

Ultrarychlá laserová spektroskopie

Petr Malý, Petr Němec, František Trojáněk

Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 3, Praha 2

Rozvoj laserových technologií vede kromě jiného k neustálému zdokonalování metod časově rozlišené optické spektroskopie, která nyní dovoluje ve viditelném spektrálním oboru studovat rychlé děje v látkách s časovým rozlišením desítek femtosekund. Článek připomíná experimentální zázemí ultrarychlé spektroskopie a popisuje některé její nejčastěji používané metody. Možnosti ultrarychlé spektroskopie pak ilustruje na výsledcích, které jsme získali při zkoumání ultrarychlých relaxačních dějů v polovodičích a polovodičových nanostrukturách.

Úvod

Optická spektroskopie využívá interakce světla s látkami ke zkoumání jejich vlastností. Přívlástek ultrarychlá se ve spojení s optickou spektroskopií používá, pokud je dosažené rozlišení lepší než stovky pikosekund, v posledním desetiletí lepší než stovky femtosekund.

Již první rubínový laser, který spustil T. Maiman v roce 1960, generoval mikrosekundové světelné pulzy, jejichž intenzita a koherenční vlastnosti byly nesrovnatelné s tehdy známými světelnými zdroji. Bylo zřejmé, že se otevírají kromě jiného i nové možnosti optické spektroskopie. V současné době, o padesát let později, jsou k dispozici attosekundové a více než terawattové laserové pulzy. Ultrarychlá spektroskopie studuje dynamiku excitací v mikrosvětě tak, že sleduje časový vývoj určitých optických vlastností zkoumané látky poté, co byla excitována krátkým laserovým pulzem. Synchronizace a přesné nastavení času záznamu optických vlastností je zajišťováno zpravidla nastavováním dráhových rozdílů mezi prolétávajícími světelnými pulzy. Využívá se tak velké, ale konečné hodnoty rychlosti šíření světla: světelný pulz urazí ve vzduchu přibližně 300 mikrometrů za 1 pikosekundu.

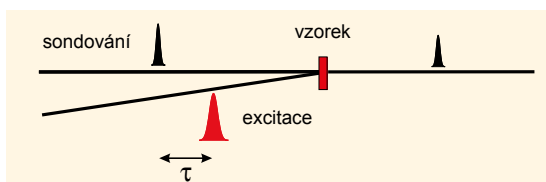
Hlavním parametrem, který určuje časové rozlišení měření, je časová délka používaného pulzu. Časová délka pulzu t_p souvisí s jeho spektrální šířkou $\Delta\nu$ (plné šířky v polovině maxima časového a spektrálního profilu) podle Fourierovy transformace $\Delta\nu t_p \geq K$, kde hodnota konstanty K je řádově rovna 1; závisí na tvaru optického pulzu (0,441 pro gaussovský pulz). Rovnost platí v případě, že je nosná frekvence pulzu v čase konstantní (transformačně omezené pulzy). Tento vztah ukazuje, že čím je kratší pulz v čase, tím musí mít větší spektrální šířku. Například pro pulz časové délky 10 fs s nosnou vlnovou délkou 800 nm vychází poměr spektrální šířky k nosné frekvenci $\Delta\nu/\nu \approx 0,1$. Vzhledem ke křídům spektrálního profilu obsahuje takový pulz téměř celé viditelné spektrum světla. Ze vztahu tedy plyne, že v dané spektrální oblasti existuje (pro běž-

né symetrické tvary pulzů) minimální časová délka pulzů, pod níž nelze jít. Skutečně, musí být přibližně $\nu \geq \Delta\nu$, tedy $t_p \geq 1/\nu = T$, kde T je časová perioda kmitu vlny na nosné frekvenci (pro zmíněnou vlnovou délku 800 nm činí 2,67 fs). Ve viditelné spektrální oblasti má T hodnotu jednotek femtosekund, proto se hovoří o femtosekundové bariéře. V laserové spektroskopii ovšem znamená použití ultrakrátkých světelných pulzů ztrátu spektrálního rozlišení. Pro studium dynamiky určitého jevu je proto vždy nutné zvolit jistý kompromis mezi rozlišením v časové a spektrální oblasti. Souvislost mezi časovými a spektrálními vlastnostmi je ovšem inherentní vlastností všech procesů.

Elektrické pole ultrakrátkého světelného pulzu lze chápat jako nosnou vlnu s jistou frekvencí a určitou (absolutní) fází, která je v čase modulovaná obálkovou funkcí. Již brzy po objevu laseru se objevily experimentální studie interakce světla s látkami, které využívaly dané délky intenzitní obálky (krátké světelné záblesky), jež dnes dovolují podobně jako fotografický blesk „zmrazit“ při záznamu například pohyby molekul nebo elektronů. V poslední době dosažená generace attosekundových pulzů (v daleké ultrafialové nebo rentgenové spektrální oblasti) posouvá hranice časového rozlišení a dovoluje studium nových jevů [1]. Vysoké světelné intenzity, které jsou důsledkem koncentrace energie laserových pulzů do velmi krátkého časového intervalu, jsou využívány v nelineárně optických experimentech a při opracování materiálů. Očekávané extrémně vysoké světelné intenzity otevrou pole zcela novému fyzikálnímu výzkumu hmoty a polí [2]. Nověji se rozvinuly experimentální metody, které využívají také koherenčních vlastností světelných polí ultrakrátkých pulzů [3]. Rozvoj koherentních metod byl v poslední době podmíněn zejména zvládnutím přesné stabilizace absolutní fáze sledu ultrakrátkých laserových pulzů [4]. To ovšem otevřelo také trochu paradoxně cestu novým metodám optické spektroskopie s vysokým spektrálním rozlišením [5] a laserové metrologie [6].

Na Matematicko-fyzikální fakultě UK se zabýváme ultrarychlou laserovou spektroskopií od začátku

» V současné době převládá v ultrarychlé laserové spektroskopii použití titansafírového laseru. «



Obr. 1 Princip metody excitace a sondování.

osmdesátých let 20. století. Soustředíme se zejména na metody, které využívají krátké délky optických pulzů a studujeme především ultrarychlé procesy v polovodičích a polovodičových nanostrukturách.

V tomto článku se po stručném úvodu do experimentálního zázemí ultrarychlé spektroskopie, v němž připomeneme principy generace ultrakrátkých laserových pulzů a uvedeme některé nejčastěji používané metody, budeme věnovat vybraným oblastem výzkumu dynamických procesů v polovodičích.

