcházející úlohy. Pomocí poruchového počtu můžeme přibližný výsledek (1.8) zpřesnit:

$$E_g^{(QD)} = E_g^{(SC)} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{r2}R}. \quad (2.11)$$

V režimu slabého omezení ( $R \gg a_B^{exc}$ ) již musíme uvažovat existenci vázaného stavu elektronu a díry (tzv. excitonu). Vázaný e-h pár si můžeme představit jako jednu částici v omezujícím potenciálu, který působí pouze na pohyb jejího těžiště. Základní energie excitonu ( $n=1$ ,  $l=0$ ) můžeme vyjádřit jako:

$$E_{exc}^{1s} = E_g^{(SC)} - Ry^* + \frac{\hbar^2\pi^2}{2MR^2}, \quad (2.12)$$

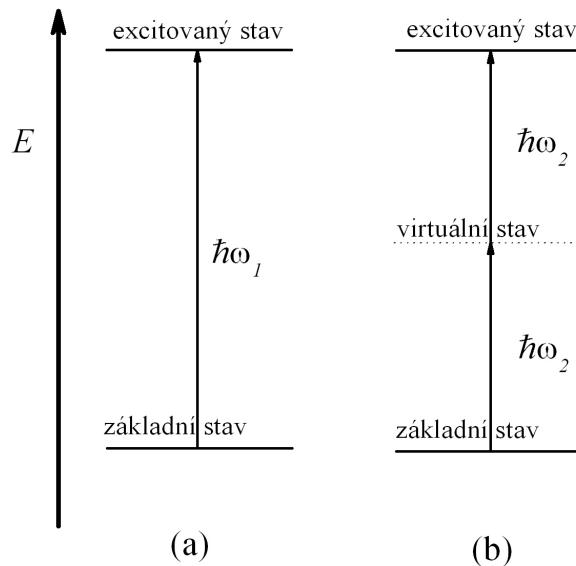
kde  $M = m_e^* + m_h^*$  je efektivní hmotnost excitonu a  $Ry^*$  je efektivní Rydbergova konstanta, která souvisí s vazebnou energií excitonu  $E_b$  vztahem  $E_b = Ry^*/n^2$ .

Podrobněji je problematika popsána v [24].

### 2.2.3 Nelineární optické jevy v nanokrystalech

Nanokrystaly vykazují za vysokých excitačních intenzit řadu zajímavých nelineárních optických vlastností, jako je například saturace absorpce, generace druhé a třetí harmonické a optická upkonverze. Mezi nejobvyklejší nelineární jevy pozorované v polovodičových nanočisticích patří saturace absorpce, u porézního křemíku dominuje nelineární absorpce. Další zajímavou oblast představují nelinearity třetího řádu, které jsou zodpovědné za takové jevy, jako je Kerrův efekt, degenerované čtyřvlnné směšování či dvoufotonová absorpce.[26]

U polovodičů je jev dvoufotonové absorpce důležitý obzvláště v situaci, kdy na polovodič svítíme dostatečně silným zdrojem o energie menší, než je šířka zakázaného pásu. Absorpce jednoho fotonu je pak vyloučena, díky nelinearitám v prostředí však může dojít k absorpci dvou fotonů přes virtuální stav (viz obr. 2.6(b)).



Obrázek 2.6: Schematické znázornění (a) jednofotonové absorpce a (b) dvoufotonové absorpce.

Dvoufotonová absorpce se od jednofotonové odlišuje tím, že pokles intenzity světla  $\Delta I$  při průchodu elementem dráhy  $\Delta x$  je přímo úměrný čtverci intenzity světla:

$$\Delta I = -\beta I^2 \Delta x, \quad (2.13)$$

kde  $\beta$  je absorpční koeficient dvoufotonové absorpce<sup>6</sup>. Přepíšeme-li (2.14) do limitního diferenciálního tvaru a provedeme-li integraci, pak pro pokles intenzity dostaneme výraz

$$I(x) = \frac{I_0}{1 + \beta z I_0}, \quad (2.14)$$

kde  $I_0 \equiv I(x = 0)$ .

## 2.3 Charakterizace nanostruktur

Nanostruktury jsou příliš malé na to, abychom je mohli pozorovat běžným optickým mikroskopem. K jejich charakterizaci je proto nezbytné zvolit vhodný nástroj, který nám dokáže poskytnout informace na úrovni molekul nebo atomů. To je důležité nejen k pochopení jejich základních vlastností, ale také k zjištění funkčních a technických aspektů pro technologické aplikace. Mezi běžně používané experimentální techniky patří:

- absorpční a luminiscenční spektroskopie - umožňují nám prozkoumat elektronovou strukturu kvantových bodů
- transmisní elektronová mikroskopie (TEM) - k zobrazení malých struktur využívá svazek elektronů, které projdou daným vzorkem
- mikroskopie skenující sondou (SPM<sup>7</sup>) - umožňuje zobrazit struktury s atomárním rozlišením za pomocí mechanického pohybu sondy, která skenuje povrch vzorku v tzv. „line by line“ režimu [patří sem např. mikroskopie atomárních sil (AFM<sup>8</sup>) nebo skenovací tunelovací mikroskopie (STM<sup>9</sup>)]
- rastrovací (rádkovací) elektronová mikroskopie (SEM<sup>10</sup>) - zobrazuje povrch vzorku pomocí detekce sekundárních elektronů, jejichž emisi zapříčinil svazek elektronů, který je vychylovacím zařízením nucen přejíždět povrch daného preparátu
- rentgenová difrakce (XRD<sup>11</sup>) - poskytuje informace o krystalové struktuře a velikosti částic
  - Ramanova spektroskopie - hojně se využívá při studiu vibračních módů, mechanického napětí v látce, krystalické a amorfní fáze zkoumaného materiálu
  - techniky využívající nelineárních optických jevů (generace druhé harmonické, generace záření součtové frekvence, čtyřvlnné směšování, ....)
  - a jiné metody.

### 2.3.1 Transmisní elektronový mikroskop

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) je obdobou světelného mikroskopu. Světelný zdroj optického mikroskopu je zde nahrazen zdrojem elektronů (elektronovým dělem), skleněné čočky jsou nahrazeny čočkami elektromagnetickými a místo okuláru je zde fluorescenční stínítko. Celá dráha elektronů od elektronového děla až po stínítko musí být

---

<sup>6</sup>Rovnici (2.14) lze zapsat v tomto tvaru za předpokladu, že lze zanedbat jev jednofotonové absorpce. Přesnější vztah má tvar  $\Delta I = -\alpha I \Delta x - \beta I^2 \Delta x$ , kde  $\alpha$  je koeficient lineární absorpce.

<sup>7</sup>scanning probe microscopy

<sup>8</sup>atomic force microscopy

<sup>9</sup>scanning tunneling microscopy

<sup>10</sup>scanning electron microscopy

<sup>11</sup>X-ray diffraction

ve vakuu. Vakuum je zde nutné hned z několika důvodů. Prvním z nich je, že ve vzduchu by elektron byl absorbován. Druhým, neméně důležitým důvodem, jsou molekuly obsažené ve vzduchu. Ty by způsobily kontaminaci tubusu a vzorku.

Dalším důležitým rozdílem mezi světelným a elektronovým mikroskopem je, že elektromagnetické čočky jsou oproti skleněným nastavitelné (změnou proudu, procházejícího cívkou, lze měnit ohniskovou vzdálenost čočky)

Podle de Broglieho teorie vykazují elektrony vlnové vlastnosti a na svazek elektronů můžeme nahlížet jako na svazek elektromagnetického záření. Maximum rozlišení TEM je limitováno vlnovou délkou elektronů  $\lambda_e$ , kterou lze (s uvážením relativistických efektů) vyjádřit jako[31]:

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E(1 + \frac{E}{2m_0c^2})}}, \quad (2.15)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $m_0$  je klidová hmotnost elektronu,  $E$  je energie zrychleného elektronu a  $c$  značí rychlosť světla.

Emisi elektronů zajišťuje nejčastěji katoda z tenkého wolframového drátku ve tvaru písmene V. V posledních letech se staly oblíbenými dva jasnější zdroje elektronů, a to elektronová tryska na bázi hexaboridu lanthanu a tryska emitující elektrony vlivem elektrického pole (field emission gun - FEG). Emitované elektrony jsou následně elektrickým potenciálem urychleny.

V tubusu TEM nalezneme zpravidla tři druhy čoček - kondenzorové, objektivové a projektorové.

Kondenzorové čočky slouží k přenosu elektronového paprsku na zkoumaný vzorek. Objektiv je nejvýkonnější elektromagnetickou čočkou transmisního elektronového mikroskopu. Je schopen největšího zvětšení a má také nejkratší ohniskovou vzdálenost. Obraz vyprodukovaný objektivovou čočkou může být dále zvětšován systémem dalších čoček (tzv. mezičočky). Projektorová čočka promítne zvětšený obraz na fluorescenční stínítko nebo jiné zobrazovací zařízení. Výsledný obraz se již většinou zaznamenává digitálně (pomocí CCD kamery).

### *Vznik kontrastu*

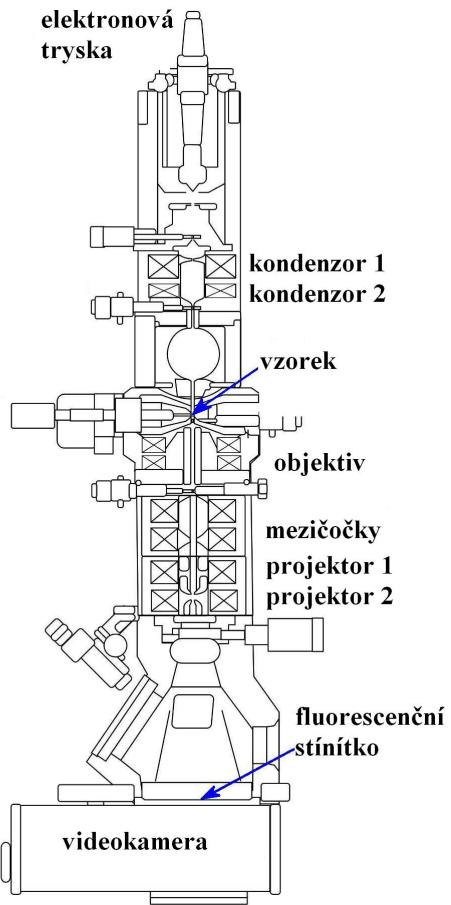
V zadní ohniskové rovině objektivu je umístěna objektivová clona, která slouží k vytvoření žádaného typu kontrastu. V klasickém zobrazení pomocí difrakčního kontrastu používáme malou objektivovou clonu, která vymezuje pouze jeden svazek elektronů (prošlý či difraktovaný).

Použijeme-li velkou objektivovou clonu, dostaneme (pokud je dopadající svazek elektronů dostatečně koherentní) fázový interferenční kontrast. Obraz libovolného bodu vzorku je výsledkem interference vln, které procházejí otvorem clony objektivu. Tímto způsobem je možné dosáhnout zobrazení krystalové mřížky vzorku v atomovém rozlišení.[38] Fázového kontrastu se využívá v tzv. transmisní elektronové mikroskopii s vysokým rozlišením (HRTEM<sup>12</sup>).[31]

Běžné uspořádání TEM je znázorněno na obrázku 2.7.

---

<sup>12</sup>high resolution transmission electron microscopy



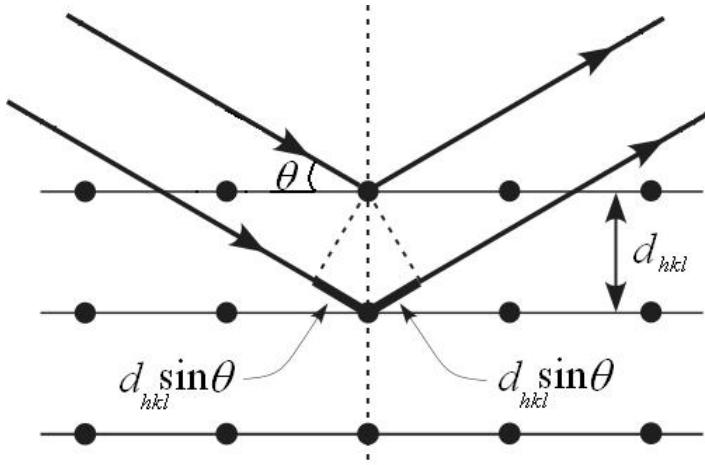
Obrázek 2.7: Transmisní elektronový mikroskop.

### 2.3.2 Rentgenová difrakce

Rentgenovým (dále jen rtg) zářením se rozumí elektromagnetické záření o vlnových délkách 0,001 nm až 10 nm. K popisu difrakce rtg záření na krystalech existují dva přístupy, které jsou z fyzikálního hlediska ekvivalentní - Laueův a Braggův popis.

Laueho model difrakčního procesu předpokládá, že rtg záření procházející krystalem rozkmitá elektronové obaly atomů a ty se stanou zdroji sekundárního koherentního rtg záření. Rozptýlené záření vycházející z krystalu se v některých směrech interferencí zesiluje, v jiných se naopak vyruší. Ve zvolené rovině tak vznikne difrakční obrazec, který je možné registrovat, například na fotografický materiál.

Alternativní Braggův popis difrakce vychází z představy, že difraktovaný paprsek vzniká „odrazem“ od určité soustavy rovnoběžných rovin, v nichž jsou atomy v krystalu lokalizovány. Dopadající i difraktovaný paprsek svírají s uvažovanou soustavou rovin stejný úhel  $\theta$ . Situaci ilustruje obr. 2.8. Paprsky difraktované různými atomy dané roviny se skládají se stejnou fází. Paprsky difraktované atomy ze sousední roviny získají vůči nim dráhový rozdíl  $2d_{hkl} \sin \theta$ , kde  $d_{hkl}$  je vzdálenost obou rovin.



Obrázek 2.8: Braggova difrakce.

Paprsky difraktované soustavou rovin se tedy skládají ve fázi, je-li splněna tzv. Braggova rovnice:

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda, \quad (2.16)$$

kde  $m$  je celé číslo reprezentující řadu difrakce a  $\lambda$  je vlnová délka rtg záření. Naopak: není-li podmínka (2.17) splněna, klesá výsledná intenzita záření difraktovaného velkým počtem rovin rychle k nule. Mřížkovou rovinu (resp. soustavu ekvidistantně vzdálených mřížkových rovin) popisujeme pomocí tzv. Millerových indexů [h,k,l].

Jednotlivým difrakčním maximům můžeme přiřadit Millerovy indexy a tedy i soustavu příslušných difrakčních rovin, pomocí nichž lze identifikovat krystalovou strukturu zkoumaného vzorku.

#### *Debyeova-Scherrerova rovnice*

Opustíme-li představu ideálního (nekonečně dlouhého) krystalu, bude mít velikost krystalu vliv na intenzitní profil difrakce. Vztah mezi velikostí krystalu  $d$  a pološírkou<sup>13</sup>  $w$  píku pozorovaného v difrakčním spektru udává tzv. Debyeova-Scherrerova rovnice[26, 39]:

$$d = \frac{K\lambda}{w \cos \theta}, \quad (2.17)$$

kde  $K$  je bezrozměrná konstanta, jejíž hodnota se pohybuje okolo 0,9[39, 40],  $\lambda$  je vlnová délka rtg záření a  $\theta$  je Braggův úhel.

### 2.3.3 Ramanova spektroskopie

Ve 20. letech minulého století objevil C. V. Raman, že při ozáření vzorku intenzivním monochromatickým světlem lze ve spektru rozptýleného záření pozorovat kromě budící

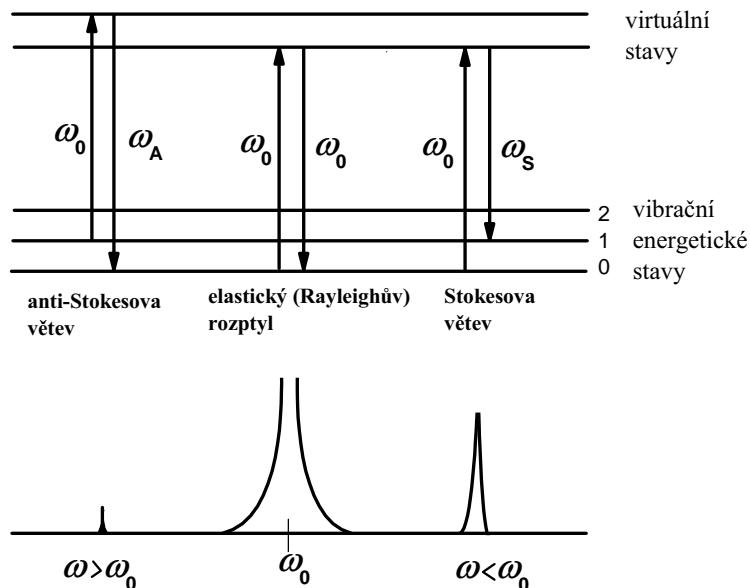
---

<sup>13</sup>Pološírkou zde rozumíme plnou šířku v půlce výšky, která se často označuje jako FWHM (z anglického full width at half maximum).

čáry i symetricky rozložené slabší linie. Vzdálenost těchto linií od centrální čáry vyjádřená ve stupnici vlnočtu je charakteristická pro rozptylující látku a nezávisí na vlnové délce budícího záření.

Molekula nejprve absorbuje foton budícího záření (je excitována z počátečního stacionárního stavu do virtuálního energetického stavu). Při relaxaci pak molekula emituje foton a dostane se do koncového (vibračního nebo rotačního) stavu, který není totožný s počátečním energetickým stavem molekuly. Energetický rozdíl mezi počátečním a koncovým stavem vede k posunu frekvence emitovaných fotonů dále od excitační frekvence  $\omega_0$ .

Pokud koncovému vibračnímu stavu přísluší vyšší (resp. nižší) hodnota energie než počátečnímu stavu, pak emitovaný foton bude posunut směrem k nižším (resp. vyšším) frekvencím. Spektrum Ramanova rozptylu se tedy skládá z dvojic čar, které jsou symetricky rozloženy vůči čáre elasticky rozptýleného záření o frekvenci  $\omega_0$  (obr. 2.9). Oblast nižších frekvencí se nazývá Stokesovou, a oblast vyšších frekvencí anti-Stokesovou větví Ramanova spektra.



Obrázek 2.9: Energetická schémata vzniku čar ve spektru Ramanova rozptylu (nahore) a jejich poloha ve spektru (dole).

V praxi se zpravidla měří spektrum Stokesovy větve Ramanova spektra vzhledem k její podstatně vyšší intenzitě.[41]

## 2.4 Nanostrukturální křemík

Objemový křemík patří mezi polovodiče, u kterých maximum valenčního pásu a minimum vodivostního pásu neodpovídá stejné hybnosti (stejnemu vlnovému vektoru  $\vec{k}$ ). Takovéto materiály nazýváme polovodiče s nepřímým zakázaným pásem. Jejich odlišnost od polovodičů s přímým zakázaným pásem je významná - přechod mezi vrcholem valenčního pásu a dnem vodivostního pásu v polovodiči s nepřímým pásem vyžaduje podstatnou změnu hybnosti elektronu.

