



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Neli Streshkova

**Vlastnosti barevných center v diamantu
studované metodami femtosekundové
laserové spektroskopie**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Studijní program: Optika a optoelektronika
(N0533A110023)

Studijní obor: FOOP (0533TA110023)

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

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

V dne

Podpis autora

Rada by som poďakovala svojmu školiteľovi prof. RNDr. Petrovi Malému, DrSc. za mnohé konzultácie, cenné rady a veľkú podporu pri vypracovaní tejto diplomovej práce. Ďalej by som rada poďakovala konzultantom: doc. RNDr. Františkovi Trojánkovi, Ph.D. za poskytnuté materiály a pomoc pri spracovaní a interpretácii dát, RNDr. Martinovi Kozákovi, Ph.D. za veľkú pomoc s meraním, spracovaním a interpretáciou experimentálnej časti a RNDr. Pavlovi Malému, Ph.D. za konzultácie, pomoc s teoretickou časťou a interpretáciou výsledkov. Taktiež by som chcela poďakovať doc. RNDr. Tomášovi Ostatníckému, Ph.D. za konzultáciu a rady k teoretickej časti.

V neposlednom rade, ďakujem tiež svojej rodine, blízkym a môjmu priateľovi Josefovi za podporu v čase môjho štúdia.

Název práce: Vlastnosti barevných center v diamantu studované metodami femtosekundové laserové spektroskopie

Autor: Neli Streshkova

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: V tejto práci sa venujeme interakcii SiV farebných centier v diamante s femtosekundovými svetelnými pulzmi. V rámci teoretickej časti je vyvinutý skript pre simulovanie experimentálnej metódy premennej dĺžky pásika a sú skúmané efekty saturovaného optického zisku. V experimentálnej časti je študovaná fotoluminiscencia a prechodná diferenciálna absorpcia pri nerezonančnej excitácii. Výstupom luminiscenčných meraní sú odhady účinných prierezov jednofotónovej absorpcie pre vlnové dĺžky 620 nm, 515 nm a 340 nm a taktiež účinný prierez trojfotónovej absorpcie pre 2000 nm. Výstupom meraní diferenciálnej absorpcie je relaxačná konštanta excitovanej hladiny SiV centra a horný odhad časového trvania počiatkovej dynamiky.

Klíčová slova: diamant, farebné centrá, femtosekundová laserová spektroskopia

Title: Properties of color centers in diamond studied by methods of femtosecond laser spectroscopy

Author: Neli Streshkova

Department: Department of chemical physics and optics

Supervisor: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc., Department of chemical physics and optics

Abstract: In this work, we focus on the interaction of SiV color centers in diamond with femtosecond light pulses. In the theoretical part, a script is developed to simulate the experimental varying stripe length method and the effects of saturated optical gain are investigated. In the experimental part, photoluminescence and transient differential absorption under non-resonant excitation are studied. The result of the luminescence measurements are estimates of the effective cross-sections of single-photon absorption for the wavelengths 620 nm, 515 nm and 340 nm, as well as the effective cross-section of three-photon absorption for 2000 nm. The result of the differential absorption measurements is the relaxation constant of the excited level of the SiV center and the upper estimate of the time duration of the initial dynamics.

Keywords: diamond, color centers, femtosecond laser spectroscopy

Obsah

Úvod	2
1 SiV farebné centrá v diamante	3
1.1 Vlastnosti a výroba diamantu	3
1.2 Vlastnosti SiV centier v diamante	6
2 Experimentálne metódy	14
2.1 Interakcia svetla a látky	14
2.2 Meranie účinných prierezov absorpcie zo saturácie nerezonančnej luminiscencie	15
2.3 Metóda excitácie a sondovania	17
2.4 Metóda premennej dĺžky pásika	19
3 Teoretická časť	21
3.1 Systém kinetických rovníc pre dvojhladinový systém	21
3.2 Všeobecný popis modelu	23
3.3 Výsledky simulácie	25
3.3.1 Konkrétne parametre systému a excitácie	25
3.3.2 Výsledky numerického modelu	26
3.4 Diskusia teoretických výsledkov	28
4 Experimentálna časť	30
4.1 Skúmaná vzorka	30
4.2 Experimentálne usporiadanie	30
4.3 Výsledky meraní	36
4.3.1 Luminiscencia	36
4.3.2 Prechodná diferenciálna absorpcia	43
4.4 Diskusia experimentálnych výsledkov	49
Záver	51
Zoznam použitej literatúry	52
Zoznam obrázkov	58
Zoznam tabuliek	60
Zoznam použitých skratiek	61
A Prílohy	62
A.1 Skript pre simuláciu experimentu VSL v prostredí Matlab	62
A.1.1 Vstupné parametre	62
A.1.2 Predpoveď výsledku experimentu	63
A.1.3 Funkcie	68
A.2 Výsledky simulácie experimentu VSL	68

Úvod

Výskum vlastností farebných centier v diamante sa v posledných rokoch intenzívne rozvíja. Veľký záujem je venovaný novým technológiám v oblasti kvantovej optiky. Farebné centrá v diamante sú zaujímavé aj pre optoelektronické aplikácie na väčších než kvantových škálach. Aplikovaný výskum je perspektívny aj v oblasti integrovanej optiky. A v neposlednom rade, je štúdium týchto materiálov atraktívne aj pre biologické a medicínske aplikácie, konkrétne ich použitie ako foto-stabilné a netoxické luminiscenčné biomarkery pre zobrazovacie metódy.

Diamant je polovodič so širokým zakázaným pásom, čo ho robí transparentným v širokom spektrálnom okne od infračervenej až po ultrafialovú časť spektra, pričom existuje cez 500 druhov farebných centier. Do dnešného dňa sú najlepšie preštudované farebné centrá založené na prítomnosti dusíka - NV (nitrogen vacancy) centrá. V súčasnej dobe sa ale rozvíja výskum nových farebných centier, ktoré sú založené na prítomnosti kremíkového atómu a vakancie v kryštalickej mriežke diamantu, takzvané SiV (silicon vacancy) centrá.

SiV centrá pútajú pozornosť vďaka svojim výnimočným vlastnostiam. Ide o úzku spektrálnu čiaru prislúchajúcu základnému elektronickému prechodu na vlnovej dĺžke 738 nm a slabé vibronické pásmo, čo svedčí o slabej interakcii centra s okolitou mriežkou. Tým sa SiV centrá stávajú sľubným kandidátom pre praktické aplikácie. Dôkladné štúdium je potrebné, aby boli určené kľúčové vlastnosti týchto centier. V dnešnej dobe sa stále vedú diskusie ohľadom presnej elektronickej štruktúry SiV centier a jej absolútnom umiestnení v rámci zakázaného pásu diamantu. Medzi dôležité parametre, ktoré je potrebné študovať patria aj doby života populácii, účinné prierezy lineárnej alebo viac-fotónovej absorpcie, výskyt optického zisku, ktoré sú predmetom záujmu tejto práce.

Zameranie tejto práce súvisí s riešením projektu GAČR, na ktorom spolupracuje oddelenie Kvantovej optiky a optoelektroniky na KCHFO s FzÚ AV ČR. Ciele práce môžeme rozdeliť na teoretické a experimentálne. Cieľom teoretickej časti je tvorba skriptu pre numerické simulácie, ktorý slúži ako nástroj pre interpretáciu meraní metódou premennej dĺžky pásika (VSL, varying stripe length), používanej pre meranie optického zisku v polovodičoch na FzÚ AV ČR. Merania metódou VSL však už nie sú súčasťou práce. Cieľom experimentálnej časti sú merania časovo rozlíšenej prechodnej diferenciálnej absorpcie metódou excitácie a sondovania a závislosti intenzity luminiscencie na výkone excitácie, ich interpretácie a číselné stanovenie doby života excitovanej hladiny a absorpčných koeficientov.

V kapitole 1 sa podrobne venujeme vlastnostiam a výrobe diamantu a SiV centier. Popisujeme súčasný stav poznania problematiky. V kapitole 2 popisujeme experimentálne metódy pre skúmanie interakcie SiV centier a krátkych laserových pulzov, ktoré sú relevantné pre túto prácu a základné matematické vzťahy pre interpretáciu výsledkov. V kapitole 3 sa venujeme modelovaniu experimentálnej metódy VSL. Numerické riešenie v priblížení kinetických rovníc umožňuje simulovať rôzne experimentálne podmienky a vplyv saturácie absorpcie na výsledky. V kapitole 4 predstavujeme detaily experimentálneho usporiadania a hlavne experimentálne výsledky získané metódami femtosekundovej laserovej spektroskopie.

1. SiV farebné centrá v diamante

1.1 Vlastnosti a výroba diamantu

Pre uchopenie konceptu farebných centier je dôležité načrtnúť základné vlastnosti diamantu, klasifikáciu, metódy výroby syntetického diamantu HPHT a CVD a technológie výroby farebných centier.

Fyzikálne vlastnosti diamantu

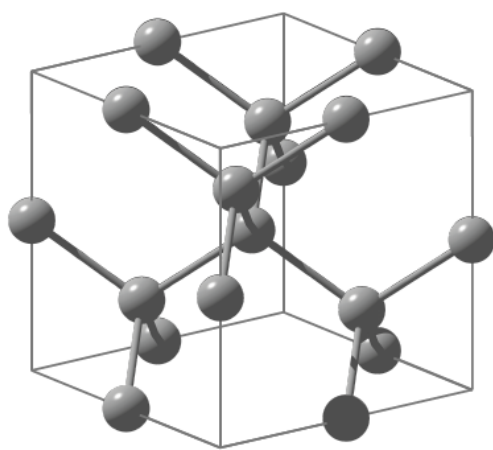
Diamant je metastabilnou fázou uhlíka. Kryštalizuje v dvojitej plošne centrovanej kubickej (fcc) mriežke s mriežkovou konštantou $3,57 \text{ \AA}$ (Obr. 1.1a) [1]. Atómy sú na sebe viazané kovalentnou väzbou medzi sp^3 -hybridizovanými elektrónovými orbitálmi. Práve tieto kovalentné väzby stoja za pevnosťou diamantu.

Diamant je polovodič s nepriamym zakázaným pásom $5,5 \text{ eV}$, pričom v Γ bode je rozdiel medzi vrchom valenčného pásu a dnom vodivostného pásu až $7,3 \text{ eV}$ [2]. Pásová štruktúra diamantu je na obrázku 1.1b. Vďaka širokému zakázanému pásu je diamant transparentný v širokom spektrálnom pásme a môže byť hositeľom pre viac ako 500 farebných centier [3]. Skutočne, naturálny diamant je málokedy úplne priehľadný. Pri bližšej špecifikácii, sú farebné centrá v diamante bodové poruchy mriežky, ktoré majú diskrétno energetické hladiny v rámci zakázaného pásu. Vďaka týmto energetickým hladinám, dochádza k absorpcii na určitých vlnových dĺžkach, čo spôsobuje typické zafarbenie diamantu, a odtiaľ pochádza aj názov „farebné centrá“. Často pozostávajú z prímiesových atómov, z vakancií v mriežke alebo z ich kombinácie [4]. Prímiesi sa do mriežky diamantu zabudovávajú prirodzene pri kryštalizácii v prírodných podmienkach aj laboratórnych podmienkach. Zároveň je možné farebné centrá v diamante vytvárať zámerne rôznymi metódami.

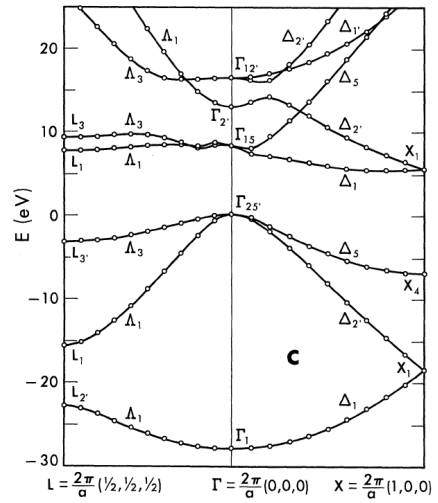
Ďalšou dôležitou vlastnosťou diamantu z hľadiska optických aplikácií je vysoký index lomu, ktorý sa pohybuje okolo $2,4$ [5] vo viditeľnej oblasti. Závislosť indexu lomu na vlnovej dĺžke je možné modelovať empirickým Sellmeierovým vzťahom (napríklad pre tenký film [6]). Vysoký index lomu znamená, že diamant môže byť práve atraktívnym materiálom pre aplikácie v integrovanej optike [7], [8], [9]. Na druhú stranu, môže ísť aj o nevýhodu z hľadiska extrakcie svetla emitovaného farebnými centrami. Kvôli vysokému indexu lomu je kritický uhol dopadu z diamantu do vzduchu len $24,4^\circ$ a už pri kolmom dopade sú Fresnelovské straty okolo 17% . Preto pre efektívny zber svetla je potrebné použiť sofistikovanejšiu metódu zberu - napríklad zber nanovláknom alebo pevnou imerznou šošovkou (SIL, solid immersion lense) [4]. Efektívne je možné potlačiť straty odrazmi, pokiaľ sa študované centrum nachádza v izolovanom nanokryštále diamantu, ktorého rozmery sú omnoho menšie než vlnová dĺžka svetla [10].

Prírodný a syntetický diamant

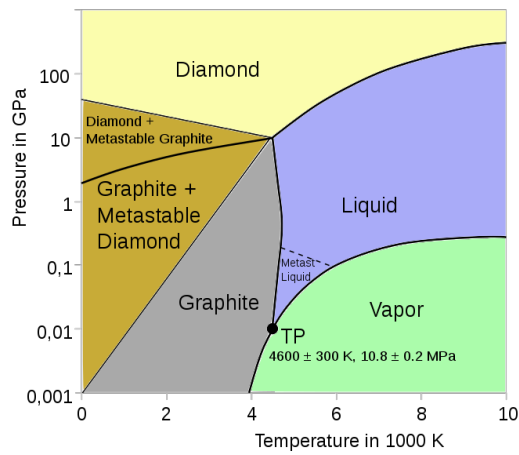
Prírodný diamant vzniká z iných foriem uhlíka, napr. grafitu, v kôre zeme v hĺbkach okolo $140 - 240 \text{ km}$ za vysokého tlaku ($5 - 8 \text{ GPa}$) a vysokej teploty ($1000 - 1400^\circ\text{C}$) [13]. Samozrejme, ako uvádzame vyššie, pri vzniku diamantu



(a)



(b)



(c)

Obr. 1.1: (a) Mřížka diamantu [11], (b) Pásová struktúra diamantu [2], (c) Fázový diagram uhlíka [12].

v prírodných podmienkach často dochádza ku kontaminácii inými prvkami, pričom najčastejšie ide o dusík. Na základe typu a množstva prímiesí je možné diamant roztriediť do 4 skupín. Rozdelenie diamantu na typy I a II na základe absorpčných pásiem v infračervenej časti spektra navrhol v roku 1934 Robertson [14]. Väčšina prírodných diamantov spadá do typu Ia, ktorý obsahuje až 0,3 % dusíkových prímiesí, ktoré často tvoria agregáty alebo dokonca „doštičky“ z dusíkových atómov. Zriedkavejší je typ Ib s 0,05 % substitučných dusíkových atómov, ktorý je charakteristický nažltkavým sfarbením. Typy Ia a Ib majú typický absorpčný pás v IR, ktorý je spojený s vyššími koncentraciami dusíka. V typoch IIa a IIb tento absorpčný pás chýba. Typ IIa je v prírode veľmi zriedkavý, vysoko čistý diamant, ktorý obsahuje len niekoľko ppm dusíkových nečistôt. Typ IIb je v prírode najzriedkavejší. Množstvo dusíkových nečistôt je tak malé, že preváži vplyv bórových akceptorov a diamant prejavuje p-ovodivosť [15], [4].

Aj napriek tomu, že je možné nájsť veľmi čistý prírodný diamant, v dnešnej dobe pre vedecké účely prevažuje syntetický diamant, ktorý je možné vyrábať s dobre kontrolovanými vlastnosťami laboratórnych podmienkach. Pre výrobu syntetického diamantu sú známe dve hlavné metódy - HPHT (High Pressure High Temperature) a CVD (Chemical Vapour Deposition). Čo sa týka typu diamantu, väčšinou diamanty vyrobené metódou HPHT sú typu Ib, zatiaľ čo diamanty vyrobené metódou CVD sú typu IIa. Metódou CVD je v súčasnosti možné vyrábať ďaleko čistejšie diamanty, pre ktoré už Robertsonova klasifikácia nestačí, a je ich potrebné špecifikovať napríklad konkrétnymi koncentraciami prímiesí N a B [16].

Metóda HPHT rekonštruje prirodzené podmienky pre vznik termodynamicky stabilného diamantu (viď. fázový diagram 1.1c) a bola prvou reprodukovateľnou metódou, ktorou bolo možné masovo vyrábať diamant pre komerčné účely [17]. Princíp metódy spočíva v tom, že zdroj uhlíka (grafit alebo diamantový prášok) je umiestnený do reakčnej komory, kde prebieha rast na diamantovom zárodku. Do zmesi sa často taktiež pridávajú katalyzátory Fe, Ni, Co, ktoré umožňujú znížiť technologické nároky na vysoké teploty. Rast kryštálov prebieha pri tlakoch 5 – 6 GPa a teplotách 1300 – 1600 °C [13].

Metóda CVD patrí medzi epitaxné metódy. Narozdiel od HPHT, ktorá je založená na termodynamickej stabilite, CVD prebieha za podmienok, kedy je diamant metastabilnou fázou uhlíka, pričom stabilný je grafit. Preferenčný rast diamantu je dosiahnutý vďaka reakčnej kinetike. Na substrát je deponovaný uhlík z metánu CH_4 spolu s vodíkom H_2 z plynovej zmesi ohriatej na vysokú teplotu (2000 K) [18]. Molekulárny vodík sa disociuje na atomárny vodík, a ten prioritne leptá uhlík s sp^2 väzbami. Tým je uprednostňovaný rast diamantu pred rastom grafitu [16]. Zdrojom ohrievania môže byť oblúkový džet, DC oblúk, ohriaté kovové káble (hot filament), mikrovlnná plazma alebo oxyacetylénový plameň [18]. Metódou CVD je možné pestovať veľmi čisté monokryštalické diamantové vrstvy (pri použití diamantového substrátu a monokryštalického zárodku) alebo polykryštály (pri použití substrátu iného než je diamant) [18]. Pre metódu CVD nie je potrebný vysoký tlak a aparatura je menšia než pri HPHT, zároveň je ňou možné dosahovať nižších koncentrácií prímiesí. Kryštály CVD sú ale náchylné na vznik mriežkových porúch vplyvom nedokonalostí substrátu a vnútorného napätia. Naopak, pri metóde HPHT sú tieto nedokonalosti odstránené vďaka vysokej teplote.

Príprava farebných centier

Kvalitne pripravený diamant je ďalej možné deterministicky dopovať želanými prímiesami a tým vytvárať požadované farebné centrá. Opäť môžeme hovoriť o dvoch hlavných metódach. Jednou z nich je iónová implantácia, kedy sú ióny dopantu urýchľované elektrickým poľom a nasmerované na materiál, kde pri zrážke vyrážajú atómy hostiteľskej mriežky a zabudovávajú sa na ich miesta. Pri iónovej implantácii je možné umiestňovať prímiesové atómy do diamantovej mriežky s presnosťou stoviek nanometrov v laterálnom smere, pričom limitáciou je len veľkosť iónového zväzku [19]. Nevýhodou tejto metódy je však poškodzovanie povrchu diamantu a aj okolitej mriežky [20]. Po implantácii je potrebné implantované vzorky termálne ošetriť (typicky žíhaním) z dvoch dôvodov. Jednak preto, aby bolo možné odstrániť poškodenie mriežky vzniknuté pri implantácii, a jednak preto, aby sa implantované a intrinžické defekty (napríklad vakancie) stali mobilnými a mohli sa v mriežke diamantu preskupiť tak, aby sa vytvorilo požadované centrum [21].

Druhou možnosťou je farebné centrá vytvárať priamo *in-situ* pri raste CVD metódou. Často je toho docielené pridávaním vhodných zlúčenín do plynovej zmesi pre CVD, napríklad v prípade výroby SiV centier by išlo o silán [22]. Ako zdroj atómov pre farebné centrá môže poslúžiť aj kus vhodného materiálu v blízkosti rastúceho CVD filmu alebo ním môže byť priamo substrát [23] či samotná CVD aparatúra [24].

Okrem ustálených metód, ktoré si vyžadujú špeciálnu aparatúru a prísne kontrolované podmienky, sa vďaka veľkému záujmu o farebné centrá rozvíjajú aj metódy výroby farebných centier v diamante aj za „bežných“ podmienok. Zaujímavou metódou je femtosekundová laserová ablácia, ktorá umožňuje rýchlo a pohodlne pripravovať vzorky s požadovanými farebnými centrami [25]. Ďalšie metódy prípravy farebných centier sú popísané v referencii [26].

1.2 Vlastnosti SiV centier v diamante

V tejto časti sa podrobnejšie venujeme vybraným vlastnostiam SiV centier - od ich objavu v CVD diamantových filmoch, cez vyjasnenie otázok atomárneho zloženia, elektrického náboja, priestorovej konfigurácie defektu a vlastností jeho energetických hladín až po súčasnú široko prijímanú predstavu o SiV centre. Ďalej popisujeme spektrálne vlastnosti SiV centra za izbovej teploty, správanie pri rezonančnej a nerezonančnej, lineárnej a nelineárnej excitácii, ktoré sú relevantné pre túto prácu.

Objav a atomárne zloženie

SiV centrum je najčastejší defekt, ktorý sa objavuje v syntetických CVD diamantoch [27]. Identifikované bolo na základe úzkej čiary luminiscencie na vlnovej dĺžke 738 nm (1,68 eV). Prvá zmienka o luminiscenčnej čiare SiV centra pochádza z roku 1980, kde Vavilov a kol. metódou katódoluminiscencie skúmali vlastnosti epitaxných CVD filmov diamantu [28]. Vtedy však pôvod tejto luminiscencie nebol jasný. Aby bolo možné nezávisle určiť pôvod luminiscenčnej čiary, boli študované diamanty s iónovo implantovanými farebnými centrami rôznych prvkov,

pričom bolo zistené, že čiaru na 1,68 eV vykazujú len vzorky obsahujúce kremík [29]. Súvislosť medzi intenzitou luminiscencie a žíhaním iónovo implantovaných vzoriek poukázala na možnosť, že farebné centrum je kombináciou Si atómu a vakancie mriežky [30]. Vysoké teploty za ktorých sú vzorky žíhané umožňujú pohyb vakancii prítomných v diamante, ktoré sa môžu presúvať a preskupovať, tak aby vzniklo centrum z Si atómu a vakancie. Tento mechanizmus dobre vysvetľuje vznik a zloženie SiV centier vo vzorkách s iónovou implantáciou. Ale luminiscencia 1,68 eV centier bola pôvodne pozorovaná v CVD diamante, a bolo prirodzené si pokladať otázku, ako sa do diamantového filmu dostali kremíkové atómy, a ako sa v ich okolí objavujú vakancie, ak vzorky nie sú žíhané.

Pre vtedy nečakaný výskyt SiV centier v CVD vzorkách bolo prijaté vysvetlenie, že ide o „kontamináciu“ Si atómami napríklad z kremenného substrátu, či dokonca z kremenných častí reakčnej komory [31], [30]. Tento princíp je v súčasnosti základ výroby SiV centier v CVD vrstvách diamantu, ako je diskutované v predchádzajúcej časti. Narozdiel od vzoriek s iónovou implantáciou a následným žíhaním, sa predpokladá, že vakancie v CVD filmoch vznikajú vedľa Si atómov priamo pri raste diamantov [32].

Elektrický náboj

Ďalšou dôležitou otázkou, ohľadom ktorej boli vedené diskusie, bol elektrický náboj centra. Z iných farebných centier bolo známe, že farebné centrá môžu mať rôzny náboj a nebolo jasné, či je zdrojom luminiscencie záporne nabitú alebo neutrálne SiV centrum. V teoretickej štúdii autori Goss a kol. [33] prisudzujú 1,68 eV čiaru záporne nabitému SiV^- centru so spinom $S = 1/2$, zatiaľ čo v neskoršej teoretickej štúdii Moliver [34] predpokladá, že čiara môže pochádzať od neutrálneho SiV^0 centra so spinom $S = 1$.

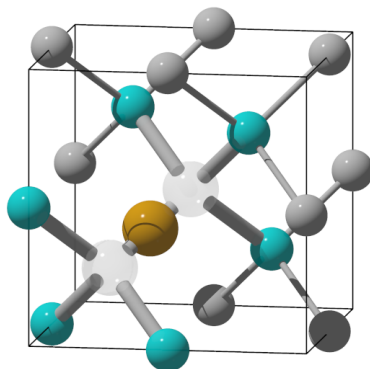
Experimentálne bola otázka náboja SiV centra skúmaná metódami PLQ (photoluminescence quenching, zhasínanie fotoluminiscencie) [35], a EPR (electron paramagnetic resonance, elektrónová paramagnetická rezonancia) [32]. Výsledkom bolo priradenie čiar 1,68 eV záporne nabitému SiV^- centru, čo je v dnešnej dobe všeobecne prijatý záver. Elektricky neutrálnemu centru SiV^0 bola priradená čiara 1,31 eV (946 nm) [32, 36], ktorá je však omnoho slabšia a jednotlivé SiV^0 sa prvykrát podarilo skúmať len nedávno [37].

Z aplikačného hľadiska je dôležité mať kontrolu nad nábojovým stavom farebných centier. V poslednej dobe sú vyvíjané metódy, ktoré umožňujú manipuláciu s nábojom SiV centier rýdzo optickou cestou. Dhomkar a kol. ukázali možnosť prepínania medzi SiV^- a SiV^0 stavom [38] záchytom elektrónu a Gardill a kol. ukázali prepínanie medzi SiV^- a tmavým SiV^{2-} stavom záchytom diery [39].

Ďalej v tejto práci, pokiaľ explicitne nebude uvedené inak, bude SiV centrom myslený záporne nabitý defekt SiV^- s čiarou 1,68 eV.

Priestorová konfigurácia

Ohľadne priestorovej konfigurácii SiV centra sa najčastejšie prezentuje model Si atómu v tzv. bivakancii. *Ab-initio* štúdie poukazujú na to, že pravdepodobne kremíkový atóm nemôže stabilne zostať v substitučnej polohe a uprednostňuje intersticiálnu polohu uprostred medzi dvoma vakanciami po uhlíkových atómoch



Obr. 1.2: SiV centrum v diamantovej mriežke [4].

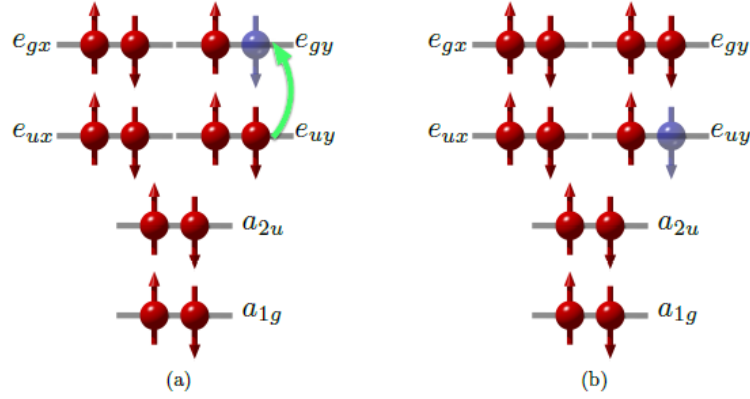
pozdĺž smeru $\langle 111 \rangle$ [33], [36]. Moliver [34] predpokladá, že intersticiálny Si atóm neleží na jednej priamke s vakanciami, ale kmitá okolo osi v smere $\langle 111 \rangle$.

Orientácia pozdĺž $\langle 111 \rangle$ bola z experimentálneho hľadiska predmetom debaty. Brown a Rand na základe polarizačne rozlíšených meraní Ramanovho rozptylu a fotoluminiscencie dedukovali, že ide o defekt s orientáciou $\langle 110 \rangle$ [40]. Stále však mohlo ísť o projekciu defektu v smere $\langle 111 \rangle$. Na základe meraní EPR D’Haenens-Johansson a kol. sa prikláňali k orientácii $\langle 111 \rangle$ [32]. Tomu, že ide o defekt s orientáciou $\langle 110 \rangle$ nasvedčovali aj merania polarizácie fotoluminiscencie SiV centier v izolovaných nanokryštáloch skupiny Neu a kol. [10], kde polarizácia niektorých centier nemohla byť vysvetlená prostou projekciou smeru $\langle 111 \rangle$. Neskôr sa revíziou výsledkov Neu a kol. ukázalo, že odchýlky od očakávanej polarizácie pravdepodobne boli spôsobené pnutím vo vzorkách [4]. Jednoznačný dôkaz, že ide o orientáciu $\langle 111 \rangle$, priniesli spektroskopické merania skupiny Hepp a kol. za nízkych teplôt v magnetickom poli [41]. SiV centrum v mriežke diamantu je zobrazené na obrázku 1.2.

Energetická štruktúra

Všeobecne sa u bodových defektov mriežky polovodičového materiálu, ako sú farebné centrá v diamante, predpokladá, že v zakázanom páse hostiteľského materiálu sa objavujú diskkrétne energetické hladiny daného defektu. Často sa v súvislosti s takýmito defektmi, hovorí ako o umelých atómoch, práve kvôli diskrétnemu spektru. Je tu však niekoľko zásadných rozdielov medzi izolovanými atómami napr. v plyne a farebnými centrami v pevnej látke. Prímesový atóm zasadený do hostiteľskej mriežky stráca sférickú symetriu a všeobecne dochádza k štiepeniu degenerovaných hladín. Zároveň pri optickej excitácii centrum interaguje s okolitou mriežkou, čo sa prejavuje v spektrálnych vlastnostiach. Rozpracovaný model elektronickej štruktúry SiV centra v diamantovej mriežke vyvinul v svojej dizertácii Hepp [4] na základe teórie grúp vychádzajúc z *ab-initio* štúdií skupín Goss a kol. [33] a neskôr Gali a kol. [36], kde bola navrhnutá trigonálna-antiprizmatická symetria defektu. Gali a kol. tiež prezentujú možnú polohu SiV hladín v rámci zakázaného pásu diamantu.