PŘEHLED EXPERIMENTÁLNÍCH METOD ULTRARYCHLÉ LASEROVÉ SPEKTROSKOPIE

Lasery generující ultrakrátké optické pulzy

Ultrakrátké pulzy se získávají zpravidla pomocí laserů, které pracují v režimu synchronizace módů, při kterém jsou podélné módy oscilující v laserovém rezonátoru pevně sfázovány. Tento režim je v laseru zajištěn obvykle modulací ztrát v laserovém rezonátoru. Pokud je modulace řízena vnějším signálem, mluví se o aktivní módové synchronizaci, když je vyvolána světelným polem obíhajícím v rezonátoru, jde o pasivní synchronizaci módů. Jako první byla demonstrována aktivní synchronizace módů (v první polovině 60. let 20. stol. v plynových laserech), kterou lze použít ke generaci pulzů v plynových nebo pevnolátkových laserech (např. argonový iontový laser nebo Nd:YAG laser) s délkou rádo- vě 100 ps. Ke konci 70. let minulého století byly získány pulzy délek 5–50 ps v pevnolátkových laserech (Nd:YAG laser), ve kterých byla pasivní módová synchronizace zajištěna vložení saturabilního absorbéru (optický element, často kyveta s roztokem organického barviva, jehož propustnost roste s rostoucí intenzitou dopadajícího světla) do laserového rezonátoru. Subpikosekundové pulzy délek ≥ 50 fs lze generovat v barvivových laserech s pasivní módovou synchronizací, které byly hlavními zdroji ultrakrátkých pulzů v osmdesátých letech 20. století. V devadesátých letech pak začaly být barvivové lasery nahrazovány laditelnými pevnolátkovými lasery, jejichž aktivní prostředí je tvořeno ionty přechodného kovu ve vhodném dielektrickém krystalu.

V současné době převládá v ultrarychlé laserové spektroskopii použití titansafírového laseru (Ti^{3+} : Al_2O_3). Jeho aktivní prostředí má velkou spektrální šířku zesílení, která umožňuje generaci pulzů délek jednotek femtosekund a laditelnost v širokém intervalu přibližně 700–1 000 nm. Optimálního režimu synchronizace módů se v tomto laseru zpravidla dosahuje modifikací pasivní módové synchronizace. Optické ztráty v rezonátoru jsou modulovány pomocí nerezonančního optického nelineárního jevu třetího řádu, tzv. kerrovskou nelinearitou (kerrovskou čočkou). Tato kerrovská synchronizace módů se doplňuje přesným nastavením rovnováhy mezi disperzí grupových rychlostí a automodulací fáze elektrického pole pulzu obíhajícího v rezonátoru. Tímto postupem je možné generovat světelné pulzy délek na hranici femtosekundové bariéry.

Velkého pokroku se dosáhlo i v oblasti zesilování intenzity ultrakrátkých pulzů, zejména zavedením metody zesilování „čerpovaných“ (tj. frekvenčně modulovaných) pulzů ke konci osmdesátých let 20. století.

Vybraná experimentální uspořádání ultrarychlé laserové spektroskopie

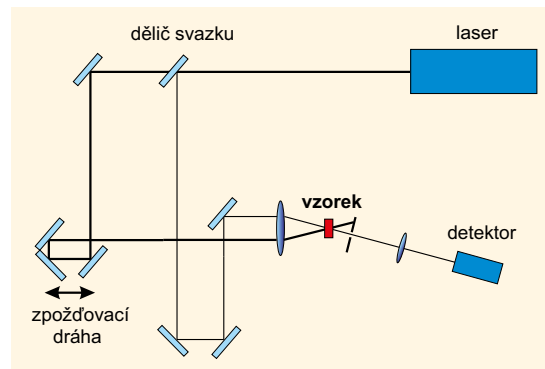
Ultrarychlá laserová spektroskopie představuje dnes široké spektrum experimentálních metod a uspořádání, která přinesla mnoho zásadních výsledků ve fyzice, chemii, biologii a medicíně. Za základní metody lze v současné době považovat měření přechodné absorpce nebo odrazivosti metodou excitace a sondování, metody směšování vln a měření dozínání fotoluminiscence excitované ultrakrátkým optickým pulzem.

Metoda excitace a sondování

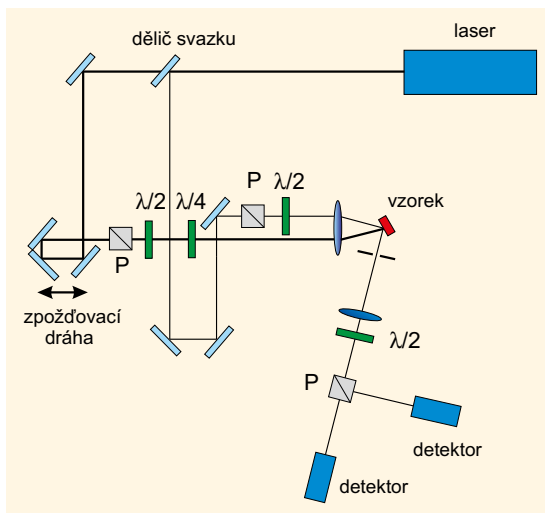
Pravděpodobně nejčastěji užívanou metodou ultrarychlé spektroskopie je dvojpulzní metoda excitace a sondování (pump-and-probe technique), jejíž princip je znázorněn na obr. 1. Excitační a sondovací svazek (pulz) je získán amplitudovým dělením původního laserového svazku (pulzu). Dva laserové svazky se pak protínají pod malým úhlem ve vzorku. Časový interval mezi excitačním a sondovacím pulzem (kladný nebo záporný) může být nastaven změnou rozdílu optických drah obou pulzů pomocí optické zpožďovací dráhy (například počítačem řízený lineární posuv s koutovým odražečem). V nejobvyklejší verzi experimentu má excitační pulz relativně velkou intenzitu a je naladěn tak, aby došlo ke vzniku reálných excitací ve vzorku (například excitované stavy molekul nebo volné elektronděrové páry v polovodičích), což vede ke změně absorpce sondovacího pulzu v důsledku plnění dostupných energetických stavů. Fotodetekto- rem se měří energie sondovacího pulzu po průchodu vzorkem pro různá vzájemná zpoždění τ mezi excitačním a sondovacím pulzem. Detektor může být „pomalý“ (např. křemíková fotodioda); časové rozlišení metody je dáno časovou délkou použitých pulzů. Výsledek takového měření se většinou uvádí jako normovaná diferenční transmise

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

kde $T_E(\tau)$, resp. T_0 je transmise vzorku měřená sondovacím pulzem (tj. na jeho vlnové délce, přesněji v jeho spektrálním intervalu) po dopadu excitačního pulzu, resp. bez excitace. Příklad optického uspořádání pro měření transmisních změn s přesností $\Delta T(\tau)/T \approx 10^{-5}$ je uveden na obr. 2. Zdrojem pulzů je titansafírový laser



Obr. 2 Schéma uspořádání pro měření metodou excitace a sondování.



Obr. 3 Schéma uspořádání pro časově rozlišenou Kerrovu rotaci (P – polarizátory, $\lambda/2$, $\lambda/4$ – polovlnové a čtvrtvlnové destičky). Excitační fotony jsou kruhově nebo lineárně polarizované a změna polarizačního stavu lineárně polarizovaných sondačních fotonů je velice citlivě detekována pomocí polarizačního můstku. V rovině vzorku může být přiloženo vnější magnetické pole H_{ext} .

s pulzy délky 70 fs. Jeho vysoká opakovací frekvence 82 MHz umožňuje použít podobně jako u kontinuálních optických měření přerušovač svazku (například na frekvenci 1 kHz) a fázově citlivou detekci (lock-in zesilovač). Kromě případu, kdy má excitační i sondační pulz stejnou střední vlnovou délku, lze pomocí nelineárních optických metod oba pulzy nezávisle ladit a tak měřit dynamiku spektra přechodné transmise.