Z křemíku je v současné době připravována většina komerčních elektronických prvků a integrovaných obvodů. Vybrané charakteristiky objemového křemíku nalezneme v tabulce 2.1.

$a$	$E_g(0 \text{ K})$	$E_g(300 \text{ K})$	$a_B^{exc}$
0,543 nm	1,20 eV	1,11 eV	4,9 nm

Tabulka 2.1: Vybrané charakteristiky objemového křemíkového materiálu (hodnota mřížkové konstanty  $a$ , šířky zakázaného pásu  $E_g$  a Bohrova poloměru excitonu  $a_B^{exc}$ ).

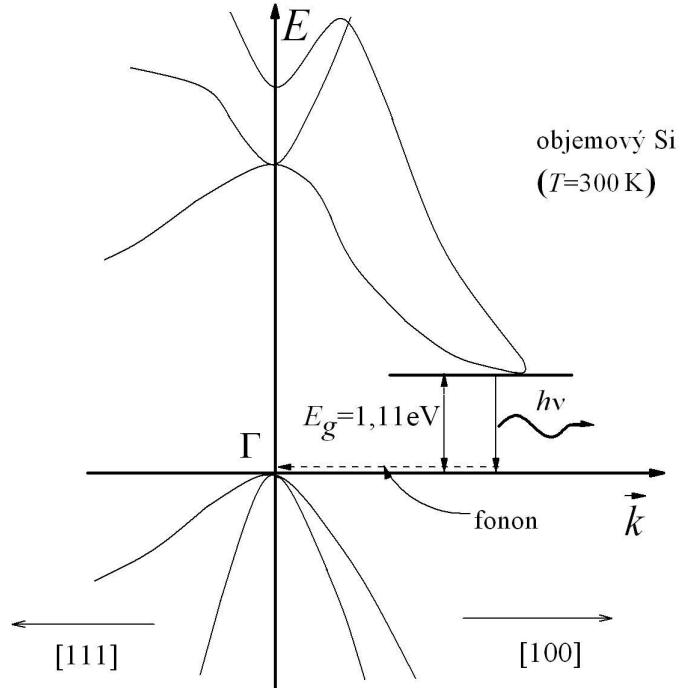
Převrácenou hodnotu celkové rekombinační doby života  $\tau$  můžeme vyjádřit jako součet převrácených hodnot doby života zářivé rekombinace  $\tau_z$  a nezářivé rekombinace  $\tau_{nz}$ ,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_z} + \frac{1}{\tau_{nz}}. \quad (2.18)$$

Celkovou vnitřní kvantovou účinnost  $\eta_i$ , definovanou jako poměr  $\tau/\tau_z$ , lze pomocí (2.18) zapsat jako

$$\eta_i = \frac{\tau_{nz}}{\tau_z + \tau_{nz}}. \quad (2.19)$$

V křemíku je doba života při zářivé rekombinaci o několik rádů větší než celková doba života, což vede k malé hodnotě vnitřní kvantové účinnosti. Emise fotonu je u Si málo pravděpodobná, protože přechody ze dna vodivostního pásu do vrcholu valenčního pásu vyžadují změnu hybnosti, která nemůže být zajištěna emisí fotonu. K zachování hybnosti může dojít pouze za účasti fononu (viz obr. 2.10).



Obrázek 2.10: Rekombinace elektronu ze dna vodivostního pásu s dírou u vrcholu valenčního pásu vyžaduje změnu energie a hybnosti. Pro zachování hybnosti je u křemíku nutná účast jednoho nebo více fononů. Tento typ interakce je málo pravděpodobný.

## Zvýšená účinnost fotoluminiscence křemíkových NCs

Nutnost propojení elektroniky s optikou v optoelektronice a fotonice stála na začátku výzkumu směřujícího k nalezení křemíkových struktur, které by účinně emitovaly světlo. Jednou z nejslibnějších cest ke zvýšení kvantové účinnosti fotoluminiscence o mnoho řádů je využití křemíkových nanokrystalů, v nichž se projevuje jev prostorového kvantování. Účinná fotoluminiscence byla poprvé objevena roku 1990 L. Canhamem u tzv. porézního křemíku. Původ účinné fotoluminiscence u nanokrystalické formy křemíku nebyl stále ještě zcela uspokojivě vysvětlen – jde o velmi komplexní jev, který zahrnuje více možných mechanismů.

Nejjednodušší model předpokládá, že zvýšená PL a experimentálně pozorovaný posun absorpční hrany do viditelné oblasti jsou pouze důsledkem kvantového rozměrového efektu. Při zmenšování velikosti NC dochází v důsledku Heisenbergových relací neurčitosti  $\sigma_x^2 \sigma_p^2 \geq \hbar^2/4$  k většímu rozmazání vlnové funkce elektronu a díry v  $\vec{k}$ -prostoru. Chvosty vlnové funkce elektronu a díry mohou tak ležet v pásovém diagramu nad sebou a může docházet k tzv. kvazipřímým přechodům.

Tento popis působí sice přesvědčivě, ale nevysvětuje nám experimentálně potvrzený fakt, že fotoluminiscence je nesmírně citlivá na povrch nanokrystalu (se zmenšováním poloměru NC se stále více projevují povrchové stavky).

Jeden z věrohodnějších modelů předpokládá, že kvantový rozměrový efekt hraje hlavní roli pouze při absorpci (posune nám absorpční hranu do viditelné oblasti spektra), kdežto pro rekombinaci jsou podstatnější povrchové stavky. Zářivá rekombinace probíhá na rozhraní mezi křemíkem a okolním prostředím (např.  $\text{SiO}_2$ ), kam se po absorpci přesunuly nosiče náboje. Na povrchu NC mohou vznikat jak hluboké, tak i mělké pasti.

### 3 Tvorba nanostruktturního křemíku pomocí laserové ablaci do kapaliny

#### 3.1 Laserová ablaci a její použití k tvorbě nanostruktturního křemíku

Pod pojmem laserová ablaci rozumíme v nejširším slova smyslu proces, kdy dochází vlivem dopadajícího laserového svazku bud' (1) k odstraňování materiálu z povrchu pevné látky, nebo (2) k odstraňování kapaliny. V této práci budeme vždy mít na mysli první z uvedených variant. Při nízké laserové fluenci<sup>14</sup> se materiál díky absorbované energii zahřeje, roztačí a začne vypařovat, nebo dojde k jeho sublimaci. Při vysokých laserových fluencích se látka obvykle přemění v plazma[5, 38].

Laserovou ablaci lze využít v mnoha vědeckých disciplínách a oborech. Některé příklady aplikace lze nalézt např. v [5] nebo [18]. Nás bude dále zajímat pouze její použití k výrobě křemíkových nanostruktur, které vykazují (narozdíl od objemového křemíkového polovodiče) silnou luminiscenci ve viditelné oblasti. Tato metoda tvorby nanostruktturního křemíku je založena na interakci laserového světla s objemovým křemíkovým vzorkem a produkci nanoklastrů<sup>15</sup>, které jsou následně bud' nanášeny na substrát (podložku) ve formě nanokrystallických tenkých filmů, nebo uvolněny do kapaliny ve formě koloidních<sup>16</sup> nanočástic.

Pro přehlednost si laserovou ablaci křemíkového vzorku rozdělíme na tři případy: (I) laserové ablaci ve vakuu, (II) laserové ablaci v plynném prostředí a (III) laserové ablaci do kapaliny. V historickém měřítku byl hlubší vědecký výzkum věnován nejprve prvním dvoum metodám.[1] Porozumění mechanismu tvorby nanoklastrů v plynném prostředí se ukázalo jako nezbytné například pro kontrolu procesu pulzní laserové depozice (PLD).

Při použití pulzních laserů můžeme ablaci klasifikovat dle časové šířky laserových pulzů. Hovoříme pak o ablaci nanosekundové, pikosekundové nebo femtosekundové. Podrobnější popis vzniku koloidních nanočástic při nanosekundové laserové ablaci můžeme nalézt například v [18]. Lze předvídat, že mechanismus formování nanočástic nebude u femtosekundové ablaci totožný s mechanismem, který se uplatní u nanosekundové ablaci.

#### 3.2 Vytváření koloidních nanočástic pomocí femtosekundové laserové ablaci do kapaliny

Pulzní laserová ablaci pevnolátkového vzorku (destičky, substrátu) do kapaliny je bezpečná a poměrně snadno realizovatelná metoda generace nanočástic většiny kovů a polovodičů.

<sup>14</sup>Veličina fluence energie se též nazývá plošná hustota energie a je definována jako poměr energie laserového pulzu a plochy, na kterou je svazek fokusován. Její jednotkou je [ $\frac{J}{cm^2}$ ].

<sup>15</sup>Nanoklastrem rozumíme shluk atomů resp. molekul.

<sup>16</sup>Koloid je typ chemické směsi, ve které je jedna substance rozptýlena ve druhé. Koloidní systém se skládá ze dvou oddělených fází; o jeho nehomogenitě se můžeme přesvědčit mikroskopem, zpravidla elektronovým. Velikosti koloidních částic se typicky pohybují v rozmezí od 5 do 200 nm.[8]

Na objemovou destičku ponořenou do kapaliny se nejprve nasměruje laserový svazek. Interakce laserového záření s destičkou může zapříčinit vytváření nanočástic, které se rozptýlí v okolní kapalině. K vysvětlení mechanizmů vedoucích ke vzniku těchto koloidních nanočástic bylo navrhnuo několik modelů. Podrobněji se zmíníme o dvou možných scénářích, které se typicky odehrávají za vyšších fluencí[38].

### Model kondenzace ablačního plazmatu

Jeden z předních modelů předpokládá přímou analogii mezi femtosekundovou a nanosekundovou ablací. Proces vytváření křemíkových NCs je založen na třech mechanismech: laserem indukované zahřátí materiálu, adiabatické ochlazování a závěrečná expanze. Po absorpci laserového záření vznikne tzv. ablační plazma, které začne expandovat. Uvnitř plazmového „obláčku“ dojde ke shlukování jednotlivých atomů (molekul). Nanočástice se uvolní do kapaliny po kondenzaci ablačního plazmatu, která nastane v důsledku adiabatického ochlazení.

### Fragmentační model

Jiný (tzv. fragmentační) model[33] říká, že po dopadu laserového svazku podstoupí určitá část materiálu<sup>17</sup> ultrarychlé netermální<sup>18</sup> zahřátí a stane se silně zahřátou kapalinou<sup>19</sup>. V důsledku toho dojde ke vzniku termoelastického napětí. Velký gradient rychlosti expandující kapaliny zabrání difúznímu mechanizmu, který obvykle vyrovnává nehomogeneity v hustotě. Tyto nehomogeneity tedy nezaniknou a místo toho začnou růst, což vede k vytváření vnitřního povrchu. Pokud je povrch dostatečný, počáteční homogenní tekutina se přemění na celek klastrů. Tato (napětím indukovaná) reorganizace struktury se nazývá fragmentace.

Proti tomuto modelu hovoří fakt, že byl pozorován i vznik nanočástic, jejichž základní kompozice se odlišovala od stechiometrie použité objemové destičky.

Později bylo kombinací dvou významných počítačových simulačních technik, metody molekulární dynamiky a přímé simulace Monte Carlo, ukázáno, že oba výše popsané mechanizmy hrají při tvorbě nanočástic pomocí femtosekundové ablaci důležitou roli [37]. Malé částice jsou kvůli vzniklému termoelastickému tlaku přímo „vyhozeny“ z podložky do kapaliny, zatímco větší částice se zformují v ablačním plazmatu při kolizích ovlivněných expanzí a vypařováním.

U femtosekundových pulzů dochází k ablaci pevné látky (podložky) převážně prostřednictvím sublimace. Naproti tomu pikosekundové a především nanosekundové pulzy mohou zapříčinit ablaci přes vypařování a tavení.

Vlastnosti generovaných nanočástic závisí na parametrech použitého laseru (délka

---

<sup>17</sup>Oblast objemové destičky si můžeme rozdělit na několik částí, jejichž atomy absorbují přibližně stejně množství energie. Každou část lze charakterizovat efektivní hustotou energie  $e_{eff}$ . Ta je definována jako energie (připadající na jednotku plochy), která zůstane v dané oblasti po relaxaci termoelastického tlaku. Při vhodné hodnotě  $e_{eff}$  je laserový pulz dost intenzivní na to, aby posunul vzorek do superzahřátého stavu.

<sup>18</sup>Striktně termální tavení může také nastat, ale dochází k němu při nižších hodnotách laserových fluencí.

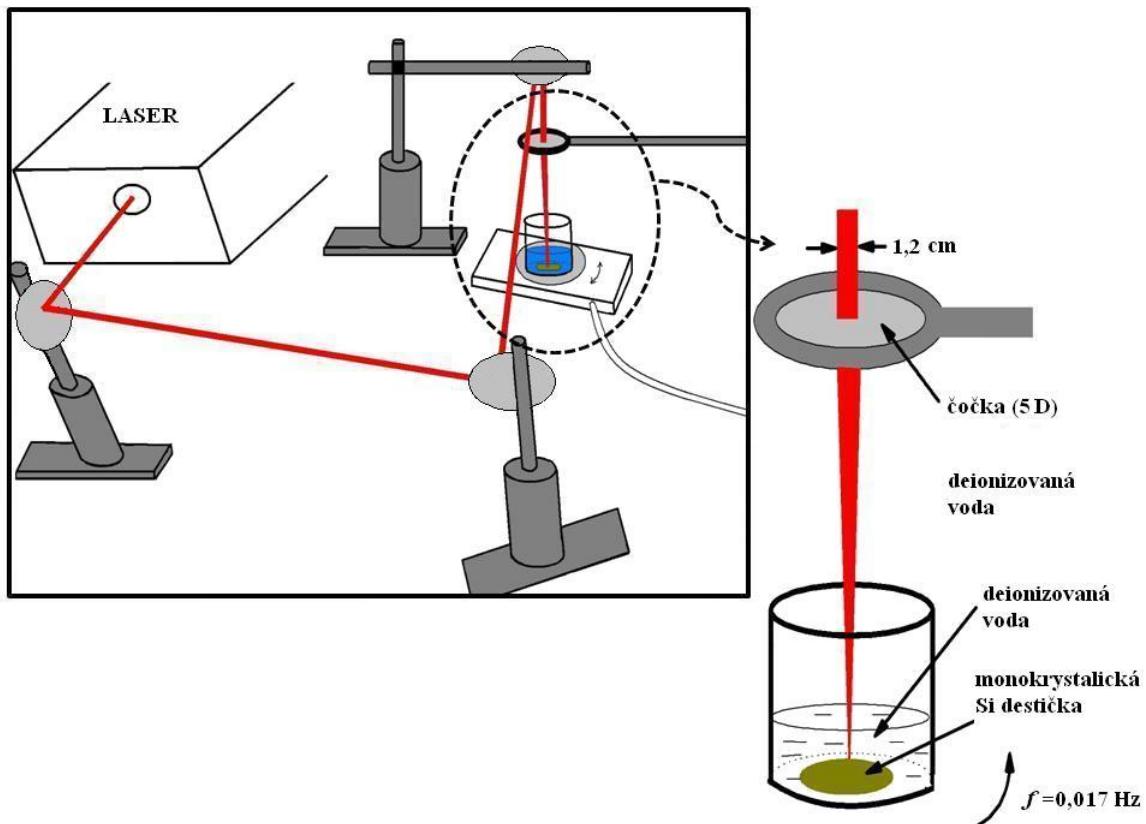
<sup>19</sup>Autori [38] udávají, že k roztavení materiálu dojde v časovém intervalu kratším než 1 ps

pulzu, vlnová délka laserového světla, laserová fluence na povrchu substrátu, počet laserových „střel“, ...) a vlastnostech okolní kapaliny. Typickým znakem této metody je interakce generovaných nanočástic s laserovým svazkem.

Ablace do kapaliny má oproti ablaci v plynném prostředí dvě základní výhody: (i) v kapalně lze dosáhnout větší rychlosti ablaci a (ii) přítomnost kapaliny může snížit dobu chlazení ablačního plazmatu.

### 3.3 Příprava koloidních vzorků

Křemíkovou monokrystalickou destičku<sup>20</sup> (p typ, [1,0,0]) jsme položili na dno skleněné nádoby a zalili deionizovanou vodou. Nádobu jsme umístili na otáčející se podložku. Ablaci jsme provedli pomocí femtosekundového Ti: safírového laseru (šířka pulzu 100 fs, vlnová délka 800 nm, opakovací frekvence 1 kHz). Experimentální uspořádání přípravy koloidních NCs je znázorněno na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Schematické znázornění laboratorního usporádání pro provedení laserové ablaci do kapaliny. Laserový svazek dopadá po třech odrazech na zrcadlech kolmo na plochu monokrystalické křemíkové destičky. V pravé části obrázku jsou uvedeny některé parametry charakterizující experiment.

<sup>20</sup>Monokrystalické křemíkové destičky nám poskytl Fyzikální ústav Akademie věd ČR.

Deionizovaná voda představuje přátelské, levné a snadno dostupné prostředí pro laserovou ablaci. Příprava NCs přímo ve vodě umožňuje efektivní kontrolu procesu oxidace NCs a ladění emisních a excitačních vlastností (voda působí jako přirozené oxidační činidlo).

Jakmile křemíkové NCs vystoupí z obláčku do vody, jejich povrch se pokryje  $\text{SiO}_x$  komplexy, které potlačí jejich další růst. Tyto komplexy se stabilizují pomocí agregace (shlukování).

Tímto způsobem jsme připravili několik vzorků, které se odlišují (a) množstvím kapaliny obklopující monokrystalickou křemíkovou destičku, (b) dobou ozáření křemíku a (c) hodnotou energie v pulzu laserového světla. Vzorky jsme označili D20, D25, D26, D27 a D28 (viz tabulka 3.1).

vzorek	objem deion. vody	energie v pulzu	doba ablacie
D20	10 ml	0,6 mJ/pulz	30 min
D25	5 ml	0,7 mJ/pulz	120 min
D26	5 ml	0,06 mJ/pulz	30 min
D27	5 ml	0,2 mJ/pulz	30 min
D28	5 ml	0,7 mJ/pulz	30 min

*Tabulka 3.1:* Vzorky připravené femtosekundovou laserovou ablací objemového křemíku do deionizované vody

V našem experimentu jsme na povrchu substrátu pozorovali jasný bílý obláček, který se rozprostřel okolo bodu, na který jsme laserový svazek fokusovali. Tento obláček odpovídá ablačnímu plazmatu vzniklému díky interakci laserového svazku s materiélem podložky.