Orbitály SiV defektu je možné získať z voľných väzieb šiestich najbližších atómov uhlíka. Predpokladá sa, že orbitály zoradené podľa energie sú a_{1g} a_{2u} e_u e_g



Obr. 1.3: Schéma elektrónovej konfigurácie SiV centra v (a) základnom stave a v (b) excitovanom stave podľa [4].

[4]. Získané stavy je následne potrebné obsadiť jedenástimi elektrónmi - jeden pre každý z šiestich uhlíkových atómov, 4 z kremíkového atómu a jeden elektrón z okolitých donorov [32]. Konfigurácia základného stavu je potom $a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_u^4 e_g^3$ a k optickému prechodu s energiou 1,68 eV dochádza medzi e_u a e_g orbitálmi ako je ukázané na obrázku 1.3.

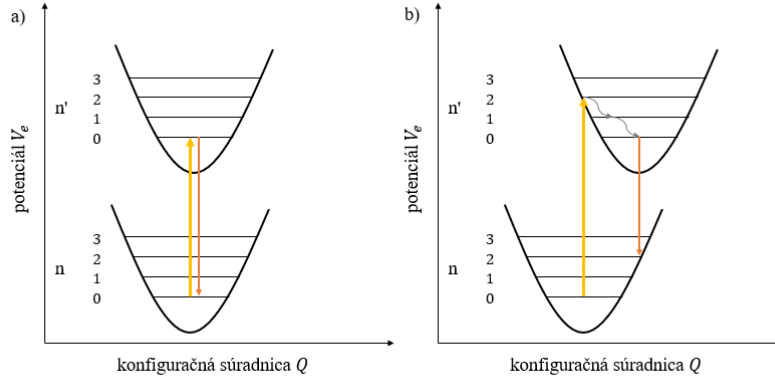
Pre túto prácu sú relevantné najmä vlastnosti SiV centier za izbovej teploty, a teda je postačujúce uvažovať nerozštiepené elektornické hladiny. Poznamenajme však, že za nízkych teplôt dochádza k snímaniu degenerácie a štiepení hladín vplyvom spin-orbitálnej interakcie, Jahn-Tellerovho efektu a taktiež vplyvom vonkajších elektrických a magnetických polí a mechanického pnutia vo vzorkách. Tieto javy sú pozorovateľné najmä za nízkych teplôt a sú taktiež intenzívne študované [4], [42].

Spektrálne vlastnosti SiV centier za izbovej teploty

Pri vyšetrowaní spektrálnych vlastností je potrebné uvažovať interakciu medzi hladinami farebného centra a kmitmi okolitej mriežky. Táto interakcia je zvlášť dôležitá pri vysokých teplotách. Excitáciou prímiesového atómu sa spravidla menia vlnové funkcie elektrónov a tým sa mení aj rozloženie hustoty elektrického náboja v okolí defektu. Táto zmena môže vyvolať posun rovnovážnych polôh okolitých atómov mriežky a ich následné rozkmitanie, tj. vznik fonónov. A naopak, rozkmitané mriežkové atómy môžu spôsobiť zmeny v priestorovom usporiadaní defektu, čo sa prejaví v spektrálnych vlastnostiach. Takúto väzbu medzi rozložením elektrónov a fonónmi nazývame vibronickou väzbou [11]. Typické spektrum farebného centra pozostáva z takzvanej nulovej fonónovej čiary - ZPL (zero phonon line), ktorá prislúcha čisto elektronickému prechodu bez rozkmitu mriežky, a vibronického resp. fonónového pásma - PSB (phonon sideband), ktoré má pôvod vo vibronickej väzbe s mriežkou.

Pokiaľ uvažujeme fonónové módy s harmonickým potenciálom, a s nimi neinteragujúce farebné centrum, je celkový potenciál farebného centra v excitovanom stave popísaný vzťahom

$$V_e = E_0 + \sum_i \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 Q_i^2, \quad (1.1)$$



Obr. 1.4: Schéma excitácie a relaxácie farebného centra (a) bez vibranickej väzby a (b) s lineárnou vibronickou väzbou. Žltou šípkou je označená excitácia, oranžovou šípkou deexcitácia, šedými šípkami relaxácia za asistencie fonónu.

kde E_0 je energia elektronického prechodu, ω_i sú frekvencie vibračných módov, m_i sú efektívne hmotnosti spojených s vibračnými módmi, Q_i sú zovšeobecnené odchýlky atómov mriežky od rovnovážnych polôh. Harmonický potenciál vedie na diskrétné spektrum vibračných módov, ktoré značíme kvantovým číslom $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ pre základný elektronický stav centra a $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$ pre excitovaný elektrónový stav. Bez vibronickej interakcie sú paraboly potenciálov pre vibračné stavy nad sebou ako je ukázané na obrázku 1.4 (a). Výberové pravidlá pre optické prechody sú určené z prekryvového integrálu vibračných vlnových funkcií a teda platí že kvantové číslo sa musí zachovávať $n = n'$. Prechod, ktorý je čisto elektronický bez účasti fonónu sa v spektre prejaví ako nulová fonónová čiara [43].

Vibronická interakcia je popisovaná pridaním členov, ktoré popisujú lineárnu a kvadratickú väzbu [44]

$$V_e = E_0 + \sum_i \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 Q_i^2 + \sum_i a_i Q_i + \sum_{i,j} b_{i,j} Q_i Q_j. \quad (1.2)$$

Lineárna vibronická väzba je popísaná členom $\sum_i a_i Q_i$ a spôsobuje posun medzi harmonickými parabolami základného a excitovaného stavu ako je ukázané na obrázku 1.4 (b). Kvadratická vibronická väzba $\sum_{i,j} b_{i,j} Q_i Q_j$ dobre popisuje teplotný posun maxima a teplotné rozširovanie ZPL [45].

Podrobnejšie popíšeme efekt lineárnej väzby na spektrum farebných centier podľa obrázku 1.4. Vplyvom posunu parabol voči sebe sa zmenia aj prekryvové integrály vlnových funkcií a tým aj výberové pravidlá. Ako prechod s najväčším prekryvom vlnových funkcií a najväčšou pravdepodobnosťou v tomto príklade je naznačený $n = 0 \rightarrow n' = 2$. Odtiaľ centrum rýchlo relaxuje do hladiny $n' = 0$, odkiaľ sa deexcituje do hladiny $n = 2$. Vyžiarený fotón má pritom nižšiu energiu než fotón ZPL. Takto vzniká spektrálne posunuté vibronické pásmo [43]. Záverom tohoto modelu je, že čím je slabšia interakcia medzi samotným centrom a mriežkou, tým je vyššie percento energie vyžiarené v nulovej fonónovej čiare oproti vibronickému pásmu. Pomery intenzity luminiscencie ZPL I_{ZPL} a PSB I_{PSB} je možné charakterizovať Debyeovym-Wallerovým faktorom DWF a Huang-Rhysovým fak-

torom S , ktoré sú definované následne [43]:

$$e^{-S} = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{PSB}} = \text{DWF}. \quad (1.3)$$

Význam Huang-Rhysovho faktoru je, že odpovedá priemernému počtu fonónov zúčastnených pri prechode systémom medzi základným a excitovaným stavom. V príklade na obrázku 1.4 by išlo o číslo $S = 2$.

To sú všeobecné charakteristiky platné pre farebné centrá v mriežke pevnej látky. SiV centrum nie je výnimkou. Luminiscenčné spektrum taktiež pozostáva z ostrej ZPL, ktorá je veľmi úzka aj za izbovej teploty a vibronického pásma, ktoré je omnoho slabšie než ZPL. Poloha ZPL podľa literatúry je stanovená okolo 738 nm pre štatistické súbory mnohých centier [40] s šírkou v polovici maxima 7–8 nm [46]. Teplotná závislosť polohy ZPL a jej FWHM pološírky v spektrálnom rozsahu bola nedávno publikovaná v referencii [47]. Podľa Dragounovej a kol. sa ZPL s rastúcou teplotou posúva k vyšším vlnovým dĺžkam ($\approx 739,5$ nm pri 300 K) a zároveň sa rozširuje. Predmetom záujmu sú ale aj jednotlivé SiV centrá, kde bola dokumentovaná poloha ZPL v rozmedzí 730 – 750 nm s FWHM pod 1 nm [10].

V nulovej fonónovej čiare je vyžiarená väčšina (asi 65 – 80%) emitovaného svetla. Huangov-Rhysov faktor SiV centier sa pohybuje v rozmedzí 0,08 – 0,35 [10] [48], [49], [50]. Práve tieto energetické pomery činia štruktúry s SiV centrami mimoriadne atraktívne pre aplikácie v kvantových technológiách. Pre porovnanie, pre NV centrá sa Huangov-Rhysov faktor je omnoho väčší $S = 3,73$ [44].

Excitácia SiV centier

Správanie SiV centier pri excitácii je možné skúmať rôznymi spektroskopickými metódami avšak najčastejšie sú používané metódy PL (fotoluminiscencia) a PLE (excitácia fotoluminiscencie). Výsledky z PL meraní poskytujú informácie o emisnom spektre SiV centier (diskutované v predchádzajúcej časti), zároveň v mikroskopii umožňuje identifikovať jednotlivé centrá. Výsledky PLE spektier odкрývajú informácie o absorpčnom spektre a štruktúre energetických stavov.

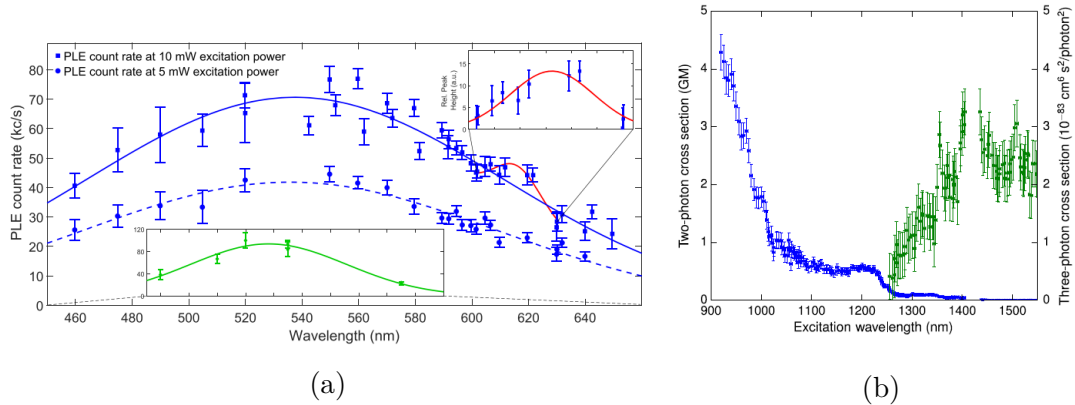
SiV centrá je možné excitovať rezonančne v okolí vlnovej dĺžky prechodu [53], [54], či nerezonančne v širokom rozmedzí 729 – 460 nm [55], [51]. Zatiaľ čo sa zdá, že rezonančná excitácia je jasná, diskusia nerezonančnej excitácie je komplikovanejšia a to najmä s ohľadom na nejasnú polohu SiV centra v rámci zakázaného pásu diamantu.

Zrejme pri nerezonančnej excitácii je populovaný vyšší energetický stav, z ktorého elektróny (pravdepodobne nežiarivým kanálom) relaxujú do prvého excitovaného stavu SiV centra a následne dochádza k charakteristickej luminiscencii. Existuje ale niekoľko možných interpretácií, čo sa týka týchto vyšších energetických stavov. Pokiaľ je excitačná energia dostatočne blízko k 1,68 eV, niektorí autori píšu o excitácii do vyšších vibronických stavov [27]. Pri vzdialenejších excitačných energiách sa hovorí o excitácii do ďalšieho elektronického stavu SiV centra [51], do pásov diamantu [38] alebo o excitácii iných defektov a následného prenosu do SiV centra [39].

Niektoré skupiny sa domnievajú, hladiny SiV centra ležia v blízkosti vodivostného pásu diamantu. Práce Iakoubovského a Adriaenssens poukazujú na možnosť polohy základného stavu SiV centra 2,05 eV pod vodivostným pásom dia-

mantu [55], [56] na základe úvah o oscilačných charakteristikách PLE spektier v CVD diamantoch. V nedávnejšej štúdií o manipulácii s nábojom SiV centra dokonca Dhomkar a kol. navrhujú, že energetická vzdialenosť by mohla byť ešte menšia, približne 1,9 eV [38].

Na druhej strane, v svojej teoretickej štúdií Gali a Maze [36] publikovali rozpracovaný model, kde energetické hladiny SiV centra sú čiastočne vnorené do valenčného pásu diamantu a niektorí autori sa snažia svoje výsledky interpretovať v rámci tohoto modelu.



Obr. 1.5: (a) PLE spektrum vo vzorkách SiV v diamante. SiV centrum je možné excitovať s širokom páse. Prevzaté z [51]. (b) Účinný prierez 2PA v jednotkách $GM = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1}$ (modrou) a 3PA (zelenou) v SiV centrách v diamante. Prevzaté z [52].

Häußler a kol. pozorovali široké PLE spektrum [51] pre 640 – 460 nm (viď obrázok 1.5a). Výsledky interpretujú ako excitáciu SiV centra zo základného 2E_g do druhého excitovaného stavu ${}^2A_{2u}$. Šírka pásma je vysvetľovaná tým, že orbitál a_{2u} skutočne leží hlboko vo valenčnom páse diamantu a dochádza k silnému miešaniu defektového orbitálu s pásmom.

Účinný prierez absorpcie spolu s účinným prierezom stimulovanej emisie sú ďalšie parametre, ktorých číselnú hodnotu je dôležité poznať pre praktické aplikácie. Pre izolované SiV centrá v nanokryštáloch diamantu boli publikované hodnoty účinného prierezu (jednofotónovej) absorpcie rádu 10^{-14} cm^2 pre excitačné vlnové dĺžky $\approx 695 \text{ nm}$ [16]. Účinný prierez stimulovanej emisie jednotlivých SiV centier v objemovom diamante bol pomocou STED mikroskopie stanovený v ráde 10^{-16} cm^2 pre 765 – 800 nm [57].

Vedľa lineárnej excitácie, pokrok v laserových technológiách umožňuje dosahovať vysokých intenzít svetelných polí, vďaka ktorým je možné pozorovať a študovať nelineárne javy. Konkrétne možnosť viacfotónovej excitácie robí SiV centrá veľmi atraktívnymi pre *in vivo* zobrazovacie metódy [58]. Pomerne nedávno Higbie a kol. publikovali zrejme prvé číselné výsledky pre absorpčný koeficient dvoj a trojfotónovej absorpcie v SiV centrách [52] (viď obrázok 1.5b).

Okrem spektrálnych charakteristík, je v SiV možné študovať časovú dynamiku excitácie a relaxácie a to časovo rozlíšenými spektroskopickými metódami - časovo rozlíšená PL [59], [54], jednofotónová up-konverzia [60], prechodná diferenciálna transmisia [54], [53]. Predmetom záujmu môže byť napríklad doba života excitovanej hladiny, a publikované hodnoty sa pohybujú medzi $\approx 1 \text{ ns}$ [19] a $\approx 600 \text{ ps}$

[54]. Zdá sa, že na meranú dobu života má okrem experimentálnych problémov (šum, časová odozva meracích prístrojov [60]) môže mať vplyv aj technológia výroby, povrchová úprava, kvalita vzoriek [61], hustota centier [62] atď. Pre túto prácu bude kritické porovnanie s [54] a [53], pretože ide o merania doby života na rovnakej vzorke.

V každom prípade, záujem o skúmanie interakcie SiV centier so žiarením na rôznych vlnových dĺžkach pramení v tom, že v dnešnej dobe stále nie je zhoda, čo sa týka presnej štruktúry a polohy energetických hladín SiV centra v rámci zakázaného pásu diamantu a je potrebný ďalší výskum, ktorý by rozsúdil alebo zjednotil existujúce rozporuplné interpretácie.

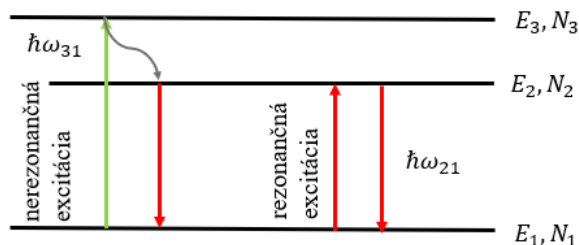
2. Experimentálne metódy

V tejto kapitole sa venujeme experimentálnym technikám, ktoré sú relevantné pre túto prácu a ich teoretickému pozadiu na úrovni laserových kinetických rovníc, ktoré je potrebné pre vysvetlenie výsledkov. Popisujeme lineárnu a nelineárnu excitáciu hladinového systému femtosekundovým laserovým pulzom, a odvodzujeme vzťahy pre popis detekovaného luminiscenčného signálu. Ďalej vykladáme základné princípy merania prechodnej absorpcie metódou excitácie a sondovania a merania optického zisku metódou premennej dĺžky pásika.

2.1 Interakcia svetla a látky

Interakciu svetla a látky môžeme popisovať klasicky, semiklasicky alebo úplne kvantovo, pričom je optimálne voliť čo najjednoduchší popis, ktorý ale dostatočne presne popisuje študované javy. V tomto prípade, je možné študované javy dobre vysvetliť v rámci široko používaného modelu kinetických rovníc.

Model kinetických rovníc popisuje látku ako hladinový systém, avšak prihladá len k populáciám N energetických hladín a neuvažuje koherencie medzi nimi. Svetlo je považované za klasickú vlnu, ktorá je popísaná intenzitou. Intenzitu je samozrejme možné vzťahovať k strednému počtu fotónov, avšak v tomto rámci nie je možné postihnúť neklasické stavy svetla a tým sa zásadne líši od kvantového popisu. Preto sa o modele kinetických rovníc často hovorí ako o klasickom modeli.



Obr. 2.1: Schéma rezonančnej a nerezonančnej excitácie.

Východiskom pre popis je trojhladinový systém, ktorý je schematicky znázornený na obrázku 2.1, pričom energetické hladiny E_1 a E_2 môžu reprezentovať základnú 2E_g a prvú excitovanú ${}^E E_u$ hladinu SiV centra, vzdialených o 1,68 eV. Hladina E_3 nie je špecifikovaná, môže reprezentovať vyšší excitovaný stav centra ${}^2A_{2u}$ alebo stav v páse diamantu.

Popíšme model nerezonančnej excitácie. Absorpciou fotónu $\hbar\omega_{31}$ je elektrón excitovaný zo základného stavu $E_1 \rightarrow E_3$. Potom dochádza k nežiarivej relaxácii $E_3 \rightarrow E_2$. Zároveň predpokladáme, že relaxácia je tak rýchla, že $N_3 \approx 0$ ¹. Pretože hustota farebných centier N je konštantná, platí $N = N_1 + N_2$. Nasleduje žiarivý

¹Tento predpoklad je užitočný napríklad pre popis saturácie časovo integrovaného luminiscenčného signálu. Naopak, niekedy môže byť cieľom experimentu určiť časovú konštantu tejto relaxácie.

prechod $N_2 \rightarrow N_1$. Tento žiarivý prechod môže byť spontánny, hovoríme o fotoluminiscencii, alebo môže byť stimulovaný, a pozorujeme stimulovanú emisiu.

Pretože uvažujeme, že nenulové sú len populácie N_1 a N_2 , sa môžeme obmedziť na rovnice pre dvojhladinový systém pre jednoduchosť úvah. Rovnica popisujúca zmenu populácie excitovaného stavu je

$$\frac{dN_2}{dt} = R^{\text{pump}} - \frac{N_2}{\tau_2} - F\sigma_{em}N_2 + F\sigma_{abs}N_1 + \dots, \quad (2.1)$$

kde R^{pump} je rýchlosť čerpania, τ_2 je doba života excitovanej hladiny, F je vnútorný emisný tok fotónov, σ_{em} je účinný prierez stimulovanej emisie, σ_{abs} je účinný prierez absorpcie. Účinné prierezy σ_{em} a σ_{abs} sú vzťahované k energii laserového prechodu $\hbar\omega_{21}$. Pridaním ďalších členov je možné popisovať ďalšie javy. Platí $dN_2/dt = -dN_1/dt$. Týmto je vysvetlený základný rámec, v ktorom budeme popisovať konkrétne experimenty.

2.2 Meranie účinných prierezov absorpcie zo saturácie nerezonančnej luminiscencie

Zo závislosti intenzity luminiscencie na intenzite excitácie je možné odhadnúť veľkosť účinného prierezu absorpcie na energii nerezonančnej excitácie. Pre teoretický popis vyjdeme z rovnice 2.2, pričom ponecháme len člen popisujúci čerpanie a spontánnu emisiu

$$\frac{dN_2}{dt} = R^{\text{pump}} - \frac{N_2}{\tau_2}. \quad (2.2)$$

Pre naše účely, popíšeme čerpanie R^{pump} ako optickú excitáciu zo základného stavu absorpciou jedného alebo viacerých fotónov. Viacfotónová alebo multifotónová absorpcia (MPA, multi-photon absorption) je popisovaná zovšeobecneným Beer-Lambertovým zákonom [63]

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3 + \dots, \quad (2.3)$$

pričom α_m je koeficient m -fotónovej absorpcie a I je intenzita svetla. Koeficient absorpcie rapídne klesá so zvyšujúcim m , preto pre lineárnu absorpciu si vystačíme s prvým členom sumy, a v prípade trojfotónovej absorpcie, kde sa prvé dva členy neuplatnia, si vystačíme len s členom úmerným I^3 . Kinetická rovnica pre zmenu populácie excitovanej hladiny pri dominantnom m -fotónovom procese je obyčajne modelovaná vzťahom [63]

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\alpha_m I^m}{m\hbar\omega} - \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (2.4)$$

kde $\hbar\omega$ je energia absorbovaného fotónu. Platí $\alpha_m = \sigma_m(N_{\text{tot}} - N_2)$, kde σ_m je účinný prierez m -fotónovej absorpcie. Intenzitu I je pre jednoduchosť možné modelovať ako obdĺžnikový pulz s časovým trvaním t_p a maximom $I = P_{av}/(S \cdot f \cdot t_p)$, kde P_{av} je experimentálne známy stredný výkon, S je efektívna plocha stopy. Všimnime si, že pre silnú absorpciu a správny popis saturácie je dôležité uvažovať depopulovanie základnej hladiny, naopak pre slabú absorpciu je možné uvažovať

$N_{\text{tot}} - N_2 \approx N_{\text{tot}}$. Pretože excitácia je omnoho rýchlejšia než relaxácia excitovanej hladiny, môžeme v popise absorpcie zanedbať druhý člen v (2.4). Uvážením počiatocnej podmienky $N_2(t=0) = 0$ dostávame pre lineárnu absorpciu

$$N_2(t_p) = N_{\text{tot}} \left[1 - \exp \left(-\sigma_1 \frac{t_p}{\hbar\omega} I \right) \right], \quad (2.5)$$

a pre trojfotónovú absorpciu

$$N_2(t_p) = N_{\text{tot}} \left[1 - \exp \left(-\sigma_3 \frac{t_p}{3\hbar\omega} I^3 \right) \right]. \quad (2.6)$$

Tieto modely sú vhodné najmä pre experimenty, v ktorých je pozorovaná výrazná saturácia absorpcie. Pre malé intenzity excitácie je vhodné exponenciály rozvinúť

$$N_2(t_p) \approx N_{\text{tot}} \sigma_1 \frac{t_p}{\hbar\omega} I, \quad (2.7)$$

$$N_2(t_p) \approx N_{\text{tot}} \sigma_3 \frac{t_p}{3\hbar\omega} I^3. \quad (2.8)$$

Excitačný pulz doznie. Vývoj systému je daný len druhým členom 2.4, a populácia excitovanej hladiny exponenciálne ubúda $N_2(t) = N_2(t_p) \exp(-(t-t_p)/\tau_2)$. Za predpokladu, že časová vzdialenosť medzi dvoma pulzmi je omnoho väčšia než doba života excitovanej hladiny, medzi dvoma pulzmi sa excitovaná hladina stihne depopulovať a teda meraný signál luminiscencie S_{lumi} bude úmerný $\int_{t_p}^{\infty} N(t_p) \exp(-(t-t_p)/\tau_2) dt$, čím dospejeme k vzťahu

$$S_{\text{lumi}} = \eta \phi' N_2(t_p), \quad (2.9)$$

$$S_{\text{lumi}} = C \left[1 - \exp \left(-\sigma_m \frac{t_p}{m\hbar\omega} I^m \right) \right], \quad (2.10)$$

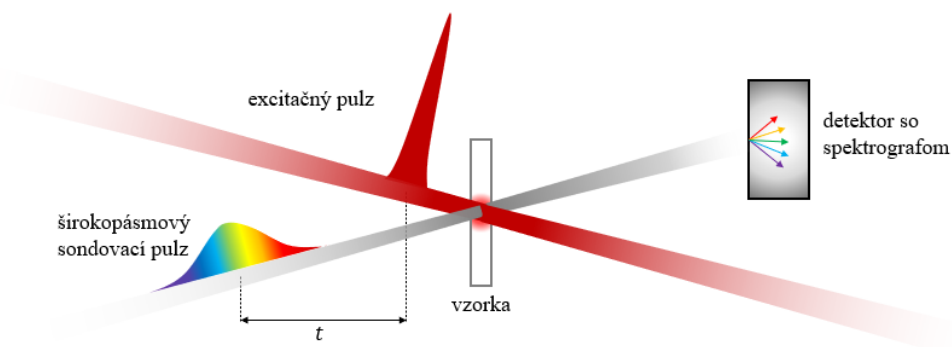
resp.

$$S_{\text{lumi}} = C \sigma_m \frac{t_p}{m\hbar\omega} I^m, \quad (2.11)$$

pre malé argumenty, kde η je účinnosť luminiscencie, ϕ' je celková účinnosť zberu luminiscencie (zahŕňa účinnosť kamery, geometrické faktory, atď.). Určíme konštantu v zjednodušenom zápise $C = \eta \phi' N_{\text{tot}}$, ktorá má význam luminiscenčného signálu pri nekonečne veľkej intenzite.

Fitovaním experimentálnych dát závislosti veľkosti meraného luminiscenčného signálu a intenzity excitácie je možné určiť účinný prierez ako parameter fitu [64]. Podľa toho, o aký rád absorpcie ide, je zvolený vhodný model s vhodným m v rovnici (2.10). Niekedy z experimentálnych dát nemusí byť na prvý pohľad jasné, o aký rád absorpcie ide. Pre overenie, že ide skutočne o m fotónovú absorpciu, je možné použiť pre malé argumenty k fitovaniu vzťah (2.11) a určiť m ako parameter fitu.

Závislosť saturácie luminiscencie podľa odvodeného vzťahu (2.10) sa vzťahuje k pulznému čerpaniu v prípade, že sú dodržané diskutované podmienky. Vo väčšine publikácií je skúmaná saturácia luminiscenčného signálu pri kontinuálnom čerpaní, ktorý je úmerný $I/(I+I_{\text{sat}})$, kde I_{sat} je saturačná intenzita (viď. napr. referencie [65], [16]). Z excitácie pod kontinuálnym čerpaním je možné taktiež získať veľkosť účinného prierezu, avšak je nutná znalosť ďalších parametroch, zatiaľ čo pri pulznom čerpaní je interpretácia oveľa priamočiarejšia [64].



Obr. 2.2: Schéma usporiadania pre meranie metódou excitácie a sondovania so širokopásmovým sondovaním a spektrálne rozlíšenou detekciou.

Pri pulznom čerpaní je možné excitovať všetky centrá zo základnej hladiny, a teda zo znalosti C a N_{tot} môžeme aspoň teoreticky získať spoľahlivý odhad účinnosti luminiscencie η . Prakticky je však tento odhad stále zatažený veľkou experimentálnou chybou.

2.3 Metóda excitácie a sondovania

Metódy excitácie a sondovania (pump and probe) tvoria veľkú skupinu časovo rozlíšených spektroskopických metód, pomocou ktorých je skúmaná interakcia látky a svetla. Jedna zo základných vlastností, ktorú je možné študovať je časovo rozlíšená prechodná diferenciálna absorpcia.

Pre experimentálne prevedenie sú potrebné 2 svetelné pulzné zväzky s dobre kontrolovaným vzájomným časovým oneskorením. Pred interakciou so svetlom je skúmaná vzorka v termodynamickovej rovnováhe. Na vzorku dopadá najprv excitačný zväzok (pump), ktorý vo vzorke vyvolá zmeny, napríklad zmeny v populáciách energetických hladín. Po definovanom čase t na vzorku dopadá sondovací zväzok (probe), ktorý je spravidla omnoho slabší, než excitačný zväzok. V metóde excitácie a sondovania ide o porovnanie charakteristík sondovacieho zväzku interagujúceho so vzorkou po excitácii oproti charakteristikám tohoto zväzku interagujúceho s neexcitovanou vzorkou.

V transmisnom usporiadaní sú porovnávané intenzity sondovania prejdeného vzorkou pred excitáciou I_{ref} a v čase t po excitácii $I(t)$. Môže ísť o intenzitu svetla na konkrétnej frekvencii ω , pri použití monochromatického sondovacieho zväzku. Veľmi rozšírené je ale aj používanie širokospektrálneho sondovacieho zväzku, ktorý je realizovaný napríklad ako superkontinuum, čím je možné získať transmisné spektrá $I_{ref}(\omega)$ a $I(\omega, t)$. Schematické znázornenie takéhoto usporiadania je na obrázku 2.2.

Predpokladajme, že pre absorpciu sondovacieho zväzku v neexcitovanej vzorke dobre platí Beer-Lambertov zákon (pretože uvažujeme len lineárnu absorpciu,

oproti (2.3) vynechávame dolný index u koeficientu absorpcie α),

$$I_{\text{ref}}(\omega) = I_0(\omega) \exp(-\alpha(\omega)d), \quad (2.12)$$

kde $I_0(\omega)$ je spektrum zväzku dopadajúceho na vzorku, d je hrúbka absorbujúceho média. Pomer $I_{\text{ref}}(\omega)/I_0(\omega) = T(\omega)$ udáva priepustnosť neexcitovanej vzorky.