Modifikace metody excitace a sondační pro polarizačně citlivá měření

Metodu excitace a sondační je možné velice efektivně využít také pro studium dynamiky spinu v polovodičích. V nejjednodušší variantě je příslušné experimentální uspořádání shodné s „běžnou“ metodou excitace a sondační, pouze se do excitačního a sondačního svazku doplní polarizátory a čtvrtvlnové fázové destičky, což umožňuje generovat pravotočivé a levotočivé kruhově polarizované světlo. Při absorpci kruhově polarizovaných excitačních fotonů pak dochází z důvodu zákona zachování úhlového momentu hybnosti k fotogeneraci nosičů náboje, které mají jistou preferenční orientaci spinu [7]. To ve svém důsledku vede také k tomu, že kruhově polarizované sondační fotony jsou v závislosti na své točivosti ve vzorku různě absorbovány. Změřením rychlosti doznívání signálu při použití sondačních fotonů se stejnou a opačnou točivostí (vzhledem ke kruhové polarizaci excitačních fotonů) je pak možné přímo změřit rychlost ztráty spinové polarizace nosičů náboje v příslušném materiálu [7]. Kromě této metody, kdy je informace o spinovém stavu zakódována v počtu procházejících fotonů, je ke stejnému účelu možné využít metodu, kde je příslušná informace zakódována ve změně polarizačního stavu sondačních pulzů. Tuto metodu lze použít jak v transmisní, tak i reflexní geometrii a jejím principem je Faradayův, resp. Kerrův jev. Velikého rozšíření se dočkala zejména reflexní varianta, protože umožňuje studovat spinově citlivou dynamiku i v neprůhledných materiálech, jako jsou například feromagnetické kovy – v anglosaské literatuře se pro ni používá zkratka TR-MOKE

(time-resolved magneto-optical Kerr effect). Experimentální schéma této metody je uvedeno na obr. 3. Změna polarizačního stavu odražených fotonů je velice citlivě detekována pomocí polarizačního můstku, který měří změnu počtu s a p polarizovaných fotonů vyvolanou magnetickým momentem fotoexcitovaných nosičů náboje (případně magnetizace ve feromagnetických materiálech) ve směru dopadajících fotonů. Dalšího zvýšení citlivosti této metody je dosaženo přidáním vnějšího magnetického pole v rovině vzorku, které vede k precesi magnetických momentů a tím následně k oscilaci polarizačních změn (rotace a elipticity) sondačního pulzu.

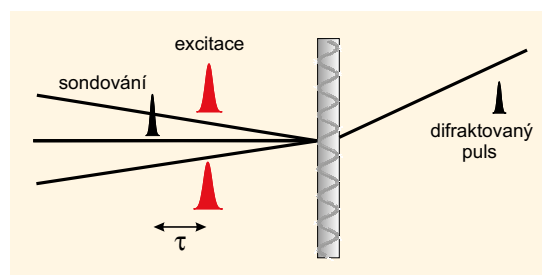
Metoda přechodné mřížky

Metoda přechodné (indukované) mřížky patří mezi metody vícevlňového směšování, kdy ve zkoumané látce dochází k interakci mezi několika vlnami. Někdy se tato metoda nazývá také multidimenzionální femtosekundovou spektroskopií nebo měřením fotonového echa. Například ve třísvazkovém směšování dopadají na vzorek tři pulzy s vlnovými vektory k_1 , k_2 a k_3 s různými vzájemnými časovými zpožděními. Je možné volit vhodné směry šíření a vlnové délky pulzů. Pulzy vytvářejí v látce koherentní polarizaci látky, která vede ke vzniku vln vystupujících z látky v různých směrech. Jejich analýza dovoluje studovat ultrarychlé koherentní procesy v látkách.

Jednodušší, ale užitečnou variantou této metody je případ, kdy na látku dopadají nejprve současně dva pulzy stejné vlnové délky λ , která je zvolena tak, aby byly absorbovány, a vznikla tak díky jejich interferenci v látce populační mřížka, viz obr. 4. Populační mřížka se chová jako optická mřížka s modulací komplexního indexu lomu. Pulz třetí vlny, dopadající se zpožděním, je pak na mřížce difraktován s účinností úměrnou kvadrátu hloubky modulace populací. Populační mřížka se rozplývá s dobou života excitací (například elektronděrových párů v polovodiči), ale také jejich difuzí. Změnou úhlu Θ mezi dvěma excitačními svazky je možné měnit periodu Λ populační mřížky ($\Lambda = \lambda / (2 \sin \Theta)$) a oddělit tak oba procesy.

Ultrarychlá luminiscenční měření

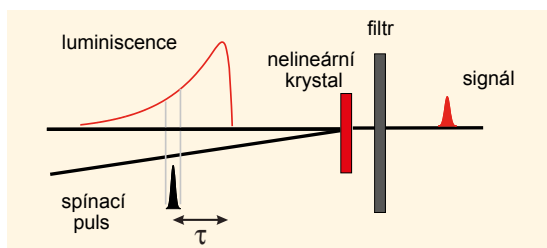
K měření doznívání luminiscence v subpikosekundové časové oblasti se nejčastěji používá nelineární optická metoda upkonverze (sčítání frekvencí). Princip upkonverze je znázorněn na obr. 5. Spočívá v generaci součtové frekvence v opticky nelineárním dielektrickém krystalu. Setká-li se v nelineárním krystalu luminiscenční záření $I_{LUM}(t)$ se spínacím laserovým pulzem $I_{SP}(t)$, dojde při splnění určitých podmínek ke vzniku pulzu záření, jehož frekvence je rovna součtu frekvence luminiscence a spínacího pulzu $\omega_{UP} = \omega_{LUM} + \omega_{SP}$. Záření na součtové frekvenci lze díky jeho odlišné frekvenci



Obr. 4 Princip metody přechodné mřížky.

» K měření doznívání luminiscence v subpikosekundové časové oblasti se nejčastěji používá nelineární optická metoda upkonverze. «

» Křemík je základním materiálem současné elektroniky a byl v minulosti velmi detailně prozkoumán. <<

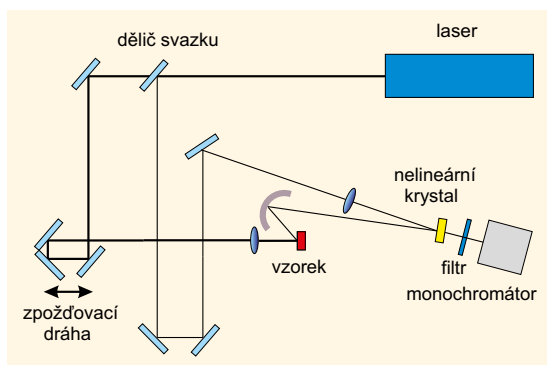


Obr. 5 Princip metody sčítání frekvencí.

vybrat ze světelného svazku vycházejícího z krystalu filtrem či monochromátorem, a poté detekovat pomocí např. fotonového čítání. Intenzita generovaného součtového záření je úměrná intenzitě luminiscenčního záření v okamžiku průchodu spínacího pulzu, a proto změnou vzájemného zpoždění spínacího pulzu a delší luminiscence (přesněji okamžiku dopadu excitačního pulzu na vzorek) lze získat její časový vývoj (princip optické závěrky). Časové rozlišení metody je dáno délkou spínacího pulzu a disperzí v optických elementech a v nelineárním krystalu.