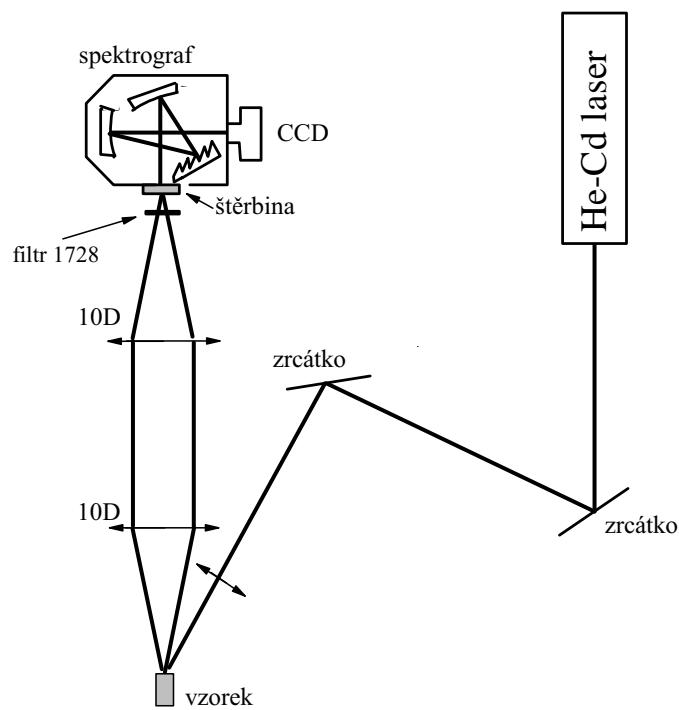
## 3.4 Charakterizace vzorků koloidních nanokrystalů

### 3.4.1 Časově integrovaná fotoluminiscence

Získané vzorky jsme přelili do křemenných kyvet<sup>21</sup> a dle schématu na obrázku 3.2 provedli časově integrované měření luminiscence.

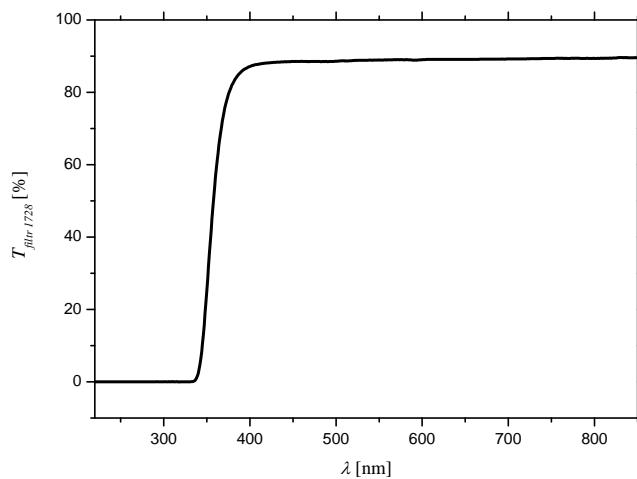
---

<sup>21</sup>Křemenné kyvety mají tu výhodu, že se ve viditelné a blízké UV oblasti neprojevují absorpcí ani luminiscencí.



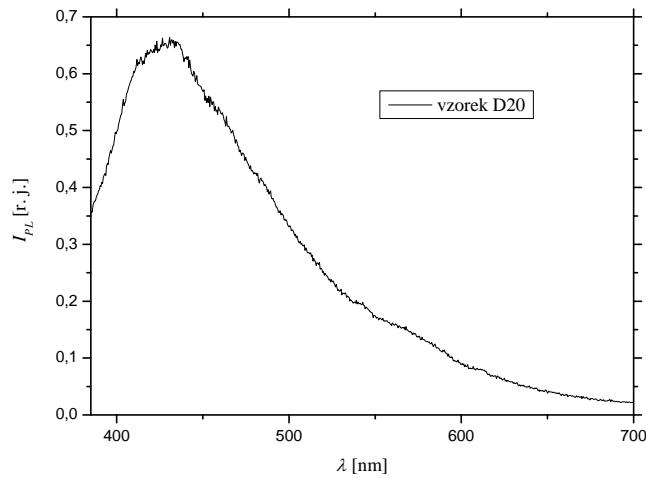
Obrázek 3.2: Schematické znázornění aparatury použité k měření časově integrované luminiscence.

K excitaci jsme použili kontinuální He-Cd laser o vlnové délce 325 nm. Luminiscenční záření bylo fokusováno na štěrbinu spektrografova. Ke snímání spektra nám posloužila CCD kamera s předem známou charakterizací. Při měření jsme do excitační dráhy vložili filtr 1728, jehož transmisi jsme změřili pomocí spektrofotometru Specord 250 (Analytik Jena)[viz obr. 3.3].

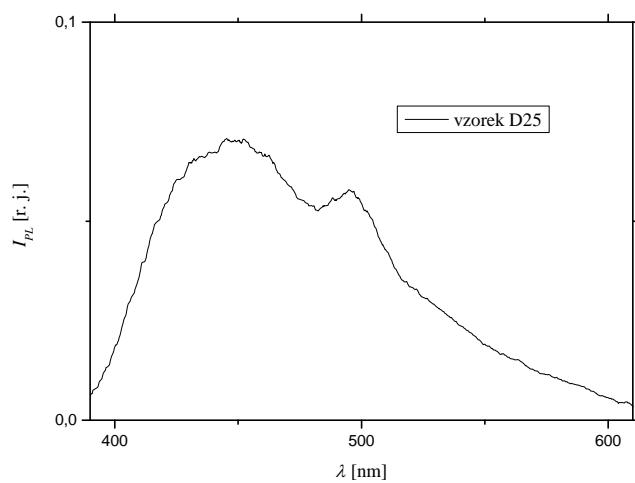


Obrázek 3.3: Transmise použitého filtru 1728.

Nejprve jsme proměřili luminiscenční spektrum u vzorků D20 a D25 (viz obrázek 3.4 a 3.5). V obou případech jsme pozorovali luminiscenci v modré oblasti spektra (vzorek D20 měl maximum PL okolo 430 nm; u vzorku D25 jsme pozorovali hned dva pásy - jeden s maximem na 430 nm, druhý okolo 495 nm). U vzorku D20 jsme zaznamenali mnohem intenzivnější PL, než jakou vykazoval vzorek D25.

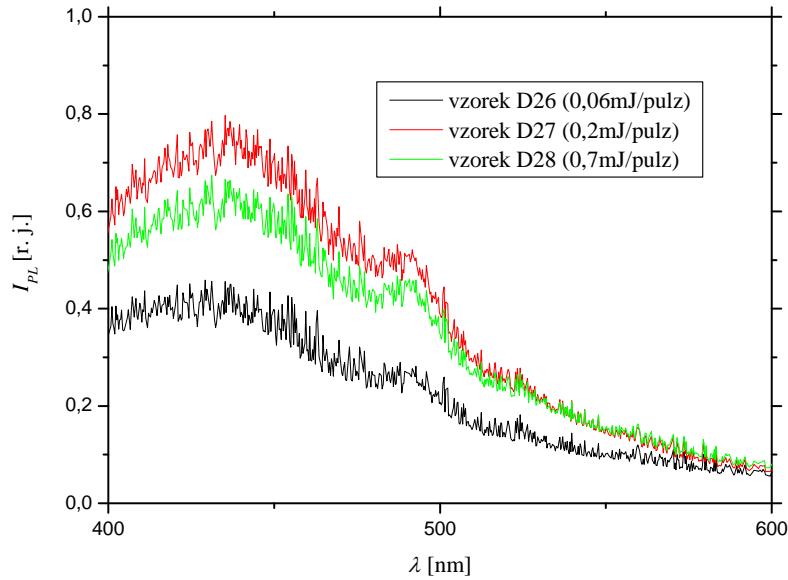


Obrázek 3.4: Časově integrované PL spektrum vzorku D20 vzniklého pulzní laserovou ablací monokrystalické Si destičky do 10 ml deionizované vody.



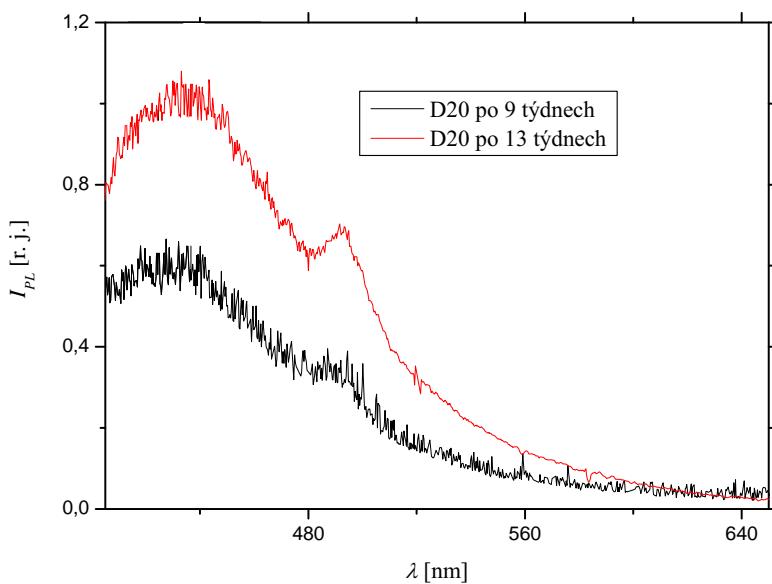
Obrázek 3.5: Časově integrované PL spektrum vzorku D25 vzniklého pulzní laserovou ablací monokrystalické Si destičky do 5 ml deionizované vody.

Vzorky D26, D27 a D28 byly připraveny v tentýž den, k jejich zhotovení bylo použito stejné množství deionizované vody a při jejich přípravě byla zvolena stejná doba ozáření laserovým světlem. Odlišují se však hodnotou energie v pulzu, která byla použita při jejich výrobě. Intenzivnější PL jsme pozorovali u vzorků připravených za vyšší hodnoty energie v pulzu (viz obr. 3.6).



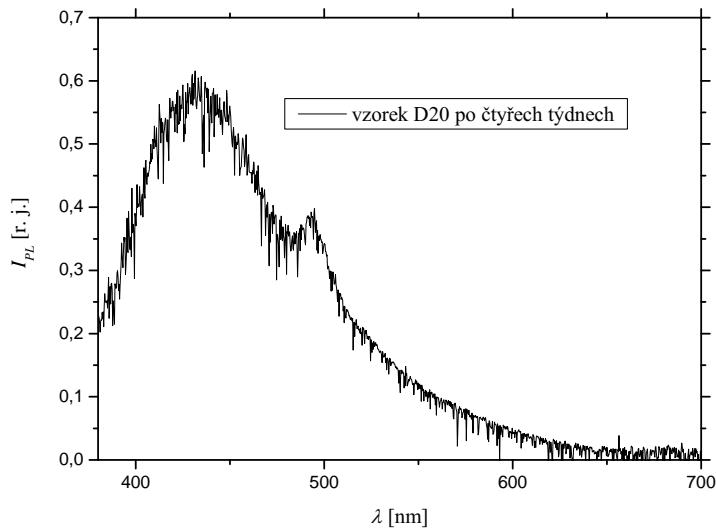
*Obrázek 3.6:* Porovnání časově integrovaného PL spektra tří vzorků lišících se použitou hodnotou energie v pulzu.

Autoři [19,20] upozorňují na to, že proces „stárnutí“ NCs v deionizované vodě efektivně zvyšuje intenzitu luminiscence v modré oblasti spektra. Tento jev jsme pozorovali i u našich vzorků (viz obr. 3.7). Vzrůst modré luminiscence je zřejmě způsoben pasivací povrchových stavů a defekty v oxidové vrstvě na povrchu NCs.



Obrázek 3.7: „Stárnutí“ vzorku D20 efektivně zvyšuje intenzitu PL v modré oblasti spektra.

Výše popsané chemické změny, ke kterým postupně dochází uvnitř vzorku, jsou pravděpodobně také příčinou toho, že při pozdějším měření se v PL spektru vzorku D20 objevilo kromě globálního maxima také jedno lokální maximum na 490 nm. Tento druhý pás jsme pozorovali již u měsíc „starého“ vzorku (viz obr. 3.7b).



Obrázek 3.7b: U vzorku D20 se po 4 týdnech objevil ještě jeden luminiscenční pás (s maximem okolo 490 nm).

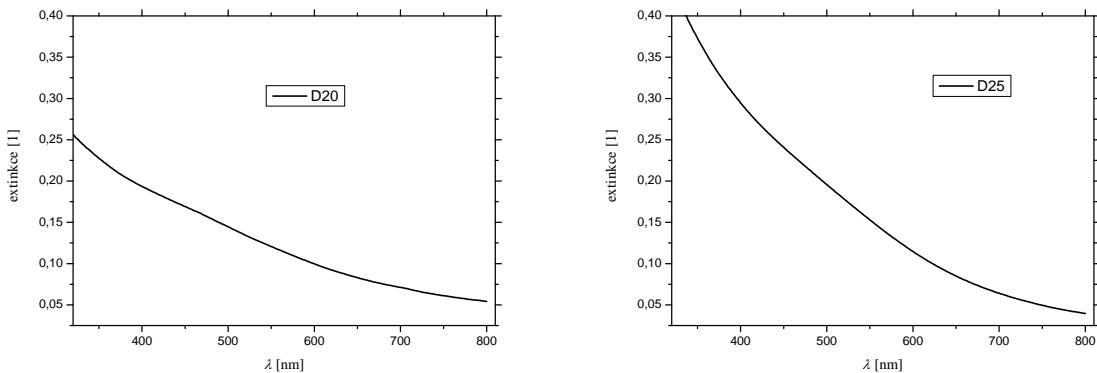
V souvislosti s tím je třeba zdůraznit, že obrázky 3.4 až 3.6 ukazují výsledky měření, při kterých jsme použili méně jak týden „staré“ vzorky.

Námi získaná spektra se vyznačují poměrně širokými píky v modré oblasti. To je pravděpodobně způsobeno širokou distribucí velikostí NCs. PL může být ovlivněna jak velikostí NCs, tak povrchem. Dle [29] je pro dosažení modré emise prostřednictvím přímé rekombinace potřeba, aby NCs byly menší než 2 nm. U větších NCs lze předpokládat, že klíčovou roli hraje povrch. U pasivovaných NCs může rekombinace nastat na defektech v oxidové vrstvě, které představují zářivá rekombinační centra přispívající k modré PL.

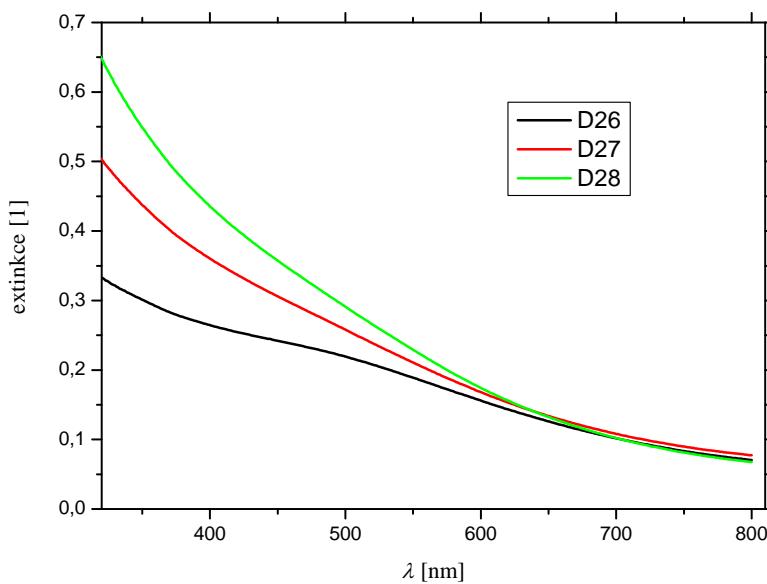
Poznamenejme ještě, že červený PL pás s maximem kolem 700 nm, který je typický pro křemíkové nanokrystaly zabudované do  $\text{SiO}_2$  matrice [19], nebyl pozorován.

### 3.4.2 Extinkce (absorpce a rozptyl)

Do spektrofotometru Specord 250 jsme vložili dvě křemenné kyvety (jednu se zkoumaným vzorkem, druhou s referencí v podobě samotné deionizované vody) a proměřili závislost extinkce na vlnové délce.



Obrázek 3.8: Extinkce vzorků D20 a D25.



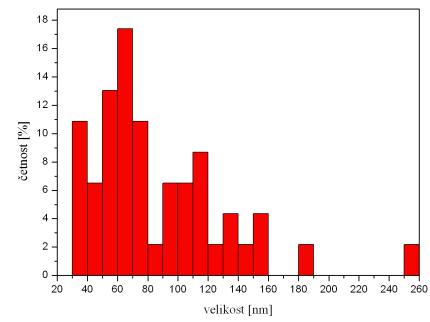
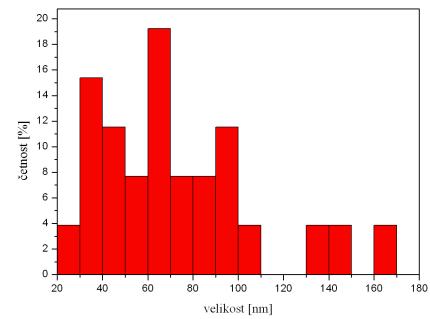
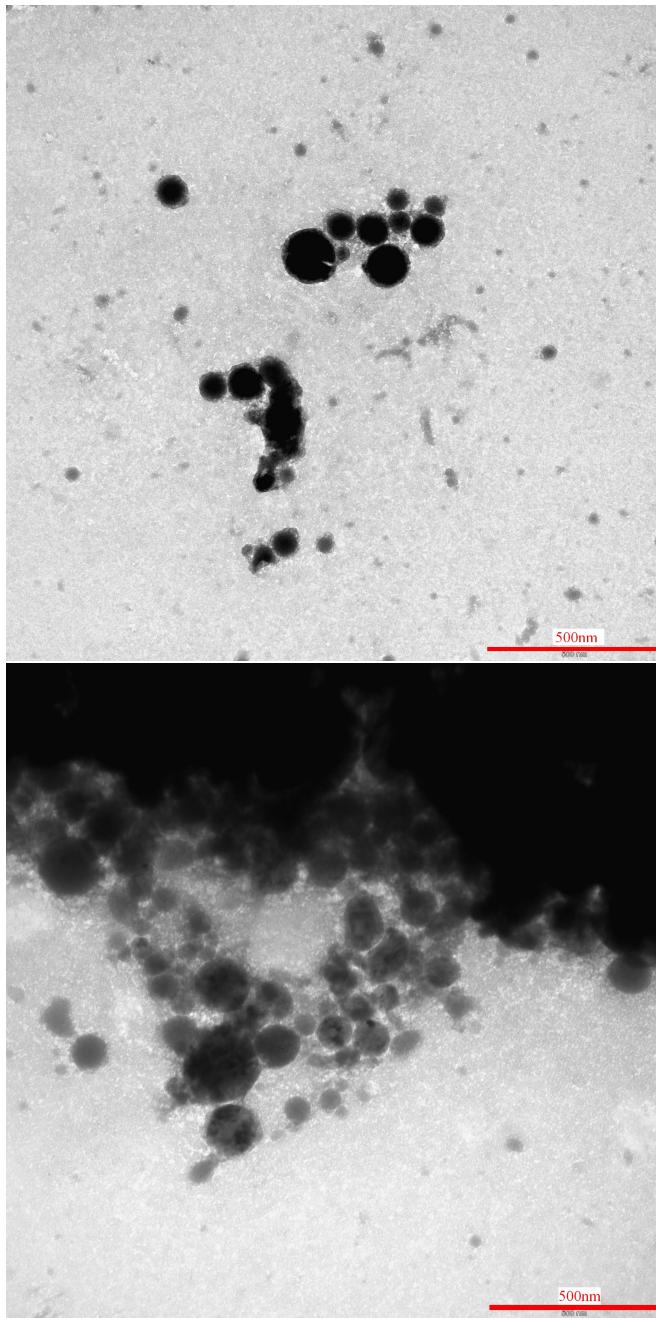
Obrázek 3.9: Extinkce vzorků D26, D27 a D28.