Interakciou s excitačným pulzom sa absorpčný koeficient zmení. V čase t po excitácii sa bude absorpčný koeficient líšiť od rovnovážneho o $\Delta\alpha(\omega, t)$ a transmisné spektrum bude dané vzťahom

$$I(\omega, t) = I_0(\omega) \exp[-(\alpha(\omega) + \Delta\alpha(\omega, t))d]. \quad (2.13)$$

Pomer $I(\omega, t)/I_0(\omega) = T'(\omega, t)$ udáva priepustnosť vzorky v čase t po excitácii. V závislosti na znamienku a veľkosti zmeny absorpčného koeficientu rozlišujeme niekoľko prípadov. Pokiaľ $\Delta\alpha(\omega, t) < 0$ dochádza k zvýšeniu priepustnosti. Ak stále platí, že $(\alpha(\omega) + \Delta\alpha(\omega, t)) > 0$, pozorujeme pokles absorpcie, ktorý súvisí s depopulovaním základného stavu (GSB, ground state bleach) a so stimulovanou emisiou (SE, stimulated emission). Pokiaľ $(\alpha(\omega) + \Delta\alpha(\omega, t)) < 0$, argument exponenciály zmení znamienko a svetlo sa pri prechode prostredím zosilňuje, t.j. preváži optický zisk. V prípade, že $\Delta\alpha(\omega, t) > 0$ dochádza k zníženiu priepustnosti vzorky, čo často súvisí s absorpciou z nižšieho excitovaného stavu do vyššieho excitovaného stavu (ESA, excited state absorption).

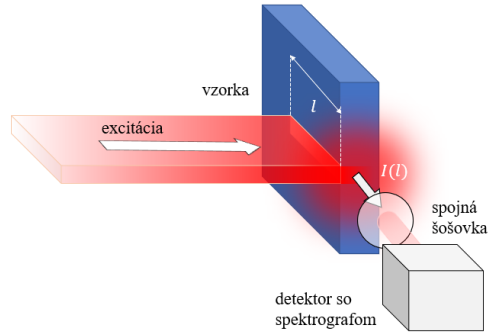
Zmena priepustnosti v čase t je potom definovaná vzťahom

$$\frac{I(\omega, t) - I_{\text{ref}}}{I_{\text{ref}}} = \frac{\frac{I(\omega, t) - I_{\text{ref}}}{I_0} - \frac{I_{\text{ref}}}{I_0}}{\frac{I_{\text{ref}}}{I_0}} = \frac{T'(\omega, t) - T(\omega)}{T\omega} \equiv \frac{\Delta T}{T}(\omega, t). \quad (2.14)$$

Zmeny v absorpcii súvisia so zmenami v populáciách základného a excitovaného stavu N_1 , N_2 . Časová závislosť $\Delta T/T(\omega, t)$ na frekvencii fundamentálneho prechodu kopíruje dynamiku excitovanej hladiny N_2 a z meraní prechodnej diferenciálnej absorpcie je možné určovať časové konštanty procesov v látke. Počiatočná dynamika $\Delta T/T(\omega, t)$ môže odhaľovať rýchle procesy tesne po excitácii (relaxácia z vyšších stavov do hladiny E_2). Doznívanie je typicky modelované exponenciálnym poklesom $\exp(-t/\tau_2)$ s dobou života excitovanej hladiny.

Prakticky je pre metódu excitácie a sondovania dôležité krátke trvanie používaných pulzov, jednak z hľadiska časového rozlíšenia a jednak z hľadiska dosahovania vysokých špičkových intenzít. Zároveň krátke a intenzívne pulzy umožňujú šikové využitie nelineárne optických techník napríklad pre ladenie vlnovej dĺžky excitačného zväzku alebo pre generáciu širokopásmového superkontinua. Naopak, zásadné je aby pri dopade na vzorku bol excitačný zväzok silný, tak aby vybudil excitovanú populáciu, a aby sondovací zväzok bol slabý, tak aby zmeny vyvolané excitáciou neovplyvňoval. Zároveň by excitačný zväzok mal mať výrazne väčšiu stopu, než sondovací zväzok, aby sondovaný objem vzorky bol čo najviac homogénne excitovaný.

Metóda excitácie a sondovania je robustná a široko používaná metóda z hľadiska meraní časových konštánt ale aj z hľadiska merania optického zisku. Jej slabou stránkou sú vysoké nároky na prekrytie zväzkov a požiadavky na optickú kvalitu vzoriek. Ďalšou prekážkou je šum laserového a detekčného systému, ktorý začína byť prekážkou pri meraní slabých signálov. Tento šum je možné čiastočne potlačiť spriemerovaním mnohých meraní, avšak nie vždy je možné takúto stratégiu zvoliť, napríklad s ohľadom na poškodzovanie vzoriek, či používanej optiky.



Obr. 2.3: Schéma usporiadania pre meranie metódou VSL.

2.4 Metóda premennej dĺžky pásika

Ďalšou metódou skúmania interakcie látky a svetla je metóda premennej dĺžky pásika (VSL, varying stripe length), ktorá je využívaná najmä pre meranie optického zisku. Ako naznačuje pomenovanie, základným princípom je excitácia tenkého pásika na vzorke, ktorého dĺžku je možné meniť, a záznam intenzity emitovanej v smere kolmom na excitáciu.

Metóda VSL sa opiera o modifikáciu princípu funkcie laserov, ktorých aktívnym médiom sú kovové páry, bez zrkadiel rezonátora, kde čerpané aktívne prostredie slúži ako jedno-priechodový zosilňovač svetla. Pri skúmaní polovodičových vzoriek, je laserom osvietený tenký pásik dĺžky l , ktorú je možné meniť. V čerpanom objeme vzorky dochádza k spontánnej emisii fotónov, ktoré postupujú čerpaným prostredím a sú ďalej zosilňované stimulovanou emisiou, hovoríme o zosilnenej spontánnej emisii (amplified spontaneous emission, ASE). Meraná je výstupná celková intenzita $I(l)$, resp. v spektrálne rozlíšenom experimente spektrálna hustota $I(\omega, l)$, v závislosti na dĺžke prúžku l v smere kolmom na čerpací zväzok [66]. Usporiadanie takéhoto experimentu je schematicky znázornené na obrázku 2.3.

Vyložíme si základný model, ktorý slúži pre interpretáciu experimentálnych výsledkov. Pri dopade excitačného zväzku je indukovaná nerovnovážna populácia hladín vo vzorke. Niektoré excitované elektróny žiarivo rekombinujú pri spontánnej emisii a vzniká fotón, ktorý má ľubovoľný smer, fázu a polarizáciu. V prípade, že excitovaný objem vo vzorke môžeme považovať za 1D objekt, tj. stopa excitačného laseru je dostatočne úzka a zároveň prienik do vzorky je dostatočne plytký ($0,1 - 1 \mu\text{m}$), môžeme predpokladať, že fotóny sa budú šíriť dominantne pozdĺž osi z a problém je efektívne jednodimenzionálny. Potom šírenie svetla popíšeme rovnicou transportu energie

$$\frac{dI(\omega, z)}{dz} = G(\omega)I(\omega, z) + I_{sp}(\omega), \quad (2.15)$$

kde $I(\omega, z)$ je spektrálna hustota energie emitovaná zo vzorky dĺžky z , $G(\omega)$ je všeobecne frekvenčne závislý optický zisk a člen $I_{sp}(\omega)$ popisuje spontánnu emisiu. Často pri popise zosilňovania svetla, ktoré prechádza aktívnym prostredím, ktoré vykazuje zisk, je člen popisujúci spontánnu emisiu zanedbateľný. V prípade experimentu VSL alebo ASE zariadení, sa počíta s nulovým poľom vo vzorke

na počiatku, a teda člen spontánnej emisie hrá významnú úlohu. Rovnica (2.15) je zámerne napísaná tak, aby boli zohľadnené len spektrálne závislosti veličín G a I_{sp} . V skutočnosti je závislosť zložitejšia $G = G(\omega, I(\omega, z))$, $I_{sp} = I_{sp}(\omega, I(\omega, z))$, pretože koeficienty sú závislé na populácii excitovanej hladiny resp. na inverzii, a tá je závislá na intenzite svetla v látke. Zostaňme však v priblížení, kde je intenzita svetla v látke pomerne malá a nemá veľký vplyv na populácie energetických hladín. Potom môžeme rovnicu (2.15) triviálne integrovať podľa z v medziach 0 až l , s okrajovou podmienkou $I(z = 0) = 0$ a dostávame známy výsledok

$$I(\omega, l) = \frac{I_{sp}(\omega)}{G(\omega)} \{ \exp [G(\omega)l] - 1 \}. \quad (2.16)$$

To je centrálny vzorec pre interpretáciu VSL experimentu, pomocou ktorého je možné skutočne priamočiaro určiť fitovaním optický zisk.

Aj táto metóda, napriek veľkej popularite (najmä pre meranie optického zisku v polovodičoch vykazujúcich veľký zisk), však má svoje úskalía. Môže ísť o experimentálne problémy aj o javy, ktoré nie sú popísané týmto jednoduchým modelom.

Aby vzťah (2.16) bol platný, je potrebné zabezpečiť homogénnu excitáciu pozdĺž pásika, úzku stopu pásika a zároveň malú hĺbku vniku. Reálne, má pásik vždy konečné rozmery a pri excitácii dochádza k zmene indexu lomu v pásiku oproti objemu okolitej vzorky. Vplyvom toho dochádza k zníženiu účinnosti vyvážovaniu svetla z pásika, nehomogénne naviazanie žiarenia z rôznych častí pásika do detekčnej sústavy a vzniku vlnovodných efektov [67]. Tieto geometrické problémy môžu viesť až k detekcie „falošného“ zisku, najmä ak ide o vzorky s nízkym ziskom, a meranie VSL je potrebné doplniť meraním metódou s posuvným excitovaným bodom (SES, shifting excitation spot) a numericky korigovať geometrické artefakty, alebo alternatívne optimalizovať experimentálne usporiadanie [68].

Tiež sme predpokladali intenzitne nezávislý koeficient zisku G , ale tento predpoklad prestáva platiť pri vysokých intenzitách optického čerpania [69], [70]. Zisk je saturovaný a závislosť $I(l)$ prechádza z exponenciálneho nárastu k lineárnemu. Úlohou experimentátora je potom z nameraných dát určiť interval vhodný k spracovaniu a určaniu nesaturovaného zisku, avšak ukazuje sa, že nejde o triviálnu úlohu, a do určovaného koeficientu zisku môže byť vnesená veľká chyba [71]. Efekty nehomogénneho zisku vyšetrujeme podrobnejšie v kapitole 3 v priblížení kinetických rovníc.

3. Teoretická časť

Štruktúry s SiV centrami sú mimo iné atraktívne aj pre optoelektronické aplikácie. Preto je užitočné zaoberať sa otázkou, či vykazujú optický zisk. Optický zisk je skúmaný dominantne dvoma metódami ktorými sú metóda excitácie a sondovania a metóda premennej dĺžky pásika (VSL), ktorých základné princípy boli vyložené v kapitole 2. Súčasťou štúdie SiV centier má byť aj meranie optického zisku v študovaných vzorkách metódou VSL na FzÚ AV ČR, paralelné k našim meraniam metódou excitácie a sondovania (viď kapitola 4).

Cieľom tejto kapitoly je zaoberať sa metódou VSL v priblížení kinetických laserových rovníc. V tomto rámci je možné skúmať vplyv nehomogénneho zisku, resp. vplyv nehomogénnej hustoty excitovaných centier pozdĺž vzorky. Nadalej sa držíme aproximácie jednodimenzionálneho problému.

3.1 Systém kinetických rovníc pre dvojhladinový systém

V momente kedy píšeme kinetické rovnice, musíme stanoviť koľko energetických hladín budeme uvažovať. Keďže cieľom simulácie je pomôcť predpovedať a interpretovať experiment VSL na SiV v diamante, je príhodné sa zaoberať dvojhladinovým systémom, ktorý popisuje rezonančné čerpanie na frekvencii nulovej fonónovej čiary, ako je diskutované v kapitole 2, (viď obrázok 2.1).

Kinetické rovnice pre populácie hladín budú písané s ohľadom na to, že pôjde o pevnolátkovú vzorku¹. Farebné centrá sú umiestnené pevne v kryštálovej mriežke diamantu. Predpokladajme pre tento model, že excitované elektróny zostanú lokalizované v okolí materského centra². Formálne, to znamená, že hustoty populácii budú funkciami času a priestoru $N_i = N_i(t, z)$, ale priestorová súradnica v nich vystupuje len ako parameter.

Pre popis poľa pracujeme s priestorovou hustotou fotónov $q(t, z)$, ktoré sa môžu vo vzorke pohybovať. Majme na pamäti, že stále ide o klasickú veličinu, ktorá je vzťahovaná ku klasickej intenzite $I(\omega) = c\hbar\omega g(\omega)q(\omega)$, resp. ku toku fotónov $F = cq(\omega)g(\omega)$, kde c je ako zvyčajne rýchlosť svetla, \hbar je redukovaná Planckova konštanta, $g(\omega)$ je funkcia tvaru čiary a $q(\omega)$ je špeciálne hustota fotónov s frekvenciou ω . V tomto štádiu je simulácia rozpracovaná pre emisiu na frekvencii prechodu. Prakticky teda píšeme len $q(\omega) \equiv q$ a funkcia tvaru čiary vstupuje len ako ďalší faktor, čo je nezaujímavé. Tieto parametre je však dobré ponechať voľné k zmenám, pre prípad budúceho vývoja simulácie.

Vyjdime formálne z kinetických rovníc pre populácie hladín pre dvojhladinový systém. Značenie je rovnaké ako v kapitole 2 - E_i sú energie, N_i priestorové hustoty populácii, g_i degenerácie hladín, tie ale kladieme rovné 1. V termodynamickom rovnováhe je pomer populácii N_2/N_1 daný Boltzmannovským faktorom $e^{-(E_2-E_1)/k_B T}$, kde k_B je Boltzmannova konštanta a T je termodynamická teplota.

¹Znamená to, že oproti zanedbávanie zrážkových členov, ktoré sú typické pre lasery s plyným aktívnym prostredím, (viď [70]) pre ktoré je táto teória dobre rozpracovaná.

²Neuvažujeme excitáciu do vodivostného pásu, tj. elektróny sa v tomto priblížení nestávajú pohyblivé, neuvažujeme transport - nie je uvažovaný drift ani difúzia.

Pre izbovú teplotu 300 K je horná hladina takmer prázdna. V dvojhladinovom systéme musí byť súčet hustôt populácii hladín rovný celkovej hustote počtu centier vo vzorke, $N_1 + N_2 = N_{tot}$. Uvažujeme že v každom „bode“ je ešte dostatočne veľa centier, tak aby hodnoty $N_{1,2}(z)$ mali význam priemerného počtu centier v danom energetickom stave. Pretože platí $dN_1/dt = -dN_2/dt$ sa môžeme obmedziť na rovnicu pre N_2 . Uvažujme rovnicu pre N_2 v tvare

$$\frac{\partial N_2(t,z)}{\partial t} = X_{12}(t,z)N_1(t,z) - N_2(t,z)B_{21}\frac{I(\omega,t,z)}{c} + N_1(t,z)B_{12}\frac{I(\omega,t,z)}{c} - \frac{N_2(t,z)}{\tau_2}, \quad (3.1)$$

kde $X_{12}(t,z)$ je funkcia, ktorá modeluje optické čerpanie základného stavu, B_{21} a B_{12} sú Einsteinove koeficienty stimulovanej emisie a absorpcie, $I(\omega,t,z)$ je rozloženie spektrálnej hustoty žiarenia v čase t a mieste z , τ_2 je doba života excitovanej hladiny, ktorá súvisí s Einsteinovým koeficientom spontánnej emisie A_{21} a koeficientom nežiarivých prechodov A_{nr} ako $1/\tau_2 = A_{21} + A_{nr}$. Štandardný zápis kinetických rovníc pomocou úplnej časovej derivácie bol nahradený parciálnou časovou deriváciou, aby bolo zdôraznené, že centrá sú statické. Pre laserový rezonátor je bežné používať priblíženie konštantnej hustoty N_2 . V našom prípade, aby sme mohli vidieť nasycovanie zisku v priebehu dráhy, musíme počítať s priestorovo nekonštantnými populáciami. V rovnici však skutočne chýba pohyb.

Prejdime k pohodlnejším veličinám - populačnej inverzii, ktorú definujeme ako $N(t,z) = N_2(t,z) - \frac{g_2}{g_1}N_1(t,z)$, účinnému prierezu stimulovanej emisie, ktorý je definovaný ako $\sigma_{21}(\omega) = \frac{\hbar\omega g(\omega)B_{21}}{c}$ a hustote fotónov q . Rovnica pre hustotu excitovaných centier má výsledný tvar

$$\frac{\partial N_2(t,z)}{\partial t} = X_{12}(t,z)N_1(t,z) - N(t,z)c\sigma_{21}q(t,z) - \frac{N_2(t,z)}{\tau_2}. \quad (3.2)$$

Teraz odvodme rovnicu pre fotónovú hustotu. Vyjdime z rovnice prenosu energie (2.15). Predpokladajme, že svetlo sa v látke šíri ako postupná vlna s rýchlosťou c resp. $c \rightarrow c/n$ po započítaní indexu lomu. Potom formálne rozpíšeme úplnú priestorovú deriváciu v rovnici ako

$$\frac{\partial I(\omega,z)}{\partial t} = G(\omega,t,z)I(\omega,z) + I_{sp}(\omega) - c\frac{\partial I(\omega,z)}{\partial z}, \quad (3.3)$$

pričom z postupu odvedenia rovnice prenosu energie je zrejmý význam veličín $G(\omega,t,z) = N(t,z)\sigma_{21}$ a $I_{sp}(t,z) = N_2(t,z)A_{21}\frac{\Omega}{4\pi}$, kde Ω je priestorový uhol, v rámci ktorého uvažujeme, že fotóny vyžiarené pri spontánnej emisii budú zosilené stimulovanou emisiou. Ešte na záver prejdeme k fotónovej hustote a rovnica má tvar

$$\frac{\partial q(t,z)}{\partial t} = N(t,z)c\sigma_{21}q(t,z) + N_2(t,z)A_{21}\frac{\Omega}{4\pi} - c\frac{\partial q(t,z)}{\partial z}. \quad (3.4)$$

Rovnica pre fotónové pole sa nápadne podobá na rovnicu pre fotónové pole v laserovom rezonátore. K úplnej paralele chýba jedine člen, ktorý by popisoval dobu života fotónov v rezonátore tvaru q/τ_{rez} . Opäť, kým v popise rezonátoru počítame s konštantnou hustotou fotónov v jednom okamihu pozdĺž celej vzorky, zánik fotónov napríklad tým, že z rezonátoru uniknú, je popísaný touto dobou života. V tomto prípade pohyb fotónov popisuje člen $c\partial q/\partial z$, ktorý si môžeme pre názornosť hrubo predstaviť ako podiel $\Delta q/\Delta t$, kde $\Delta t = \Delta z/c$, t.j. čas, ktorý

fotóny strávia v danom objeme než uniknú preč je daný jednoducho rýchlosťou „preletu“ c .

V tomto momente máme nelineárnu sústavu dvoch parciálnych diferenciálnych rovníc pre excitovanú populáciu a fotónovú hustotu, ktorá je priamym zovšeobecnením jednoduchšej teórie, z ktorej sa pri hodnotení experimentu často vychádza. Pôvodná rovnica (2.15) skrátka predpokladá konštantnú inverziu v celom objeme vzorky. Až zahrnutie rovnice (3.2) dáva možnosť pozrieť sa podrobnejšie na vplyv saturácie. Rovnice je možné riešiť v rôznych aproximáciách a analyticky sa dostať pomerne ďaleko, ako napríklad v referencii [69] alebo neskôr [70].

Sústava rovníc, ktorú sme odvodili, popisuje jednosmerné šírenie svetla v jednoprechodovom zosilňovači. Niekedy je experiment VSL realizovaný tak, že z jednej strany je vyslaný slabý pulz ako zárodok a pre túto situáciu, je popis vhodný. V skutočnosti, ak pozorujeme čisto amplifikovanú spontánnu emisiu, nie je dôvod, aby sa zosilnené svetlo šírilo len jedným smerom. Síce výstupná intenzita je spravidla meraná len na jednej strane vzorky, avšak ak chceme správne zahrnúť nasycovanie zisku, dáva zmysel počítať aj so zväzkom fotónov, ktoré sa šíria v opačnom smere. Tento postup zaručuje, že funkcia $N_2(t, z)$ bude na excitovanom úseku vzorky symetrická vzhľadom k stredu tohoto úseku a celkovo sa bude meniť relatívne pozvoľne s z -ovou súradnicou, čo zabezpečuje lepšiu stabilitu numerického riešenia. Pridajme preto rovnicu pre hustotu fotónov p , šíriacich sa v opačnom smere osi z , symetricky k rovnici (3.4).

$$\frac{\partial p(t, z)}{\partial t} = N(t, z)c\sigma_{21}p(t, z) + N_2(t, z)A_{21}\frac{\Omega}{4\pi} - c\frac{\partial p(t, z)}{\partial z}. \quad (3.5)$$

Na záver, ešte je potrebné modifikovať rovnicu pre excitovanú hladinu

$$\frac{\partial N_2(t, z)}{\partial t} = X_{12}(t, z)N_1(t, z) - N(t, z)c\sigma_{21}(q(t, z) + p(t, z)) - \frac{N_2(t, z)}{\tau_2}. \quad (3.6)$$

Výsledkom je sústava 3 nelineárnych parciálnych diferenciálnych rovníc, ktorá popisuje hustotu excitovaných centier $N_2(t, z)$, hustotu fotónov šíriacich sa v kladnom smere $q(t, z)$ a hustotu fotónov šíriacich sa v zápornom smere $p(t, z)$.

3.2 Všeobecný popis modelu

So znalosťou látkových parametrov je možné vypočítať sústavu rovníc (3.6), (3.4), (3.5) numericky. Je potrebné číselne poznať hustotu SiV centier N_{tot} . Ďalej nás bude zaujímať účinný prierez σ_{21} na danej frekvencii a doba života excitovanej hladiny τ_2 alebo A_{21} a A_{nr} (v našom prípade uvažujme priamo $A_{nr} = 0$ pre jednoduchosť). Uhol Ω určuje aká časť zo všetkých spontánne emitovaných fotónov sa bude podieľať na lavínovitom zosilňovaní svetla, všeobecne, ide o funkciu $\Omega(z)$, ale v našom prípade dosadíme arbitrárne $\Omega = 1$.

Zásadnejšia je voľba, ako modelovať čerpanie $X_{12}(t, z) = X_0\xi(t)\zeta(z)$. Jeden zo spôsobov, ako s tým naložiť je uvažovať vzorku premennej dĺžky l , ktorá je excitovaná po celej dĺžke a položiť $\zeta(z) = 1$. Predpokladáme, že v prípade jednopriechodového zosilňovača by to nemalo mať výrazný vplyv na výsledok. Náзорnejší prístup, ktorý sme zvolili pre simuláciu, je priestorovú závislosť započítať ako $\zeta(z) = (1 + \exp(-2(z - z_0)/k))^{-1}$, čo je spojitá aproximácia Heavisideovej

skokovej funkcie, kde z_0 je poloha začiatku prúžku a k je parameter, ktorý určuje šírku hrany, kde funkcia rastie spojite od 0 k 1, pričom čím menšie k , tým ostrejšia je hrana, ale za cenu toho, že je destabilizované riešenie. Na obrázkových výstupoch potom priamo vidíme oblasť vzorky, ktorá je ožiarená a oblasť vzorky, ktorá ožiarená nie je. Tým je stanovená priestorová časť modelu excitácie.

Zostáva stanoviť rozumnú závislosť $\xi(t)$. Štandardnou voľbou je Gaussova funkcia $\xi(t) = \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{t_p^2}\right)$, kde t_0 je poloha maxima pulzu a t_p je doba trvania pulzu. V závislosti na t_p vzhľadom k τ_2 je možné simulovať rôzne režimy experimentu - kvazistacionárny režim $t_p \gg \tau_2$, pulzný režim $t_p \ll \tau_2$ alebo medzný režim $t_p \approx \tau_2$.

Posledný voľný parameter je X_0 , ktorý udáva veľkosť čerpania, vzhľadom k rovnici (3.2) má rozmer s^{-1} . Nastavovaním parametru X_0 je možné dosiahnuť rôzne hodnoty inverzie a tým pádom je možné pozorovať výstupný signál pri absorpcii (podprahové čerpanie), pri malom zisku (slabé nadprahové čerpanie) alebo pri veľkom zisku (silné nadprahové čerpanie).

Pre riešenie sústavy parciálnych diferenciálnych rovníc bol použitý riešiteľ prostredia Matlab pdepe (podrobná dokumentácia je dostupná on-line [72]). Sústava je riešená postupne pre rôzne hodnoty z_0 v rozmedzí od 0 až po dĺžku vzorky L , pričom dĺžka excitovaného pásika je potom $l = L - z_0$. Predpokladáme, že dobrým kvantifikátorom meranej intenzity je počet fotónov na výstupnom konci vzorky ($q(z = L, t)$) v maxime časovej závislosti. Táto voľba bude odôvodnená s prihliadnutím k výsledkom simulácie.

Pre každé l je uložená hodnota $q_{max}(z = L, t)$, a výsledok je vynesенý do grafu. Vidíme očakávanú závislosť, ktorá sa skladá z časti, ktorá je popísaná exponenciálnym nárastom, a z časti, kde sa prejavuje nasýtenie a intenzita narastá len lineárne. Aká časť z grafu bude použitá k fitovaniu vzťahom (2.16) je na voľbe experimentátora. V skutočnosti však zisk sa môže pomerne dramaticky meniť už na krátkych vzdialonostiach, najmä v prípade silného čerpania, a preto aj zvolený interval môže veľmi ovplyvniť výsledok, ktorý z fitu dostaneme. Je potrebné nájsť kompromis medzi voľbou dostatočne krátkeho intervalu, na ktorom by teoreticky zisk mal byť konštantný, a dostatočne dlhého intervalu, tak aby bol výsledok fitu spoľahlivý. Preto získané dáta sú ešte fitované vzťahom (2.16) pre interval, ktorý začína v $l = 0,5$ nm a končí v rôznych bodoch. Následne je do grafu vynesенá závislosť zisku z fitu na poslednom bode fitovaného intervalu. Prípadne je možné k dátam pridať umelý štatistický šum a sledovať pomer medzi chybou vznikajúcou šumom a chybou vznikajúcou nesprávnou interpretáciou. V súčasnom stave programu je možné:

- zobrazovať priamo rozloženie priestorových hustôt fotónových polí zväzkov propagovaných v kladnom a zápornom smere osi z - $q(t, z)$, $p(t, z)$ a rozloženie priestorovej hustoty $N_2(t, z)$ v závislosti na tom, ako sa pohybuje hrana pásika,
- vynášať závislosť signálu úmerného intenzite, ktorá by bola meraná v experimente v závislosti na dĺžke excitovaného pásika,
- závislosti $I(l)$ fitovať pre rôzne úseky a sledovať vplyv saturácie signálu na získaný parameter G ,

- simulovať rôzne podmienky čerpania v závislosti na intenzite - podprahové, slabo nadprahové, silné nadprahové čerpanie,
- simulovať rôzne podmienky čerpania v závislosti na časovom trvaní čerpania - pulzné, kvazikontinuálne a medzné,
- vo všetkých prevedeniach simulácie započítať umelý štatistický šum (pre prehľadnosť nie je súčasťou priloženého skriptu).

Prakticky, v prípade, že je možné dobre odstrániť alebo kompenzovať geometrické efekty, tento popis umožňuje verne simulovať experiment. Výsledky simulovaného experimentu môžu byť ďalej spracované, aby poukázali na vhodnosť či nevhodnosť použitia bežne užívaného vzťahu pre interpretáciu v závislosti na vstupných parametroch.

3.3 Výsledky simulácie

Výsledkom simulácie je zaujímavá súhra medzi fotónovým polom a excitovanou populáciou, ktorá aj v tomto jednoduchom modeli, ktorý je stále jednodimenzionálny, poukazuje na zložitosť problému. Skript použitý pre numerickú simuláciu je v prílohe A.1.

3.3.1 Konkrétne parametre systému a excitácie

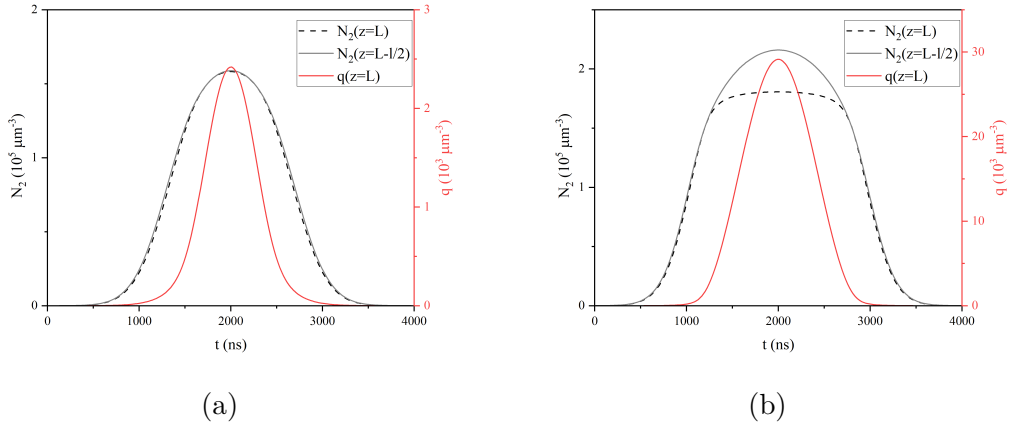
Predstavme si konkrétnejšie čísla, ktoré do simulácie vstupujú. Parametre, ktoré sú dôležité pre popis látky sú celková hustota SiV centier $N_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, účinný prierez stimulovanej emisie $\sigma_{21} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ a doba života excitovanej hladiny $\tau_2 = 600 \text{ ps}$, ktoré vstupujú priamo do počítaných rovníc. Ďalej je možné uvažovať index lomu diamantu $n = 2,4$, čo sa prejaví zmenou rýchlosti v rovniciach $c \rightarrow c/n$. Pri vysokom indexe lomu diamantu, by bolo prirodzené započítať i odrazy na koncoch. Reálne sa započítanie odrazov prekvapivo prejaví veľmi málo, ale výpočetná náročnosť problému rastie a riešenie sa destabilizuje. Rozmer vzorky je uvažovaný $L = 1 \text{ cm}$

Diskutované budú dva špeciálne prípady modelových excitačných pulzov. S ohľadom na dobu života SiV centier, bolo prirodzené zvoliť časové trvanie pulzu $t_p = 600 \text{ fs}$ pre pulzné čerpanie a $t_p = 600 \text{ ns}$ pre kvazikontinuálne čerpanie. Zodpovedajúce amplitúdy čerpania X_0 sú volené tak aby bol modelovaný príslušný režim čerpania (podprahové, nadprahové, silné nadprahové), a sú zhrnuté v tabuľke 3.1.