Pro účinnou upkonverzi je nutné zajistit několik podmínek: podmínku sfázování (zákon zachování hybnosti) v nelineárním krystalu $\mathbf{k}_{UP} = \mathbf{k}_{LUM} + \mathbf{k}_{SP}$ (\mathbf{k}_{UP} , \mathbf{k}_{LUM} , \mathbf{k}_{SP} jsou vlnové vektory součtového, luminiscenčního a spínacího svazku), optimální sběr luminiscence a její fokusaci do nelineárního krystalu, prostorovou a spektrální filtraci součtového svazku a maximální citlivost detekce. Pro dosažení maximálního časového rozlišení je třeba použít co nejkratší laserové pulzy a omezit disperzi v nelineárním krystalu a optických elementech.

Pro měření jsme navrhli a vybudovali aparaturu, jejíž schéma je na obr. 6. Svazek femtosekundového Ti:safírového laseru (Tsunami, Spectra Physics, vlnová délka ≈ 800 nm, délka pulzu 70 fs, opakovací frekvence 82 MHz) je rozdělen děličem na dva. Jeden slouží po průchodu zpožďovací dráhou k excitaci zkoumaného vzorku, druhý jako spínací pulz. Luminiscence ze vzorku je sbírána mimoosovým parabolickým zrcadlem a čočkou (dubletem) je sfokusována do nelineárního krystalu BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), ve kterém při časovém a prostorovém překryvu se spínacím pulzem vzniká součtová frekvence. Signál na součtové frekvenci prochází monochromátorem a je detekován čítačem fotonů. Natáčení krystalu (plnění podmínky sfázování), posun monochromátoru a čítač fotonů jsou řízeny počítačem. Je proto možné, kromě časových vývoju luminiscence, měřit i luminiscenční spektra v libovolný čas po excitaci. Časové rozlišení experimentálního uspořádání je cca 250 fs.

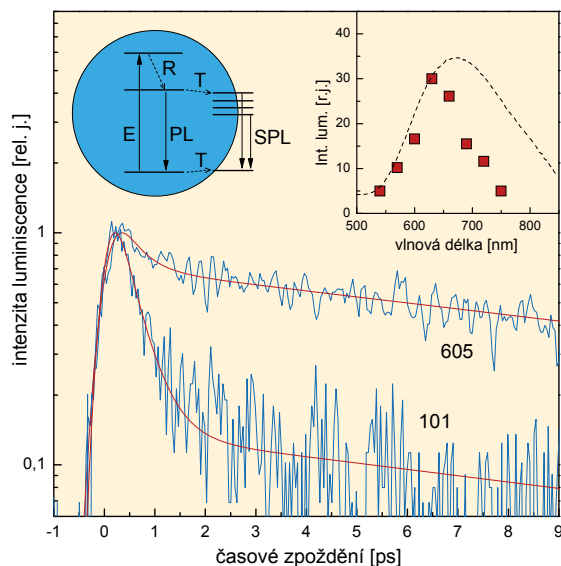


Obr. 6 Schéma uspořádání pro měření metodou sčítání frekvencí.

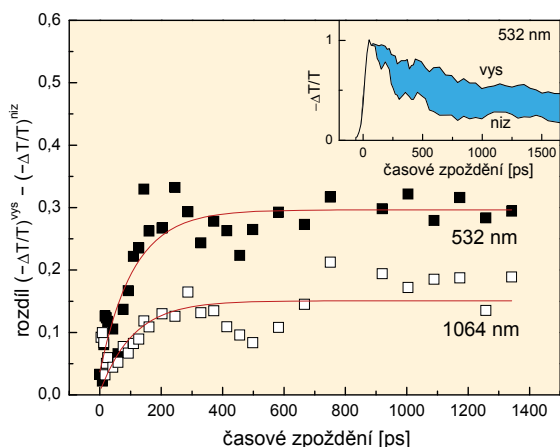
STUDIUM ULTRARYCHLÝCH PROCESŮ V POLOVODIČÍCH – PŘÍKLADY EXPERIMENTŮ A JEJICH VÝSLEDKŮ

Dynamika elektronů v křemíkových nanokrystalech

Křemík je základním materiálem současné elektroniky a byl v minulosti velmi detailně prozkoumán. V poslední době se však ve spojitosti s fotovoltaikou a optoelektronikou objevily nové formy křemíku s pozoruhodnými vlastnostmi, jako jsou porézní křemík, hydrogenizovaný amorfni křemík, mikrokrystalický křemík a nanokrystalický křemík. Některé z nich dokonce vykazují účinnou luminiscenci ve viditelné části spektra, přestože krystalický křemík je polovodičem s nepřímým zakázaným pásem energií. Například v křemíkových nanokrystalech s rozměry několika nanometrů je pohyb nosičů náboje natolik prostoro- vě omezen, že je pro ně typická delokalizace v prostoru kvazihybnosti, a zvyšuje se tak pravděpodobnost přímých optických přechodů. Navíc jsou energetické stavy elektronů posouvány k vyšším energiím. V takto malých nanokrystalech hraje ovšem také výraznou roli povrch nanokrystalů, jehož přítomnost vede ke vzniku energetických stavů v zakázaném pásu a k modifikaci interakce světla s nanokrystalem. Povrch je citlivý na okolí nanokrystalu, a proto je možné vlastnosti nanokrystalických materiálů významně ovlivňovat. Povrch má vliv i na dynamiku excitovaných nosičů náboje v nanokrystalech. Podařilo se nám změřit ultrarychlou dynamiku luminiscence křemíkových nanokrystalů, která vypovídá o prvotních relaxačních procesech [8]. Na obr. 7 je dynamika luminiscence křemíkových nanokrystalů připravených z porézního křemíku (získaného anodickým leptáním krystalického křemíku



Obr. 7 Dynamika fotoluminiscence nanokrystalického křemíku bez povrchové úpravy (101) a s oxidovaným povrchem (605). Hladké křivky jsou dvojexponenciální fity popsané v textu. Vložený obrázek vpravo: Porovnání luminiscenčního spektra vzorku 101 pro nulové zpoždění (čtverečky) s časově integrovaným spektrem (přerušovaná čára). Vložený obrázek vlevo: schéma relaxace a rekombinace excitovaných nosičů náboje (E – excitace, R – relaxace, PL – zářivá rekombinace uvnitř nanokrystalu, T – záchyt nosičů na povrchu nanokrystalu, SPL – rekombinace nosičů náboje zachycených na povrchu).



Obr. 8 Dynamika rozdílu přechodné transmise při vysoké (vys) a nízké (niz) excitační intenzitě. Sondovací svazek měl vlnovou délku 532 nm, resp. 1 064 nm. Hladká křivka: fit exponenciální růstovou funkcí s časem 105 ps. Vložený obrázek: srovnání normovaných dynamik přechodné absorpce při vysoké a nízké excitační intenzitě, sondováno na vlnové délce 532 nm.

ve vodném roztoku kyseliny fluorovodíkové) v matici sol-gel v případě nanokrystalů bez úpravy povrchu a nanokrystalů s oxidovaným povrchem. Luminiscence byla excitována femtosekundovými pulzy vlnové délky 400 nm a detekována na vlnové délce 630 nm. Fotoluminiscenční spektrum pro nulové časové zpoždění leží v modré části časově integrovaného spektra (viz obr. 8).