Zjistili jsme (viz obr. 3.9), že vzorek připravený za vyšší hodnoty energie v pulzu absorbuje v oblasti od 300 nm do 600 nm více než vzorek získaný při nižší hodnotě energie v pulzu.

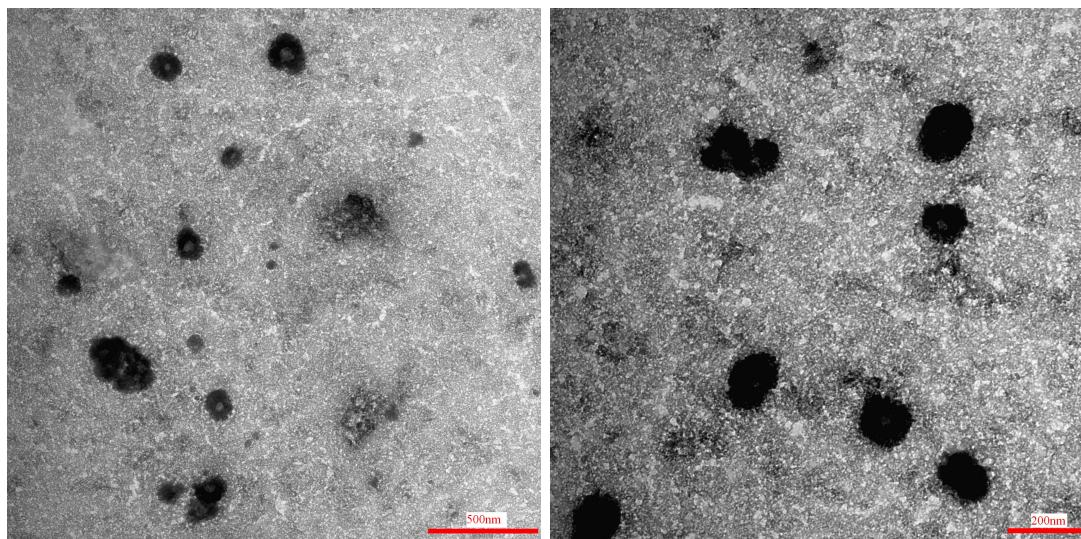
### 3.4.3 Transmisní elektronový mikroskop

Na měděnou mřížku potaženou tenkým podpůrným filmem (formvarem) jsme mikropipetou nanesli část vzorků D20, D25, D26, D27 a D28.

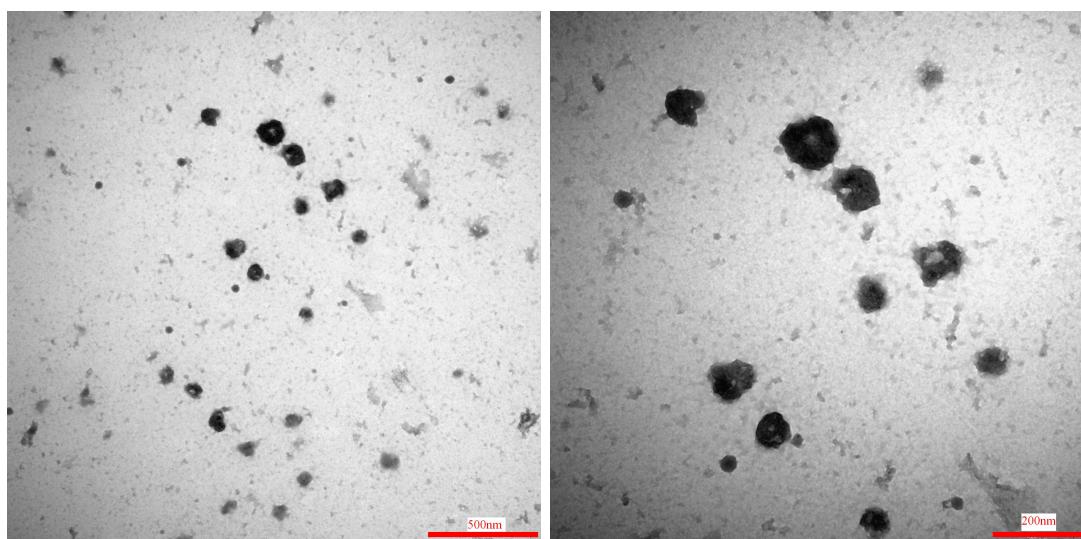
Pozorování jsme provedli pomocí transmisního elektronového mikroskopu JEM 1011, který se nachází v budově Přírodovědecké fakulty UK (Viničná 7). Nastavená hodnota urychlovacího napětí byla 80 kV. Na průběh měření dohlížela RNDr. Yvonne Němcová, Ph.D. Princip funkce TEM je podrobněji rozebrán v části 2.3.1.



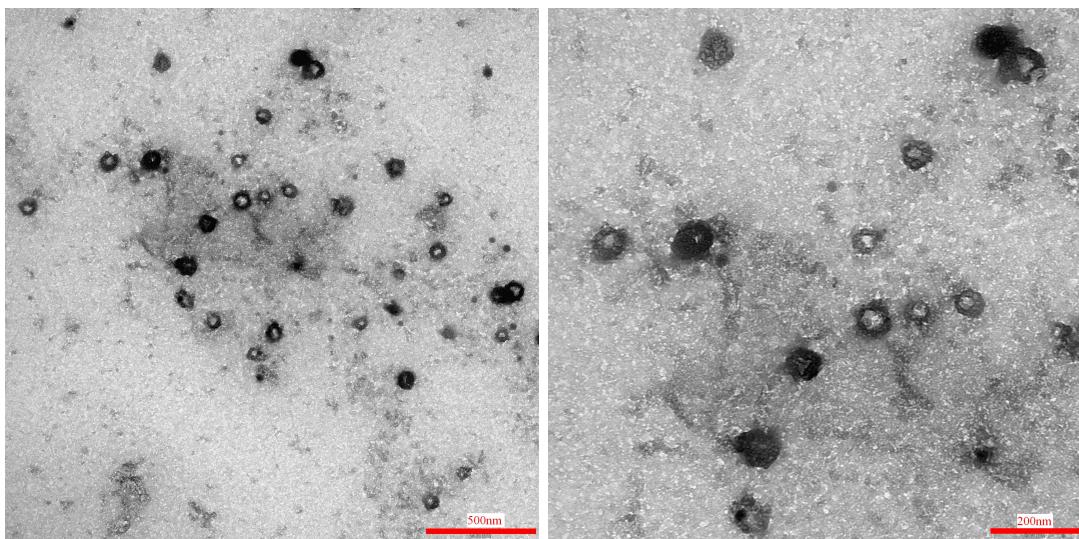
Obrázek 3.10: Fotografie nanočástic ve vzorku D20 pozorovaných pomocí TEM. Histogramy v pravé části obrázku se vztahují pouze k odpovídajícím fotografiím. Červeně vyznačená úsečka odpovídá 500 nm.



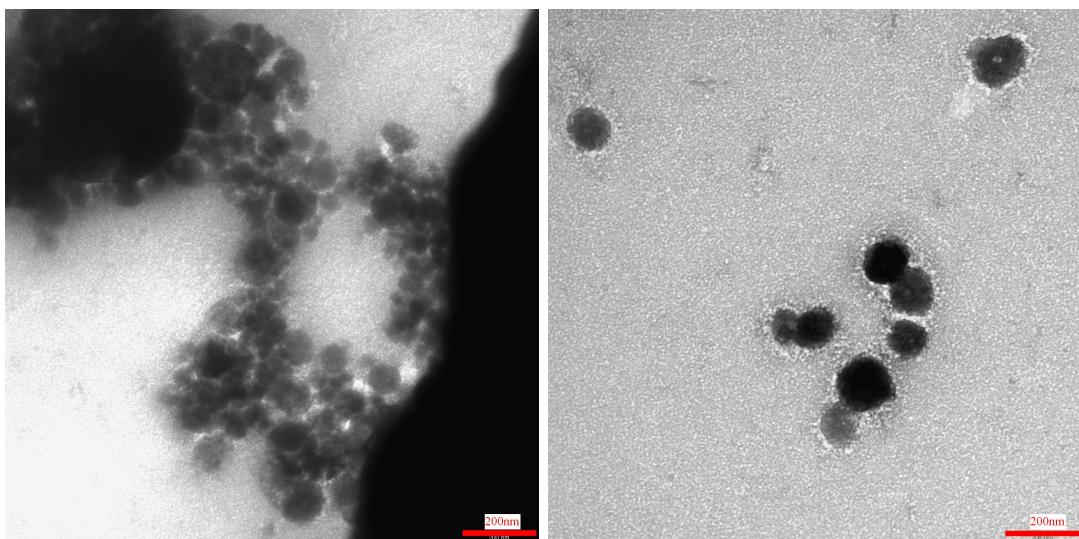
*Obrázek 3.11:* Fotografie nanočástic ve vzorku D25 pozorovaných pomocí TEM. U fotografie v levé resp. pravé části obrázku odpovídá červeně vyznačená úsečka 500 nm resp. 200 nm.



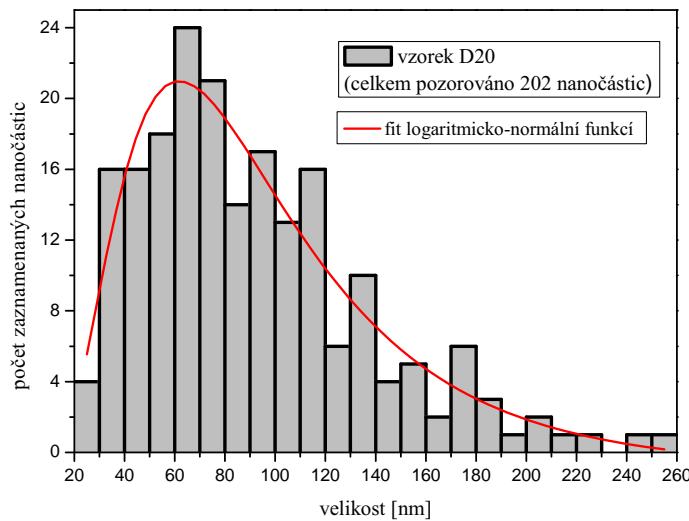
*Obrázek 3.12:* Fotografie nanočástic ve vzorku D26 pozorovaných pomocí TEM. U fotografie v levé resp. pravé části obrázku odpovídá červeně vyznačená úsečka 500 nm resp. 200 nm.



*Obrázek 3.13:* Fotografie nanočástic ve vzorku D27 pozorovaných pomocí TEM. U fotografie v levé resp. pravé části obrázku odpovídá červeně vyznačená úsečka 500 nm resp. 200 nm.

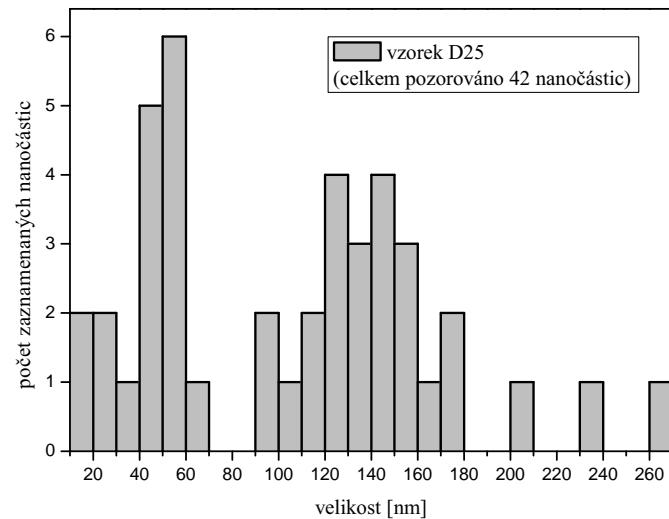


*Obrázek 3.14:* Fotografie nanočástic ve vzorku D28 pozorovaných pomocí TEM. Červeně vyznačená úsečka odpovídá 200 nm.



Obrázek 3.15: Distribuce velikostí nanočástic pozorovaných u vzorku D20. Histogram je proložen logaritmicko-normální funkcí, která je dána předpisem  $y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \exp(-[\ln \frac{x}{d_0}]^2/2\sigma^2)$ .

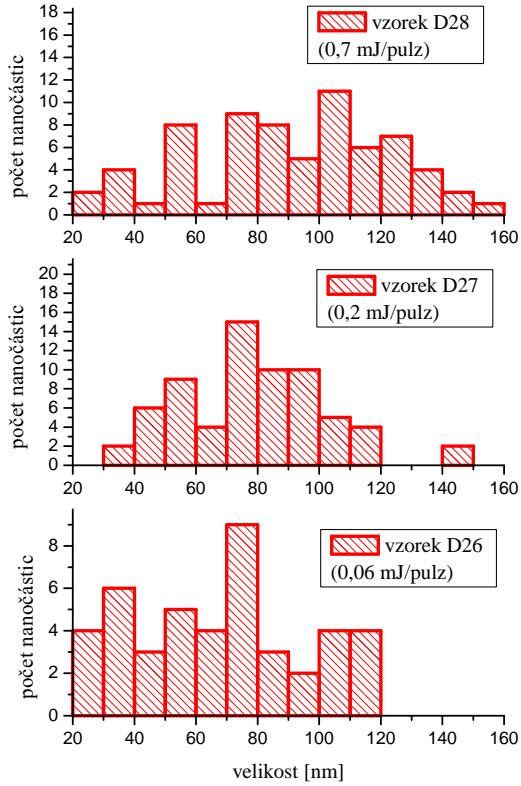
Distribuce velikostí nanočástic je v mnoha případech velmi dobře popsána tzv. logaritmicko-normální funkcí[32]. Tato funkce věrohodně kopíruje průběh histogramu na obrázku 3.15 (střední hodnota velikostí nanočástic zde vychází  $d_0 \approx (86 \pm 7) \text{ nm}$ ).



Obrázek 3.16: Distribuce velikostí nanočástic pozorovaných u vzorku D25.

V článcích [20] a [22], které se zabývají *nanosekundovou* laserovou ablací, je uvedeno, že za nízkých hodnot energie v pulzu se vytvářejí relativně velké sférické nanočástice, kdežto při vysokých hodnotách energie v pulzu vznikají malé klastry nepravidelných tvarů.

Tento trend se nám u vzorků připravených *femtosekundovou* laserovou ablací nepotvrdil. Histogramy na obrázku 3.17 dokonce naznačují opačnou tendenci - při vyšší energii v pulzu dostáváme větší nanočástice než za nízkých energií v pulzu. Navíc pozorujeme, že za nízkých hodnot energie v pulzu se tvoří relativně dobře separované nanočástice.



*Obrázek 3.17:* Porovnání distribuce velikostí nanočástic tří vzorků. Jednotlivé vzorky byly připraveny femtosekundovou laserovou ablací monokrystalické Si destičky do 5 ml deionizované vody a odlišují se použitou hodnotou energie v pulzu. Doba ablace byla 30 min.

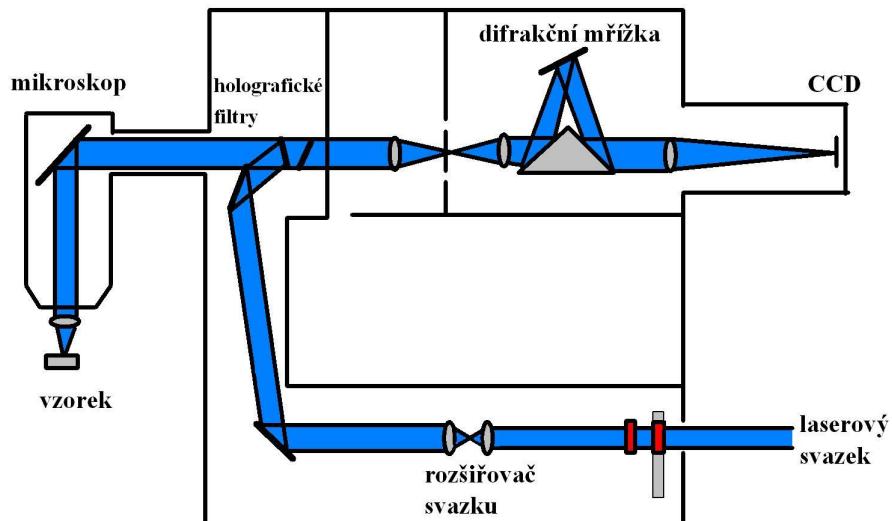
Pozorované nanočástice mohou být jednak velké nanokrystaly o rozměrech větších než 10 nm, které jsou pro nás z hlediska studia optických vlastností nezajímavé, jednak shluky malých nanokrystalů (klastrů). Přítomnosti velkých nanokrystalů odpovídají výsledky rentgenové difracce (viz podkapitola 3.4.5). Vytváření shluků malých křemíkových NCs je kvůli možným chemickým reakcím velmi pravděpodobné. Jakmile NCs vstoupí do deionizované vody, jejich povrch se pokryje  $\text{SiO}_x$  komplexy, které potlačí jejich další růst. Tyto komplexy se stabilizují pomocí agregace (shlukování).[19, 28] Odlišit malé nanokrystaly od jejich shluků by nám umožnila transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM).

### 3.4.4 Ramanova spektroskopie

K proměření Ramanových spekter bylo třeba zvýšit koncentraci NCs. Vzorky D20, D26, D27 a D28 jsme proto pipetou nanesli na podložní sklíčko a nechali odpařit. Takto

jsme získali celkem dvě vrstvy na skle (jedna vznikla odpařením vzorku D20, k přípravě druhé jsme použili vzorky D26, D27 a D28).