	Podprahové	Slabé nadprahové	Silné nadprahové
Pulzné (600 fs)	$5 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$
Kvazikontinuálne (600 ns)	$1 \cdot 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ fs}^{-1}$

Tabuľka 3.1: Voľba parametru X_0 v závislosti na režime čerpania.

Priestorová závislosť excitácie priamo modeluje homogénne čerpanie 1D pásika dĺžky l . Jeden okraj pásika je v bode $z = L$ a splýva s hranou vzorky. Druhý



Obr. 3.1: Časová závislosť excitovanej populácie $N_2(z = L - l/2)$, $N_2(z = L)$, a vyžiareného ASE pulzu q , kontinuálne čerpanie (a) slabo nad prahom, (b) silne nad prahom.

okraj pásika je v bode z_0 , ktorý je menený v rozmedzí $0 - L$ v krokoch po $0,5$ mm. Parameter k , ktorý určuje ostrosť hrany, je pre zachovanie stability stanovený ako $100 \mu\text{m}$.

Systém rovníc pre látku a pole je riešený na mriežke 200×200 bodov v intervaloch $0 - 1$ cm v priestore a v časovom okne $0 - 500$ ps pre pulzné čerpanie resp. $0 - 4$ ns pre kvazikontinuálne čerpanie.

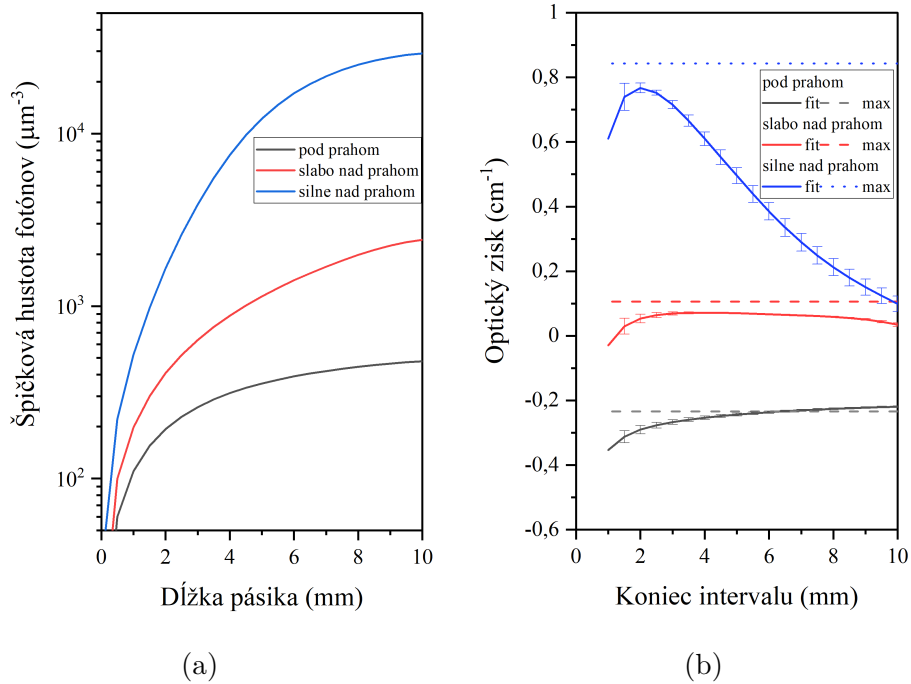
3.3.2 Výsledky numerického modelu

Úplné riešenia systému (3.4), (3.5), (3.6) pre všetkých 6 možných režimov čerpania sú dostupné v prílohe A.2 (obrázky A.3-A.8). Pre prehľadnosť, tu sa zameriame len na niektoré dôležité aspekty.

Stacionárne čerpanie

Diskutujme najprv ten jednoduchší prípad a to - stacionárne alebo kvazinkontinuálne čerpanie. Teoretický model 2.16 prakticky stacionárne čerpanie predpokladá.

Prvým pozorovaním je, že excitovaná populácia N_2 „má snahu“ kopírovať tvar excitačného pulzu. Pokiaľ je čerpanie len slabo nad prahom, nedochádza k saturácii, a N_2 v excitovanej časti má gaussovský tvar. Pokiaľ k saturácii dochádza v niektorých miestach excitovaného pásika, N_2 v maximum excitačného pulzu poklesne. Pre názornosť, je možné porovnať časový vývoj N_2 v dvoch bodoch (obrázok 3.1) - uprostred excitovanej oblasti, a na konci excitovanej oblasti. Pri slabšom nadprahovom čerpaní 3.1(a) nedochádza k silnej saturácii a medzi vývojmí N_2 v týchto dvoch bodoch takmer nie je rozdiel. Pri intenzívnejšom nadprahovom čerpaní je saturácia už viditeľná - 3.1(b) a prejaví sa poklesom v populácii N_2 na konci vzorky, oproti strediu. Všimnime si ešte časový priebeh vyžiareného poľa, ktoré je úmerné fotónovej hustote na konci vzorky q . Má taktiež približne gaussovský tvar, sledujúci N_2 , resp. excitačný pulz. Užší časový profil oproti excitácii je zrejme dôsledkom zosilnenia v časovom okne, kedy N_2 prevyšuje N_1 .



Obr. 3.2: Závislosť špičkovej hustoty fotónov na dĺžke pásika a závislosť optického zisku určeného fitovaním na zvolenom koncovom bode intervalu, kontinuálne čerpanie.

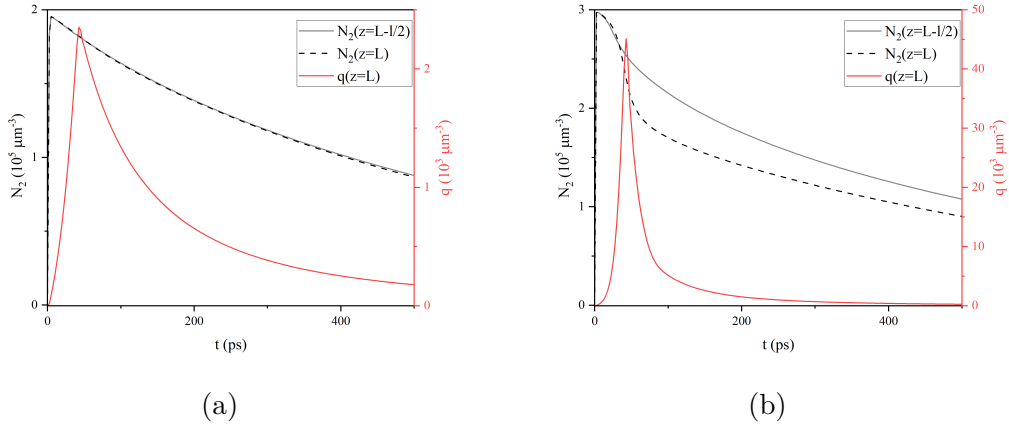
Zosilnenie môžeme popísať špičkovou intenzitou emitovaného žiarenia, resp. maximálnou fotónovou hustotou na okraji vzorky. Pre konkrétnu amplitúdu čerpania sa s dĺžkou čerpaného pásika časová šírka vyžiareného pulzu veľmi nemení. Táto závislosť pre 3 režimy stacionárneho čerpania je na obrázku 3.2. Môžeme konštatovať, že krivky majú typický tvar (po porovnaní napr. s [68]).

Posledným krokom je fitovanie dát z takto simulovaného experimentu, ako je to popísané v časti k všeobecnému popisu modelu. Na obrázku 3.2 sú znázornené koeficienty zisku určené fitovaním (plné čiary) oproti teoreticky maximálnym koeficientom zisku (prerušované čiary), ktoré sú dané súčinom $N_2\sigma_{21}$, pričom za N_2 je vzatá maximálna hodnota excitovanej populácie. Chybové úsečky zodpovedajú chybám fitu. Fitovaná oblasť má počiatočný bod $z = 1$ mm.

Môžeme si všimnúť, že pre vysoko nadprahové čerpanie by sme prirodzene museli zvoliť veľmi krátky interval bodov meraných pre krátke pásiky, kde je možné zisk považovať za konštantný a zanedbať zmeny v N_2 . To je zrejme aj z tvaru krivky v grafe (a).

Pokiaľ znížime amplitúdu čerpania a dostaneme sa do režimu, ktorý je málo nad prahom, sa N_2 na dráhe zosilnenia nemení významne. Závislosť emitovanej intenzity je bližšia k teoretickému tvaru a aj výsledky fitu lepšie korešpondujú s teoretickou maximálnou hodnotou zisku.

Simulovať je možné aj podprahové čerpanie. Vyžiarené fotóny majú pôvod v nenulovej populácii N_2 , ktorá môže byť ich zdrojom avšak keďže nie je vytvorená inverzia, nedochádza k celkovému zosilneniu svetla, naopak, meraný ziskový koeficient by bol záporný.



Obr. 3.3: Časová závislosť excitovanej populácie $N_2(z = L - l/2)$, $N_2(z = L)$, a vyžiareného ASE pulzu q , pulzné čerpanie (a) slabo nad prahom, (b) silne nad prahom.

Pulzné čerpanie

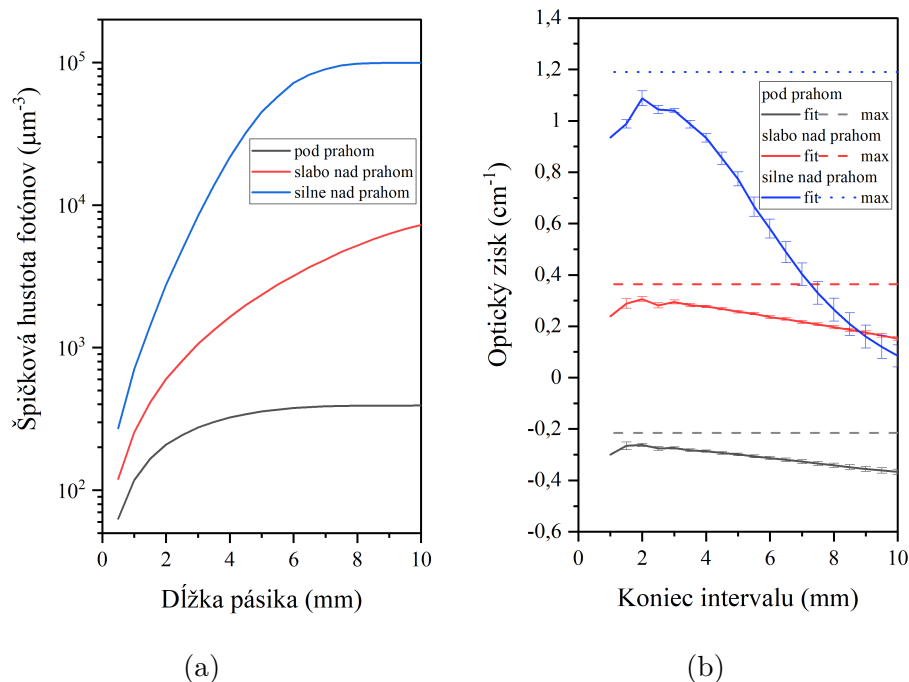
Pri pulznom čerpaní už ani populácia N_2 ani hustota fotónov q nestíha okamžite sledovať čerpací pulz. Pri čerpaní dosiahne N_2 určitej hodnoty a potom relaxuje v čase s dobou života τ_2 . Spontánnou emisiou sú emitované fotóny q , ktoré sa šíria excitovaným pásikom, avšak k lavínovitému zosilneniu dochádza len po dobu, kedy $N_2 > N_1$. Pretože, oproti stacionárnemu prípadu, do látky nie je dodávaná energia, ktorá by inverziu hladín udržovala, je čas po ktorý sa môže svetlo zosilňovať obmedzený a výstupom je asi 100 ps dlhý pulz. Dynamika medzi polom a látkou je komplikovanejšia, ak uvažujeme saturáciu. Silný pulz šíriaci sa látkou spôsobí pokles v populácii excitovanej hladiny a tým zamedzí zosilňovaniu ďalších fotónov. S rastúcim čerpaním sa teda zužuje časové trvanie výstupného pulzu a zostruje sa jeho zadná hrana (t.j. rýchlejšie poklesne v čase).

Časový vývoj N_2 uprostred pásika a na konci pásika, pre (a) čerpanie málo nad prahom, (b) čerpanie vyššie nad prahom, je na obrázku 3.3. Opäť je zrejmé, že v prípade (a) nedochádza k výrazným zmenám v N_2 v závislosti na polohe, zatiaľ čo v prípade (b) je táto zmena výrazná. Zároveň je znázornený časový priebeh q , a je zrejmé, že saturáciou zisku sa pulz skracuje.

Pre charakterizáciu výstupnej intenzity bola opäť zvolená špičková hustota fotónov. Závislosť intenzity vyžiareného svetla na dĺžke pásika je na obrázku 3.4a) spolu s analýzou ziskového koeficientu 3.4b). Krivky majú opäť typický tvar. Diskusia k ziskovému koeficientu je podobná ako v prípade stacionárnych režimov čerpania.

3.4 Diskusia teoretických výsledkov

Pripravený skript umožňuje modelovať rôzne experimentálne situácie a interpretovať výsledky experimentu. Pritom sa ukazuje, že vypočítané hodnoty majú presnosť v rámci jednotiek percent. Zároveň výsledok simulácii sa javí byť stabilný, a nemení sa výrazne pri hrubšej či jemnejšej diskretizácii. Pre užitie skriptu je však dobré mať na pamäti, že rádovo iné vstupné parametre si môžu vyžado-



Obr. 3.4: (a) Závislosť špičkovej hustoty fotónov na dĺžke pásika a (b) závislosť optického zisku určeného fitovaním na zvolenom koncovom bode intervalu, pulzné čerpanie.

vať inú diskretizáciu alebo prevod do iných jednotiek. Pre naše účely bol volený prevod do jednotiek dĺžky μm a jednotiek času fs, pretože veličiny q , p a N_2 v týchto jednotkách majú „rozumné“ číselné hodnoty.

Výsledky simulácie naznačujú, že aj pri vstupných parametroch, ktoré popisujú SiV centrá v diamante, tj. predpokladá sa, že ide o vzorky s malým ziskom, je možné očakávať mimo iné aj efekty saturácie zisku. Zisk určený metódou VSL je veľmi citlivý voči kvalite analyzovaných dát (podobne ako je ukázané v ref. [71]).

Maximálny nenasýtený zisk by mal byť rádovo v jednotkách cm^{-1} , avšak aplikovateľnosť experimentálnej metódy VSL a jej štandardná interpretácia v priblížení malého signálu si vyžaduje slabšie čerpanie a tým aj slabší zisk, aby bolo možné zamedziť vzniku nehomogénnej populácie, resp. nehomogénneho zisku vplyvom saturácie.

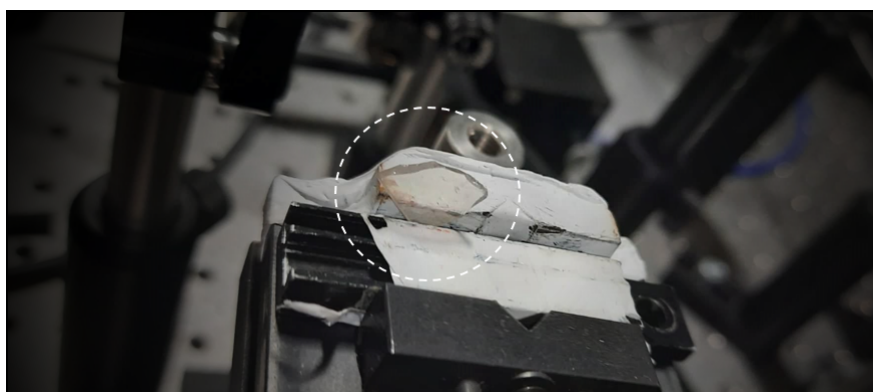
4. Experimentálna časť

V tejto kapitole prezentujeme detaily experimentálnej časti práce. Venujeme sa otázke nerezonančnej excitácie na štyroch rôznych vlnových dĺžkach a spektrálnym charakteristikám luminiscenčného spektra skúmanej vzorky. Z meraní závislosti intenzity luminiscencie na intenzite excitácie určujeme odhad účinných prierezov lineárnej a trojfotónovej absorpcie. Z meraní prechodnej diferenciálnej absorpcie metódou excitácie a sondovania určujeme časovú konštantu relaxácie excitovanej hladiny.

4.1 Skúmaná vzorka

Skúmaná vzorka označená ako NCD190305A¹ (Obr. 4.1) nanokryštalického diamantu s SiV centrami bola pripravená skupinou Dr. Ondiča, FzÚ AV ČR.

Metódou výroby je rast z plynnej fázy (MW CVD) na kremennom substráte zo zmesi CH₄/H₂ v pomere (3:300 sccm) so zdrojom kremíka v blízkosti rastúceho filmu. Ďalšie parametre výroby: výkon MW 3 kW, tlak 60 mbar, teplota depozície 750 °C. Výsledkom je 325 nm hrubý diamantový film s vysokou koncentráciou aktívnych SiV centier (10¹⁷ cm⁻³).



Obr. 4.1: Vzorka NCD190305A.

4.2 Experimentálne usporiadanie

Experimentálne usporiadanie je pripravené pre meranie časovo rozlíšenej prechodnej transmisie metódou excitácie a sondovania. Vďaka kvalitám skúmanej vzorky bolo možné priamo v danom usporiadaní vykonať aj základné luminiscenčné merania.

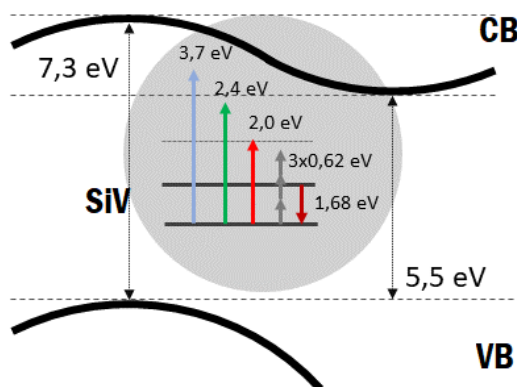
Dôležitou vlastnosťou usporiadania je najmä ladiťnosť excitácie pomocou nelineárnych optických javov SHG (generácia druhej harmonickej frekvencie), DFG (generácia rozdielovej frekvencie), NOPA (nekolineárne optické parametrické zosilnenie) a širokospektrálne sondovanie realizované femtosekundovým superkontinuom a samozrejme taktiež krátke trvanie pulzov, čím je nielen zabezpečené

¹V dobe vypracovania diplomovej práce, s ohľadom na zložitú situáciu, bola k dispozícii jedine vzorka NCD190305A.

dobré časové rozlíšenie, ale je dosiahnuté iného režimu čerpania, než pri excitácii kontinuálnym poľom.²

Pre experimenty boli použité štyri rôzne excitačné vlnové dĺžky - infračervená $2\ \mu\text{m}$ ($0,62\ \text{eV}$) s trvaním 20 fs, červená 620 nm ($2,0\ \text{eV}$) s trvaním pod 50 fs, zelená 515 nm ($2,4\ \text{eV}$) s trvaním 200 fs, ultrafialová 340 nm ($3,7\ \text{eV}$) s časovým trvaním 100 fs. Spôsobu generovania excitačných zväzkov je podrobne popísaná nižšie.

Predpokladáme, že centrá sú excitované do vyšších elektronických alebo vibronických hladín centra alebo hladín v páse diamantu, odkiaľ relaxujú do prvej excitovanej hladiny SiV centra. Súvislosť medzi použitými excitačnými vlnovými dĺžkami a energetickou štruktúrou SiV centra v páse diamantu je na obrázku 4.2. Poloha SiV centra v páse diamantu nie je určená jednoznačne, niektorí autori uvádzajú, že základný prechod je vnorený do vodivostného pásu [36], iní sa domnievajú, že základná hladina SiV centra sa nachádza $2,05\ \text{eV}$ pod dnom vodivostného pásu [55].



Obr. 4.2: Schematické znázornenie energetických hladín SiV centra v zakázanom páse diamantu a použitých excitačných energií.

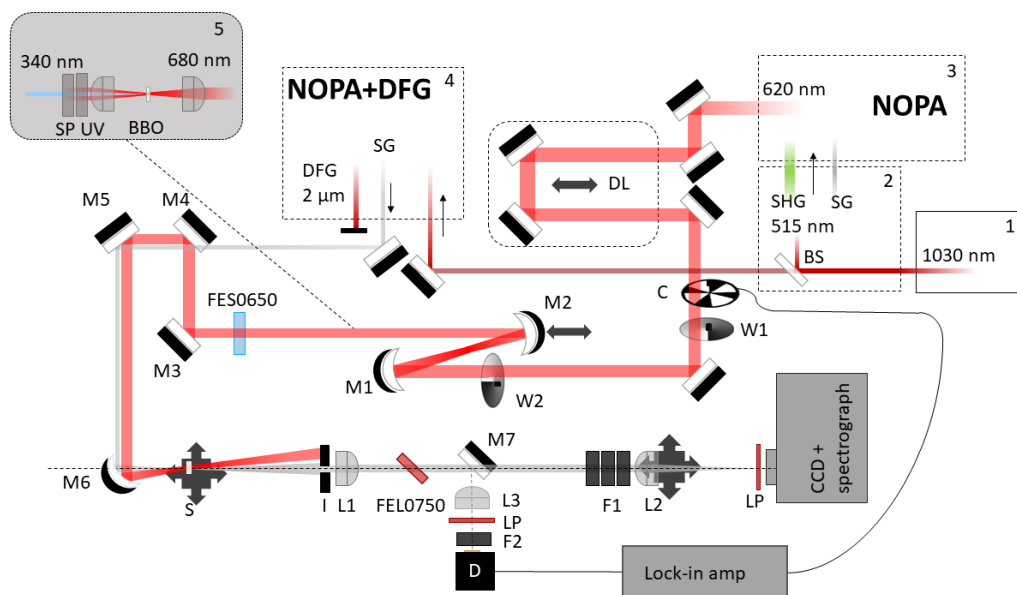
Schéma experimentálneho usporiadania pre meranie metódou excitácie a sondovania je na obrázku 4.3. Schéma pre časť, ktorá je kľúčová pre luminiscenčné meranie je na obrázku 4.4. Najprv popíšeme generovanie jednotlivých excitačných vlnových dĺžok, následne podrobnejšie rozoberieme vlastné usporiadanie pre excitáciu a sondovanie, a nakoniec vysvetlíme geometriu pre luminiscenčné meranie.

Generovanie excitačného a sondovacieho zväzku

Aparatúra bola postavená s použitím ytterbiom dopovaného pevnolátkového laserového systému Pharos (model PH2-1mJ-SP, firma Light Conversion), s opakovacou frekvenciou pulzov 25 kHz, základnou vlnovou dĺžkou $1030\ \text{nm}$ a stredný výkonom $20\ \text{mW}$. Podrobný popis usporiadaní NOPA a NOPA+DFG je v referencii [73].

Prejdime k popisu generovania použitých zväzkov podľa obrázku 4.3. Časť fundamentálnej frekvencie žiarenia generovaného laserom Pharos (1) s časovým trvaním cca 200 fs je deličom zväzkov odštiepená a vedená do (2) kde je opäť rozdelená

²Experimentálne usporiadanie je postavené k iným účelom, t.j. parametre sú optimalizované pre iné merania.



Obr. 4.3: Schéma experimentálneho usporiadania.

na 2 časti - časť fundamentálneho zväzku je vedená do kryštálu BBO pre generovanie druhej harmonickkej 515 nm, ktorou je čerpané usporiadanie NOPA, a druhá časť z fundamentálnej frekvencie je použitá pre SG (generácia superkontinua) v zafírovej doštičke, ktoré je použité ako zárodok pre NOPA (3). Nelineárne usporiadanie je docielené tým, že do BBO kryštálu, kde dochádza k parametrickému zosilňovaniu, sú čerpací zväzok a superkontinuum vedené pod $2,5^\circ$ uhlom. Pomocou NOPA je možné ladiť vlnovú dĺžku výstupného svetla v rozmedzí 620 – 1000 nm, ktoré môže byť následne použité ako laditeľný excitačný zväzok. Následne zväzok prechádza hranolovým kompresorom, pomocou ktorého je možné predkompenzovať disperziu ďalších prvkov vkladných do sústavy. K excitácii môže byť použitý výstup z NOPA (620 nm) alebo môže byť vyvedený priamo zväzok na 515 nm. Stredný výkon excitácie tesne pred dopadom na vzorku je typicky v jednotkách mW. Excitačný zväzok je ešte vedený oneskorovacou dráhou (DL), čím je možné kontrolovať časové oneskorenie excitačného a sondovacieho pulzu na vzorke.

Časť žiarenia na základnej frekvencii zo zdroja (1) je odštiepená a vedená do NOPA+DFG (4) usporiadania pre generáciu CEP-stabilizovaných pulzov s niekoľkými optickými cyklami, kde je generovaný $2 \mu\text{m}$ infračervený zväzok po vhodnom stlačení s trvaním pulzov asi 20 fs. Tento zväzok je použitý pre multifotónovú excitáciu. V mieste vzorky dosahoval stredného výkonu až 18 mW.

Poslednou excitačnou vlnovou dĺžkou je 340 nm, ktorá je získaná ako druhá harmonická z výstupu z NOPA na 680 nm. Experimentálne je toho docielené vložením dvoch šošoviek a vytvorením teleskopu, pričom nastavením ich vzájomnej polohy je možné upravovať veľkosť generovaného zväzku. Do ohniska je umiestnený BBO kryštál. Zvyšky 680 nm zväzku sú filtrované a spektrálnymi short-pass filtermi s priepustnosťou v UV a odrazmi na dielektrických zrkadlách. Schematicky znázornené v časti (5) na obrázku 4.3. Stredný výkon v mieste vzorky bol rádovo v desatinách mW.

Generácia superkontinua použitého k sondovaniu prebieha pomocou fokusácie ultrakrátkých pulzov na vlnovej dĺžke $2 \mu\text{m}$ (výstup z NOPA+DFG) do 2 mm

širokej doštičky zařírú parabolickým zrkadlom s ohniskovou vzdialenosťou 15 cm. Vďaka negatívnej disperzii grupových rýchlostí kombinovanej s automoduláciou fázy dochádza k extrémnemu rozťahnutiu spektra superkontinua na oblasť vlnových dĺžok 400 – 3000 nm. Následne kontinuum dopadá na disperzný hranol z materiálu BaF_2 , 60° vrcholom, čím sú priestorovo oddelené jednotlivé frekvenčné zložky a je možné priestorovou filtráciou odstrániť základnú frekvenciu budiaceho zväzku a ďalej pracovať len s časťou kontinua, ktorá spadá do viditeľnej oblasti. Pre sondovanie sme použili spektrálne okno 650 – 900 nm.

Tento zväzok je použitý ako širokospektrálny sondovací zväzok. Generované kontinuum má široké spektrum, ktoré sa šíri vzduchom, niekoľkými filtermi, prípadne nelineárnym kryštálom, t.j. všeobecne disperznými prostrediami, kde dochádza k vzniku pozitívneho chirpu a teda kratšie vlnové dĺžky sú oneskorené oproti dlhším vlnovým dĺžkam. Na základe časovo a spektrálne rozlíšených meraní odhadujeme, že časové oneskorenie medzi 650 nm a 1100 nm je približne 1 ps. Tento chirp je korigovaný numericky. Po numerickej korekcii je časové trvanie kontinua dané fourierovským limitom a je omnoho kratšie než časové trvanie excitačných pulzov. Časovým trvaním excitačných pulzov by sme mohli odhadnúť časové trvanie experimentov. To je ale ešte ovplyvnené aj krokmi oneskorovacej dráhy.