Výsledky jsme interpretovali jako velmi rychlý záchyt nosičů v povrchových stavech nanokrystalu (rychlá složka), které jsou silně ovlivněny oxidací. Po záchytu následuje další relaxace a rekombinace zachycených nosičů (pomalá složka). Tato interpretace byla potvrzena dalšími výzkumy [9, 10].

Jednou z motivací výzkumu luminiscence křemíkových nanokrystalů je hledání možnosti konstrukce křemíkového laseru. V laseru je pro dosažení optického zisku obvyklé dosažení inverze obsazení energetických hladin, mezi nimiž dochází ke stimulované emisi; například silnější fotoexcitace vede k většímu optickému zisku. V křemíkových nanokrystalech je situace komplikovaná jednak tím, že nosiče náboje v excitovaných stavech způsobují další absorpci světla (absorpce z excitovaných stavů), což způsobuje optické ztráty, a jednak tím, že při excitaci více nosičů náboje ve velmi malém objemu nanokrystalu dochází k silné coulombické interakci mezi nosiči, což vede k velmi účinné nezářivé rekombinaci, kdy rekombinující elektronděrový pár předá svou energii jinému nosiči (Augerova rekombinace), místo aby byla vyzářena ve formě světla. Již dva excitované elektronděrové páry v nanokrystalu mohou vést k rekombinačním dobám 10–100 ps. Z tohoto důvodu jsme podrobně studovali Augerovu rekombinaci v křemíkových nanokrystalech přípravných iontovou implantací matrice SiO₂ pomocí metody excitace a sondování [11]. Nosiče náboje byly excitovány pikosekundovými pulzy vlnové délky 532 nm. Měřili jsme přechodnou absorpci (rozdíl absorpce po excitaci a bez excitace) sondovacími pikosekundovými pulzy o vlnových délkách 1 064 nm a 532 nm. V obou případech jsme pozorovali nárůst absorpce (absorpce z excitovaných stavů). Dynamika přechodné absorpce na vlnové délce 532 nm je pro dvě excitační intenzity

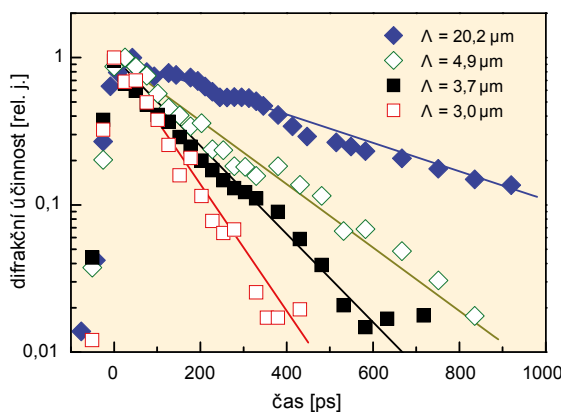
uvedena na vloženém obr. 8. Je zřejmé, že s rostoucí excitační intenzitou dochází ke zdánlivému zpomalování doznívání absorpčních změn. Toto chování interpretujeme jako příspěvek komponenty, kterou získáme odečtením dynamik pro vysokou (nanokrystaly obsahují více než jeden elektronděrový pár, 40 mJ/cm² v pulzu) a pro nízkou (v nanokrystalech je excitován jeden elektronděrový pár, 15 mJ/cm² v pulzu) intenzitu čerpání – viz obr. 8. Takto získané dynamiky narůstají s časovou konstantou 105 ps, která odpovídá měřené době dohasínání luminiscence a kterou jsme vysvětlili jako „čerpání“ nosičů náboje do vyšších stavů (zejména povrchových) Augerovou rekombinací. Zajímavé je uvědomit si, že při excitaci dvou nosičů náboje v nanokrystalu dostaneme jejich objemovou hustotu $n = 2/V$, kde V je objem nanokrystalu. Uvážíme-li jako první aproximaci výraz pro časovou konstantu Augerovy rekombinace v objemovém materiálu

$$\tau_A = \frac{1}{Cn^2}$$

s konstantou Augerovy rekombinace pro objemový křemík ($C = 4 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$), dostaneme rekombinační dobu 120 ps, což je ve velmi dobrém souhlasu s experimentem.

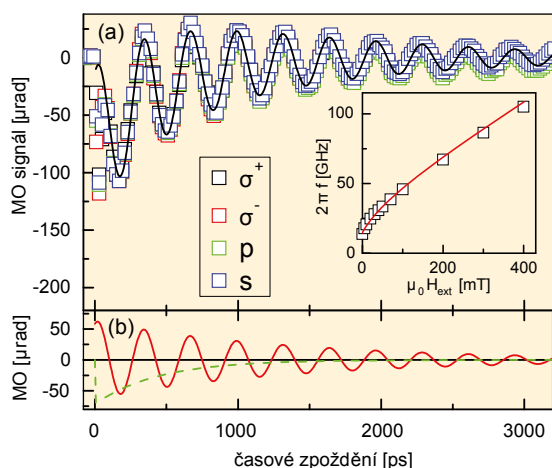
Difuze nosičů náboje v mikrokrystalickém křemíku

Další, zajímavou formou křemíku je hydrogenizovaný mikrokrystalický křemík. Má široké aplikační možnosti v optoelektronice a zejména ve fotovoltaice, kde se využívá jeho odolnost proti světlem indukované degradaci a zvýšená absorpce v infračervené části spektra. Mikrokrystalický křemík má mnoho vlastností objemového křemíku, které jsou však významně ovlivněny jeho složitou mikrostrukturou tvořenou křemíkovými nanokrystaly (zrny), amorfním křemíkem a póry. Mikrokrémíkové filmy s různou strukturou mají různé elektrické a optické vlastnosti, jež lze ladit modifikací parametrů přípravy. Důležitou vlastností filmů je jejich stupeň krystalinity (podíl krystalické fáze k fázi amorfní), kterou lze ovlivnit například podílem silanu v plynné směsi s vodíkem při přípravě mikrokrystalických filmů metodou chemické depozice za účasti plazmatu. Ultrarychlá laserová spektroskopie dovoluje studovat difuzi fotoexcitovaných nosičů náboje v této mikrostruktuře.



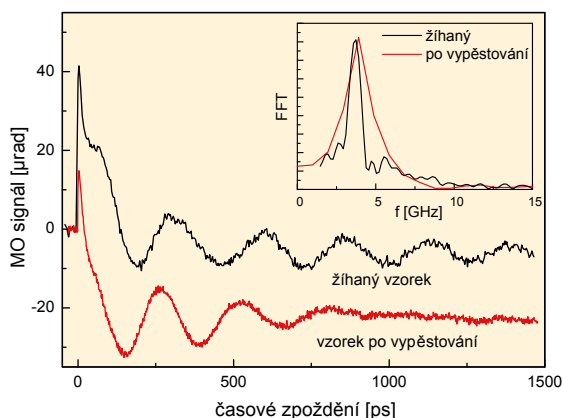
Obr. 9 Dynamika účinnosti difrakce v mikrokrystalickém křemíku (vzorek připravený s podílem silanu 1,25 %) při různých periodách mřížky Λ . Symboly reprezentují experimentální data, čáry monoexponenciální fity.