Samotné měření jsme pod vedením RNDr. Martina Ledinského provedli na mikrospektrometru inVia Reflex (Renishaw), který se nachází v budově Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR (ulice Cukrovarnická). Záření kontinuálního He-Cd laseru (442 nm) bylo nejprve rozšířeno a poté fokusováno na vzorek pomocí mikroskopu (obr. 3.18). Rozptýlené světlo dopadlo na holografický notch filtr, který potlačil elastický Rayleighův rozptyl společně s anti-Stokesovou větví Ramanova rozptylu. Svazek byl po průchodu filtrem fokusován na vstupní štěrbinku spektrometru. Spektrum bylo snímáno pomocí CCD kamery.

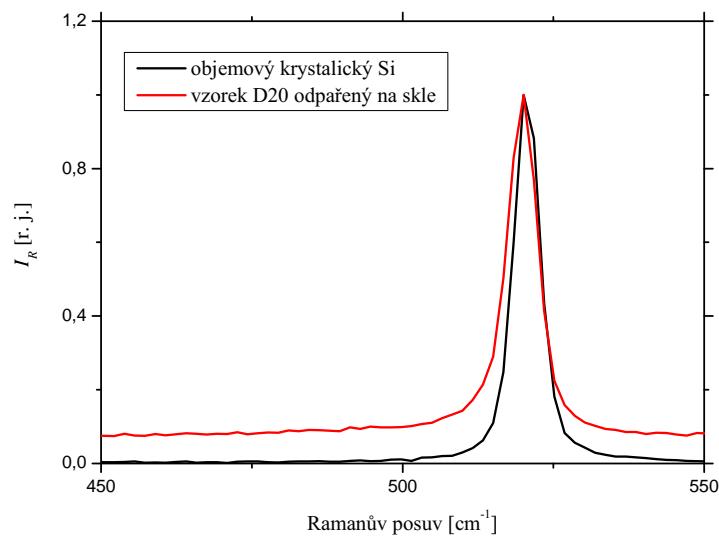


Obrázek 3.18: Schéma použitého Ramanova mikrospektrometru.

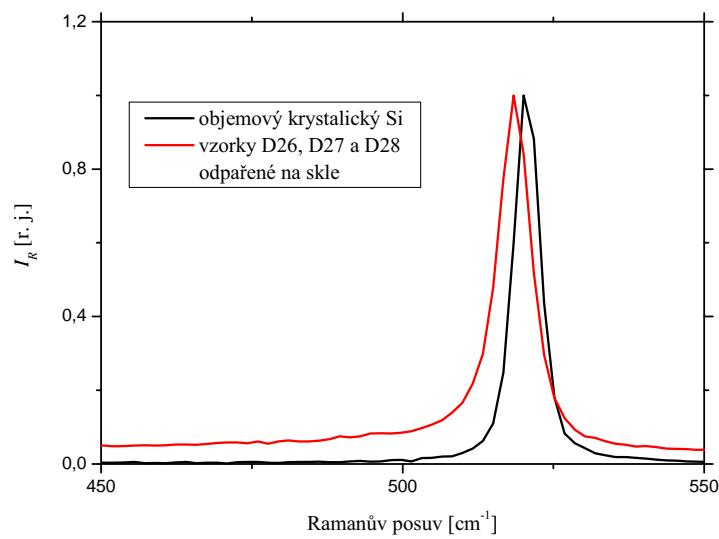
Výsledná spektra Ramanova rozptylu jsou znázorněna jako závislost intenzity rozptýleného záření na Ramanově posuvu, tj. absolutní hodnotě rozdílu mezi vlnočtem rozptýleného záření a vlnočtem záření primárního.

Při přechodu od objemového krystalického křemíku k mikrokryrstalickým křemíkovým filmům dochází v Ramanově spektru k posuvu směrem k červené oblasti a k rozšíření pásu odpovídajícího optickýmu fononům. Tento jev byl jednak experimentálně pozorován[32], jednak je v souladu s teoretickými výpočty[44, 45].

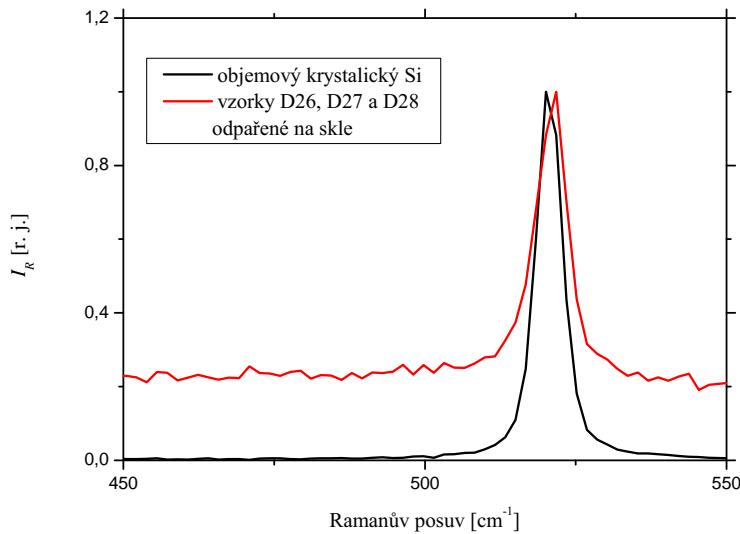
V Ramanově spektru objemového křemíkového krystalu se na  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  objevil pík odpovídající optickýmu fononu (srovnání s [32] a [43]). U vrstvy vzorku D20 odpařeného na skle jsme pozorovali červený posuv tohoto píku o necelý převrácený centimetr a jeho rozšíření o cca  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 3.19). V případě odpařených vzorků D26, D27 a D28 se objevil jednak červený posuv o  $2 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 3.20), ale také modrý posuv o méně jak půlku převráceného centimetru (obr. 3.21). Údaje odečtené z grafů na obrázcích 3.19 až 3.21 jsou uvedeny v tabulce 3.2.



Obrázek 3.19: Ramanovo spektrum objemového křemíku a vrstvy odpařeného vzorku D20.



Obrázek 3.20: Ramanovo spektrum objemového křemíku a vrstvy odpařených vzorků D26, D27 a D28. Přík odpovídající vrstvě odpařených vzorků je posunut směrem k nižšímu vlnočtu.



Obrázek 3.21: Ramanovo spektrum objemového křemíku a vrstvy odpařených vzorků D26, D27 a D28. Pík odpovídající vrstvě odpařených vzorků je posunut směrem k vyššímu vlnočtu.

vzorek	střed	FWHM
objemový Si krystal	$520,7 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 5 \text{ cm}^{-1}$
vrstva D20 na skle	$519,9 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 6,5 \text{ cm}^{-1}$
vrstva D26, D27 a D28 na skle	$518,7 \text{ cm}^{-1}$ $520,9 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 7 \text{ cm}^{-1}$ $\approx 6,5 \text{ cm}^{-1}$

Tabulka 3.2: Polohy středů a pološírky píků pozorovaných v Ramanově spektru.

Posuv směrem k nižšímu vlnočtu společně s rozšířením píku (obr. 3.19 a 3.20) by mohl odpovídat kvantovému omezení fononu [44, 45]. Dle modelu popsáного v [46]<sup>22</sup> by červený posuv o  $2 \text{ cm}^{-1}$  (resp.  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ) způsobily NCs o velikosti  $\approx 4 \text{ nm}$  (resp.  $\approx 8 \text{ nm}$ ), což je však znatelně větší hodnota, než bychom u modré svítících NCs čekali (porovnání např. s [28]). To může být způsobeno širokou distribucí velikostí nanoobjektů (velké objekty nám zastíní ty malé a posuv píku bude tak menší). Pozorovaný posuv mohl však také vzniknout v důsledku působení napětí v tahu (tensile stress)<sup>23</sup> [44, 49].

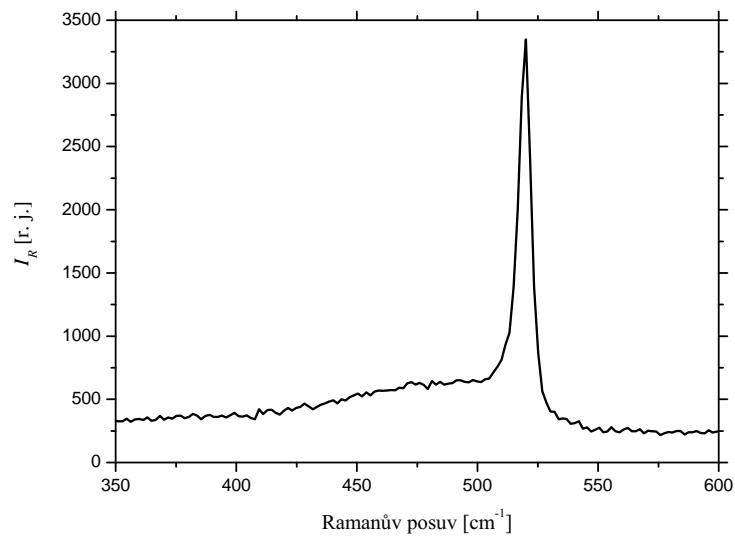
Posuv směrem k vyššímu vlnočtu (obr. 3.21) je pravděpodobně způsoben napětím v tlaku (compressive stress) [44].

Ramanův posuv jsme proměřili i u monokrystalické křemíkové destičky, která byla použita k přípravě vzorku D20. Na této destičce byly pouhým okem patrné rýhy, které se nacházely v místech, kam při přípravě vzorku D20 dopadal fokusovaný laserový svazek.

<sup>22</sup>Podle tohoto modelu (Richter) souvisí velikost NC  $d$  s Ramanovým posuvem  $\Delta\tilde{\nu}$  vztahem  $\Delta\tilde{\nu} = -\beta(0,543/d)^\gamma$ , kde  $\beta=52,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $\gamma=1,586$ .

<sup>23</sup>Červený posuv o  $2 \text{ cm}^{-1}$  by mohl být způsoben napětím, jehož hodnota leží mezi  $0,5 \text{ GPa}$  a  $1 \text{ GPa}$  (srovnání s [49]).

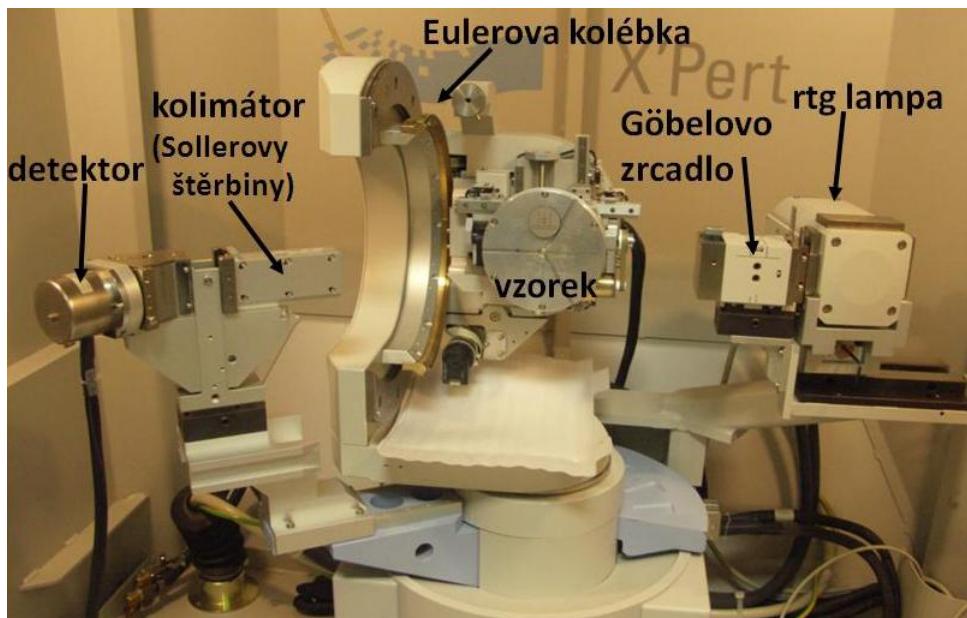
V Ramanově spektru „vyablované“ části destičky jsme kromě ostrého píku okolo  $\approx 520 \text{ cm}^{-1}$  pozorovali i široký pás se středem okolo  $480 \text{ cm}^{-1}$  (viz obr. 3.22). Tento pás je přisuzovaný amorfni fázi křemíku [43].



Obrázek 3.22: Ramanovo spektrum ukazující výskyt krystalické i amorfni fáze křemíku.

### 3.4.5 Rentgenová difrakce

Při měření rtg difrakce jsme spolupracovali s Katedrou fyziky kondenzovaných látek (MFF UK, Ke Karlovu 5, Praha 2). Do difraktometru PANalytical X’Pert PRO jsme vložili vzorek v podobě tenké vrstvy na podložním sklíčku, který vznikl odpařením koloidních roztoků D26, D27 a D28 (viz podkapitola 3.4.4). Na průběh měření dohlížel doc. RNDr. Radomír Kužel, CSc. Na obrázku 3.23 vidíme fotografii použitého difraktometru. Část záření ze zdroje (rtg lampy,  $\lambda=0,154$  nm) byla pomocí tzv. Göbelova parabolického zrcadla<sup>24</sup> odražena do téměř rovnoběžného svazku, který byl nasměrován na vzorek. Difraktovaný svazek nejprve prošel kolinátorem tvořeným sadou rovnoběžných desek (Sollerovy štěrbiny), poté byl detekován.

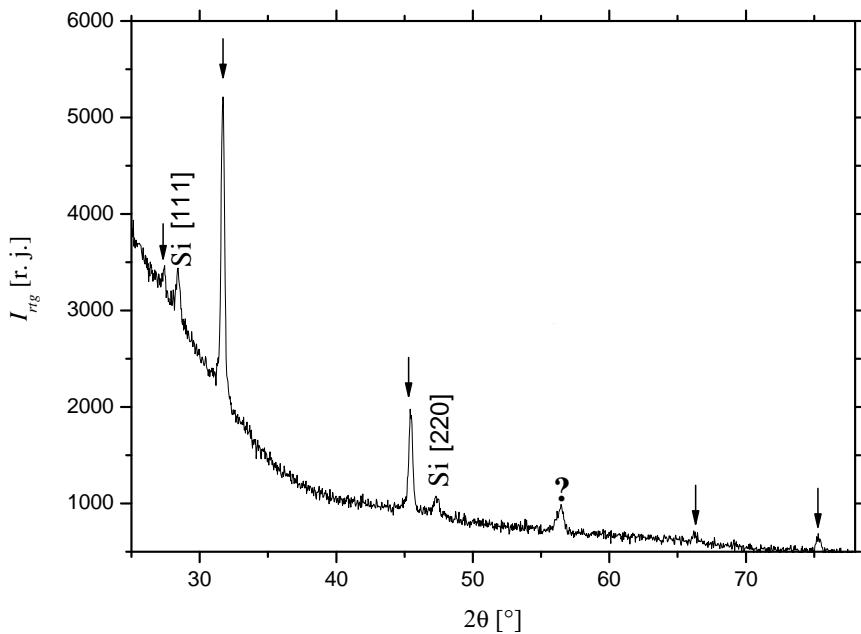


Obrázek 3.23: Difraktometr PANalytical X’Pert PRO použitý k proměření difrakčního spektra vrstvy odpařených koloidů na skle. Kolébka umožňuje náklony a posuvy tak, že lze zkoumat různé části vzorku a atomové roviny různě skloněné vůči povrchu.

V difrakčním spektru (viz obrázek 3.24) jsme porovnáním s tabulkovými hodnotami úhlu  $2\theta$  pro křemík nalezli dva píky, které odpovídají Millerovým indexům [111] a [220]. Navíc jsme zaznamenali několik pílků, které pravděpodobně vznikly kvůli přítomnosti NaCl, který se nám nechtěně dostal do vzorku. Tabulkové hodnoty a hodnoty odečtené z grafu na obrázku 3.24 jsou uvedeny v tabulce 3.3.

---

<sup>24</sup>anglicky Goebel mirror



Obrázek 3.24: Rentgenové difrakční spektrum vzorku vzniklého odpařením koloidních roztoků na skle. Píky zaznamenané na  $2\theta = 28,39^\circ$  a  $47,30^\circ$  odpovídají krystalickému křemíku a Millerovým indexům [111] a [220]. Píky označené ↓ pravděpodobně vznikly přítomností NaCl ve vzorku (viz tabulka 3.3). Pás označeny otazníkem by mohl odpovídat překryvu Si píku [311] a NaCl píku [222].

$2\theta$ [°]	$(2\theta)_{tab}$ [°]	Si [hkl]	$(2\theta)_{tab}$ [°]	NaCl [hkl]
$27,35 \pm 0,02$	— — — —	— — — —	$27,34$	[111]
$28,39 \pm 0,01$	$28,44$	[111]	— — — —	— — — —
$31,70 \pm 0,64$	— — — —	— — — —	$31,69$	[200]
$45,45 \pm 0,05$	— — — —	— — — —	$45,45$	[220]
$47,30 \pm 0,03$	$47,30$	[220]	— — — —	— — — —
cca 56,4	56,12	[311]	56,48	[222]
cca 66,2	— — — —	— — — —	66,23	[400]
$75,27 \pm 0,05$	— — — —	— — — —	75,30	[420]

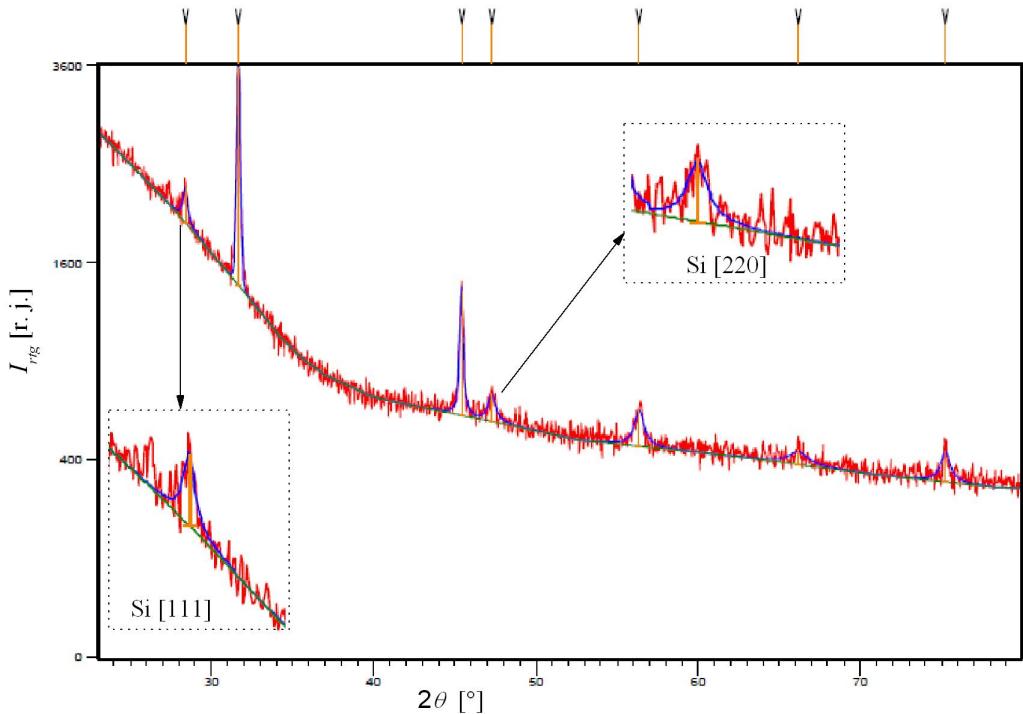
Tabulka 3.3: Hodnoty  $2\theta$  odečtené z grafu na obrázku 3.24, tabulkové hodnoty  $(2\theta)_{tab}$  a odpovídající Millerovy indexy [hkl].