Usporiadanie pre meranie metódou excitácie a sondovania

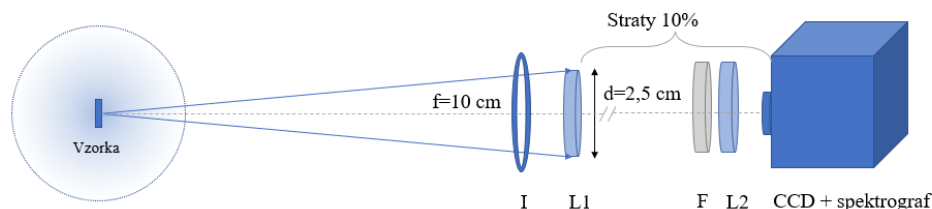
Na obrázku 4.3 je schéma experimentálneho usporiadania konkrétne pre excitáciu na 620 nm s nekolineárnymi zväzkami pri dopade na vzorku. Zväzok po výstupe z NOPA prechádza oneskorovacou dráhou (DL), otočnými šedými filtermi s postupnou zmenou priepustnosti (W1), (W2), používané na úpravu výkonu, sférickými zrkadlami na úpravu divergencie zväzku (M1), (M2), spektrálnym filtrom FES0650, rovinnými zrkadlami (M3)-(M5). Parabolickým zrkadlom (M6) ($f = 5$ cm), je fokusovaný na vzorku a je odfiltrovaný clonkou (I) (pre nekolineárne usporiadanie) alebo spektrálnym filtrom (FEL0750 pod veľkým uhlom) (kolineárne usporiadanie). Všetky zrkadlá použité pre vedenie zväzkov vo viditeľnej a IR oblasti sú strieborné. Pre excitáciu na 340 nm sú zrkadlá M3 a M4 nahradené dielektrickými zrkadlami, ktoré silne odrážajú svetlo len v ultrafialovej spektrálnej oblasti, vďaka čomu po dvoch odrazoch dochádza k takmer úplnému odfiltrovaní svetla na základnej vlnovej dĺžke 680 nm, zrkadlá M5 a M6 sú nahradené hliníkovými. Sondovacie kontinuum je vedené na parabolické zrkadlo spolu s excitáciou a je fokusované na vzorku. Vzorka je uchytená v držiaku s XYZ posuvom. Stopy zväzkov môžu byť monitorované napríklad kamerou s objektívom alebo CMOS kamerou bez objektívu v mieste vzorky.

Rozbiehavý zväzok kontinua zo vzorky prechádza kruhovou clonkou I, následne je kolimovaný dubletom s UV pokrytím s ohniskovou vzdialenosťou 10 cm, pričom je zbierané svetlo podľa potreby upravené vhodnými filtermi (stlmenie a sploštenie spektrálneho profilu) a je vedené na detektory. v ceste zväzku je sklopné strieborné zrkadlo M7. S použitím M7 je možné detekovaný zväzok odkloniť a šošovkou L3 ($f = 5$ cm), fokusovať do kremíkového detektoru D a detekovať signál s pomocou lock-in zosilňovača a prerušovača zväzku C. F2 je šedý filter pre zoslabenie svetla. LP je long-pass filter FEL0700. Detekcia kremíkovým detektorom s lock-in zosilňovačom bola používaná pre rýchle meranie, ktoré umožňuje najmä optimalizovať časový a priestorový prekryv excitačného a sondovacieho zväzku.

V detekovanom zväzku kontinua je za šošovkou L1 vhodnou kombináciou short-pass a long-pass filtrov vybraný úzky spektrálny interval, pre ktorý je potrebné merať signál. V prípade detekcie kamerou CCD so spektrografom (firma Andor) je kolimovaný zväzok kontinua spektrálne sploštený súborom spektrálnych filtrov a zoslabený šedými filtrami (spoločné označenie F1), a šošovkou L2 (xyz posuv, $f = 10$ cm) a je fokusovaný na štrbinu spektrografu ($200 \mu\text{m}$). CCD kamera je chladená na -60°C Peltierovým článkom. Výhodou detekcie kamerou CCD je zaznamenávané celé spektrum detekovaného kontinua naraz.

Geometria luminiscenčného merania

Dôležitým krokom pre overenie možnosti excitovať centrá na daných vlnových dĺžkach, sú luminiscenčné merania. Kvalita vzorku a zrejme skutočne výnimočné vlastnosti SiV centra umožňujú pozorovať pomerne kvalitnú luminiscenciu aj v základnom usporiadaní, ktoré je pripravené pre excitáciu a sondovanie 4.4. Vzorka je teda excitovaná 25 kHz vlakom femtosekundových pulzov, emitované svetlo je zbierané pri plne otvorenej apertúre írisovej clonky (inak používanej pre priestorovú filtráciu excitácie v nekolineárnej geometrii pre PP) spojnou šošovkou s ohniskovou vzdialenosťou 10 cm a priemerom 2,5 cm. Žiarenie z excitácie je následne odstránené vhodným spektrálnym filtrom. Filtrované a kolimované svetlo je šošovkou s ohniskovou vzdialenosťou 10 cm fokusované na $200 \mu\text{m}$ štrbinu spektrografu. Z kalibrácie plynie spektrálne rozlíšenie s presnosťou na 4 nm. Merania sú integrované po dobu rádu desiatok až stoviek milisekúnd. Z geometrie a zo znalosti kvantovej účinnosti kamery je následne možné odhadnúť účinnosť zberu luminiscencie. Z hľadiska luminiscenčných meraní sú potom zaujímavé najmä závislosti intenzity luminiscencie na intenzite excitačného zväzku.



Obr. 4.4: Schéma geometrie pre zber luminiscencie.

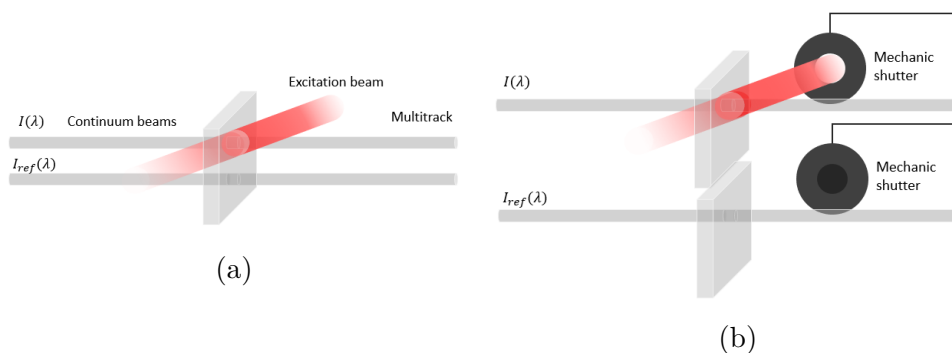
Zo vzorky je zbierané svetlo emitované v priestorovom kuželi vytínajúci uhol $d\Omega_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ vo vzduchu, resp. $d\Omega_1 = 7 \cdot 10^{-4}$ v diamante. V rovine ide o uhol $\theta_1 = 0,125$ rad. Podľa Snellovho zákona pre malé uhly približne platí, že súčin $n_i\theta_i$ sa zachováva pri prechode rozhraním, t.j. ak uvažíme index lomu vzduchu $n_1 \approx 1$ a index lomu diamantu (so zanedbaním zmien, ktoré by mohli SiV centrá spôsobiť) vo viditeľnej oblasti $n_2 \approx 2,4$, svetlo z diamantu vychádza pod uhlom $\theta_2 = 0,052$ rad, čo odpovedá zlomku priestorového uhlu $d\Omega_2/4\pi = 7 \cdot 10^{-4}$, t.j. z hľadiska geometrie zbierame 0,07% z luminiscencie ožiarených SiV.

Režimy detekcie transmisných zmien

Meranie excitácie a sondovania CCD kamerou má niekoľko možných prevedení. V najzákladnejšom usporiadaní je použitá jedna stopa sondovacieho konti-

na. Zaznamenávané sú spektrá pred časovou nulou a spektrá za časovou nulou a práve spektrá pred časovou nulou (v prípade potreby po spriemerovaní) slúžia ako referenčný zväzok. Takéto usporiadanie by bolo vhodné pre vzorky, ktoré vykazujú silný PP signál, avšak šum, ktorý zafažuje signál takéhoto experimentu je prakticky porovnateľný so šumom laseru. Excitačný aj sondovací zväzok sú v tomto prípade výsledkom nelineárnych procesov, čo si vyžaduje istú opatrnosť. Malá fluktuácia v základnom laserovom zväzku môže spôsobiť silné fluktuácie vo výsledných zväzkoch, ktoré pre experiment používame. Kontinuum generované v objemovom kryštále samo o sebe (ktoré používame ako sondovací zväzok ale aj ako zárodok excitačného zväzku) môže byť značne nestabilné ako z krátkodobého tak aj z dlhodobého hľadiska. A tieto nestability je potrebné potlačiť.

Jednou z možností je použitie tzv. multitrack režimu kamery, kedy je sondovací zväzok ešte pred dopadom na vzorku rozdelený (napr. polopriepustným zrkadlom) na 2 stopy, pričom následne na vzorku dopadajú obidve, avšak len jedna z nich je prekrytá s excitačným zväzkom, a druhá slúži ako referencia, ako je ukázané na obrázku 4.5a. Obe stopy sú zaznamenané a pre každé meranie sú navzájom vydelené. Iný podobný prístup je použitie mechanickej uzávierky (Obr. 4.5b) v ceste excitačného zväzku, ktorou je možné rýchlo za sebou zaznamenať kontinuum bez excitácie a s excitáciou, merania navzájom podeliť a opäť mať čisto signál.



Obr. 4.5: Schéma pre meranie v režime (a) s dvoma stopami, (b) s mechanicou uzávierkou.

Výhoda takýchto prístupov je, že prakticky by malo byť možné potlačiť šum sondovacieho kontinua, tým, že je delené svojou vlastnou replikou vo veľmi blízkom čase. Ideálne by malo byť možné kombináciou záznamu dvoch stôp a mechanickej uzávierky, spolu s referenčným meraním šumu z luminiscencie (excitovaná vzorka bez prítomnosti sondovacieho zväzku), ambientného svetla a elektronického šumu, výrazne zlepšiť citlivosť merania. Stavba takéhoto usporiadania je už ale pomerne zložitejšia. V našom meraní sa navyše minimálne pri krátkych meraniach neprejavil významný vplyv takéhoto usporiadania na úroveň šumu.

Ukazuje sa, že ďaleko významnejší vplyv na šum výsledkov experimentu majú parametre detekcie CCD kamerou. Pre merania je používaný software Femtík, (vyvinutý doc. Trojánkom), kde je možné ovládať polohu oneskorovacej dráhy a pre nastavený časový interval s daným krokom zaznamenať pre každú polohu spektrá (či už ide o režim s jednou stopou kontinua, dvoma stopami alebo uzávierkou) meraného kontinua. Medzi nastaviteľné parametre merania patrí doba záznamu jedného spektra (typicky 50 ms), počet spriemerovaní (t.j. počet spektier

zaznamenaných po 50 ms v jednom bode oneskorovacej dráhy, typicky 5–10) a počet cyklov (t.j. dráha prejde celý časový interval, pre každý bod zaznamená 5–10 spektier po 50 ms a celý tento proces sa opakuje napr. 500 krát). Pre každú polohu oneskorovacej dráhy sú takto spektrá spriemerované. Nevýhodou je, že tým sa stráca informácia o jednotlivých meraniach a tým pádom nám môže uniknúť informácia o ničení vzorky či médiu na generáciu kontínui alebo druhých harmonických. Skrátka nemáme kontrolu nad nestabilitami v experimente, ktoré sa prejavujú po dlhšom čase. Navyše očividnou nevýhodou je, že takéto meranie je časovo veľmi náročné, zrejme optimálne je mať čo najstabilnejšie podmienky pre generovanie kontínui a pre meranie na vzorku bez poškodzovania, a potom nechať čo najdlhšie doby záznamu, čo najväčší počet spriemerovaní aj počet cyklov. Touto metódou je skutočne možné dosiahnuť citlivosti, pri ktorých je signál rádu 10^{-4} uspokojivo rozlíšiteľný. Ideálnym výstupom merania z CCD je potom 2D mapa, kde sú na vodorovnej súradnici vynesené časové oneskorenia a na zvislej osi vlnové dĺžky.

4.3 Výsledky meraní

4.3.1 Luminiscencia

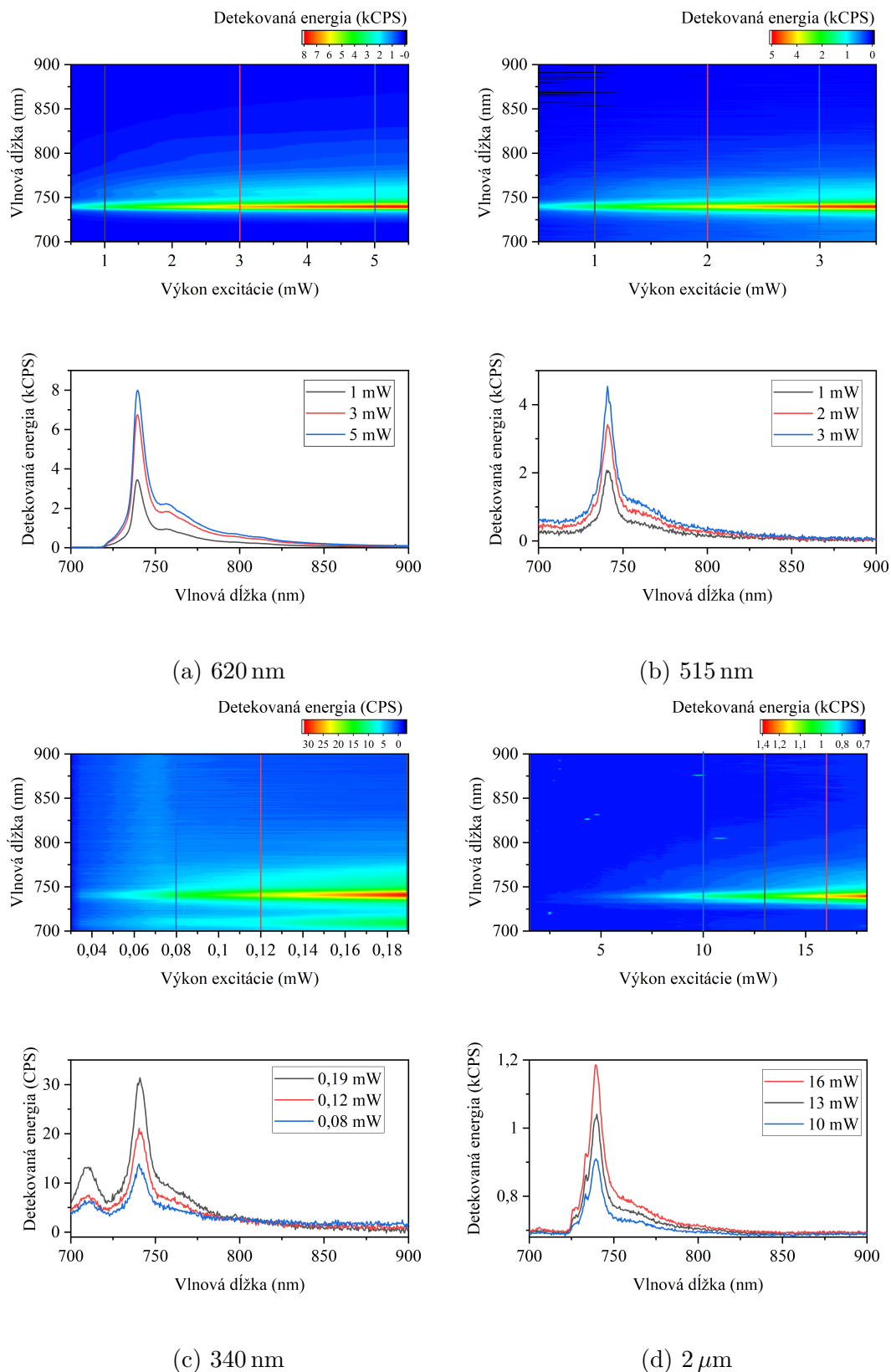
Luminiscencia vzoriek diamantu s SiV centrami je jednak indikátorom vzniku excitovanej populácie a jednak vypovedá o kvalite vzoriek.

Zaznamenávané boli fotoluminiscenčné spektrá skúmanej vzorky v závislosti na výkone excitácie pre 4 zvolené vlnové dĺžky excitácie. Výsledky merania sú na obrázku 4.6. Zo základného pozorovania, môžeme usúdiť, že v skúmanej vzorke pri excitácii na danej vlnovej dĺžke a danom výkone skutočne excitujeme SiV centrá a aj napriek tomu, že nejde o optimálne usporiadanie pre meranie luminiscencie, môžeme pozorovať pomerne kvalitné luminiscenčné spektrá s typickými charakteristikami, t.j. excitovaným defektom sú skutočne SiV centrá a zrejme ide o kvalitnú vzorku. Pre excitácie vo viditeľnej a infračervenej oblasti je maximum zaznamenaného signálu v rádoch kCPS aj napriek úzkemu priestorovému uhlu, z ktorého je svetlo zbierané.

V luminiscenčných spektrách na obrázku 4.6 je možné rozlíšiť niekoľko príspevkov - ZPL na 740 nm, vibronické pásmo a taktiež pozadie, ktoré je potrebné mať na pamäti pri ďalšom spracovaní. V prípade excitácie 340 nm sa objavuje maximum okolo 710 nm, ktoré predpokladáme, že môže súvisieť s rozptylom základného zväzku, ktorý nebolo možné dokonale odstrániť.

Porovnanie luminiscenčných spektier pri kontinuálnom a pulznom čerpaní

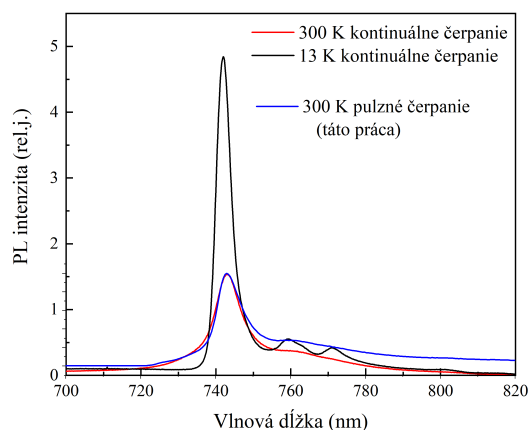
Teplotne závislé luminiscenčné spektrá pre kontinuálnu excitáciu na 532 nm boli na rovnakej vzorke merané F. Trojánkom a K. Hamráčkom [53] (Obr.4.7). Luminiscenčné spektrum pre pulznú excitáciu na 620 nm je vložené do grafu, pričom maximum je posunuté na 743 nm, aby sa stotožnili kalibrácie spektrografu. Vidíme dobrú zhodu medzi spektrami, s jediným výraznejším rozdielom, a to že pre väčšie vlnové dĺžky pozorujeme pri pulznom čerpaní vyššie pozadie.



Obr. 4.6: Luminiscencia vzorky pri excitácii na rôznych vlnových dĺžkach.

Analýza luminiscenčných spektier

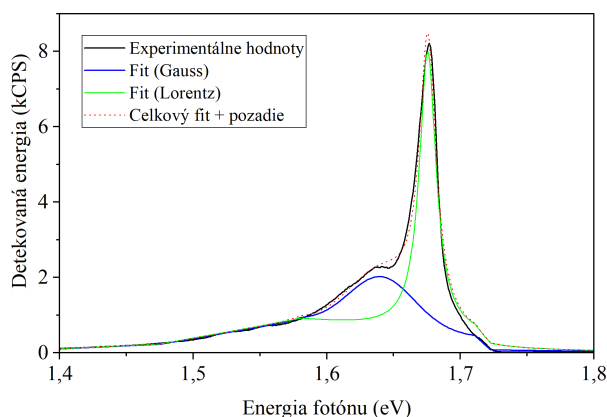
Normovaním sa presvedčíme, že tvar fotoluminiscenčných spektier nezávisí na výkone ani na vlnovej dĺžke excitácie. Podrobnejšia analýza dekonvolúciou



Obr. 4.7: Porovnanie fotoluminiscenčných spektier vzorky získaných kontinuálnym a pulzným čerpaním.

maxím nám umožňuje získať podrobnejšie informácie o hlavnej čiare aj o fonónovom krídle. Po prejdení od vlnovej dĺžky k energii fotónu, môžeme fitovať ZPL Lorentzovskou krivkou a vibronické pásmo je za vysokých teplôt dobre popísané Gaussovskou krivkou. Pozadie je zvolené s ohľadom na porovnanie s meraním pri kontinuálnom čerpaní. Výsledok je znázornený na obrázku 4.8.

Maximum ZPL sa nachádza na energii $E_{peak} = 1,675$ eV a FWHM šírka je približne 0,015 eV, resp. prevodom späť do vlnových dĺžok $\lambda_{peak} = 740$ nm a $\Delta\lambda = 7$ nm. Fonónové pásmo je fitované Gaussovskou krivkou, pričom získaná stredná energia je $E_{peak} = 1,64$ eV, resp. $\lambda_{peak} = 756$ nm a šírka FWHM 0,058 eV, resp 27 nm v priemere. Neistota v určení týchto hodnôt je daná hlavne pozadím. Z tejto analýzy je taktiež možné určiť pomer plochy pod píkom ZPL ku celkovej ploche pod grafom, t.j. Debyeov-Wallerov faktor, ktorý je 0,68. Zodpovedajúci Huang-Rhysov faktor je potom 0,39. Tieto výsledky sú v dobrej zhode s publikovanými hodnotami, ktoré sú diskutované v rešerši.

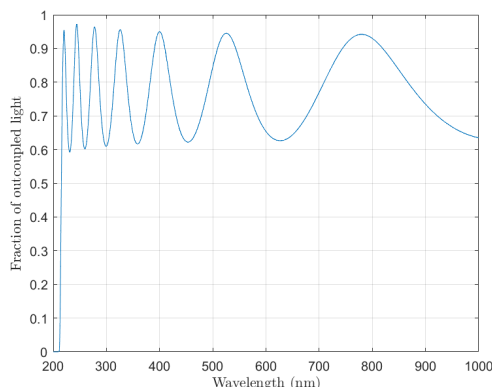


Obr. 4.8: Analýza luminiscenčného spektra vzorky pri excitácii na vlnovej dĺžke 620 nm.

Odhad účinnosti luminiscencie

Jedna z kvantít, ktorá je pre nás dôležitá v meraní transmisných zmien, je množstvo excitovaných centier, ktoré znižujú absorpciu, resp. mohli by prispievať k zisku. Môžeme sa pokúsiť odhadnúť aká časť svetla emitovaného v objeme vzorky pri spontánnej emisii dopadá na štrbinu detektoru s CCD, t.j. aká je účinnosť zberu. Zo znalosti účinnosti CCD kamery je možné odhadnúť počet fotónov emitovaných za 1 pulz. Túto hodnotu môžeme vzťahovať k počtu SiV centier v excitovanom objeme.

Už bolo spočítané, že zbierame svetlo emitované do 0,07% priestorového uhlu. Teraz sa venujme stratám pri odrazoch v rámci vzorky a pri šírení zbernou sústavou. Uhol v rovine $\theta_2 = 0,052 \approx 2,9^\circ$ je veľmi malý a je pod kritickým uhlom odrazu diamantu. Avšak aj pri kolmom dopade je odrazivosť diamantu pomerne vysoká. Navyše predpokladaná hrúbka diamantového filmu je 325 nm, t.j. môžeme prirodzene očakávať, že priepustnosť môže byť v okolí 740 nm modulovaná kvôli mnohonásobným odrazom. Z teórie Fabry-Pérotovho rezonátoru odhadnúť aké množstvo emitovaného svetla v smere kolmom na rozhranie opustí diamantový film. Z výpočtu pre 325 nm diamantový film medzi vzduchom a podložkou z taveného kremeňa plynie, že podiel svetla vyviazaného z vrstvy môže činiť až 89% na 738 nm (Obr. 4.9). Pri šírení zbernou sústavou odhadujeme straty cca 10%. Celkovo teda odhadujeme, že detekované svetlo zodpovedá rádovo 0,06% svetla emitovaného pri spontánnej emisii.



Obr. 4.9: Podiel vyviazaného svetla z planparalelnej vrstvy diamantu v závislosti na vlnovej dĺžke.

Zostáva odhadnúť skutočný počet fotónov zaznamenaných CCD kamerou. Z absolútnej kalibrácie CCD kamery plynie, že na vlnovej dĺžke 740 nm pripadá $4 \cdot 10^7$ CPS na 1 nW. Odhad celkového počtu fotónov emitovaných do celého priestorového uhlu za pulz je vypočítaný podľa vzorca

$$\frac{\text{počet fotónov}}{\text{pulz}} = \frac{\int_{\text{peak}} I(\lambda) d\lambda}{f \frac{\Omega_2}{4\pi} \phi E_{ph}}, \quad (4.1)$$

kde f je opakovacia frekvencia laseru, ϕ je prevod detekovaných jednotiek CPS na energiu nW, E_{ph} je energia fotónu na vlnovej dĺžke 740 nm. Integrand je luminiscenčná intenzita $I(\lambda)$ v CPS/nm, a integrácia prebieha len cez pík, t.j. v úzkom spektrálnom intervale 734 – 751 nm. Presnejší výpočet by si vyžadoval započítanie spektrálnej závislosti $\phi(\lambda)$ a $E_{ph}(\lambda)$, ale s ohľadom na úzke spektrum, táto

Tabuľka 4.1: Prehľad porovnania počtu SiV centier N_{tot} v excitovanom objeme V_{exc} a odhadu počtu fotónov emitovaných pri saturovanej luminiscencii N_{phot} . *Počet fotónov je odhadnutý z fitu saturácie luminiscencie nižšie.

λ_{exc} (nm)	S_{exc} (μm^2)	V_{exc} (μm^3)	N_{tot}	N_{phot}^*
2000	2123	690	$2,1 \cdot 10^8$	
620	1351	439	$1,3 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^5$
515	2123	690	$2,1 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^5$
340	369	120	$3,6 \cdot 10^7$	

oprava by priniesla zmenu menšiu, než je chyba, ktorá merania zaťažuje. Ide nám skutočne o rádový odhad.

Výsledok takéhoto odhadu je prepočet luminiscenčnej intenzity zaznamenananej v meraní v jednotkách CPS na počet emitovaných fotónov do celého priestorového uhlu 4π za jeden pulz: počet fotónov/pulz $\approx 50 \cdot I_{max}$ [CPS].

Dôležitým vstupným parametrom pre výpočet maximálnej intenzity excitácie v ohnisku je plocha zväzku. Stopu zväzku je možné priamo monitorovať kamerou v ohnisku. Aproximáciu gaussovského tvaru je možné z fitu určiť polomer a efektívnu plochu zväzku. Následne sa už jednoducho dá odhadnúť excitovaný objem i počet centier v excitovanom objeme. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 4.1.

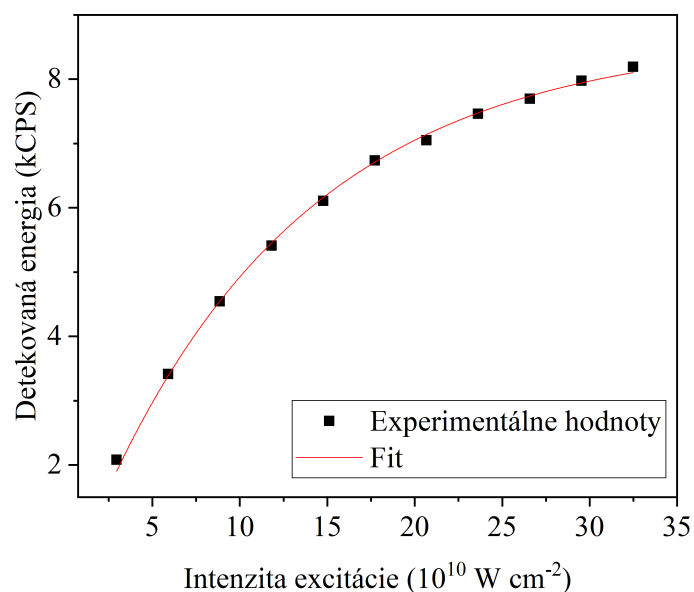
Čo je možné odhadnúť, je účinnosť luminiscencie, tj. ak by pri jednom pulze boli excitované všetky centrá, ktorých je v ožiarenom objeme $\approx 10^8$, je emitovaných $\approx 10^5$ fotónov za pulz. To môže naznačovať, že významnú úlohu hrajú nežiarivé prechody. Zároveň môže ísť o ďalšie straty, ktoré započítané nie sú a o nevhodnú geometriu pre vyviazanie luminiscenčného žiarenia.

Odhad jednofotónového absorpčného koeficientu

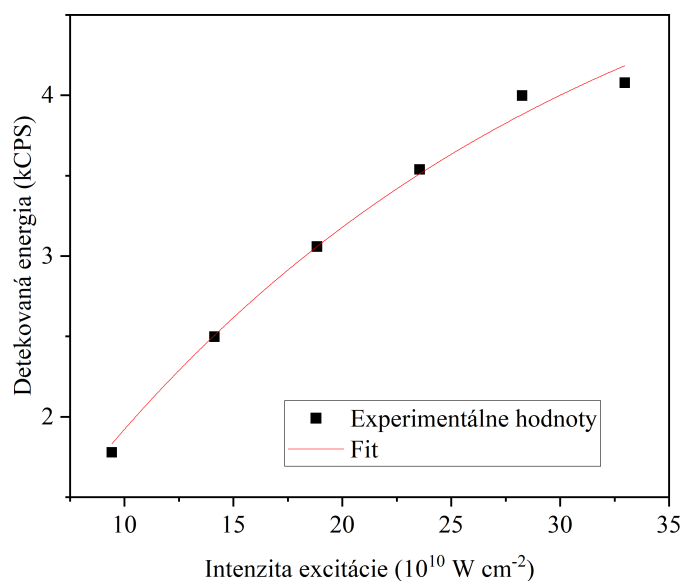
Zo závislosti intenzity luminiscencie v maxime spektra na intenzite excitácie je určený odhad absorpčných koeficientov. Pre vlnové dĺžky 620 nm a 515 nm (Obr. 4.10, 4.11) je pozorovaná saturácia luminiscencie. Vhodný model pre analýzu je vzorec 2.10 s $m = 1$, pretože ide o lineárnu absorpciu.

Získané rádové odhady pre koeficient absorpcie na týchto vlnových dĺžkach sú $\sigma_1(620 \text{ nm}) = (5 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\sigma_1(515 \text{ nm}) = (8 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Chyba fitu sa pohybuje okolo 10 %, s prihliadnutím k chybe určenia intenzity pulzu (diskutované nižšie) 20 %, odhadujeme celkovú chybu ako 30 % z určenej hodnoty.