» **Jednou z motivací výzkumu luminiscence křemíkových nanokrystalů je hledání možnosti konstrukce křemíkového laseru.** «



Obr. 10 (a) Dynamika stočení lineární polarizace sondovacích pulzů vyvolaná dopadem kruhově (σ^+ a σ^-) a lineárně (p a s) polarizovaných excitačních pulzů na vyžítaný vzorek $\text{Ga}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{As}$ (body); teplota vzorku 15 K, vnější magnetické pole $\mu_0 H_{\text{ext}} = 10$ mT. Čára je fit součtem exponenciálně tlumených harmonických oscilací [plná čára v části (b)] a pulzního pozadí [přerušovaná čára v části (b)]. Vložený obrázek: Závislost úhlové frekvence na vnějším magnetickém poli (body), čára je teoretická závislost.

Ke stanovení difuzního koeficientu v sadě vzorků s různým stupněm krystalinity jsme užili metodu přechodné mřížky [12]. Vzorky byly excitovány dvěma pulzy s vlnovou délkou 532 nm dopadajícími pod různými vzájemnými úhly. Pulzy interferovaly a vytvářely populační mřížku s periodou Λ . Na mřížce poté difraktoval pulz s vlnovou délkou 1 500 nm (není absorbován). Měřením závislosti difrakční účinnosti na časovém zpoždění mezi excitačními pulzy a sondovacím pulzem lze získat dynamiku populační mřížky s různými periodami (viz obr. 9) a určit jednak dobu života excitovaných nosičů náboje a jednak hodnotu koeficientu ambipolární difuze D (pro menší periodu mřížky se více projevuje difuze a doznívání difrakční účinnosti se zrychluje). Difuzní koeficient u sady našich vzorků byl $D = 0\text{--}9$ cm^2s^{-1} v závislosti na stupni krystalinity. Vzorky s malou krystalinitou jsou složeny z dobře oddělených malých zrn o průměru ≈ 10 nm v amorfni matrici, což vede k velmi nízké difuzi typické pro amorfni křemík. U vysokého stupně krystalinity je vzorek složen z těsně přiléhajících krystalických zrn ve

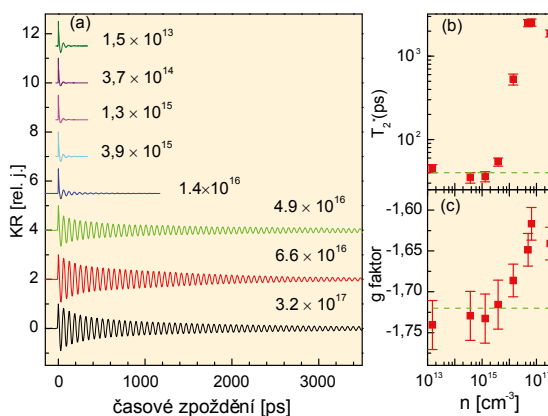


Obr. 11 Vliv žitání vzorku $\text{Ga}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{As}$ na dynamiku měřeného magnetooptického signálu; teplota vzorku 15 K, bez vnějšího magnetického pole. Vložený obrázek: Fourierova transformace oscilující části signálu.

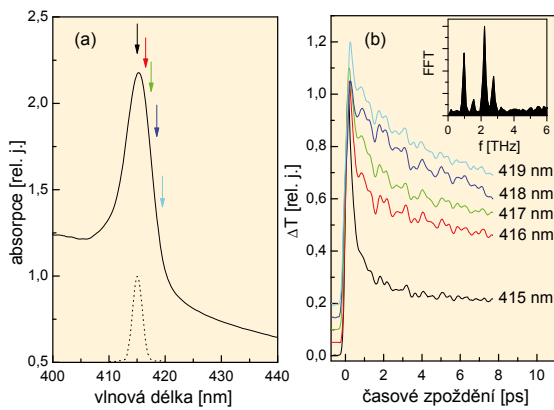
tvaru sloupečků, jejichž osa leží ve směru měření difuze. Vysoká hodnota $D = 9$ cm^2s^{-1} (odpovídá výsledku měření na obr. 9), která se blíží hodnotě v krystalickém křemíku, potvrzuje možnost účinného transportu nosičů náboje mezi jednotlivými zrny.

Precese magnetizace ve feromagnetickém polovodiči vyvolaná laserovými pulzy

(Ga,Mn)As je nejčastěji studovaný představitel zředěných magnetických polovodičů, ve kterých je feromagnetické uspořádání magnetických iontů zprostředkováno nosiči náboje (dírami). Pokud na tento materiál dopadne silný excitační laserový pulz s energií fotonů větší, než je šířka jeho zakázaného pásu, dojde k narušení rovnováhy mezi volnými nosiči náboje, lokalizovanými spiny (ionty Mn) a mříží. To následně vede k precesi magnetizace feromagneticky svázaných iontů Mn, která se projeví jako oscilující signál při měření stočení lineární polarizace odraženého sondovacího svazku [13, 14]. Měřené oscilace nezávisí na polarizaci excitačních pulzů (viz obr. 10 (a)), což ukazuje, že tato precese magnetizace není vyvolána spinem nosičů, ale lokálním zvýšením jejich koncentrace a teploty mříže. V měřených magnetooptických (MO) signálech je kromě oscilujícího signálu přítomné také pulzní pozadí (viz obr. 10 (b)), které odpovídá pohybu kvazirovnovážné polohy magnetizace v rovině vzorku. Laserovými pulzy vyvolaná precese magnetizace je v (Ga,Mn)As pozorovatelná i bez přiloženého vnějšího magnetického pole. V tomto materiálu je totiž velice silná magnetická anizotropie (tj. celková energie systému závisí silně na směru magnetizace), a tedy po odeznění změn vyvolaných ve vzorku excitačním pulzem se magnetizace precesním pohybem vrací zpět do své rovnovážné polohy. Měřené oscilace tedy úzce souvisejí s oscilacemi magnetizace, které se měří pomocí feromagnetické rezonance, jak je znázorněno na vloženém obrázku v obr. 10 (a), kde je naše naměřená závislost frekvence oscilací na intenzitě vnějšího magnetického pole porovnána s předpovědí modelu odvozeného pro feromagnetickou rezonanci. Měření precese magnetizace pomocí laserových pulzů má podstatně lepší prostorové rozlišení, které je v našem případě určeno velikostí stopy laserového svazku na



Obr. 12 (a) Časově rozlišený signál Kerovy rotace měřený v n -typovém CdTe s různou koncentrací elektronů (v cm^{-3}) při teplotě 7 K a vnějším magnetickém poli 0,685 T; křivky jsou normované a vertikálně posunuté. Závislost spinové koherenční doby (b) a g faktoru (c) elektronů na koncentraci elektronů; příslušné hodnoty v referenčním p -typovém vzorku jsou znázorněny horizontálními přerušovanými čarami.