K proložení křemíkových píků [111] a [220] křivkami Gaussova tvaru (obrázek 3.25) jsme použili komerční program X’Pert High Score Plus, který nám určil jejich pološírky ( $w_m \approx 0,36^\circ$  pro Si pík [111] a  $w_m \approx 0,56^\circ$  pro Si pík [220]). Hodnota pološírky  $w_i$

přístrojové funkce je cca  $0,3^\circ$ . Křivka o pološířce  $w_m$  vznikla konvolucí přístrojové funkce a funkce popisující „reálný“ tvar difrakčního píku (její pološířku označme  $w_r$ ). Budeme-li předpokládat, že tyto dvě funkce jsou Gaussovy křivky, pak můžeme  $w_r$  vyjádřit jako<sup>25</sup>

$$w_r = \sqrt{w_m^2 - w_i^2}. \quad (3.1)$$

Dle rovnice (2.17) pak vychází velikost nanokrystalu  $d \approx 41$  nm pro Si pík [111] resp.  $d \approx 18$  nm pro Si pík [220]. To jsou však mnohem větší hodnoty, než bychom u modré svítících nanokrystalů čekali (porovnání s dostupnou literaturou, např. [19], [26], [27] a [29]). Nečekaně vysoké hodnoty přisuzujeme široké distribuci velikostí nanoobjektů, kdy nám větší objekty zastíní ty menší. Nepřesnost do výpočtu byla pravděpodobně vnesena i odečtem pološířky difrakčního píku, jelikož nevíme, s jakou přesností komerční software odečet provedl. Z obrázku 3.25 je patrné, že fitování maxim je (vzhledem k poměru signál/šum) zatíženo velkou chybou.



Obrázek 3.25: Výsledek zpracování naměřeného spektra komerčním programem X’Pert High Score Plus.

---

<sup>25</sup>Konvolucí dvou Gaussových funkcí vznikne Gaussova funkce, jejíž čtverec pološířky je roven součtu čtverců pološírek původních funkcí.

## 4 Optická upkonverze a časově rozlišená luminiscenční spektroskopie

### 4.1 Časově rozlišená luminiscenční spektroskopie

Časově rozlišná luminiscenční spektroskopie nám poskytuje informace o dynamickém chování mnoha fyzikálních systémů. Nástup femtosekundových laserů přinesl i úsilí vyvinout takové techniky, které jsou výhodné pro ultrakrátké pulzy. V současné době je časově rozlišená luminiscence účinným nástrojem pro zkoumání elektronových a vibračních stavů a umožňuje nám lépe poznat podstatu procesů v některých materiálech.

K měření časově rozlišené luminiscence můžeme použít mnoho rozdílných metod, které se navzájem odlišují svojí náročností a časovým rozlišením. Nejpřímočařejší způsoby měření můžeme provést pomocí rychlého fotonásobiče nebo použitím fotodetektoru v kombinaci s rychlou elektronikou. Časové rozlišení dosažitelné pomocí fotonásobiče se pohybuje v oblasti nanosekund. U fotodetektorů můžeme dosáhnout rychlejsí časové odezvy, jejich užití je však omezeno jejich citlivostí.

Chceme-li přesáhnout mez rozlišení, kterou nám poskytují metody založené pouze na elektronice, musíme použít bud' metody kombinující elektroniku s optikou, nebo celooptické nelineární metody.

Jako příklad kombinovaného řešení uved'me rozmítací kameru, jejíž časové rozlišení je řádově pikosekunda. Rozmítací kamera (streak camera) funguje tak, že nám převádí časové rozlišení na prostorové. Podrobný popis její činnosti lze nalézt například v [17].

Stále větší uplatnění získávají ve spektroskopii nelineární materiály, ve kterých může po dopadu laserového světla dojít ke vzniku nelineárních jevů. V časově rozlišené spektroskopii se konkrétně užívá optická Kerrova závěrka a optická konverze (generace záření součtové a rozdílové frekvence). Tyto metody nám umožňují provést měření s rozlišením řádově 200 femtosekund.

### 4.2 Generace záření součtové frekvence

V kvadraticky nelineárním prostředí můžeme v případě pevně dané geometrie (například pro pevný směr šíření a polarizaci) vyjádřit nelineární polarizaci druhého řádu pomocí efektivního koeficientu nelinearity  $d_{eff} = \frac{1}{2}\chi_{eff}^{(2)}$ :

$$P_{NL}^{(2)} = \varepsilon_0 2d_{eff} \mathcal{E}^2(t) = \varepsilon_0 2d_{eff} \mathcal{E}(t) \mathcal{E}^*(t), \quad (4.1)$$

kde \* značí komplexní sdružení.

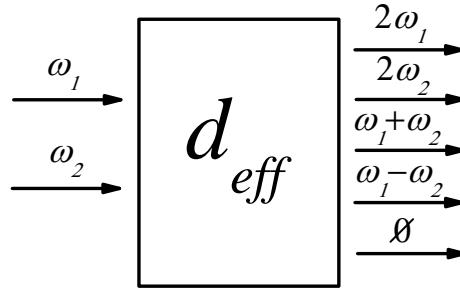
Budeme-li předpokládat elektrické pole  $\mathcal{E}(t)$ , které obsahuje dvě harmonické složky na frekvencích  $\omega_1$  a  $\omega_2$ :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_1(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + \mathcal{E}_2(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + c.c., \quad (4.2)$$

pak po dosazení do (4.1) dostaneme

$$\begin{aligned}
P_{NL}^{(2)} &= P(2\omega_1)e^{-i2\omega_1 t} + P(2\omega_2)e^{-i2\omega_2 t} + P(\omega_1 + \omega_2)e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + P(\omega_1 - \omega_2)e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + P(0) + c.c., \\
P(2\omega_1) &= \varepsilon_0 2d_{eff} \mathcal{E}_1^2(\omega_1), \\
P(2\omega_2) &= \varepsilon_0 2d_{eff} \mathcal{E}_2^2(\omega_2), \\
P(\omega_1 + \omega_2) &= \varepsilon_0 4d_{eff} \mathcal{E}_1(\omega_1) \mathcal{E}_2(\omega_2), \\
P(\omega_1 - \omega_2) &= \varepsilon_0 4d_{eff} \mathcal{E}_1(\omega_1) \mathcal{E}_2^*(\omega_2), \\
P(0) &= \varepsilon_0 4d_{eff} [\mathcal{E}_1(\omega_1) \mathcal{E}_1^*(\omega_1) + \mathcal{E}_2(\omega_2) \mathcal{E}_2^*(\omega_2)]. 
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Rovnice (4.3) nám říká, že vstupní vlny o frekvencích  $\omega_1$  a  $\omega_2$  vyvolají v látce polarizaci, jejíž složky oscilují na dvojnásobných, součtových a rozdílových frekvencích. Polarizační složky jsou pak zdrojem elektrického pole o stejné frekvenci, jako je frekvence dané polarizační komponenty. V materiálu vzniká také složka  $P(0)$ , která odpovídá statické polarizaci. Proces je schematicky znázorněn na obrázku 4.1.



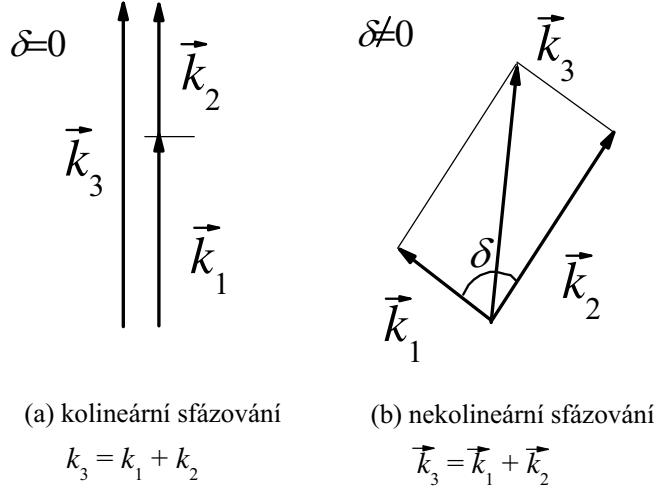
Obrázek 4.1: Elektrické pole (4.2) vytváří v prostředí s kvadratickou nelinearitou polarizační složky o frekvencích  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 + \omega_2$ ,  $\omega_1 - \omega_2$  a stejnosměrnou polarizaci  $P(0)$ .

V praxi však nemusí docházet ke generování všech vln s těmito frekvencemi. Generovány budou pouze ty vlny, pro něž je splněna tzv. podmínka sfázování, která představuje zákon zachování hybnosti (impulzu). Pro proces generace záření součtové frekvence (dále jen SFG), který se též nazývá optickou upkonverzí, má tato podmínka tvar:

$$\vec{k}_{UP} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2, \tag{4.4}$$

kde  $\vec{k}_{UP}$  je vlnový vektor vzniklého záření součtové frekvence.

V případě, kdy jsou vektory  $\vec{k}_{UP}$ ,  $\vec{k}_1$  a  $\vec{k}_2$  rovnoběžné, se (4.4) redukuje na vztah mezi velikostmi vlnových vektorů  $k_{UP} = k_1 + k_2$  (tzv. kolineární sfázování). Svírají-li vektory  $\vec{k}_1$  a  $\vec{k}_2$  nenulový úhel  $\delta$ , pak hovoříme o nekolineárním sfázování (viz Obr. 4.2).



Obrázek 4.2: Kolíneární a nekolíneární sfázování.

Uvážením vztahu mezi velikostí vektoru  $|\vec{k}_i| = k_i$ , vlnovou délkou  $\lambda_i$  a indexem lomu  $n_i$

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} n_i \quad (4.5)$$

přejde při kolíneárním sfázování rovnice (4.4) na

$$\frac{n_{UP}}{\lambda_{UP}} = \frac{n_1}{\lambda_1} + \frac{n_2}{\lambda_2}. \quad (4.6)$$

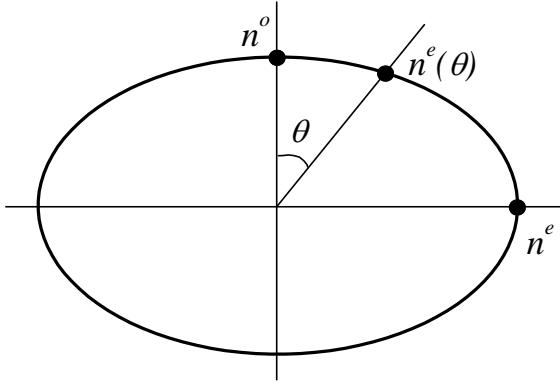
Podmínu sfázování (4.6) nelze efektivně splnit v izotropním prostředí, kde index lomu vykazuje jev známý jako normální disperze (index lomu je rostoucí funkcí frekvence). V zásadě by šlo použít prostředí s anomální disperzí, jev anomální disperze však nastává v blízkosti oblasti, pro kterou je charakteristická absorpce. V praxi se k dosažení (4.6) nejčastěji používá dvojlomný materiál.

V anizotropní látce se světlo šíří tak, že v každém směru mohou postupovat dvě vlny s obecně různými indexy lomu, které jsou lineárně polarizované v navzájem kolmých rovinách. U jednoosého<sup>26</sup> anizotropního krystalu je závislost indexu lomu  $n^e(\theta)$  mimořádné vlny na úhlu  $\theta$  (úhel mezi směrem šíření a optickou osou) dána vztahem (viz např. [9], [11] a [13])

$$\frac{1}{(n^e(\theta))^2} = \frac{\cos^2 \theta}{(n^o)^2} + \frac{\sin^2 \theta}{(n^e)^2}. \quad (4.7)$$

---

<sup>26</sup>Optická osa krystalu je přímka, která odpovídá takovému směru šíření světla, v němž nedochází k dvojlomu.



Obrázek 4.3: Závislost indexu lomu  $n^e(\theta)$  mimořádné vlny na úhlu  $\theta$  (úhel mezi směrem šíření a optickou osou). Hodnota extraordinárního indexu lomu se mění od hodnoty  $n^o$  pro  $\theta=0^\circ$ , až do hodnoty  $n^e$  pro  $\theta=90^\circ$ .

Obecně nelze (4.6) splnit, pokud se budou všechny tři vlny ( $\omega_1$ ,  $\omega_1$  a  $\omega_{UP}$ ) šířit v krystalu jako ordinární paprsky. Bude-li však jeden paprsek (případně dva paprsky) postupovat jako extraordinární, můžeme dosáhnout splnění (4.6) pomocí změny úhlu  $\theta$ . Tato metoda se nazývá úhlové ladění<sup>27</sup>. Pokud budou mít oba dopadající svazky v krystalu navzájem rovnoběžnou polarizaci (tj. když se budou oba šířit jako ordinární nebo extraordinární svazky), hovoříme o sfázování typu I. V případě navzájem ortogonálních polarizací svazků  $\omega_1$  a  $\omega_2$  pak máme sfázování typu II. Pro negativní<sup>28</sup> jednoosý krystal lze podmínu sfázování splnit pouze tehdy, pokud se  $\vec{k}_{UP}$  šíří jako extraordinární. U pozitivního<sup>29</sup> jednoosého krystalu naopak nesmí být  $\vec{k}_{UP}$  extraordinárním. Tyto poznatky jsou shrnutu v tabulce 4.1.

	poz. jednoosý krystal ( $n^e > n^o$ )	neg. jednoosý krystal ( $n^e < n^o$ )
typ I	$\frac{n_{UP}^o}{\lambda_{UP}} = \frac{n_1^e}{\lambda_1} + \frac{n_2^e}{\lambda_2}$ $n_{UP}^o \omega_{UP} = n_1^e \omega_1 + n_2^e \omega_2$	$\frac{n_{UP}^e}{\lambda_{UP}} = \frac{n_1^o}{\lambda_1} + \frac{n_2^o}{\lambda_2}$ $n_{UP}^e \omega_{UP} = n_1^o \omega_1 + n_2^o \omega_2$
typ II	$\frac{n_{UP}^o}{\lambda_{UP}} = \frac{n_1^o}{\lambda_1} + \frac{n_2^e}{\lambda_2}$ $n_{UP}^o \omega_{UP} = n_1^o \omega_1 + n_2^e \omega_2$	$\frac{n_{UP}^e}{\lambda_{UP}} = \frac{n_1^e}{\lambda_1} + \frac{n_2^o}{\lambda_2}$ $n_{UP}^e \omega_{UP} = n_1^e \omega_1 + n_2^o \omega_2$

Tabulka 4.1: Kolineární sfázování pro jednoosé krystaly.

Konkrétně - ze vztahů (4.6) a (4.7) dostaneme pro kolineární sfázování typu  $o-o \rightarrow e$  výsledný vztah, z něhož můžeme při znalosti hlavních indexů lomu  $n^o$  a  $n^e$  určit hodnotu

<sup>27</sup>Další možnosti, jak dosáhnout účinné generace, je tzv. teplotní ladění, kterým se ale podrobně zabývat nebudeme.

<sup>28</sup>Jako negativní jsou označovány ty krystaly, které splňují nerovnost  $n^e < n^o$ .

<sup>29</sup>Jako pozitivní jsou označovány ty krystaly, které splňují nerovnost  $n^e > n^o$ .

úhlu  $\theta$ :

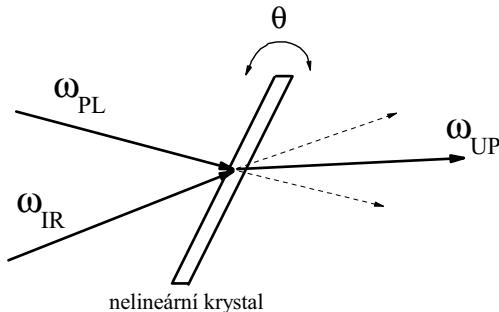
$$\sin^2 \theta = \frac{(n_{UP}^e(\theta))^{-2} - (n_{UP}^o)^{-2}}{(n_{UP}^e)^{-2} - (n_{UP}^o)^{-2}}; \quad n_{UP}^e(\theta) = \frac{\lambda_{UP}}{\lambda_1} n_1^o + \frac{\lambda_{UP}}{\lambda_2} n_2^o. \quad (4.8)$$

### 4.3 Užití upkonverze k měření časově rozlišeného luminiscenčního spektra

Luminiscence polovodičů může být velmi rychlý proces, který trvá často jen několik pikosekund. Chceme-li proměřit časový průběh takto rychlé luminiscence, je třeba měřit s časovým rozlišením až stovek femtosekund ( $\sim 10^{-13}$ s). Vysokého časového rozlišení lze dosáhnout pomocí optické upkonverze.[10]

K provedení časově rozlišeného měření pomocí této metody potřebujeme mít jednoosý anizotropní krystal, který vykazuje nonlinearity druhého řádu. Musíme v něm navíc zaručit konstruktivní splnění podmínky sfázování pro SFG. Toho lze docílit pomocí úhlového ladění, které jsme popsali v části 4.2.

Na nonlineární krystal necháme zároveň dopadat záření vzniklé luminiscencí a nasměrovaný (tzv. spínací) laserový svazek. Vlnový vektor luminiscenčního resp. laserového záření budeme označovat dolním indexem  $_{PL}$  resp.  $_{IR}$  (z anglického photoluminescence resp. infrared [dle použité spektrální oblasti]).



Obrázek 4.4: Schematické znázornění SFG v nonlineárním krystalu. Konstruktivní podmínky sfázování je dosaženo pomocí úhlového ladění.

Záření součtové frekvence je v krystalu generováno pouze po dobu, kdy jsou v krystalu přítomny oba pulzy. Krátký IR svazek tak určuje časový interval, ve kterém dochází ke generaci záření součtové frekvence.