Rovnaký postup je použitý aj pri vyhodnotení závislosti pre 340 nm (Obr. 4.12). V tomto prípade meranie nízkych výkonov bolo zaťažené veľkou chybou. Zároveň k saturácii na týchto výkonoch rozhodne nedochádza, vhodnejšie použiť rozvoj exponenciály pre malé argumenty - t.j. použiť vzťah (2.11) s $m = 1$. Nevýhodou je, že σ_1 potom nie je možné určiť nezávisle na prefaktore C . Preto je potrebné C odhadnúť, napríklad použitím informácii z meraní, kde sú C a σ_1 nezávislé. Výsledok pre rádový odhad absorpčného koeficientu na vlnovej dĺžke 340 nm je $\sigma_1(340 \text{ nm}) = (5 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Vplyvom neistote odhadu prefaktoru C , do ktorého vstupujú nepresné odhady počtu excitovaných centier, účinnosti luminiscencie a účinnosti kamery, ktoré môžu dodatočne skreslovať výsledok.



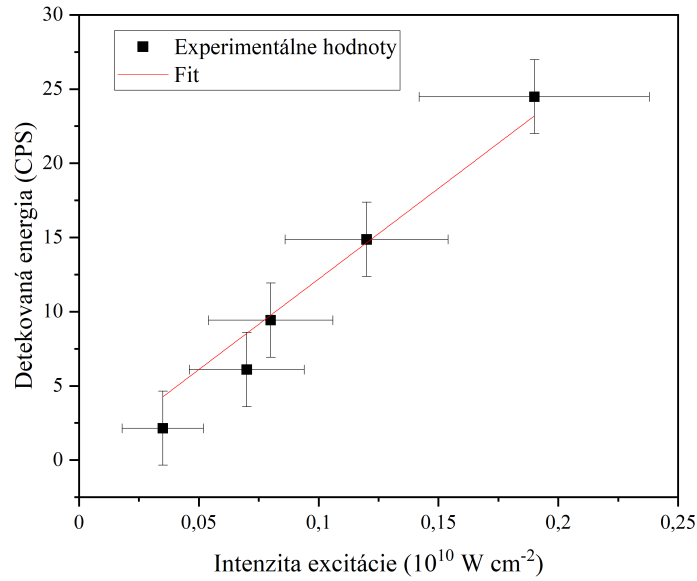
Obr. 4.10: Saturácia luminiscenčného signálu pri excitácii na 620 nm.



Obr. 4.11: Saturácia luminiscenčného signálu pri excitácii na 515 nm.

Odhad trojfotónového absorpčného koeficientu

Závislosť detekovanej energie v maxime fotoluminiscenčného spektra na intenzite $2 \mu\text{m}$ excitácie ja na obrázku 4.13. Pri excitácii na vlnovej dĺžke $2 \mu\text{m}$ môžeme hovoriť o multifotónovej absorpcii. Pretože energia excitujúceho fotónu je $0,62 \text{ eV}$, na prechod $1,68 \text{ eV}$ sú potrebné 3 fotóny. Aby sme overili, že skutočne ide o trojfotónovú absorpciu, experimentálne dáta (Obr. 4.13) sú na krát-

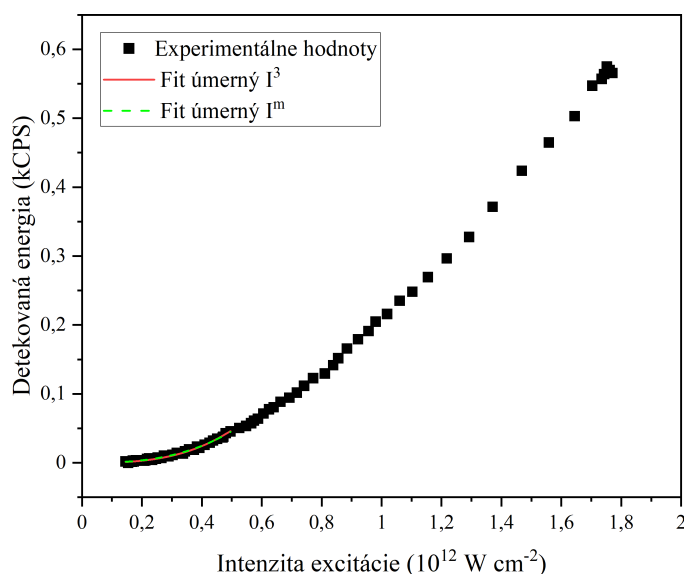


Obr. 4.12: Nárast luminiscenčného signálu pri excitácii na 340 nm.

kom intervale³ fitované mocninovou funkciou 2.11. Výsledkom fitu je koeficient $m = (2,78 \pm 0,05)$, čo naznačuje, že skutočne môže ísť o trojfotónovú absorpciu. Fit modelom (2.10) s pevne daným $m = 3$ je na pohľad veľmi podobný. Odhadovaný koeficient trojfotónovej absorpcie získaný z fitu tejto závislosti je $\sigma_3 = (6 \pm 2) \cdot 10^{-81} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$, pričom chyba je opäť určená z chyby metódy fitu a z chyby určenia intenzity. Do výpočtu ale opäť vstupujú odhady iných veličín, a je bezpečnejšie predpokladať väčšie rozpätie možných hodnôt $10^{-82} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2} < \sigma_3 < 10^{-80} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ photon}^{-2}$.

Výsledky pre odhady absorpčných koeficientov sú zhrnuté v tabuľke (4.2). Na záver pripomeňme, že skutočne výsledky spracovania luminiscenčného merania sú hrubým odhadom. Odhadujeme, že chyba výpočtu špičkovej intenzity excitácie, ktorá je spôsobená nepresným určením doby trvania pulzov, efektívnej veľkosti stôp zväzkov, aproximáciou gaussovských pulzov obdĺžnikovými (v čase či priestore), je okolo 20%. Zároveň výkon dopadajúceho excitačného zväzku je meraný pred vzorkou, avšak reálne je energia dostupná pre excitáciu SiV centier znížená Fresnelovskými stratami a rozptylom na rozhraní vzduch-diamantový film. Odhad účinnosti zberu luminiscencie je ovplyvnený hlavne geometriou usporiadania, a je možné, že niektoré straty nie sú zahrnuté. Skutočne, meranie luminiscencie nebolo cieľom, ale pomocným nástrojom pre odhalenie excitovaných centier. Aj napriek tomu, dostávame pomerne dobrú zhodu s publikovanými výsledkami.

³V krátkom intervale nižších intenzít je možné predpokladať, že ide o poruchový proces. Pre väčšie intenzity už poruchový počet prestáva platiť a závislosť nie je možné fitovať mocninovou funkciou.



Obr. 4.13: Nárast luminiscenčného signálu pri trojfotónovej excitácii na $2 \mu\text{m}$.

Tabuľka 4.2: Zhrnutie odhadov koeficientov lineárnej a dvojfotónovej absorpcie.

λ_{exc} (nm)	$\sigma_1 (cm^2)$
620	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-17}$
515	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-17}$
340	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-17}$
	$\sigma_3 (cm^6 (s/photons)^2)$
2000	$10^{-82} - 10^{-80}$

4.3.2 Prechodná diferenciálna absorpcia

Časovo rozlíšené merania pre excitáciu 620 nm

Prechodná diferenciálna absorpcia je študovaná s časovým a spektrálnym rozlíšením, pri nerezonančnej excitácii zväzkom na 620 nm a s použitím širokopásmového superkontinua.

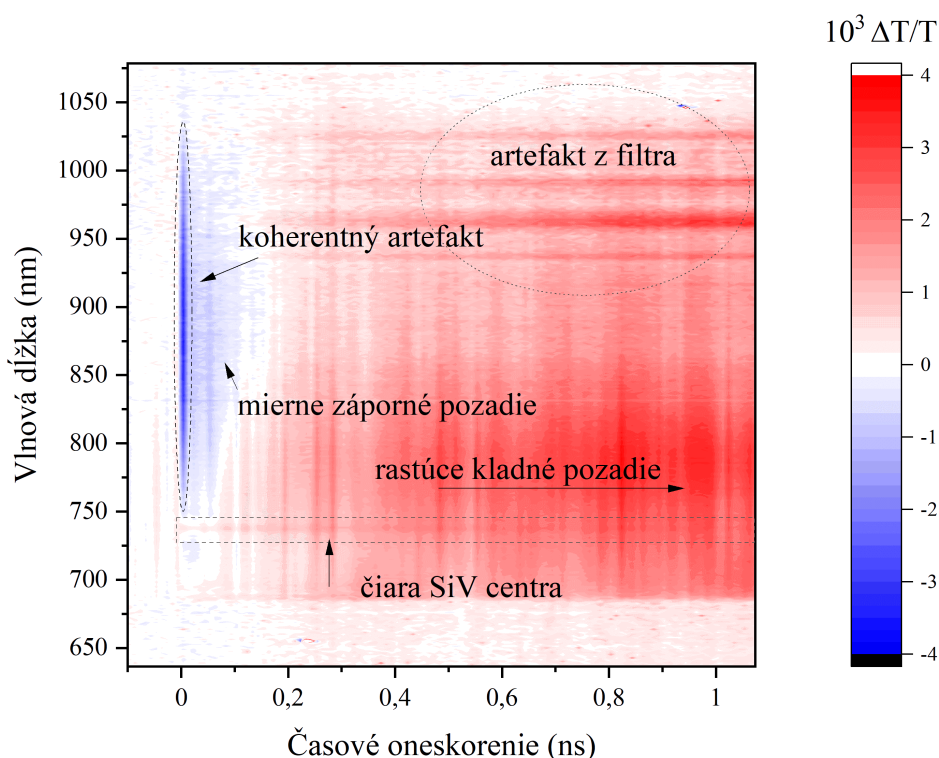
Signál z merania excitácie a sondovania je definovaný vzťahom (2.3). Referenčné spektrum prejdeho kontinua použité pre účely spracovania je priemer z niekoľkých spektier v bodoch pred časovou nulou, t.j. v bodoch, kedy sondovací zväzok dopadá v čase pred excitačným zväzkom.

Pre merania sú s ohľadom na výsledky saturácie luminiscenčného signálu 4.10 zvolené 2 rôzne výkony budiaceho zväzku - 3 mW a 6 mW, čo zodpovedá špičkovým intenzitám 180 GWcm^{-2} a 360 GWcm^{-2} . Predpokladáme, že v pri týchto výkonoch je excitované veľké množstvo centier. Meraná časová závislosť v časovom je v intervale $-0,5 \text{ ns}$ až $1,0 \text{ ns}$ s časovým krokom 10 ps, ktorý zároveň udáva časové rozlíšenie.

Meranie je uskutočnené v kolineárnej geometrii, t.j. zväzok excitácie a sondo-

vania sú vedené jeden cez druhý. Zároveň excitačný a sondovací zväzok sú rovnako lineárne polarizované. Pre potlačenie šumu je nastavené priemerovanie 5 spektier na záber s dobou záberu 50 ms a meranie je opakované po dobu 200 cyklov.

Ukážka surových dát (pre výkon excitácie 6 mW) je na obrázku 4.14. Môžeme si všimnúť, že signál je tvorený dvoma zložkami - čiarou SiV centra na 740 nm, a pozadím, o ktorom sa domnievame, že má pôvod v matrici nanokryštálov diamantu. V okolí časovej nuly vidíme silný zákmit, ktorý je pravdepodobne len artefakt interakcie pulzov a nesúvisí so skúmanou látkou. Zároveň vo farebnom poli sú vidieť aj čiary okolo 1000 nm, ktoré sú spôsobené zrejme poškodeným spektrálnym filtrom, ktorý samozrejme pre ďalšie merania už nebol používaný.

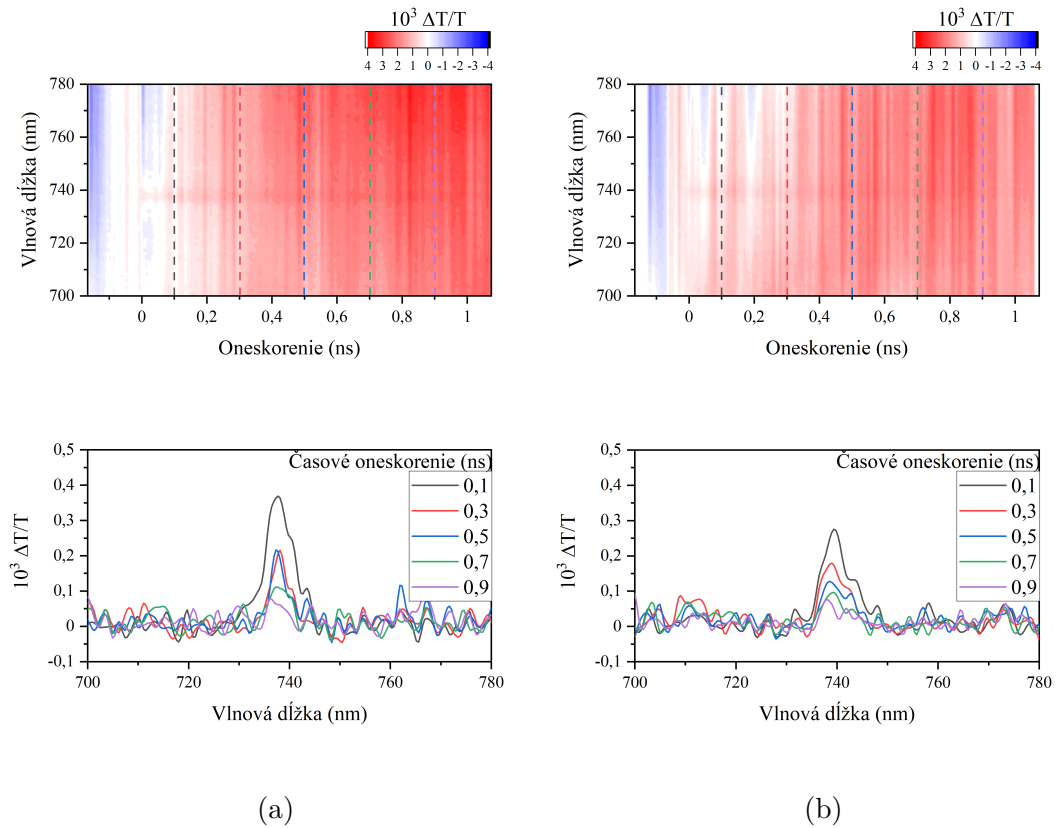


Obr. 4.14: Ukážka surových dát.

Pohľadom na surové dáta si môžeme všimnúť dvoch zásadných problémov. Za prvé, aj napriek mnohonásobnému priemerovaniu, je znateľný šum superkontinua. Za druhé, slabá čiara SiV centra „plave“ na pozadí, ktoré je o rád väčšie, čo sťažuje ďalšie spracovanie.

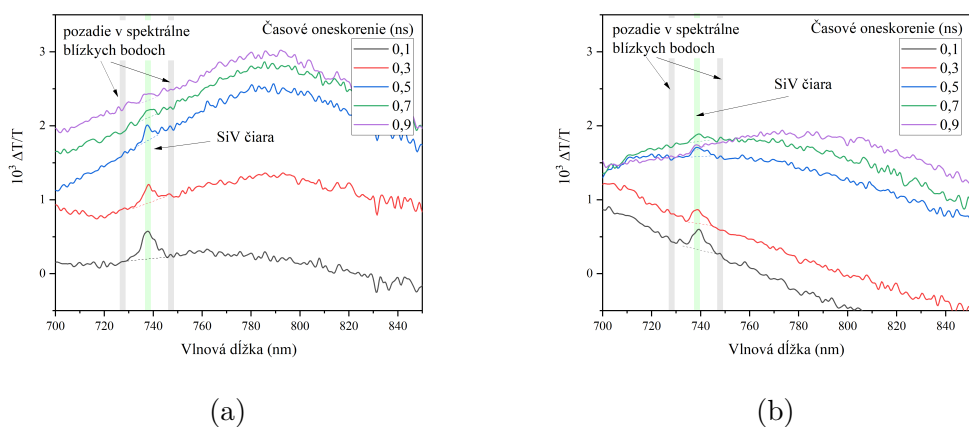
Znázornenie zaznamenaných spektier $\Delta T/T$ s numerickou korekciou pozadia pre niekoľko nasledovných časových oneskorení je na obrázku 4.15a pre výkon excitácie 6 mW resp. na obrázku 4.15b pre výkon excitácie 3 mW. v spektrách pozorujeme maximum okolo 740 nm s šírkou FWHM približne 10 nm. Preto usudzujeme, že pozorujeme rovnaký elektronický prechod ako pri luminiscencii. Vibronické pásmo pri tejto úrovni šumu nebolo rozlíšené. Tiež s ohľadom na šum sa zdá, že maximum sa spektrálne neposúva, šírka sa nemení.

Numerická korekcia pozadia je vhodná pre znázornenie niekoľkých málo spektier, avšak nie je možná automatická aplikácia na cca 100 spektier. Preto pre ex-



Obr. 4.15: Spektrá prechodnej absorpcie pre excitáciu 620 nm s výkonom (a) 6 mW, (b) 3 mW.

tráciu výšky maxima nad pozadím v čase je zvolený iný postup. Od maxima SiV čiary okolo 740 nm je odčítaný priemer v dvoch spektrálne blízkych miestach - zvolené sú 730 nm a 750 nm. Graficky je tento postup znázornený na obrázku 4.16.

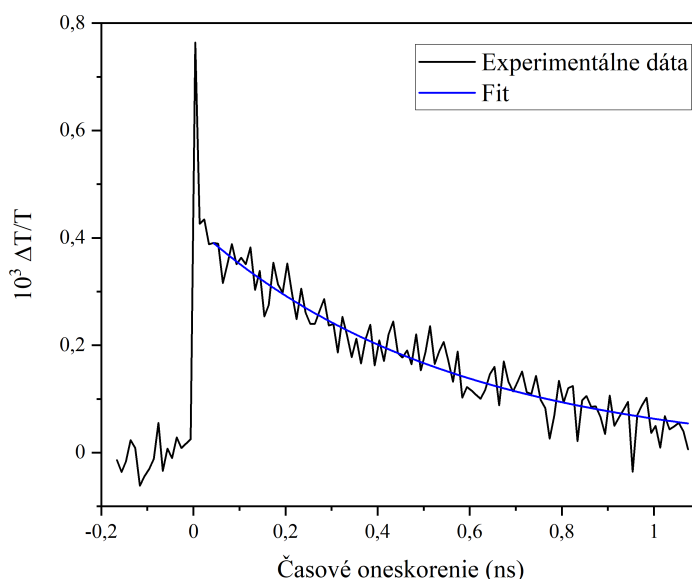


Obr. 4.16: Ukážka postupu extrahovania čiary SiV centra z diamantového pozadia pre excitáciu 620 nm s výkonom (a) 6 mW, (b) 3 mW.

Výsledná časová závislosť $\Delta T/T$ pre SiV centrum je na obrázku 4.17 pre 6 mW excitáciu a 4.18 pre 3 mW excitáciu. Vidíme, že veľkosť tohoto izolovaného signálu je rádovo 10^{-4} a jeho hodnota je kladná. Výška PP signálu škáluje s výkonom

excitácie podobne ako výška PL signálu. Na prvý pohľad usudzujeme, že by mohlo ísť o znižovanie absorpcie (GSB), nie o optický zisk. Ak sa vrátíme k úvahám o saturácii luminiscencie, môžeme predpokladať, že pre výkon 6 mW sa už blížime na okraj možností, čo sa týka intenzity excitácie a excitovanej populácie.

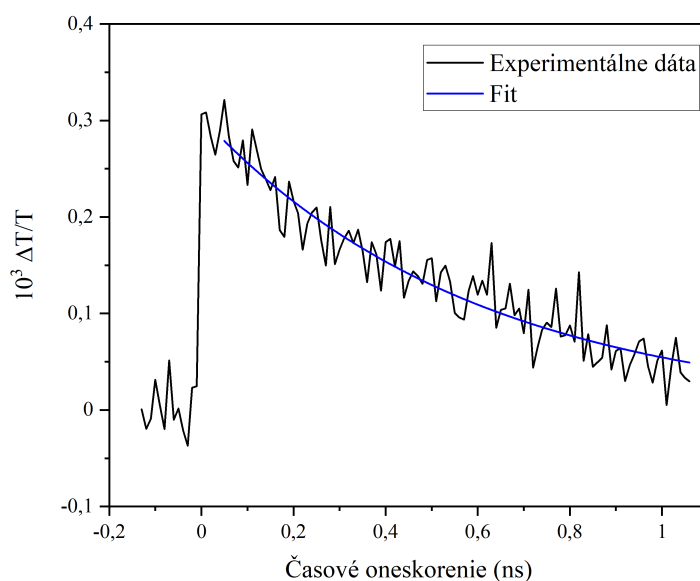
V signále SiV centra sú viditeľné 2 zložky - rýchla zložka daná interakciou časovo prekrytých pulzov a pomalá zložka, o ktorej sa domnievame, že vystihuje relaxáciu excitovanej hladiny. Časová závislosť signálu SiV centra bola fitovaná monoexponenciálnym doznievaním $\propto \exp(-t/\tau_2)$ na oblasti, kde interferencia pulzov už nemá vplyv. Výsledky fitu pre dobu života boli $\tau_2 = (550 \pm 20)$ ps pre 6 mW excitáciu a $\tau_2 = (600 \pm 20)$ ps pre 3 mW excitáciu.



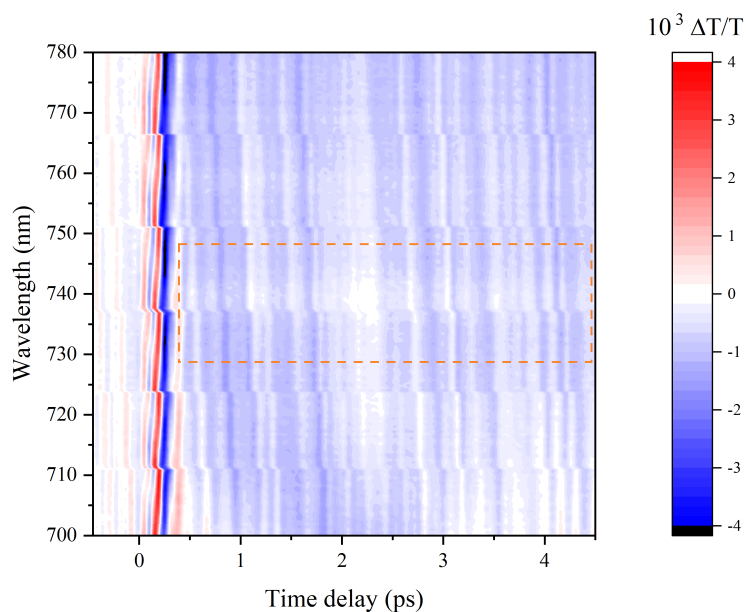
Obr. 4.17: Časová závislosť $\Delta T/T$ pre výkon excitácie 6 mW. Časová konštanta určená fitom je $\tau_2 = 550$ ps.

Rýchla časová závislosť je premeraná dôkladnejšie v časovom rozpätí $-0,5$ ps až $5,5$ ps s krokom 50 fs. Tento časový krok je porovnateľný s časovým trvaním excitácie. Stredná vlnová dĺžka excitácie bola 615 nm a bol zvolený výkon 6 mW. Jedným z cieľov bolo dôkladnejšie preskúmať začiatok dynamiky excitácie, čo komplikuje interferencia polí excitácie a sondovania. Efektívne bolo docielené potlačenia tejto interferencie použitím nekolineárneho usporiadania.

Výsledky merania pre krátku časovú škálu sú na obrázku 4.19. „Schody“ v grafe sú spôsobené numerickou korekciou chirpu kontinua. Časový vývoj $\Delta T/T$ na čiare SiV centra je možné opäť izolovať voči pozadiu. Výsledná časová závislosť je na obrázku 4.20. Žiaľ zo signálu SiV centra pod drobnohľadom nie je možné pozorovať časový nábeh s daným časovým rozlíšením a úrovňou šumu a zrejme aj kvôli prekrytiu so zvyškom interferencie. S istotou môžeme tvrdiť len, že tento časový nábeh trvá kratšiu dobu než 1 ps.



Obr. 4.18: Časová závislosť $\Delta T/T$ pre výkon excitácie 3 mW. Časová konštanta určená fitom je $\tau_2 = 600$ ps.

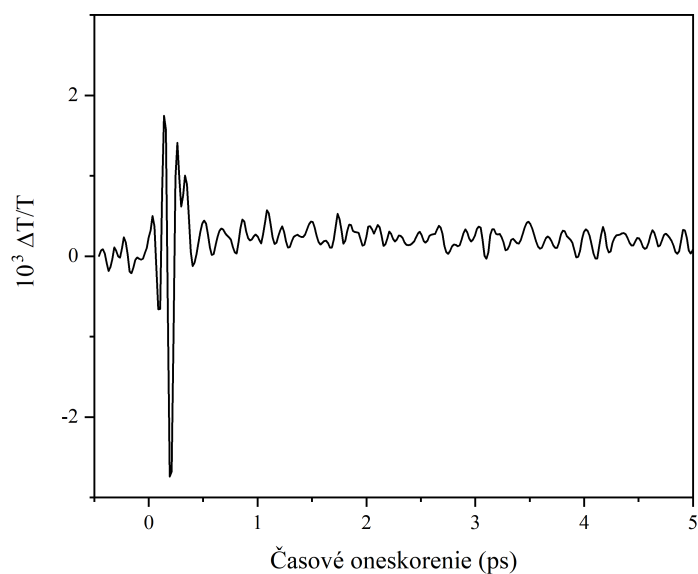


Obr. 4.19: $\Delta T/T$ pre excitáciu 615 nm, 6 mW, krátka časová škála.

Merania pre excitácie 515 nm a 340 nm

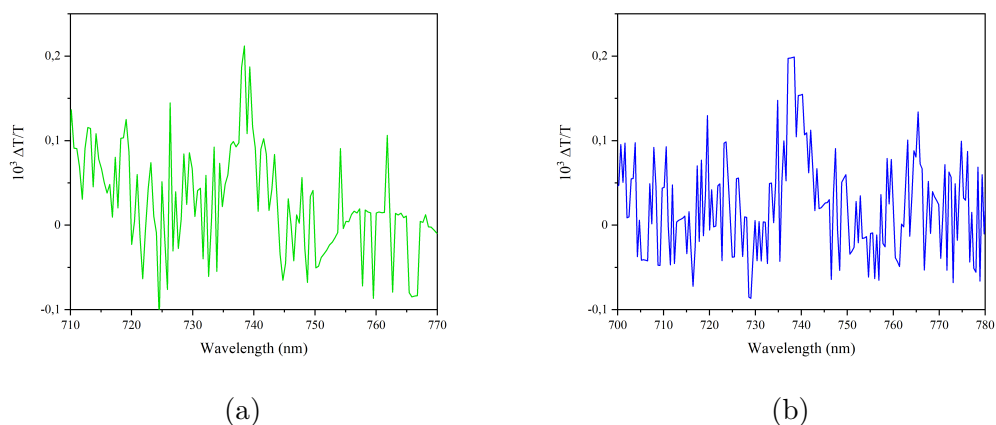
Z luminiscenčných meraní 4.6 plynie, že je možné excitovanú populáciu vytvárať aj excitáciou na kratších vlnových dĺžkach, t.j. na 515 nm a 340 nm. Pre tieto excitácie žiaľ nebolo možné získať časovo rozlíšené meranie diferenciálnej absorpcie s ohľadom na úroveň šumu a poškodzovanie vzorky.

Signál bolo možné merať pre 1 pevný bod, pre vzájomné oneskorenie pulzov



Obr. 4.20: Časová závislosť signálu SiV centra s korekciou pozadia pre výkon excitácie 6 mW pre krátku časovú škálu.

tesne za časovou nulou, výsledky sú na obrázku 4.21. Opäť je možné vidieť maximum v okolí 740 nm, s výškou rádovo 10^{-4} . Tieto výstupy sú výsledkom 999 cyklov merania s priemerovaním 20 spektier a dobou jedného snímku 50 ms, pričom výška úroveň šumu je stále veľmi vysoká. Zároveň však sa ukazuje, že vzorka pri dlhom ožarovaní na vlnovej dĺžke 515 nm degraduje rýchlo (rádovo cca. po hodine nie je možné získať použiteľný signál). Tým je znemožnené dlhé meranie, ktoré by šum dostatočne potlačilo. Problém s excitáciou na 340 nm zrejme súvisí s malou intenzitou excitácie, a prekonať šum obvyčajným priemerovaním by bolo časovo veľmi náročné.



Obr. 4.21: Ukážka $\Delta T/T$ pre excitčné vlnové dĺžky (a) 515 nm, (b) 340 nm.

4.4 Diskusia experimentálnych výsledkov

Fotoluminiscenčné spektrá získané pri pulznej excitácii za izbovej teploty sú, ako bolo predpokladané, dominované ZPL čiarou SiV centra v okolí 740 nm s pološírkou 7 nm, čo je vo veľmi dobrej zhode s publikovanými dátami, viď napr. v referencii [47]. Taktiež bol určený Debye-Wallerov faktor ako 0,68, resp. prislúchajúci Huangov-Rhysov faktor bol určený ako 0,39 čo je opäť rozumný výsledok pre izbové teploty [49]. Presná spektroskopia nebola cieľom tejto práce, avšak tieto výsledky vypovedajú o dobrej kvalite vzorky.

Väčší význam prisudzujeme závislostiam veľkosti fotoluminiscenčného signálu v nulovej fonónovej čiare na špičkovej intenzite čerpania. Tieto merania sme použili následne pre voľbu vhodného výkonu pre merania metódou excitácie a sondovanie.

Pre excitácie vo viditeľnej oblasti (515 nm a 620 nm) boli zo saturačných kriviek určené účinné prierezy absorpcie $\sigma_1(620 \text{ nm}) = (5 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, resp. $\sigma_1(515 \text{ nm}) = (8 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, čo je rozumná hodnota pre farebné centrá v diamante. Žiaľ naše výsledky nie sú v zhode s výsledkami Neu a kol. [16], kde bol absorpčný koeficient SiV centier stanovený rádovo na 10^{-14} cm^2 . Zásadné rozdiely v prevedení experimentu sú dva. Prvý z nich je režim čerpania. Pri kontinuálnom čerpaní, použitom v práci [16], je určenie absorpčného prierezu menej priamočiare a pulzné čerpanie je preto považované za vhodnejšie pre tento účel [16], [64]. Druhý zásadný rozdiel je typ študovaných vzoriek. Kým v referencii [16] boli študované izolované SiV centrá v nanokryštáloch s optimalizovanou extrakciou fotoluminiscenčného signálu, v tejto práci je študovaný štatistický súbor centier v nanokryštalickej diamantovej filme, kde zber signálu je limitovaný v dôsledku vysokého indexu lomu diamantu. V budúcnosti by bolo zaujímavé zaoberať sa otázkou pulznej excitácie SiV centier vo vzorkách s úpravou pre lepší zber luminiscencie, ktorá by zrejme priniesla presnejšie merania účinných prierezov.