Obr. 13 (a) Absorpční spektrum nanokrystalů CsPbCl₃ při teplotě 10 K. Šípky reprezentují centrální vlnové délky femtosekundových laserových pulzů (znázorněných přerušovanou čarou), které byly použity při měření dynamiky změn propustnosti ΔT zobrazených v části (b). Vložený obrázek: Fourierova transformace oscilující části signálu.

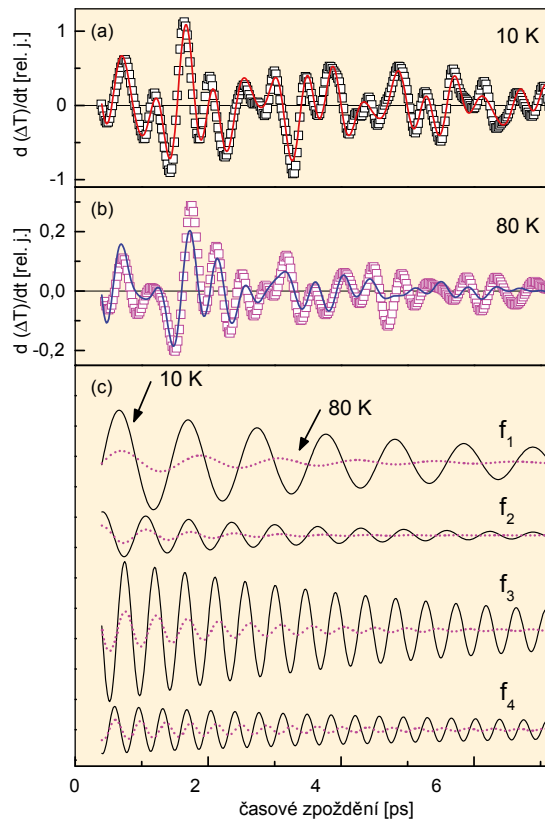
vzorku. Hlavní výhodou této optické metody však spočívá v tom, že se měří rychlost útlumu pohybu magnetizace přímo v časové oblasti (viz obr. 11) a ne nepřímo z frekvenčních magnetických rezonancí.

Dynamika spinu elektronů

Použití metody časově rozlišené Kerrovy rotace pro studium rychlosti ztráty spinové koherence elektronů je ilustrováno na obr. 12 na příkladě měření v polovodiči CdTe s různou koncentrací elektronů [15]. Ve vzorcích s koncentrací elektronů do $\approx 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ nezávisí doba spinové koherence $T_2^* \approx 40 \text{ ps}$ na koncentraci elektronů a je stejná jako v *p*-typovém materiálu. Po překročení této koncentrace se T_2^* značně prodlužuje, a to až na hodnotu $\approx 2,5 \text{ ns}$, které je dosaženo pro optimální koncentraci elektronů $n^{opt} \approx 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a následně opět klesá pro ještě vyšší koncentrace. Tato měření v CdTe jsou zajímavá zejména tím, že se jedná teprve o druhý polovodič (po GaAs), kde bylo potlačení spinové dekoherence vlivem zvýšení koncentrace elektronů studováno systematicky. CdTe má velice podobnou energii zakázaného pásu jako GaAs, ale podstatně odlišné materiálové parametry (např. efektivní hmotnosti, dielektrické konstanty a sílu spinorbitální interakce). V současné době zatím není jasné, čím je toto potlačení spinové dekoherence přesně vyvoláno. Naše měření ukázala, že zatímco v málo dopovaném CdTe je T_2^* 1,6krát menší než v GaAs, pro optimální koncentraci elektronů (která je v CdTe 17krát vyšší než v GaAs) je tato doba 70krát menší než v GaAs. To ukazuje, že pro praktické aplikace založené na dlouhé době spinové koherence sice není CdTe nejvhodnější, ale důkladná teoretická analýza těchto měření může hodně pomoci k pochopení základních fyzikálních principů, které jsou odpovědné za potlačení spinové relaxace při nárůstu koncentrace elektronů.

Generace koherentních fononů a studium jejich dynamiky

Dalšími kvazičásticemi, jejichž koherentní vlastnosti mohou být účinně studovány pomocí ultrarychlé laserové spektroskopie, jsou fonony. Po dopadu femtosekundového laserového pulzu na polovodič totiž může dojít k rozkmitání iontů v krystalové mřížce, což vede k modulaci dielektrické konstanty materiálu, která se

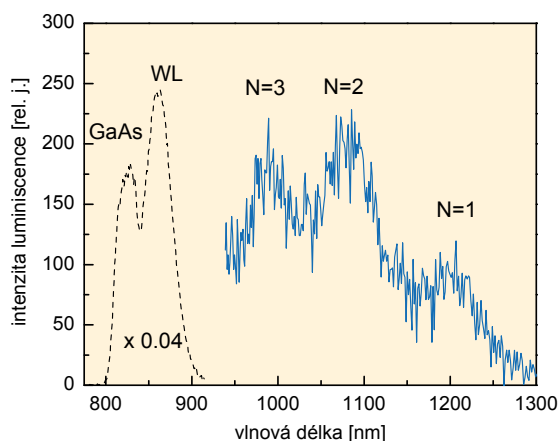


Obr. 14 Dynamika časové derivace změny propustnosti ΔT změřená při 10 K (a) a 80 K (b) (body). Plně čáry jsou fity pomocí součtu čtyř exponenciálně tlumených harmonických oscilací. Příspěvky jednotlivých fononových módů k oscilacím změřeným při 10 K (plná čára) a 80 K (přerušovaná čára) jsou porovnané v části (c).

následně projeví jako oscilace propustnosti nebo odrazivosti vzorku. Příklad takového měření je uveden na obr. 13 pro nanokrystal CsPbCl₃ v krystalu CsCl [16, 17]. Z obrázku je patrné, že zatímco vlastní dynamika změny propustnosti vzorku ΔT , která odráží dynamiku excitonů, je silně závislá na použité vlnové délce, modulace tohoto signálu je téměř shodná v celé studované spektrální oblasti. Měřené oscilace závisí na čase poměrně složitým způsobem, což souvisí s tím, že dopadem použitých femtosekundových laserových pulzů (se spektrální šířkou 15 meV) dochází ke generaci 4 různých koherentních fononových módů (viz vložený obrázek v obr. 13b). Neoscilující část signálu je z naměřených dat možné velice efektivně odstranit výpočtem časové derivace – příslušné křivky pro 10 K a 80 K jsou uvedeny na obr. 14a, b. Po rozkladu oscilací do jednotlivých fononových módů (viz obr. 14c) je dále jasné patrné, že se zvyšující se teplotou dochází k měknutí těchto módů (tj. jejich frekvence se zmenšuje), jejich amplituda se zmenšuje a rychlost útlumu se zvětšuje. Na základě detailního studia příslušných teplotních závislostí jsme určili, že dominantním příspěvkem k rozfázování koherentních fononů v nanokrystalech CsPbCl₃ je kubická anharmonicitu krystalové mřížce.