Intenzita generovaného záření součtové frekvence je v případě splnění podmínky sfázování rovna

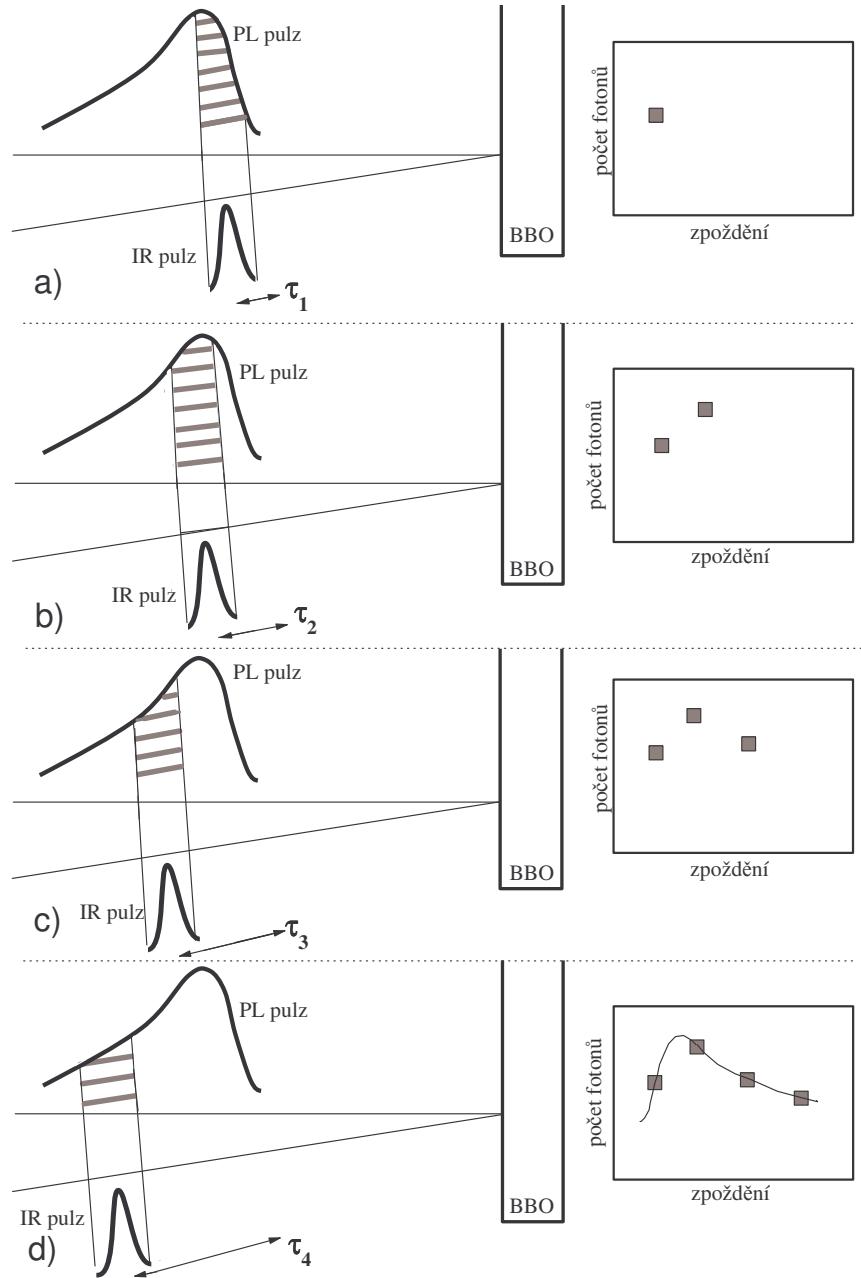
$$I_{UP}(t) = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 L^2}{\lambda_{UP}^2 \epsilon_0 c n_{IR} n_{PL} n_{UP}} I_{IR}(t) I_{PL}(t), \quad (4.9)$$

kde  $L$  je délka krystalu. Postup odvození tohoto vztahu lze nalézt například v [9]<sup>30</sup>.

Ze vztahu (4.9) vidíme, že intenzita generovaného záření je úměrná luminiscenčnímu záření:  $I_{UP}(t) \sim I_{PL}(t) I_{IR}(t)$ . Malou změnou jednoho ramene můžeme tedy volit zpoždění

<sup>30</sup>Autor [9] neudává vztah (4.9) v soustavě SI.

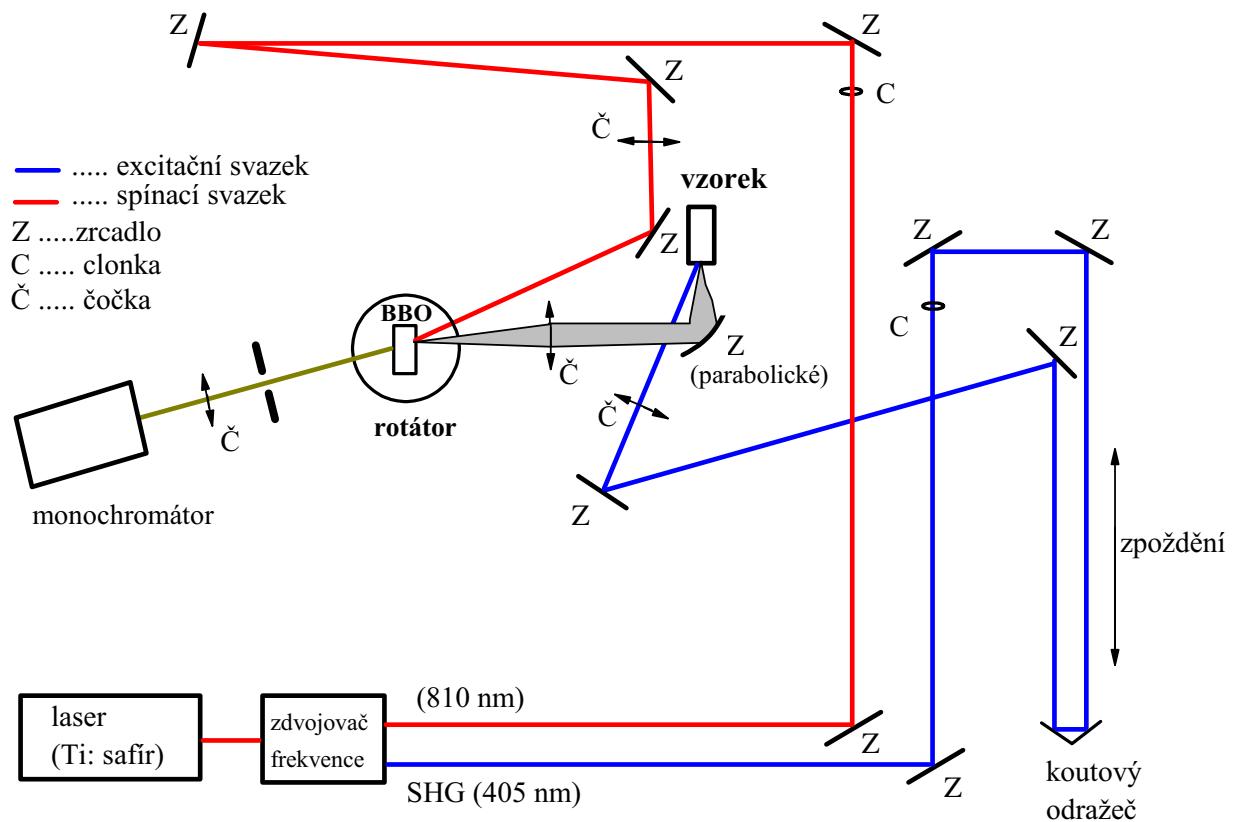
dopadu IR paprsku na krystal a proměřit tak intenzitu luminiscence v různých časech. Záření součtové frekvence lze díky jeho odlišné frekvenci vybrat ze světelného svazku vycházejícího z krystalu pomocí spektrometru a poté registrovat například čítáním fotonů. Princip měření vidíme na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Časově rozlišené měření luminiscence je založeno na tzv. principu optické závěrky. Spínací IR pulz nám při daném zpoždění  $\tau_1$  „vyřezává“ část PL pulzu. V této konfiguraci zaregistrujeme určitý počet fotonů, který vyneseme do grafu znázorněném v pravé části obrázku. Následně nastavíme zpoždění  $\tau_2$ , čímž „vyřízneme“ další část PL pulzu a opět provedeme detekci. Celý proces opakujeme. Jako nelieární prostředí je na obrázku uveden krystal BBO (podrobněji viz dále).

## 4.4 Uspořádání experimentu a zpracování naměřených dat

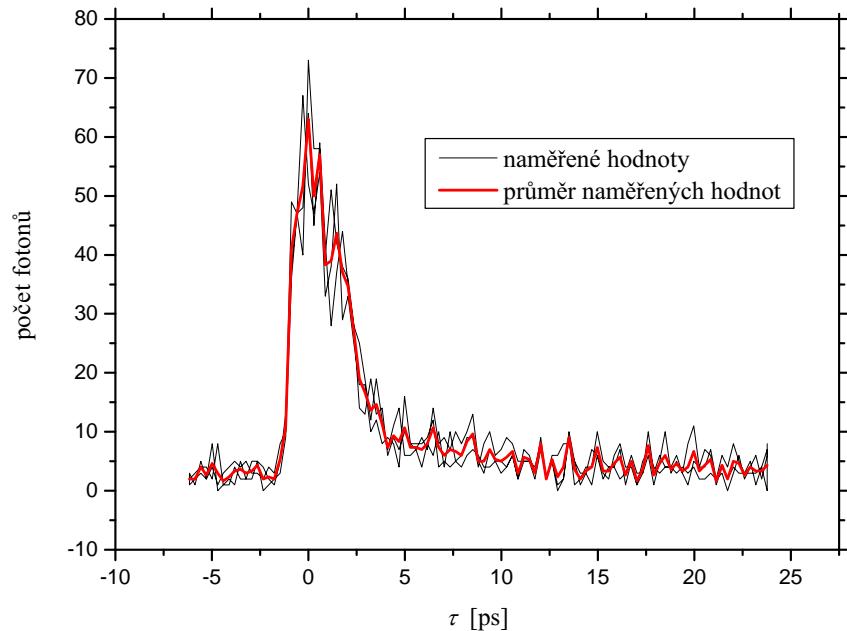
U vzorku D20 jsme se pokusili proměřit časově rozlišenou luminiscenci. Použili jsme poměrně komplikovanou aparaturu, která je schematicky znázorněna na obrázku 4.6. Záření femtosekundového Ti: safírového laseru (Tsunami, Spectra Physics, vlnová délka 810 nm, šířka pulzu 100 fs, opakovací frekvence 82 MHz) jsme nasměrovali do zdvojovače frekvence, na jehož výstupu jsme kromě vstupujícího svazku získali i záření oscilující na dvojnásobné frekvenci. Laserové světlo na 405 nm jsme použili k excitaci vzorku, IR svazek nám posloužil jako spínací svazek. Ke generaci záření součtové frekvence jsme použili negativní jednoosý krystal BBO (beta-bariumborat krystal,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ). Téměř kolineárního sfázování typu I (viz tabulka 4.1) jsme dosáhli prostřednictvím úhlového ladění (BBO byl umístěn na rotátoru, kterým jsme mohli měnit natočení krystalu). Získaný signál součtové frekvence byl nasměrován na monochromátor a detekován fotonásobičem (Hamamatsu).



Obrázek 4.6: Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené luminiscence pomocí optické upkonverze.

### **Vzorek D20**

U vzorku D20 se nám bohužel podařilo zachytit pouze signál odpovídající Ramanovu rozptylu na vlnové délce  $\lambda_{PL}=465$  nm (obr. 4.7). Neúspěch měření si vysvětlujeme tím, že intenzita PL vzorku D20 není dostatečně veliká na to, abychom byli schopni zachytit signál pomocí optické upkonverze.



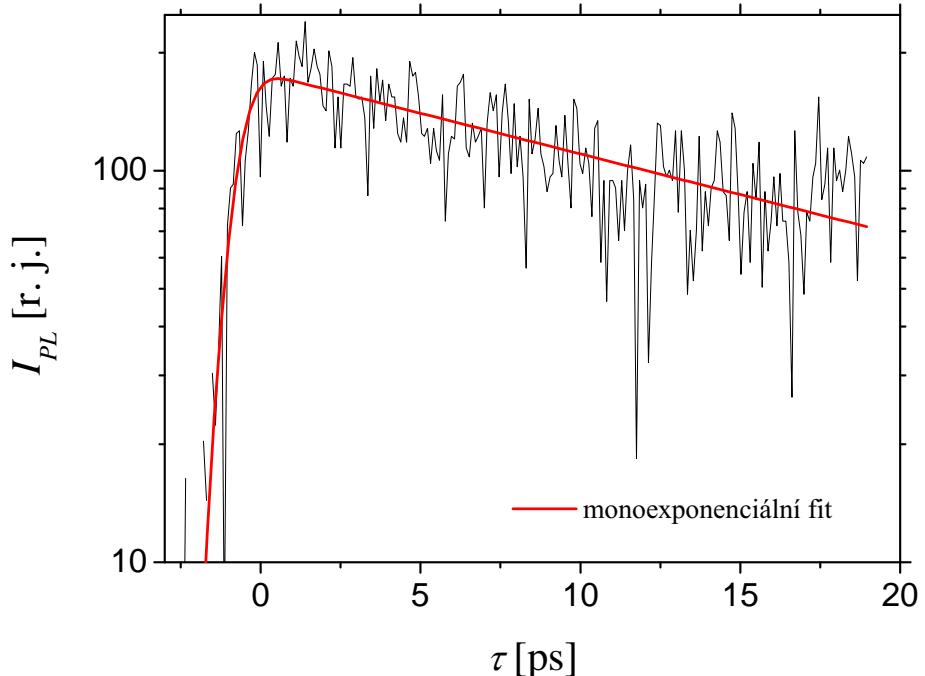
*Obrázek 4.7:* Signál odpovídající Ramanovu rozptylu na vzorku D20.

### **Vzorek porézního křemíku v UV-etanolu**

Dále jsme se podíleli na měření časově rozlišené luminiscence vzorku nanokrystalů křemíku připraveného jiným způsobem: vzorku porézního křemíku v UV-etanolu. Tento vzorek byl vyroben na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Elektrochemickým leptáním křemíku vznikl nejprve porézní křemík. Část porézního křemíku byla seškrábána a získaný nanokrystalický prášek byl nasypán do UV-etanolu<sup>31</sup> a promíchán.

K excitaci vzorku bylo použito laserové záření o vlnové délce 405 nm. Na obrázku 4.8 je znázorněn časový průběh rychlé PL na vlnové délce  $\lambda_{PL}=505$  nm.

<sup>31</sup>UV-etanol propouští ultrafialovou část spektra.



Obrázek 4.8: Dynamika PL pozorované u vzorku porézního křemíku v UV-etanolu ( $\lambda_{PL}=505$  nm). K fitaci experimentálních dat jsme použili monoexponenciální funkci  $I_{PL} = I_0 + I_1 e^{-\tau/\tau_1}$ , kde  $\tau_1$  je doba doznívání (časová konstanta) [ $\tau_1 \approx 20$  ps].

Dle [15, 16] můžeme počáteční rychlý pokles PL vysvětlit účinným zachycením excitovaných nosičů náboje na povrchových stavech nanokrystalu. Tento záchyt vede k separaci elektronů a dér a tím také k vyhasínání zářivé excitonové rekombinace uvnitř nanokrystu. Následující průběh PL je spojován s relaxací nosičů na povrchových stavech.

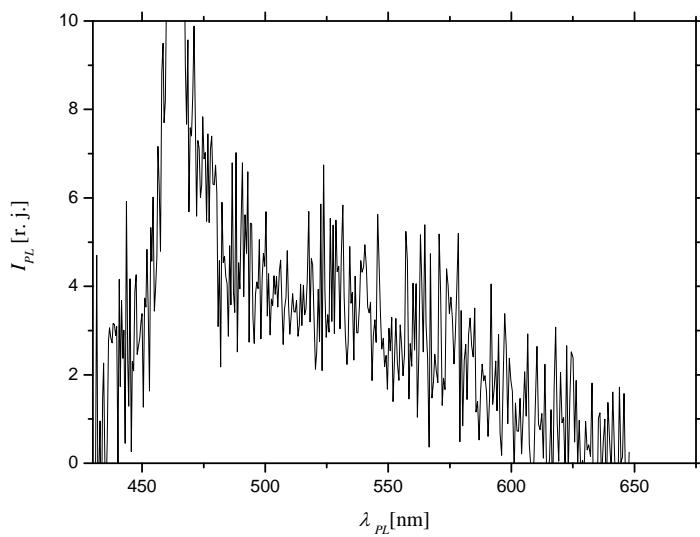
Časový průběh na obrázku 4.8 se však (na rozdíl od výsledků v [15] a [16]) vyznačuje monoexponenciálním<sup>32</sup> průběhem PL s časem doznívání kolem 20 ps.

Autoři [47] udávají, že exciton v polysilanu doznívá na cca 20 ps. S nutnou rezervou bychom se tedy mohli domnívat, že zaznamenaný průběh PL odpovídá přítomnosti polysilanů, které byly navíc navrhnuty jako jedno z možných vysvětlení luminiscence porézního křemíku ve viditelné oblasti [48].

Časově rozlišené luminiscenční spektrum v maximu  $I_{PL}(\tau)$  (tj. pro  $\tau=0$  ps) je vyneseno na obrázku 4.9.

---

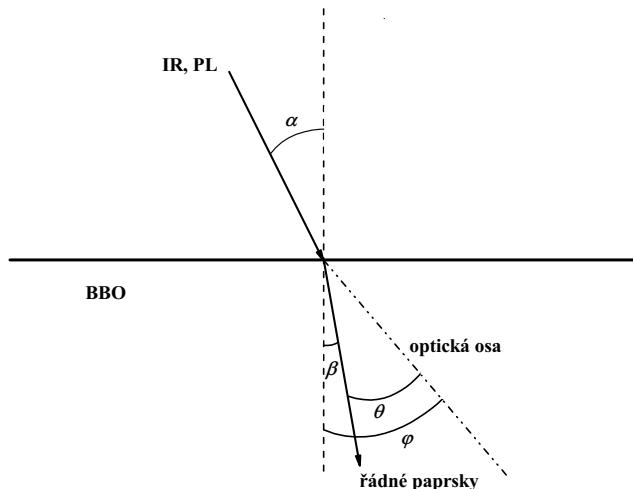
<sup>32</sup>Autoři [15] a [16] naměřená data fitují dvojexponenciální funkci.



Obrázek 4.9: Časově rozlišené luminiscenční spektrum NCs v UV-etanolu v maximu  $I_{PL}(\tau)$  (tj. pro  $\tau=0$  ps). Pík se středem okolo 465 nm odpovídá Ramanovu rozptylu.