Pozorovali sme tiež fotoluminiscenciu pri jednofotónovej excitácii v oblasti UV (340 nm). Excitácia SiV centier v UV bola predtým dokumentovaná hlavne v súvislosti s ovládaním nábojového stavu SiV centra [38], [39], pričom bol predpokladaný prechod elektrónu SiV centra do vodivostného pásu diamantu. V tejto práci sme pozorovali, že centrá je zrejme možné excitovať na tejto vlnovej dĺžke aj s pomerne slabým výkonom. Z vyššieho excitovaného stavu je stále možný prechod do prvého excitovaného stavu SiV centra, z ktorého je potom pozorovaná luminiscencia. Čo sa týka úrovne signálu 100-krát slabší signál súhlasí s 100-krát slabšou excitáciou. Taktiež bol odhadnutý absorpčný koeficient v ráde 10^{-17} cm^2 . Pre spresnenie hodnoty by bolo vhodné meranie opakovať s intenzitou excitácie, ktorá by spôsobila saturáciu signálu.

Pozorovaná bola i trojfotónová absorpcia na vlnovej dĺžke 2000 nm. Účinný prierez sme stanovili v rozpätí $10^{-82} - 10^{-80} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 / \text{photon}^2$. Výsledok je v dobrej zhode s dátami pre blízky spektrálny interval, ktoré sú uvedené v štúdiu [52].

Druhú skupinu výsledkov tvoria merania spektier prechodnej diferenciálnej absorpcie a číselné hodnoty relaxačných konštánt pri pulznej excitácii na 620 nm. V spektrách bola pozorovaná spektrálna čiara, opäť okolo vlnovej dĺžky 740 nm. Usudzujeme, že skutočne je pozorovaný rovnaký prechod ako v luminiscenčných spektrách, t.j. ide o ZPL SiV centra.

Výhodou spektrálne rozlíšeného merania bola možnosť odhaliť široké pozadie, o ktorom sa domnievame, že má pôvod v diamantovej matici. Po spracovaní dvoch sád dát boli určené časové konštanty relaxácie $\tau_2 = (550 \pm 20)$ ps a $\tau_2 = (600 \pm 20)$ ps. Pre porovnanie publikované hodnoty doby života z doznievania luminiscencia sú okolo 700 – 1000 ps [60], [19]. Výsledky merania doby života metódou excitácie a sondovania na rovnakej vzorke sú 740 ps [53], 610 ps [54] a 630 ps z doznievania luminiscencie [54]. S prihliadnutím k chybám fitu a k šumu experimentálnych dát, usudzujeme, že ide o dobrú zhodu. Žiaľ nebolo možné rozlíšiť rýchlu počiatočnú dynamiku, ktorá súvisí s nerezonančnou excitáciou, kvôli koherentným artefaktom. Je zrejme ale, že táto dynamika musí byť rýchlejšia než 1 ps. Otázka počiatočnej dynamiky je opäť zaujímavý fyzikálny problém, ktorý je možné v budúcnosti detailnejšie skúmať.

Zmeny v absorpcii boli detekované aj pre ďalšie dve excitačné vlnové dĺžky 515 nm a 340 nm. Nebolo ale možné získať časovú závislosť.

Na záver, všimnime si ešte súvislosti s teoretickou časťou. Do výpočtu vstupuje doba života $\tau_2 = 600$ ps, čo súhlasí s výsledkami merania. Ďalej do výpočtu tiež vstupuje účinný prierez stimulovanej emisie $4 \cdot 10^{-17}$ cm² [57], ktorý je veľmi blízky našim výsledkom pre účinný prierez absorpcie. V jednoduchom modeli, ktorý bol použitý, bolo možné odhadnúť účinný prierez stimulovanej emisie účinným prierezom absorpcie po uvážení rovnosti degeneračných faktorov hladín $g_1 = g_2$. Merané parametre zodpovedajú očakávaným parametrom, ktoré boli použité pre výpočty. Teoretický model je teda úplne pripravený k priamemu použitiu pre modelovanie správania študovaných vzoriek.

Záver

Cieľom tejto práce bolo skúmanie interakcie SiV centier s femtosekundovým svetlom po teoretickej a experimentálnej stránke.

V teoretickej časti boli odvodené kinetické rovnice v podobe parciálnych diferenciálnych rovníc pre lokalizované farebné centrá v pevnej látke. Zámerom bol popis experimentálnej a interpretácia výsledkov experimentálnej metódy VSL, pre meranie optického zisku na FzÚ AV ČR. Výsledkom je skript v prostredí Matlab, ktorý numericky rieši kinetické rovnice. Skript umožňuje simulovať rôzne experimentálne situácie a monitorovať vplyv saturácie optického zisku.

V experimentálnej časti boli uskutočnené merania závislosti intenzity luminescencie na výkone pulznej excitácie. Vedľa excitácie vo viditeľnej oblasti bola predvedená excitácia v oblasti UV a trojfotónová excitácia v oblasti IR. Boli stanovené rádové odhady veľkosti účinných prierezov jednofotónovej absorpcie vo viditeľnej oblasti a v UV oblasti 10^{-17} cm^2 . Taktiež bol stanovený odhad účinného prierezu pre trojfotónovú absorpciu v IR oblasti ako $10^{-82} - 10^{-80} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 / \text{photon}^2$.

Ďalej boli v experimentálnej časti merané závislosti prechodnej diferenciálnej absorpcie pri nerezonančnej excitácii. Bola stanovená priemerná doba života excitovanej hladiny (580 ± 20) ps. Pre časové trvanie rýchlej dynamiky na počiatku bol určený horný odhad 1 ps.

Naskytá sa niekoľko možností ďalšieho štúdia vývoja skúmania problematiky. Ako perspektívne sa javí hlbšie štúdium možností nerezonančnej excitácie rozšírením laditeľnosti excitáčnych vlnových dĺžok, pri zachovaní ultrakrátkeho časového trvania, čo sa ukazuje byť značnou výhodou. Za výzvu však pokladáme meranie počiatkovej dynamiky v širokom obore excitačných vlnových dĺžok. Bolo by prínosné týmito metódami študovať vzorky s rôznymi hustotami farebných centier a vplyv tejto hustoty na parametre kľúčové pre kvantovo-optické a optoelektronické aplikácie.

Zoznam použitej literatúry

- [1] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures 1*, volume 1. Interscience Publishers, New York, New York, 2nd edition, 1963.
- [2] W Saslow, T K Bergstresser, and Marvin L Cohen. Band Structure and Optical Properties of Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 16(9):354–356, 1966.
- [3] A. Zaitsev. Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(19):12909–12922, 2000.
- [4] C. Hepp. *Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond*. PhD thesis, Saarland University, 2014.
- [5] A. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1st edition, 2001.
- [6] G. Turri, S. Webster, Y. Chen, B. Wickham, A. Bennett, and M. Bass. Index of refraction from the near-ultraviolet to the near-infrared from a single crystal microwave-assisted CVD diamond. *Optical Materials Express*, 7(3):855–859, 2017.
- [7] H. O. Çirkinoglu, M. M. Bayer, A. Serpengüzel, S. Rampini, B. Sotillo, V. Bharadwaj, R. Ramponi, and S. Eaton. Femtosecond laser written diamond waveguide excitation of the whispering gallery modes in a silicon microsphere. *Optical Materials*, 92(November 2018):418–424, 2019.
- [8] J. Riedrich-Möller, C. Arend, C. Pauly, F. Mücklich, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, and C. Becher. Deterministic coupling of a single silicon-vacancy color center to a photonic crystal cavity in diamond. *Nano Letters*, 14(9):5281–5287, 2014.
- [9] S. Häußler, J. Benedikter, K. Bray, B. Regan, A. Dietrich, J. Twamley, I. Aharonovich, D. Hunger, and A. Kubanek. Diamond photonics platform based on silicon vacancy centers in a single-crystal diamond membrane and a fiber cavity. *Physical Review B*, 99(16):1–8, 2019.
- [10] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and C. Becher. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. *New Journal of Physics*, 13(111):025012, 2011.
- [11] J. N. Becker. *Silicon Vacancy Colour Centres in Diamond: Coherence Properties & Quantum Control*. PhD thesis, Saarland University, 2017.
- [12] J. M. Zazula. On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam. *CERN-LHC-Project-Note-78/97*, page 15, 1997.

- [13] S. Eaton-Magaña, J. E. Shigley, and C. M. Breeding. Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: A review. *Gems and Gemology*, 53(3):262–284, 2017.
- [14] R. Robertson, J. J. Fox, and A. E. Martin. Two types of diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 232:463–535, 1934.
- [15] B. Tegetmeyer. *Luminescence properties of SiV-centers in diamond diodes*. PhD thesis, University of Freiburg, 2018.
- [16] E. Neu, M. Agio, and C. Becher. Photophysics of single silicon vacancy centers in diamond: implications for single photon emission. *Optics Express*, 20(18):19956–71, 2012.
- [17] K. Nassau and J. Nassau. The history and present status of synthetic diamond. *Journal of Crystal Growth*, 46(2):157–172, 1979.
- [18] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, and S. M. Woollard. Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(36):1–51, 2009.
- [19] S. Lagomarsino, A. M. Flatae, H. Kambalathmana, F. Sledz, L. Hunold, N. Soltani, P. Reuschel, S. Sciortino, N. Gelli, M. Massi, C. Czelusniak, L. Giuntini, and M. Agio. Creation of Silicon-Vacancy Color Centers in Diamond by Ion Implantation. *Frontiers in Physics*, 8(January):1–15, 2021.
- [20] R. A. Khmel'nitsky, V. A. Dravin, A. A. Tal, E. V. Zavedeev, A. A. Khomich, A. V. Khomich, A. A. Alekseev, and S. A. Terentiev. Damage accumulation in diamond during ion implantation. *Journal of Materials Research*, 30(9):1583–1592, 2015.
- [21] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, and A. Zaitsev. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks. *New Journal of Physics*, 13(3):035024, 2011.
- [22] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii, and V. Saraykin. Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane. *Physica Status Solidi (a)*, 212(11):2525–2532, 2015.
- [23] K. Dragounová, T. Ižák, A. Kromka, Z. Potůček, Z. Brykнар, and Š. Potocký. Influence of substrate material on spectral properties and thermal quenching of photoluminescence of silicon vacancy colour centres in diamond thin films. *Journal of Electrical Engineering*, 68(7):3–9, 2017.

- [24] C. D. Clark and C. B. Dickerson. Electron irradiation and heat treatment of polycrystalline CVD diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 342(1664):253–260, 1993.
- [25] Y. Rong, K. Cheng, Z. Ju, C. Pan, Q. Ma, S. Liu, S. Shen, B. Wu, and T. Jia. Bright near-surface silicon vacancy centers in diamond fabricated by femtosecond laser ablation. *Opt. Lett.*, 44(15):3793–3796, 2019.
- [26] Z. Ju, J. Lin, S. Shen, B. Wu, and E. Wu. Preparations and applications of single color centers in diamond. *Advances in Physics: X*, 6(1):1858721, 2021.
- [27] E. K. Neu. *Silicon vacancy color centers in chemical vapor deposition diamond : new insights into promising solid state single photon sources*. PhD thesis, Saarland University, 2012.
- [28] V. S. Vavilov and A. Gippius. Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films. *Sov. Phys. Semicond.*, 14(9):1078–1079, 1980.
- [29] A. M. Zaitsev, V. S. Vavilov, and A. A. Gippius. Cathodoluminescence of diamond associated with silicon impurity. *Soviet physics Lebedev Institute reports*, 10:15–17, 1981.
- [30] C. D. Clark and C. B. Dickerson. The 1.681 eV centre in polycrystalline diamond. *Surface and Coatings Technology*, 47(1-3):336–343, 1991.
- [31] L. Bergman, B. R. Stoner, K. F. Turner, J. T. Glass, and R. J. Nemanich. Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films. *Journal of Applied Physics*, 73(8):3951–3957, 1993.
- [32] U. F. S. D’Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, B. L. Green, M. E. Newton, G. Davies, P. M. Martineau, R. U. A. Khan, and D. J. Twitchen. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(24):1–14, 2011.
- [33] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, and S. Öberg. The twelve-line 1.682 eV luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex. *Physical Review Letters*, 77(14):3041–3044, 1996.
- [34] S. S. Moliver. Electronic Structure of Neutral Silicon-Vacancy Complex in Diamond. *Technical Physics*, 48(11):1449–1453, 2003.
- [35] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, M. Nesládek, and L. M. Stals. Photoluminescence excitation and quenching spectra in CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 8(2-5):717–720, 1999.
- [36] A. Gali and J. R. Maze. Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(23):1–7, 2013.
- [37] B. C. Rose, D. Huang, Z. Zhang, P. Stevenson, A. M. Tyryshkin, S. Sangtawesin, S. Srinivasan, L. Loudin, M. L. Markham, An. M. Edmonds, D. J.

- Twitchen, S. A. Lyon, and N. P. de Leon. Observation of an environmentally insensitive solid-state spin defect in diamond. *Science*, 361(6397):60–63, 2018.
- [38] S. Dhomkar, P. R. Zangara, J. Henshaw, and C. A. Meriles. On-Demand Generation of Neutral and Negatively Charged Silicon-Vacancy Centers in Diamond. *Physical Review Letters*, 120(11):117401, 2018.
- [39] A. Gardill, I. Kemeny, M. C. Cambria, Y. Li, H. T. Dinani, A. Norambuena, J. R. Maze, V. Lordi, and S. Kolkowitz. Probing Charge Dynamics in Diamond with an Individual Color Center. *Nano Letters*, 21(16):6960–6966, 2021.
- [40] S. W. Brown and S. C. Rand. Site symmetry analysis of the 738 nm defect in diamond. *Journal of Applied Physics*, 78(6):4069–4075, 1995.
- [41] C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J. N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J. R. Maze, M. Atatüre, and C. Becher. Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond. *Physical Review Letters*, 112(3):1–5, 2014.
- [42] C. Weinzetl, J. Görlitz, J. N. Becker, I. A. Walmsley, E. Poem, J. Nunn, and C. Becher. Coherent Control and Wave Mixing in an Ensemble of Silicon-Vacancy Centers in Diamond. *Physical Review Letters*, 122(6):63601, 2019.
- [43] J. Walker. Optical absorption and luminescence in diamond. *Reports on Progress in Physics*, 42(10):1605–1659, 1979.
- [44] G. Davies. Dynamic Jahn-Teller distortions at trigonal optical centres in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(13):2551–2566, 1979.
- [45] A. A. Maradudin. Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibrations of Crystals. volume 18 of *Solid State Physics*, pages 273–420. Academic Press, 1966.
- [46] I. I. Vlasov, A. S. Barnard, V. G. Ralchenko, O. I. Lebedev, M. V. Kanzyuba, A. V. Saveliev, V. I. Konov, and E. Goovaerts. Nanodiamond photoemitters based on strong narrow-band luminescence from silicon-vacancy defects. *Advanced Materials*, 21(7):808–812, 2009.
- [47] K. Dragounová, Z. Potůček, Š. Potocký, Z. Brykhar, and A. Kromka. Determination of temperature dependent parameters of zero-phonon line in photoluminescence spectrum of silicon-vacancy centre in CVD diamond thin films. *Journal of Electrical Engineering*, 68(1):74–78, 2017.
- [48] A. A. Gorokhovskiy, A. V. Turukhin, R. R. Alfano, and W. Phillips. Photoluminescence vibrational structure of Si center in chemical-vapor deposited diamond. *Applied Physics Letters*, 66(1):43–45, 1995.
- [49] A. Dietrich, K. D. Jahnke, J. M. Binder, T. Teraji, J. Isoya, L. J. Rogers, and F. Jelezko. Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond. *New Journal of Physics*, 16(11):113019, 2014.

- [50] A. T. Collins, M. Kamo, and Y. Sato. A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 5(11):2507–2514, 1990.
- [51] S. Häußler, G. Thiering, A. Dietrich, N. Waasem, T. Teraji, J. Isoya, T. Iwasaki, M. Hatano, F. Jelezko, A. Gali, and A. Kubanek. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV- and GeV- color center in diamond. *New Journal of Physics*, 19(6):063036, 2017.
- [52] J. M. Higbie, J. D. Perreault, V. M. Acosta, C. Belthangady, P. Lebel, M. H. Kim, K. Nguyen, V. Demas, V. Bajaj, and C. Santori. Multiphoton-Excited Fluorescence of Silicon-Vacancy Color Centers in Diamond. *Physical Review Applied*, 7(5):1–13, 2017.
- [53] K. Hamráček. *Časově rozlišená spektroskopie SiV center v diamantu, Diplomová práce*. Matematicko-fyzikální fakulta UK, 2021.
- [54] M. Hanák. *Spektroskopie polovodičů s velmi vysokým časovým rozlišením, Bakalářská práce*. Matematicko-fyzikální fakulta UK, 2020.
- [55] K. Iakoubovskii and G. J. Adriaenssens. Optical detection of defect centers in CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 9(7):1349–1356, 2000.
- [56] K. Iakoubovskii and G. Adriaenssens. Luminescence excitation spectra in diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(15):10174–10182, 2000.
- [57] Y. Silani, F. Hubert, and V. M. Acosta. Stimulated Emission Depletion Microscopy with Diamond Silicon Vacancy Centers. *ACS Photonics*, 6(10):2577–2582, 2019.
- [58] F. Helmchen and W. Denk. Deep tissue two-photon microscopy. *Nature Methods*, 2(12):932–940, 2005.
- [59] K. D. Jahnke, A. Sipahigil, J. M. Binder, M. W. Doherty, M. Metsch, L. J. Rogers, N. B. Manson, M. D. Lukin, and F. Jelezko. Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond. *New Journal of Physics*, 17(4):043011, 2015.
- [60] Y. Rong, J. Ma, L. Chen, Y. Liu, P. Siyushev, B. Wu, H. Pan, F. Jelezko, E. Wu, and H. Zeng. Excited-state lifetime measurement of silicon vacancy centers in diamond by single-photon frequency upconversion. *Laser Physics*, 28(5):055401, 2018.
- [61] K. M. Bates, M. W. Day, C. L. Smallwood, R. C. Owen, T. Schröder, E. Bielejec, R. Ulbricht, and S. T. Cundiff. Using silicon-vacancy centers in diamond to probe the full strain tensor. *Journal of Applied Physics*, 130(2):024301.
- [62] C. Bradac, M. T. Johnsson, M. Van Breugel, B. Q. Baragiola, R. Martin, M. L. Juan, G. K. Brennen, and T. Volz. Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals. *Nature Communications*, 8(1):1–6, 2017.

- [63] V. Nathan, S. S. Mitra, and A. H. Guenther. Review of multiphoton absorption in crystalline solids. *Journal of the Optical Society of America B*, 2(2):294–316, 1985.
- [64] R. Chapman and T. Plakhotnik. Quantitative luminescence microscopy on Nitrogen-Vacancy Centres in diamond: Saturation effects under pulsed excitation. *Chemical Physics Letters*, 507(1-3):190–194, 2011.
- [65] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, and B. Burchard. Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(1):37–41, 2006.
- [66] K. L. Shaklee, R. E. Nahory, and R. F. Leheny. Optical gain in semiconductors. *Journal of Luminescence*, 7:284–309, 1973.
- [67] J. Valenta, I. Pelant, and J. Linnros. Waveguiding effects in the measurement of optical gain in a layer of Si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 81(8):1396–1398, 2002.
- [68] J. Valenta, K. Luterová, R. Tomasiunas, K. Dohnalová, B. Hönerlage, and I. Pelant. Optical gain measurements with variable stripe length technique. In Lorenzo Pavesi, Sergey Gaponenko, and Luca Dal Negro, editors, *Towards the First Silicon Laser*, volume 93 of *NATO Science Series*, pages 223–242. Springer, Dordrecht, 2003.
- [69] G. J. Pert. Output characteristics of amplified-stimulated-emission lasers. *Journal of the Optical Society of America B*, 11(8):1425–1435, 1994.
- [70] S. M. Hooker and D. J. Spence. Energy extraction from pulsed amplified stimulated emission lasers operating under conditions of strong saturation. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(6):1057–1067, 2006.
- [71] L. Cerdán. Variable Stripe Length method: influence of stripe length choice on measured optical gain. *Optics Letters*, 42(24):5258–5261, 2017.
- [72] MathWorks Help Center pdepe. <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/pdepe.html>. Accessed: 2022-04-29.
- [73] M. Kozák, P. Peterka, J. Dostál, F. Trojánek, and P. Malý. Generation of few-cycle laser pulses at 2 μm with passively stabilized carrier-envelope phase characterized by f-3f interferometry. *Optics and Laser Technology*, 144:107394, 2021.

Zoznam obrázkov

1.1	(a) Mriežka diamantu [11], (b) Pásová štruktúra diamantu [2], (c) Fázový diagram uhlíka [12].	4
1.2	SiV centrum v diamantovej mriežke [4].	8
1.3	Schéma elektrónovej konfigurácie SiV centra v (a) základnom stave a v (b) excitovanom stave podľa [4].	9
1.4	Schéma excitácie a relaxácie farebného centra (a) bez vibranickej väzby a (b) s lineárnou vibronickou väzbou. Žltou šípkou je označená excitácia, oranžovou šípkou deexcitácia, šedými šípkami relaxácia za asistencie fonónu.	10
1.5	(a) PLE spektrum vo vzorkách SiV v diamante. SiV centrum je možné excitovať s širokom páse. Prevzaté z [51]. (b) Účinný prierez 2PA v jednotkách $GM = 10^{-50}cm^4s\text{photon}^{-1}$ (modrou) a 3PA (zelenou) v SiV centrách v diamante. Prevzaté z [52].	12
2.1	Schéma rezonančnej a nerezonančnej excitácie.	14
2.2	Schéma usporiadania pre meranie metódou excitácie a sondovania so širokopásmovým sondovaním a spektrálne rozlíšenou detekciou.	17
2.3	Schéma usporiadania pre meranie metódou VSL.	19
3.1	Časová závislosť excitovanej populácie $N_2(z = L-l/2)$, $N_2(z = L)$, a vyžiareného ASE pulzu q , kontinuálne čerpanie (a) slabo nad prahom, (b) silne nad prahom.	26
3.2	Závislosť špičkovej hustoty fotónov na dĺžke pásika a závislosť optického zisku určeného fitovaním na zvolenom koncovom bode intervalu, kontinuálne čerpanie.	27
3.3	Časová závislosť excitovanej populácie $N_2(z = L-l/2)$, $N_2(z = L)$, a vyžiareného ASE pulzu q , pulzné čerpanie (a) slabo nad prahom, (b) silne nad prahom.	28
3.4	(a) Závislosť špičkovej hustoty fotónov na dĺžke pásika a (b) závislosť optického zisku určeného fitovaním na zvolenom koncovom bode intervalu, pulzné čerpanie.	29
4.1	Vzorka NCD190305A.	30
4.2	Schematické znázornenie energetických hladín SiV centra v zakázanom páse diamantu a použitých excitačných energií.	31
4.3	Schéma experimentálneho usporiadania.	32
4.4	Schéma geometrie pre zber luminiscencie.	34
4.5	Schéma pre meranie v režime (a) s dvoma stopami, (b) s mechanickou uzávierkou.	35
4.6	Luminiscencia vzorky pri excitácii na rôznych vlnových dĺžkach.	37
4.7	Porovnanie fotoluminiscenčných spektier vzorky získaných kontinuálnym a pulzným čerpaním.	38
4.8	Analýza luminiscenčného spektra vzorky pri excitácii na vlnovej dĺžke 620 nm.	38
4.9	Podiel vyviazaného svetla z planparalelnej vrstvy diamantu v závislosti na vlnovej dĺžke.	39

4.10	Saturácia luminiscenčného signálu pri excitácii na 620 nm.	41
4.11	Saturácia luminiscenčného signálu pri excitácii na 515 nm.	41
4.12	Nárast luminiscenčného signálu pri excitácii na 340 nm.	42
4.13	Nárast luminiscenčného signálu pri trojfotónovej excitácii na $2\ \mu\text{m}$	43
4.14	Ukážka surových dát.	44
4.15	Spektrá prechodnej absorpcie pre excitáciu 620 nm s výkonom (a) 6 mW, (b) 3 mW.	45
4.16	Ukážka postupu extrahovania čiary SiV centra z diamantového pozadia pre excitáciu 620 nm s výkonom (a) 6 mW, (b) 3 mW.	45
4.17	Časová závislosť $\Delta T/T$ pre výkon excitácie 6 mW. Časová konštanta určená fitom je $\tau_2 = 550\ \text{ps}$	46
4.18	Časová závislosť $\Delta T/T$ pre výkon excitácie 3 mW. Časová konštanta určená fitom je $\tau_2 = 600\ \text{ps}$	47
4.19	$\Delta T/T$ pre excitáciu 615 nm, 6 mW, krátka časová škála.	47
4.20	Časová závislosť signálu SiV centra s korekciou pozadia pre výkon excitácie 6 mW pre krátku časovú škálu.	48
4.21	Ukážka $\Delta T/T$ pre excitčné vlnové dĺžky (a) 515 nm, (b) 340 nm.	48
A.1	Závislosť špičkovej hustoty fotónov na dĺžke pásika, ukážka v skripte.	66
A.2	Závislosť optického zisku určeného fitovaním na zvolenom koncovom bode intervalu, ukážka v skripte.	67
A.3	Numerické riešenie rovníc pre podprahové kvazikontinuálne čerpanie.	69
A.4	Numerické riešenie rovníc pre slabé nadprahové kvazikontinuálne čerpanie.	69
A.5	Numerické riešenie rovníc pre silné nadprahové kvazikontinuálne čerpanie.	70
A.6	Numerické riešenie rovníc pre podprahové pulzné čerpanie.	70
A.7	Numerické riešenie rovníc pre slabé nadprahové pulzné čerpanie.	71
A.8	Numerické riešenie rovníc pre silné nadprahové pulzné čerpanie.	71

Zoznam tabuliek

3.1	Volba parametru X_0 v závislosti na režime čerpania.	25
4.1	Prehľad porovnania počtu SiV centier N_{tot} v excitovanom objeme V_{exc} a odhadu počtu fotónov emitovaných pri saturovanej luminescencii N_{phot} . *Počet fotónov je odhadnutý z fitu saturácie luminescencie nižšie.	40
4.2	Zhrnutie odhadov koeficientov lineárnej a dvojfotónovej absorpcie.	43

Zoznam použitých skratiek

ASE - amplified spontaneous emission - zosilnená spontánna emisia
CVD - chemical vapour deposition - depozícia z plynnej fázy
DFG - difference frequency generation - generácia rozdielovej frekvencie
EPR - electron paramagnetic resonance -elektronová paramagnetická rezonancia
ESA - excited state absorption - absorpcia do excitovaného stavu
FWHM - full width at half maximum - plná šírka v polovici maxima
GSB - ground state bleach - depopulovanie základného stavu
HPHT - high pressure high temperature - vysoká teplota vysoký tlak
MW CVD - microwave assisted chemical vapour deposition
MPA - multi-photon absorption - multifotónová absorpcia
NOPA - noncollinear optical parametric amplifier - nekolineárny optický parametrický zosilovač
NV - nitrogen vacancy - dusíková vakancia
PL - photoluminescence - fotoluminiscencia
PLE - photoluminescence excitation - excitácia fotoluminiscencie
PLQ - photoluminescence quenching - zhasiňanie fotoluminiscencie
PP - pump and probe - metóda excitácie a sondovania
PSB - phonon sideband - fonónové pásmo
SE - stimulated emission - stimulovaná emisia
SES - shifting excitation spot - metóda posúvania excitovaného bodu
SG - supercontinuum generation - generácia superkontinua
SHG - second harmonic generation - generácia druhej harmonickej frekvencie
SIL - solid immersion lens
SiV - silicon vacancy - kremíková vakancia
STED - stimulated emission depletion - deplécia stimulovanej emisie
VSL - varying stripe length - metóda premennej dĺžky pásika
ZPL - zero phonon line - nulová fonónová čiara

A. Prílohy

A.1 Skript pre simuláciu experimentu VSL v prostredí Matlab

A.1.1 Vstupné parametre

Začiatok skriptu venujeme definícii základných fyzikálnych konštánt, zadaniu vstupných parametrov, ktoré popisujú SiV centrá a diamantové prostredie a parametre, ktoré popisujú geometriu vzorky a ich prevodu do vhodnejších jednotiek.