Dynamika nosičů náboje v kvantových bodech III-V

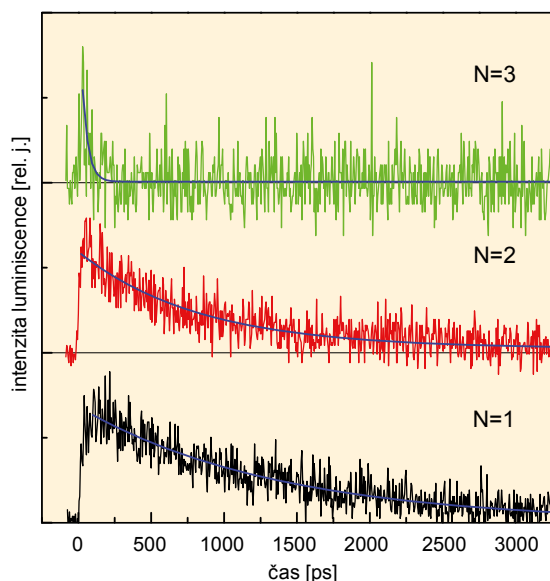
Polovodičové kvantové body (nanokrystal) tvořené útvary o velikosti $< 10 \text{ nm}$ jsou poslední dobou intenzivně studovány jak z hlediska základního výzkumu, tak i pro jejich velký aplikační potenciál – polovodičové lasery, LED diody, paměti, detektory. Kvantové



Obr. 15 Časově rozlišené spektrum luminiscence InAs kvantových bodů při nulovém zpoždění. Maxima odpovídají přechodům v GaAs bariéře, smáčecí vrstvě (WL) a třem nejnižším přechodům v kvantovém bodu.

body z III-V polovodičů se připravují zejména tzv. samoorganizovaným růstem, kdy po nanesení (metodou MBA nebo MOCVD) cca 1,5 monomolekulární vrstvy polovodiče (např. InAs) na jiný polovodič (např. GaAs), který má mírně odlišnou mřížkovou konstantu, dojde vlivem mechanického napětí k „potržení“ nanosené vrstvy a vzniknou dosti pravidelné pyramidální či čochkovité útvary o nanometrových velikostech [18]. Ty se většinou překryjí další vrstvou polovodiče (např. GaAs). Náš výzkum se soustředil na ultrarychlé procesy v kvantových bodech InAs obklopených bariérou tvořenou GaAs. Excitované nosiče náboje jsou pak prostorově omezeny ve vzniklé potenciálové jámě a klasická pásová energetická struktura se změní na strukturu diskretní, podobně jako je tomu například u atomů.

Spektrum luminiscence buzené femtosekundovými pulzy (760 nm) při nulovém zpoždění (tj. v maximu časového vývoje $I_{pl}(t)$) je zobrazeno na obr. 15. Spektrum je složeno z pěti pásů odpovídajících zářivé rekombinaci v GaAs bariéře (825 nm), smáčecí vrstvě InAs (862 nm) a ze základního ($N = 1$: 1 200 nm) a dvou excitovaných stavů v InAs kvantovém bodu ($N = 2$: 1 080 nm, $N = 3$: 990 nm). Obr. 16 pak uka-



Obr. 16 Dynamika luminiscence na vlnových délkách odpovídajících jednotlivým přechodům v InAs kvantovém bodu. Hladké čáry – monoexponenciální fit.

zuje dohasínání luminiscence z jednotlivých energetických stavů v kvantovém bodu. Dynamiky dohasínání se dají velmi dobře proložit monoexponenciální funkcí. Zrychlování dohasínání u energeticky vyšších stavů je způsobeno tím, že nosiče náboje mohou z vyšších stavů jednak rekombinovat a jednak přecházet do stavů nižších. Detailním studiem náběhu luminiscence jsme také zjistili, že dochází k velmi rychlému záchytu nosičů náboje z GaAs bariéry do jednotlivých stavů v kvantovém bodu. Z měření vyplývá, že dynamika nosičů náboje v tomto systému je řízena především zářivou rekombinací a koncentrace nezářivých center je zanedbatelná, což je velkým příslibem pro budoucí aplikace.

ZÁVĚR

Pokusili jsme se přiblížit metodiku ultrarychlé laserové spektroskopie a ukázat, že umožňuje přinášet přímé informace o dynamice elementárních excitací v látkách. Díky rozvoji stále dokonalejších, levnějších a spolehlivějších laserových systémů lze očekávat další zdokonalování spektroskopických metod.

LITERATURA

- [1] P. B. Corkum, F. Krausz: *Nat. Phys.* **3**, 381 (2007).
- [2] G. A. Mourou, T. Tajima, S. V. Bulanov: *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1 (2006).
- [3] P. F. Trian, D. Keusters, Y. Suzaki, W. S. Warren: *Science* **300**, 1553 (2003).
- [4] S. T. Cundiff, J. Ye: *Rev. Mod. Phys.* **75**, 325 (2003).
- [5] E. Peik, B. Lipphardt, H. Schnatz, T. Schneider, C. Tamm, S. G. Karshenboim: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 170801 (2004).
- [6] W. H. Oskay, S. A. Diddams, E. A. Donley, T. M. Fortier, T. P. Heavner, L. Hollberg, W. M. Itano, S. R. Jefferts, M. J. Delaney, K. Kim, F. Levi, T. E. Parker, J. C. Bergquist: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 020801 (2006).
- [7] P. Němec, P. Nahálková, D. Sprinzl, P. Malý: *Čs. čas fyz.* **55**, 171 (2005).
- [8] F. Trojánek, K. Neudert, P. Malý, K. Dohnalová, I. Pelant: *J. Appl. Phys.* **99**, 116108 (2006).
- [9] F. Trojánek, K. Neudert, K. Židek, K. Dohnalová, I. Pelant, P. Malý: *phys. stat. sol. (c)* **3**, 3873 (2006).
- [10] M. Sykora, L. Mangolini, R. D. Schaller, U. Kortshagen, D. Jurbergs, V. I. Klimov: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067401 (2008).
- [11] F. Trojánek, K. Neudert, M. Bittner, P. Malý: *Phys. Rev. B* **72**, 075365 (2005).
- [12] J. Kudrna, F. Trojánek, P. Malý, I. Pelant: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 626 (2001).
- [13] E. Rozkotová, P. Němec, P. Horodyská, D. Sprinzl, F. Trojánek, P. Malý, V. Novák, K. Olejník, M. Cukr, T. Jungwirth: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 122507 (2008).
- [14] E. Rozkotová, P. Němec, N. Tesařová, P. Malý, V. Novák, K. Olejník, M. Cukr, T. Jungwirth: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 232505 (2008).
- [15] D. Sprinzl, P. Horodyská, N. Tesařová, E. Rozkotová, E. Belas, R. Grill, P. Malý, P. Němec, zasláno k publikaci, arXiv:1001.0869.
- [16] P. Němec, K. Nitsch, M. Nikl, P. Malý: *phys. stat. sol. (c)* **1**, 2670 (2004).
- [17] P. Němec, P. Malý: *Phys. Rev. B* **72**, 235324 (2005).
- [18] K. Neudert, F. Trojánek, K. Kuldová, J. Oswald, A. Hospodková, P. Malý: *phys. stat. sol. (c)* **6**, 853 (2009).