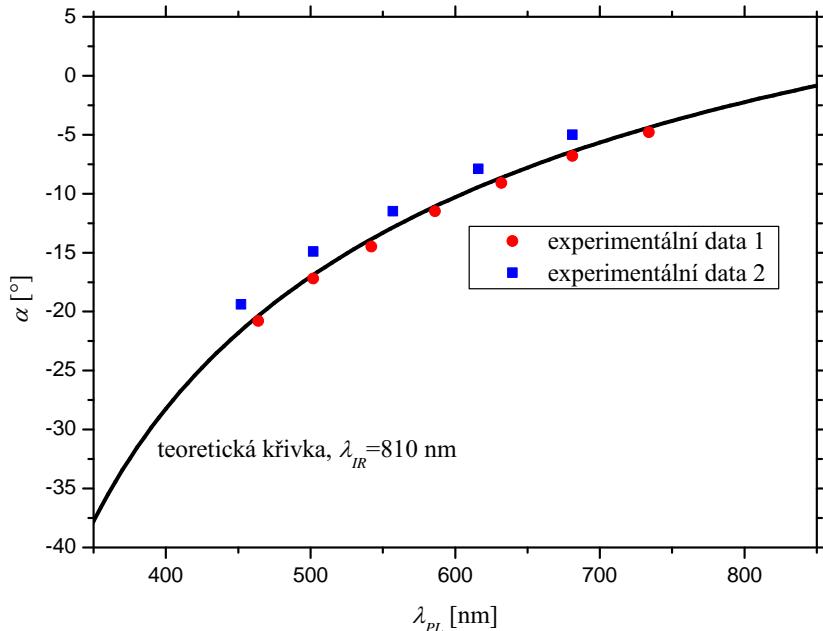
### ***Ověření přesnosti nastavení kolineárního sfázování***

Při uspořádání znázorněném na obrázku 4.6 je nelineární krystal BBO umístěn na rotátoru, který nám umožňuje měnit hodnotu úhlu dopadu svazků dopadajících na povrch krystalu. Ze znalosti úhlu  $\theta$  a úhlu  $\varphi$ , který svírá optická osa krystalu s kolmicí na rovinu povrchu krystalu (viz obr. 4.10), můžeme vypočítat odpovídající úhel dopadu luminiscenčního resp. laserového svazku. Při kolineárním sfázování máme tu výhodu, že (i) úhly dopadu  $\alpha_{PL}$  a  $\alpha_{IR}$  jsou si rovny,  $\alpha_{PL}=\alpha_{IR}=\alpha$  a (ii) úhel  $\delta$  mezi IR a PL paprskem uvnitř krystalu je nulový.



Obrázek 4.10: Lom spínacího a luminiscenčního svazku při vstupu do nelineárního krystalu BBO.

Teoreticky vypočtenou spektrální závislost  $\alpha = \alpha(\lambda_{PL})$  jsme vynesli do obrázku 4.11. Při výpočtu jsme použili předpoklad kolineárního sfázování, zákon lomu<sup>33</sup>, konkrétní hodnotu úhlu  $\varphi=27,5^\circ$  a přibližné hodnoty  $n^o$  a  $n^e$  v BBO jako funkce vlnové délky v mikrometrech, které lze nalézt například v [10]<sup>34</sup>. Teoretické hodnoty jsme porovnali s hodnotami naměřenými<sup>35</sup>.



Obrázek 4.11: Porovnání teoreticky stanovené ladicí křivky pro kolineární sfázování v krystalu BBO s naměřenými daty.

Vidíme, že kolineární podmínku sfázování lze s poměrně velkou přesností v praxi splnit. Jednotlivá experimentální data můžeme proložit křivkou, která vznikne posunutím teoreticky vypočtené křivky ve směru vertikální osy, což může být způsobeno odchylkou v kalibraci rotátoru.

<sup>33</sup>Při geometrii naznačené na obrázku 4.10 má zákon lomu tvar  $\sin \alpha = n^o \sin(\varphi - \theta)$ . Pro úhly dopadu a lomu jsme zavedli následující znaménkovou konvenci: úhly jsou kladné, je-li paprsek od kolmice dopadu odkloněný stejným směrem jako optická osa; a záporné, je-li paprsek od kolmice dopadu odkloněný na opačnou stranu než optická osa.

<sup>34</sup> $n^o(\lambda) = \left[ 2,7405 + \frac{0,0184}{\lambda^2 - 0,0179} - 0,0155\lambda^2 \right]^{1/2}; n^e(\lambda) = \left[ 2,3730 + \frac{0,0128}{\lambda^2 - 0,0156} - 0,0044\lambda^2 \right]^{1/2}$

<sup>35</sup>Experimentální data naměřili Ph.D. studenti K. Žídek a B. Dzurňák a byla použita s jejich souhlasem.

## 5 Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium nanostrukturálního křemíku v podobě (1) koloidních nanočástic vytvořených laserovou ablaci do deionizované vody a (2) porézního křemíku v UV-etanolu.

Pomocí femtosekundové laserové ablaci monokrystalické křemíkové destičky do kapaliny, jejíž experimentální upořádání jsme navrhli a sestavili, jsme si připravili několik koloidních vzorků křemíkových nanokrystalů (tabulka 3.1).

Tyto vzorky jsme charakterizovali pomocí časově integrované fotoluminiscenční spektroskopie, měření extinkce, transmisní elektronové mikroskopie, Ramanovy spektroskopie, rentgenové difrakce a časově rozlišeného měření fotoluminiscence.

Při měření časově integrované luminiscence jsme zaznamenali emisi v modré oblasti spektra (viz obrázky 3.4 až 3.7). Intenzivnější luminiscenci jsme pozorovali u vzorků připravených za vyšší hodnoty energie v pulzu (viz obr. 3.6). Navíc se ukázalo, že stárnutí nanokrystalů v deionizované vodě efektivně zvyšuje intenzitu luminiscence, jak je patrné z obrázku 3.7. Vzrůst modré luminiscence je zřejmě způsoben pasivací povrchových stavů a defekty v oxidové vrstvě na povrchu nanokrystalů.

Použitím spektrofotometru Specord 250 jsme proměřili závislost extinkce na vlnové délce. Zjistili jsme (viz obr. 3.9), že vzorek připravený při vyšší hodnotě energie v pulzu absorbuje v oblasti od 300 nm do 600 nm více než vzorek získaný při nižší hodnotě energie v pulzu.

K pozorování jednotlivých nanočástic jsme použili transmisní elektronový mikroskop JEM 1011 (viz obrázky 3.10 až 3.14). Distribuce velikostí nanočástic pozorovaných u vzorku D20 je dobře popsána tzv. logaritmicko-normálním rozdělením (obrázek 3.15). Střední hodnota velikostí nanočástic zde vychází  $(86 \pm 7)$  nm. Pozorované nanočástice mohou být jednak velké nanokrystaly o rozměrech větších než 10 nm, které jsou pro nás z hlediska studia optických vlastností nezajímavé, jednak shluky malých nanokrystalů (klastrů). Přítomnosti velkých nanokrystalů odpovídají výsledky rentgenové difrakce (viz níže). Vytváření shluků malých křemíkových NCs je kvůli možným chemickým reakcím velmi pravděpodobné. Jakmile NCs vstoupí do deionizované vody, jejich povrch se pokryje  $\text{SiO}_x$  komplexy, které potlačí jejich další růst. Tyto komplexy se stabilizují pomocí agregace (shlukování).

K proměření Ramanových spekter bylo třeba zvýšit koncentraci nanokrystalů. Koloidní vzorky jsme proto nanesli na podložní sklíčko a nechali odpařit. Takto jsme získali celkem dvě vrstvy na skle (jedna vznikla odpařením vzorku D20, k přípravě druhé jsme použili vzorky D26, D27 a D28). Samotné měření jsme provedli na mikrospektrometru inVia Reflex (Renishaw). V Ramanově spektru objemového křemíkového krystalu se na  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  objevil pík odpovídající optickým fononům. U vrstvy vzorku D20 odpařeného na skle jsme pozorovali červený posuv tohoto píku o necelý převrácený centimetr (obr. 3.19). U odpařených vzorků D26, D27 a D28 se objevil jednak červený posuv o  $2 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 3.20), ale také modrý posuv o méně jak půlku převráceného centimetru (obr. 3.21). Příčinou červeného posuvu může být (i) působení napětí v tahu nebo (ii) kvantové omezení fononu. V druhém případě by červený posuv o  $2 \text{ cm}^{-1}$  (resp.  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ) způsobily nanokrystaly o velikosti  $\approx 4 \text{ nm}$  (resp.  $\approx 8 \text{ nm}$ ), což je však větší hodnota, než bychom u modré svítících nanokrystalů čekali (porovnání s dostupnou literaturou, např. [19], [26], [27] a [29]). Nečekaně vysoké hodnoty lze přisuzovat široké distribuci velikostí nanoobjektů, kdy

nám větší objekty zastíní ty menší. Posuv směrem k vyššímu vlnočtu (viz obr. 3.21) je pravděpodobně způsoben napětím v tlaku.

Vzorek odpařených koloidních roztoků D26, D27 a D28 jsme dále vložili do difrakтомetru PANalytical X’Pert PRO a provedli měření rentgenové difrakce. V difrakčním spektru (obr. 3.24) jsme na  $2\theta = 28,39^\circ$  a  $47,30^\circ$  nalezli dva křemíkové píky, které odpovídají Millerovým indexům [111] a [220]. Pomocí komerčního programu X’Pert High Score Plus jsme určili jejich pološírky ( $w_m \approx 0,36^\circ$  pro Si pík [111] a  $w_m \approx 0,56^\circ$  pro Si pík [220]) a kvůli nezanedbatelné hodnotě pološírky přístrojové funkce provedli korekci velikosti pološírek  $w_m$ . Z Debyeovi-Scherrerovi rovnice jsme pak získali velikost nanokrystalů  $d \approx 41$  nm pro Si pík [111] resp.  $d \approx 18$  nm pro Si pík [220]. To jsou však mnohem větší hodnoty, než bychom u modré svítících nanokrystalů čekali (viz literatura zmíněná v předchozím odstavci). Nečekaně vysoké hodnoty přisuzujeme široké distribuci velikostí nanoobjektů, kdy nám větší objekty zastíní ty menší. Nepřesnost do výpočtu byla pravděpodobně vnesena i odečtem pološírky difrakčního píku, jelikož nevíme, s jakou přesností komerční software odečet provedl. Fitování maxim bylo vzhledem k poměru signál/šum (viz obr. 3.25) zatíženo velkou chybou. V difrakčním spektru jsme také zaznamenali několik píků, které pravděpodobně vznikly přítomností NaCl, který se nám nechtěně dostal do vzorku. Naměřené polohy píků dobře souhlasí s tabulkovými hodnotami (viz tabulka 3.3).

Pomocí optické upkonverze jsme se pokusili proměnit časově rozlišené fotoluminiscenční spektrum. U koloidních vzorků se nám bohužel nepodařilo nalézt signál. Neúspěch měření si vysvětlujeme tím, že intenzita luminiscence těchto vzorků nebyla dostatečně veliká na to, abychom byli schopni zachytit signál pomocí optické upkonverze.

Dále jsme se podíleli na měření časově rozlišené luminiscence vzorku porézního křemíku v UV-etanolu, který byl vyroben na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Zaznamenali jsme monoexponenciální průběh luminiscence (viz obr. 4.7) s časem doznívání kolem 20 ps. S velkým otazníkem přisuzujeme tento průběh přítomnosti polysilanů.

Při měření časově rozlišené luminiscence jsme použili experimentální uspořádání (obr. 4.6), při kterém jsme téměř kolineárního sfázování typu  $o - o \rightarrow e$  dosáhli pomocí úhlového ladění krystalu BBO. Pro toto uspořádání jsme teoreticky vypočetli tzv. ladící křivku (závislost optimální orientace krystalu na vlnové délce luminiscenčního záření), kterou jsme porovnali s naměřenými daty (viz obrázek 4.11). Zjistili jsme, že kolineární podmínu sfázování lze s poměrně velkou přesností v praxi splnit. Jednotlivá experimentální data můžeme proložit křivkou, která vznikne posunutím teoreticky vypočtené křivky ve směru vertikální osy, což si vysvětlujeme odchylkou v kalibraci rotátoru.

Na KCHFO jsme byli první, kdo jsme se pokusili k vytvoření nanostrukturálního křemíku použít metodu laserové ablaci do kapaliny. V této práci jsou uvedeny první výsledky měření na vzorcích připravených touto (pro nás novou) metodou. V budoucnosti by chtělo některá měření dále rozvinout a k charakterizaci vzorků použít více metod. Například transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) by nám umožnila odlišit malé nanokrystaly od jejich shluků.

Při tvorbě této diplomové práce jsme si rozšířili poznatky o křemíkových nanokrys-talech, jejichž studiu bychom se chtěli i nadále věnovat.

## Literatura

- [1] Dolgaev S. I. et al.: *Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*, Applied Surface Science, 2002, pp. 546-551
- [2] Hong M. H. et al.: *Pulsed laser ablation in a cooled liquid environment*, Applied Physics A, 2008, pp. 153-157
- [3] Kuzmin P. G., Shafeev G. A.: *Influence of intensity distribution of laser beam on the properties of nanoparticles obtained by laser ablation of solids in liquids*, Wave Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
- [4] Kabashin A. V.: *Laser Ablation-Based Methods for Nanostructuring of Materiale*, Laser Physics, 2009, Vol. 19, No. 5, pp. 1136-1141
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Laser\\_ablation](http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation), last modified on 2 June 2009
- [6] Jiménez E. et al.: *A novel method of nanocrystal fabrication based on laser ablation in liquid environment*, Superlattices and Microstructures, 2008, pp. 487-493
- [7] Umezawa I. et al.: *Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids*, Journal of Physics: Conference Series 59, 2007, pp. 395-395
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki/Colloid>, last modified on 31 October 2009
- [9] Boyd R.W.: *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992
- [10] Ondráček M.: *Upkonverze luminiscence – studentský projekt*, MFF UK, 2000
- [11] Shah J.: *Ultrafast Luminescence Spectroscopy Using Sum Frequency Generation*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1988, Vol. 24, No. 2, pp. 276-287
- [12] Saleh B. E. A., Teich M. C.: *Základy fotoniky 4*, MatFyzPress, Praha, 1996
- [13] Saleh B. E. A., Teich M. C.: *Základy fotoniky 2*, MatFyzPress, Praha, 1994
- [14] <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/schanz-hans-roland-2002-05-28/PDF/Schanz.pdf>
- [15] Trojánek F. et al.: *Ultrafast photoluminescence in silicon nanocrystals studied by femtosecond up-conversion technique*, Journal of Applied Physics 99, 2006, pp.116108/1-116108/3
- [16] Trojánek F. et al.: *Femtosecond photoluminescence spectroscopy of silicon nanocrystals*, Physica status solidi (c) 3, No.11, 2006, pp. 3873-3876
- [17] [http://en.wikipedia.org/wiki/Streak\\_camera](http://en.wikipedia.org/wiki/Streak_camera), last modified on 7 April 2009
- [18] Yang G. W.: *Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals*, Progress in Material Science 52, 2007, pp. 648-698

- [19] Švrček V. et al.: *Aging effect on blue luminescent silicon nanocrystals prepared by pulsed laser ablation of silicon wafer in de-ionized water*, Applied Physics B 94, 2009, pp. 133-139
- [20] Švrček V. et al.: *Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water*, Applied Physics Letters 89, 2006, pp. 213113/1-213113/3
- [21] Švrček V. et al.: *Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by short pulsed laser ablation in liquid media*, Applied Surface Science 255, 2009, pp. 9643-9646
- [22] Yang S. et al.: *Size and Structure Control of Si Nanoparticles by Laser Ablation in Different Liquid Media and Further Centrifugation Classification*, J. Phys. Chem. C, Vol. 113, No. 44, 2009, pp. 19091-19095
- [23] Kubínek R., Stráská V.: *Úvod do problematiky nanotechnologií* (<http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf>)
- [24] Woggon U.: *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [25] Peyghambarain N. et al.: *Introduction to semiconductor optics*, Prentice-Hall, New Jersey, 1993
- [26] Zhang J.Z. et al.: *Optical and dynamic properties of undoped and doped semiconductor nanostructures*, World Scientific, 2008
- [27] Švrček V. at al.: *Ambient-stable blue luminescent silicon nanocrystals prepared by nanosecond-pulsed laser ablation in water*, Optics Express, Vol. 17, No. 2, 2009, pp. 520-527
- [28] Švrček V. et al.: *Aggregation of Silicon Nanocrystals Prepared by Laser Ablation in Deionized Water*, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, Vol. 2, No. 1, 2007, pp. 15-20
- [29] Lin S.W. et al.: *Synthesis of Water-Soluble Blue Photoluminescent Silicon Nanocrystals with Oxide Surface Passivation*, Small, Vol. 5, No. 1, 2009, pp. 72-76
- [30] Trojánek F. et al.: *Tailoring of nanocrystal sizes in CdSe films prepared by chemical deposition*, Journal of Crystal Growth 209, 2000, pp. 695-700
- [31] [http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission\\_electron\\_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy), last modified on 23 March 2010
- [32] Semaltianos N.G. et al.: *Silicon nanoparticles generated by femtosecond laser ablation in a liquid environment*, J. Nanopart. Res., 2010, pp. 573-580
- [33] Perez D. et al.: *Ablation of Solids under Femtosecond Laser Pulses*, Physical Review Letters, Vol. 89, 2002, pp. 255504/1-255504/4
- [34] Perriere J. et al.: *Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation*, J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, pp. 7069-7076

- [35] Glover T.E. et al.: *Probing particle synthesis during femtosecond laser ablation: initial phase transition kinetics*, Appl. Phys. B 78, 2004, pp. 995-1000
- [36] Zhigilei L.V.: *Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation*, Appl. Phys. A, 2003, pp. 339-350
- [37] Itina T.E. et al.: *Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short laser ablation*, Applied Surface Science 253, 2007, pp. 7656-7661
- [38] Karlík M.: *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*, Čs. čas. fyz. 55, 2005, pp. 457-464
- [39] Zhu K. et al.: *La content and size effects on crystal structure and phase transition of  $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$  nanocrystals*, Physica B 405, 2010, pp. 1388-1393
- [40] Bawendi M.G. et al.: *X-ray structural characterization of large CdSe semiconductor clusters*, J. Chem. Phys. 91 (11), 1989, pp. 7282-7290
- [41] [http://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_scattering](http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_scattering), last modified on 9 March 2010
- [42] [http://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy), last modified on 26 March 2010
- [43] Ledinský M. et al.: *Characterization of mixed phase silicon by Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids 532, 2006, pp. 1209-1212
- [44] Campbell I.H. et al.: *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*, Solid State Communication 58 (10), 1986, pp. 739-741
- [45] Richter H. et al.: *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*, Solid State Communication 39, 1981, pp. 625-629
- [46] Faraci G. et al.: *Modified Raman confinement model for Si nanocrystals*, Physical Review B 73, 2006, pp. 033307/1-033307/4
- [47] Kobayashi A. et al.: *Time-resolved photoluminescence study of organic polysilane-silica hybrid thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids, 299-302, 2002, pp. 1052-1056
- [48] Allan G. et al.: *Excitons in silicon nanostructures*, Journal of Luminescence 57, 1993, pp. 239-242
- [49] Wolf I.: *Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits*, Semicond. Sci. Technol. 11, 1996, pp. 139–154