Definícia konštánt

```
global hbar kB T speedoflight elementarycharge epsilon
hbar = 1.0545718e-34; % Planck constant in m^2kg/s
kB = 1.38064852e-23; % Boltzman constant in ^2kg/s^2K
T = 300; % Tempertature in K
speedoflight = 299792458; % Speed of light in m/s
elementarycharge = 1.602176634e-19; % Elementary charge in C
epsilon = 0; % Diffusion parameter set to zero
```

Parametre

```
global sigma21 tau2 Anr A21 Omega E21 omega21 omega g2 g1 deltaomega...
gamma beta koef1 koef2 Ntot thickness R stepsize
```

Parametre SiV v diamante

```
sigma21 = 4e-21; % Stimulated emission cross-section in m^2 (4e-16 cm^2)
tau2 = 0.6e-9; % Excited level lifetime in case of nonradiative in s (600 ps)
Anr = 0; % Include in for nonradiative transitions, in s^-1
A21 = 1/tau2-Anr; % Einstein coefficient of spontaneous emission in s^-1;
E21 = 1.68; % Energy difference between levels in eV
omega21 = E21*elementarycharge/hbar; % Transition angular frequency in Hz;
deltaomega = 1/tau2; % spectral line width in Hz;
g2 = 1; % Degeneracy factor of the excited state;
g1 = 1; % Degeneracy factor of the ground state;
R=0; % use R=0.17 to account for reflections
n=2.4; % index of refraction
```

Parametre vzorky

```
Ntot = 3e23; %total density of centers in m^-3 (3e17 cm^-3)
Omega = 1; % Spatial angle for Spontaneous emission in sr, arbitrary choice
thickness = 1e-6; %Sample thickness in m
```

Faktory prevodu

```
gamma = 1e15; % conversion factor from fs to s
beta = 1e6; % conversion factor between m and um
```

Prevod jednotiek

```
speedoflight=speedoflight*beta/gamma; % velocity of light in um/fs
speedoflight=speedoflight/n; % velocity of light in diamond
sigma21=sigma21*beta^2; % stimulated emission cross section in um^2
tau2 = tau2*gamma; % excited level lifetime in fs
Anr = Anr/gamma; % nonradiative transition rate
A21 = 1/tau2-Anr; % radiative transition rate
Ntot = Ntot/beta^3; % total density of centers in um^-3
thickness = thickness*beta; %sample thickness in um
```

Spektrálna čiara

```
omega = E21*elementarycharge/hbar; % measurement frequency Hz,
glorentz = (2/(deltaomega*pi))/(1+((omega-omega21)/(deltaomega/2))^2);
% spectral line shape
koef1 = speedoflight*gamma*glorentz*hbar*omega/beta; % I = koef1*q in SI
koef2 = Omega/(4*pi);
```

A.1.2 Predpoveď výsledku experimentu

V tejto časti skriptu je riešená sústava kinetických rovníc pre zadané parametre excitácie a pre určené dĺžky excitovaného pásika. Uvedený je príklad pre kontinuálne čerpanie. Výsledky sú ukladané do matíc pre následné spracovanie v programe Origin.

Riešenie kinetických rovníc

```
% Excitation amplitudes in fs^-1
jvalues=[1e-6 2e-6 10e-6]; % for CW pump
%jvalues=[5e-4 1e-3 5e-3]; % for pulsed pump

jmax=length(jvalues);
steps = 20; % Number of evaluation points
Results=zeros(3,steps,jmax); % Initializes an array for my results
m=0; % Solver parameter, set 0 for 1d problem
UnsaturatedGain=ones(1,steps-1,jmax); % Initialize array of
% maximal unsaturated gain in mm^-1

% Simulated experiment duration in fs
tmax = 4e9; % for CW pump
%tmax = 2e5; % for pulsed pump

% Pump duration
duration=6e8; % for CW pump
% duration = 6e2 % for pulsed pump
PumpDurationName = join(['_D',num2str(duration),'fs']);

% Pump peak position
pulsepeak=2e9; % for CW pump
% pulsepeak=2e3; % for pulsed pump
PumpPeakPosition = join(['_P',num2str(pulsepeak),'fs']);

tspan = [linspace(0,tmax,200)]; % Define discretisation in time, in fs
L = 10000; % Sample length in um
zmesh = [linspace(0,L,200) ]; % Define discretisation in space, in um
```

Cyklické riešenie

```

for j=1:jmax

    rate =jvalues(j); % Pump peak power in fs-1
    PumpRateName = join(['_R',num2str(rate*1e6),'pfs']);

    stepsize = L/steps;

        for l0=1:steps+1

            x0=L-(l0-1)*stepsize; % Stripe beginning point

            sol = pdepe(m,@(zmesh,tspan,u,dudx)...
                TransferEquation(zmesh,...
                tspan,u,dudx,rate,L,x0,duration,pulsepeak),...
                @(zmesh)InitialConditions(zmesh,L),...
                @(z1,ul,zr,ur,t)BoundaryConditions(z1,ul,zr,ur,t),...
                zmesh,tspan); %calling the solver

            StripeLength = join(['_l',num2str(L-x0),'um']);
            Joint = join([PumpRateName,PumpDurationName,...
                PumpPeakPosition,StripeLength]);
            % Saved document name

            %Saving the solution in arrays
            q=sol(:,:,1); % photons travelling in the
                % positive direction
            p=sol(:,:,2); % photons travelling in the
                %negative direction
            N=sol(:,:,3); % excited state population

            qname=join(['q',Joint]);
            pname=join(['p',Joint]);
            Nname=join(['N',Joint]);
            % Prepares names for each matrix document

            qaxes=[0 zmesh;tspan' q];
            paxes=[0 zmesh;tspan' p];
            Naxes=[0 zmesh;tspan' N];
            % Adds time and space axes to the matrix for handling
            % in Origin

            writematrix(qaxes,qname);
            writematrix(paxes,pname);
            writematrix(Naxes,Nname);
            % Saves each solution in a separate .txt file
            % including the pumping rate,
            % duration and peak position,
            % along with the stripe length

            Nmax=max(max(N)); % Maximal excited state
            % population density
            g0 = (Nmax*(1+g2/g1)-g2/g1*Ntot)*sigma21*1000;
            % maximal unsaturated gain
            UnsaturatedGain(:,l0,j)=g0;
            % array of maximal unsaturated gain in mm-1

```

```

Results(1,10,j)=1e-3*((10-1)*stepsize);
photondetected = q(:,end);
% photonintegrated = trapz(tspan, q(:,end));
% use for total count of photons
% detected
Results(2,10,j)=max(photondetected);
% Results(2,10,j)=photonintegrated;
% use for total count of photons
%detected
Results(3,10,j)=rate;

% The results array saves stripe length,
% peak photon density and pump rate

end

end

% Determine maximal gain for comparison with fit results
MaximalConsatntGain1 = max(UnsaturatedGain(:, :, 1))*ones(1,steps-1);
MaximalConsatntGain2 = max(UnsaturatedGain(:, :, 2))*ones(1,steps-1);
MaximalConsatntGain3 = max(UnsaturatedGain(:, :, 3))*ones(1,steps-1);
MaximalConsatntGain = [MaximalConsatntGain1; MaximalConsatntGain2;...
MaximalConsatntGain3];

```

V ďalšom kroku je vykreslená závislosť maximálneho počtu fotónov na výstupe vzorky v závislosti na dĺžke excitovaného pásika pre jednotlivé amplitúdy čerpania.

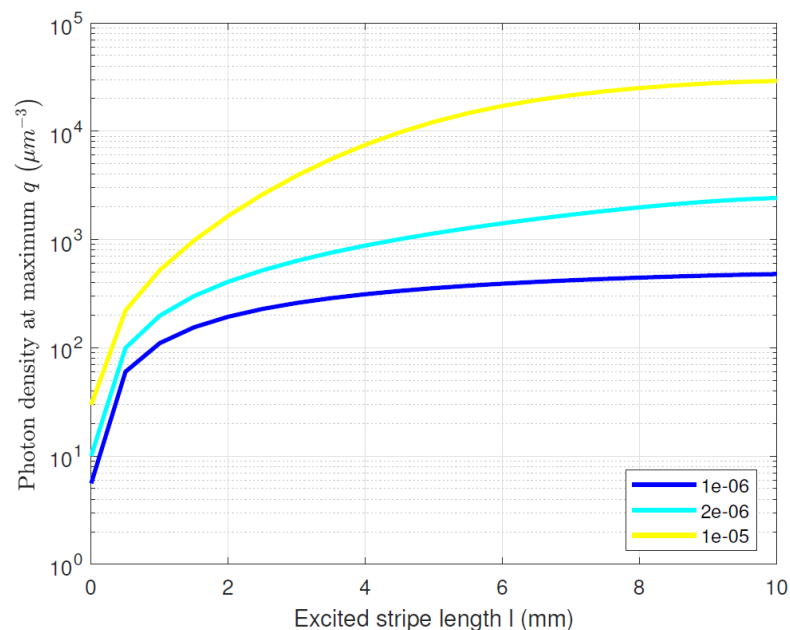
Vykreslenie závislosti q na l

```

Length=Results(1, :, 1);
Maximum=Results(2, :, :);

figure1 = figure(1);
subplot(1,1,1);
myColorMap = jet(jmax+1);
for j=1:jmax
    rate =jvalues(j); % Pump peak power in fs-1
    PumpRateName = join([num2str(rate*1e6), ' 1e-4pfs']);
    semilogy(Length,Maximum(:, :, j), "-k", 'Color', myColorMap(j, :), ...
    "DisplayName", PumpRateName, 'LineWidth', 2);
    ylabel('Photon density at maximum $q$, \left(\mu m^{-3}\right)$', ...
    'Interpreter', "latex");
    xlabel('Excited stripe length l (mm)');
    %Save results in a matrix for later
    ResMatrix = [Length' Maximum(:, :, j)'];
    ResMatrixName = join(['Maximum', PumpRateName, 'Continuous'] );
    writematrix(ResMatrix, ResMatrixName);
    grid on
    hold on
end
hold off
legend( num2str(jvalues(1)), num2str(jvalues(2)), num2str(jvalues(3)))
legend('Location', "best");

```



Obr. A.1: Závislosť špičkovej hustoty fotónov na dĺžke pásika, ukážka v skripte.

Získané závislosti sú fitované teoretickým vzťahom v intervale 0,5 mm až l_{end} . Následne sú krivky závislosti určeného efektívneho zisku na l_{end} .

Fitovanie dát pre rôzne konečné body

```

FitCoefficients0=zeros(3,steps-1,jmax); %Preparing an array for the results
myColorMap = jet(steps);

for j=1:jmax
    C0 = [1 1]; % initial guess
    for i=1:steps-1

        Length0=Length(2:length(Length)-(i-1));
        Maximum0=Maximum(:,2:length(Length)-(i-1),j);

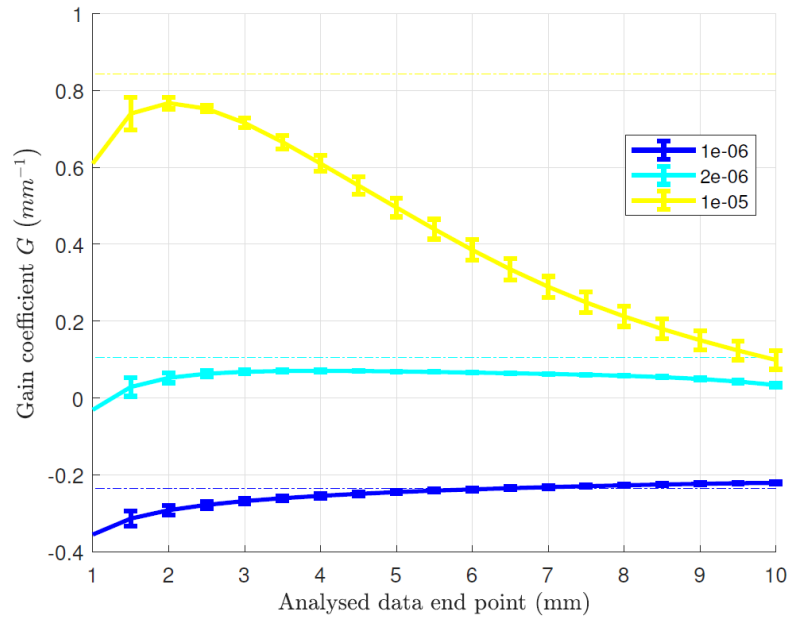
        %% Nonlinear fit

        model=fitnlm(Length0,Maximum0,...
            @(C,Length0)ExponentialFit(Length0,C(1),C(2)),C0);
        MaximumFitted=model.Fitted;
        Cmat=model.Coefficients.Variables;

        FitCoefficients0(1,i,j)=Length0(end);
        FitCoefficients0(2,i,j)=Cmat(1,1); % gain value
        FitCoefficients0(3,i,j)=Cmat(1,2); % gain error

        C0 = [Cmat(1,1) Cmat(2,1)]; % last obtained coefficients
        % are used as initial guess for the next iteration
    end
end

```



Obr. A.2: Závislosť optického zisku určeného fitovaním na zvolenom koncovom bode intervalu, ukážka v skripte.

Vykreslenie koeficientov fitu

```

figure3 = figure(3);
myColorMap = jet(jmax+1);
for j=1:jmax
    rate = jvalues(j); % Pump peak power in fs-1
    PumpRateName = join([num2str(rate*1e6),' 1e-4pfs']);
    hold on
    errorbar(FitCoefficients0(1,:,j),FitCoefficients0(2,:,j),...
    FitCoefficients0(3,:,j),'Color',myColorMap(j,:),'LineWidth',2);
    plot(FitCoefficients0(1,:,j),MaximalConsatntGain(j,:),'Color',...
    myColorMap(j:),'LineStyle','-');
    ylabel('Gain coefficient $G$, \left(mm^{-1}\right)$',...
    'Interpreter','latex');
    xlabel('Analysed data end point (mm)','Interpreter','latex');
    grid on

    GainCoeffs = [FitCoefficients0(1,:,j)', FitCoefficients0(2,:,j)',...
    FitCoefficients0(3,:,j)', MaximalConsatntGain(j,:)'];

    GainCoeffsName = join(['Gain',PumpRateName, 'Continuous']);
    writematrix(GainCoeffs,GainCoeffsName);
end

legend( num2str(jvalues(1)), '', num2str(jvalues(2)),...
'',num2str(jvalues(3)), '')
legend("Location","best")
hold off

```

A.1.3 Funkcie

V tejto časti je zápis sústavy rovníc (3.6), (3.4), (3.5) s počiatočnými a okrajovými podmienkami a rovnice (2.16), použitej pre fitovanie.

```
function [c,f,s] = TransferEquation(x,t,u,dudx,rate,L,x0,duration,pulsepeak)
global Ntot g1 g2 speedoflight sigma21 A21 koef2 epsilon stepsize
k=100;
rate0=rate*exp(-(t-pulsepeak)^2/duration^2)*(1+exp(-2*(x-x0)/k))^-1);
c = [1 ; 1 ; 1];
s = [(u(3)*(1+g2/g1)-g2/g1*Ntot)*speedoflight*sigma21*u(1)+...
u(3)*A21*koef2-speedoflight*dudx(1) ;...
(u(3)*(1+g2/g1)-g2/g1*Ntot)*speedoflight*sigma21*u(2)+...
u(3)*A21*koef2+speedoflight*dudx(2) ;...
-(u(3)*(1+g2/g1)-g2/g1*Ntot)*speedoflight*sigma21*(u(1)+u(2))-...
u(3)*A21+rate0*(Ntot-u(3))];
f = epsilon*[dudx(1);dudx(2);dudx(3)];
end

function u0 = InitialConditions(x,L)
global Ntot
u0 = [0; 0; 0*Ntot];
end

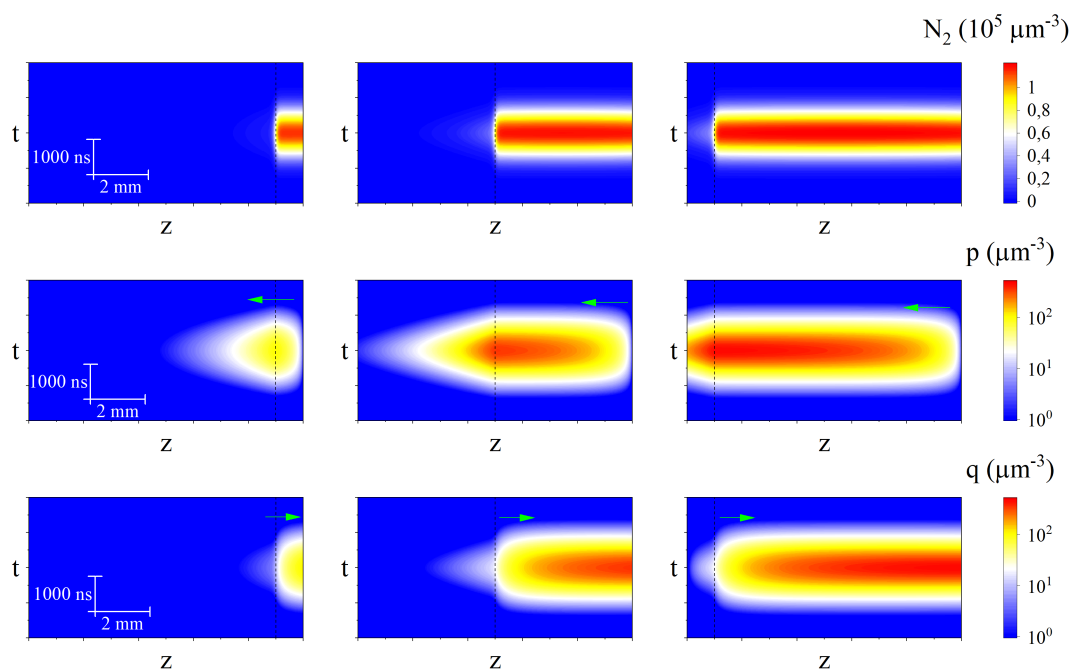
function [p1,q1,pr,qr] = BoundaryConditions(~,ul,~,ur,~)
global R
p1 = [ul(1)-R*ul(2) ; 0 ; 0];
q1 = [0 ; -1 ; 1];
pr = [0 ; ur(2)-R*ur(1) ; 0];
qr = [1 ; 0 ; 1];
end

function output = ExponentialFit(z,Gain,Isp)
output=(Isp/Gain)*(exp(Gain*z)-1);
end
```

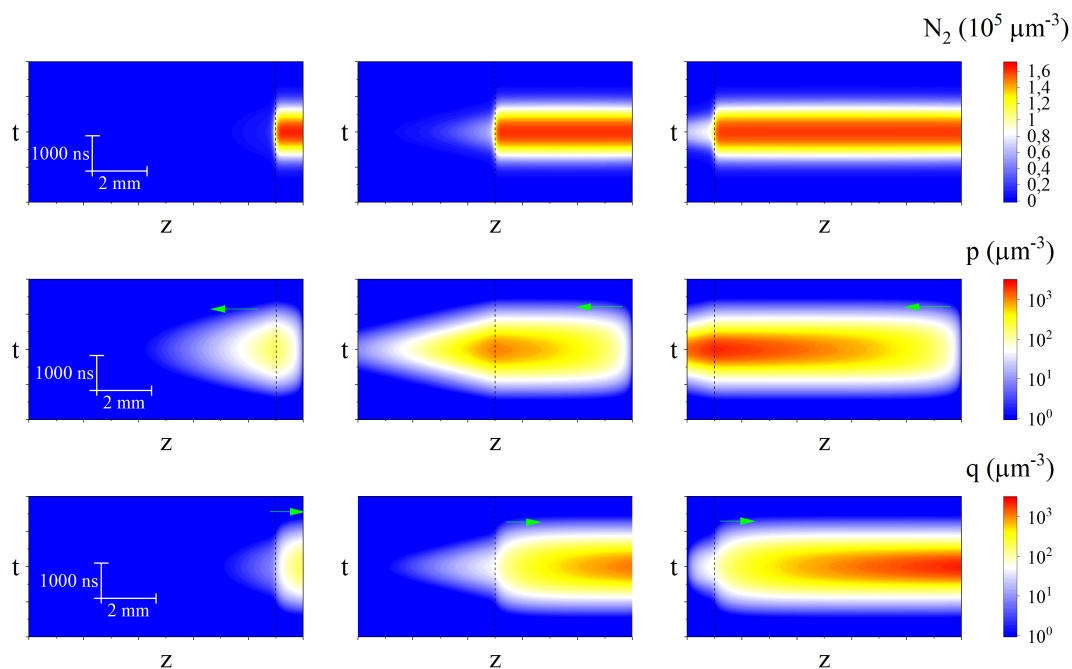
Pripravený skript v tejto podobe je možné spustiť v prostredí Matlab napríklad ako Live Script s príponou *.mlx.

A.2 Výsledky simulácie experimentu VSL

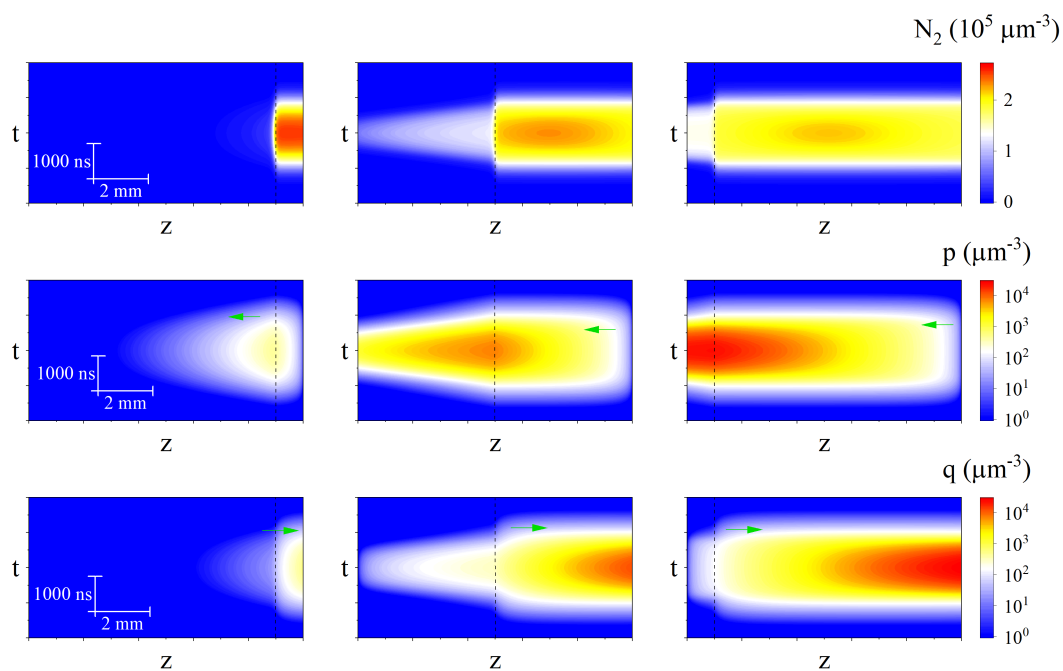
Výsledky simulácie sú vizualizované následným spôsobom: Riešenia rovníc sú vykreslené v súradniciach t a z , priestorová škála je pre všetky grafy v danom režime čerpania rovnaká. Farebná škála pre priestorovú hustotu excitovaných centier N_2 je lineárna. Farebná škála pre priestorovú hustotu fotónov p , q je v logaritmickú škále. Pre grafy v spoločnom riadku platí spoločná farebná škála. Grafy, ktoré sú pod sebou zodpovedajú riešeniam rovníc pre 1 dĺžku pásika ($l = 1,5,9$ mm). Počiatok excitovaného pásika je naznačený prerušovanou čiarou v grafe. Smer pohybu fotónov je znázornený malou zelenou šípkou.



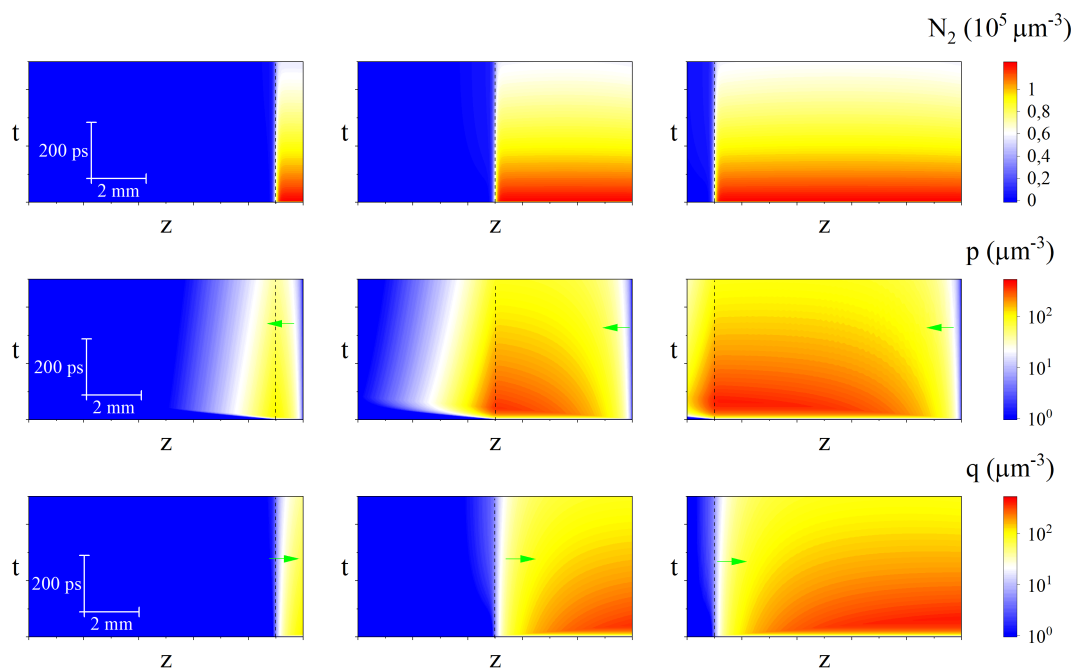
Obr. A.3: Numerické riešenie rovníc pre podprahové kvazikontinuálne čerpanie.



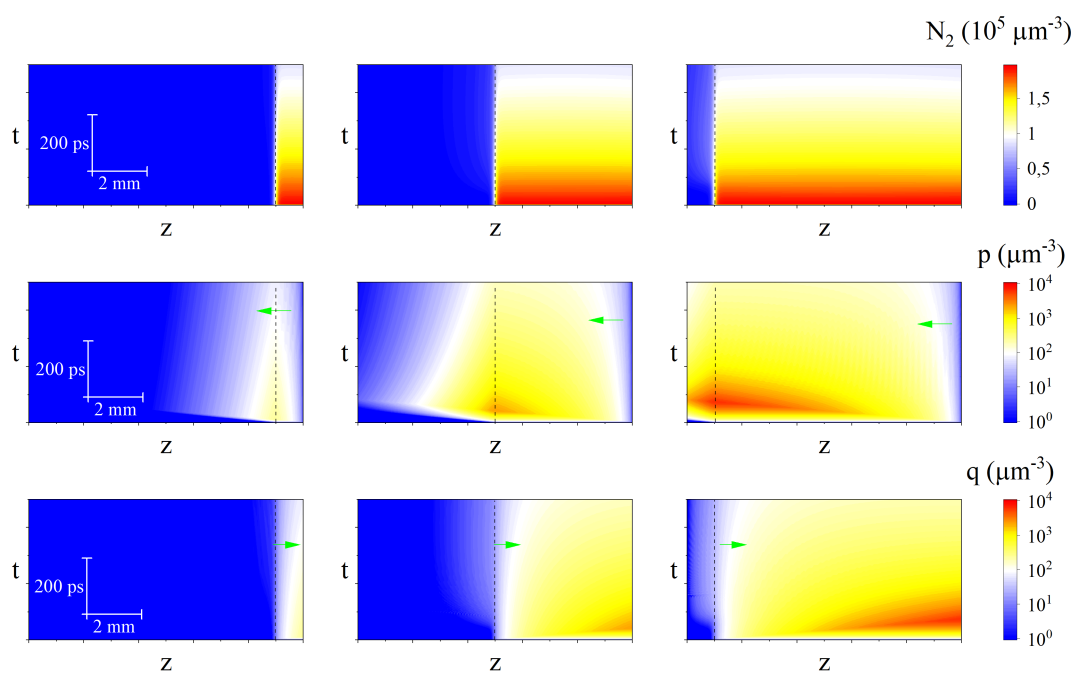
Obr. A.4: Numerické riešenie rovníc pre slabé nadprahové kvazikontinuálne čerpanie.



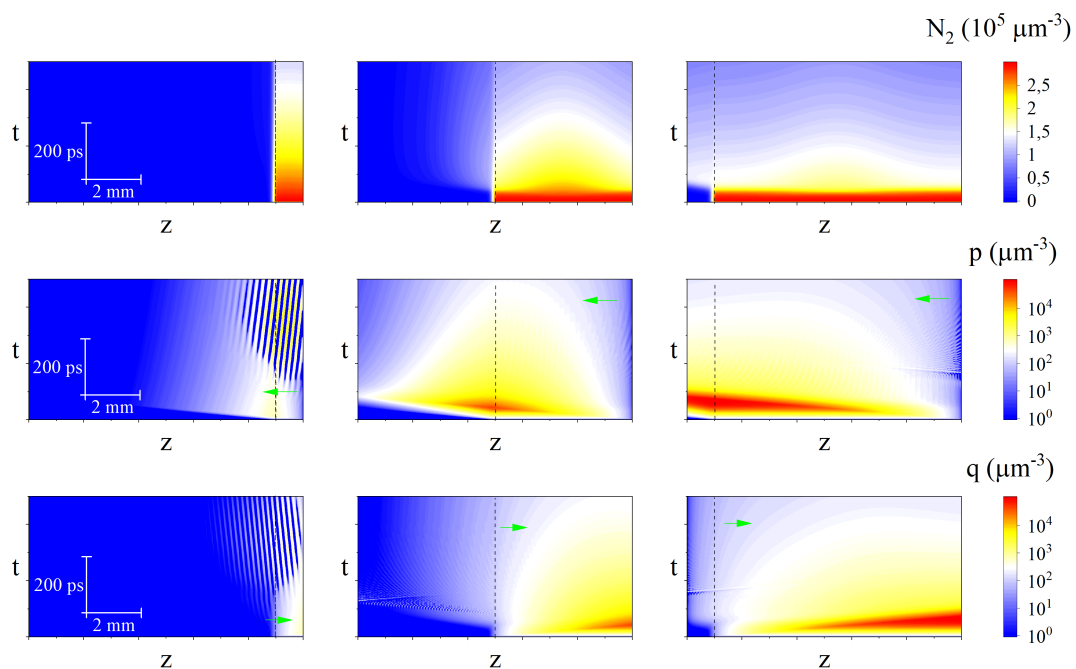
Obr. A.5: Numerické riešenie rovníc pre silné nadprahové kvazikontinuálne čerpanie.



Obr. A.6: Numerické riešenie rovníc pre podprahové pulzné čerpanie.



Obr. A.7: Numerické riešenie rovníc pre slabé nadprahové pulzné čerpanie.



Obr. A.8: Numerické riešenie rovníc pre silné nadprahové pulzné čerpanie.