

Oponentský posudek

disertační práce na téma

Ultrarychlé vysoce nelineární procesy v diamantu

vypracované panem **Martinem Zuckersteinem**

Autor se ve své disertační práci věnuje velmi zajímavé tématice optiky ultrakrátkých, tzv. „few-cycle“, laserových pulsů, provádí jejich charakterizaci a optimalizaci jejich délky a využívá je k ultrarychlým spektroskopickým studiím monokrystalického diamantu a diamantových tenkých vrstev. Rozpracovaná tematika je vysoce aktuální a kombinuje optiku několika cyklových pulsů (se všemi experimentálními finesami a komplikacemi, které souvisí s jejich velmi malou časovou pološířkou a naopak ultraširokým spektrálním obsahem) s vysoce nelineárními procesy v pevných látkách a ultrarychlou dynamikou elektronických a fononových excitací v diamantu. Autor svůj výzkum publikoval v několika člancích v časopisech s výborným renomé a je zjevné, že práce má velmi kvalitní vědecký obsah.

Práce je psaná česky a svým rozsahem není dlouhá. Vzhledem k tomu, že naprostá většina vědeckých aspektů práce již byla publikována na mezinárodní úrovni, hodnotím zvolenou stručnost práce kladně. Psaní přehledných a srozumitelných textů v angličtině je základním předpokladem úspěšné vědecké práce. Předpokládám tedy, že autor se aktivně a významně podílel na psaní některých článků (alespoň těch, kde je prvním autorem) a že by zvládl redakci disertační práce i v angličtině; český jazyk lze volit například z důvodu originality: odlišení disertace od článků, které se obsahem s disertací překrývají. Práce odkazuje na 177 referencí a v průběhu výkladu a diskusí autor prokazuje velmi dobrou práci s literaturou.

Text se na některých místech obtížněji čte nebo chápe. Můj dojem je, že práce byla napsána velmi rychle a výklad a diskuse na mnoha místech mohly být v rámci celku lépe promyšleny. Autor uvádí mnoho zásadních i podružných informací společně a na stejné úrovni, aniž by akcentoval ty důležité; diskuse některých jevů či problémů je často řešena postupně na oddělených místech manuskriptu a postupně jsou uváděny jen částečné informace či interpretace. Čtenář je pak mnohdy zmaten. Konkrétní příklady uvedu v příloze.

V prvních dvou kapitolách autor představuje (i) základní pojmy a problémy optiky několika-cyklových pulsů a možnosti jejich charakterizace a (ii) základní obecné vlastnosti diamantu a dále jednotlivě charakteristiky studovaných vzorků. Ve třetí kapitole autor popisuje, jakým způsobem dosáhl komprese pulsů na minimální délku pomocí rozšíření spektra svazku vlivem samomodulace fáze v diamantu.

Kapitoly 4-7 obsahují originální výzkum v diamantu. Jedná se zejména o studium 5-fotonové absorpce a s tím související generace a luminiscence volných nosičů náboje, excitonu a multi-excitonů (Kap. 4), excitaci a o studium dynamiky koherentních fononů (Kap. 5). V těchto částech se autor zaměřil na bulkový monokrystalický diamant a z anizotropie nelineární absorpce odhadl například anizotropii efektivních hmotností elektronu ve vodivostním pásu; dále studoval závislost intenzity absorpce na polarizačním stavu excitačního pulsu.

V další částech autor vyvinul novou metodu studia koherentních fononů jejich sondováním pomocí vícefotonové absorpce (Kap. 6) a na závěr se zaměřil na ultrarychlou dynamiku elektronických stavů v zakázaném pásu v diamantových tenkých vrstvách; vytvořil jednoduchý model excitace a relaxace elektronů v povrchových stavech a ve stavech odpovídajících karbonové fázi s hybridizací sp^2 (Kap. 7). Všechny tyto kapitoly považuji za zajímavé a získané výsledky považuji za přínosné v mezinárodním měřítku. Některé výsledky jsou podloženy

kvantovými výpočty, které autor získal díky spolupráci s japonskými kolegy. Konkrétní dotazy a připomínky k vědecké části práce uvedu v příloze.

Chtěl bych zdůraznit, že pro každý experiment autor postavil příslušné experimentální uspořádání zahrnující specifické prvky pro širokopásmové několika-cyklové pulsy a pro jejich kompenzaci. Dále vždy provedl kompenzaci grupové disperze tak, aby dostal nejkratší pulsy v ohnisku na požadovaném místě vzorku, a tyto pulsy v ohnisku charakterizoval z hlediska délky, prostorových vlastností a špičkové intenzity. Všechny provedené experimenty tedy vyžadovaly pečlivou a systematickou přípravu a neustálou kontrolu všech parametrů.

Celkovou vědeckou úroveň předložené disertační práce hodnotím jako velmi dobrou. Autor provedl špičkové experimenty a dosáhl řady nových výsledků týkajících se nelineárně buzených excitací v diamantu. Výsledky byly publikovány v recenzovaných časopisech v pěti publikacích a jedna publikace je v přípravě. V práci je patrný zájem autora o ultrarychlé experimenty i jeho významný experimentální přínos. Disertační práce dle mého názoru splňuje požadavky kladené na práce tohoto druhu a prokazuje schopnost autora provádět samostatnou vědeckou práci; proto ji vřele doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 28.8.2020

doc. RNDr. Petr Kužel, PhD.
Fyzikální ústav AVČR
Na Slovance 2
182 21 Praha 8

Příloha: vybrané připomínky a dotazy z následujícího seznamu budou sloužit jako podklady k diskusi při obhajobě:

Připomínky

1. Str. 20: „Ultrakrátký několika-cyklový laserový puls o délce 6.5 fs se totiž při šíření vzduchem natáhne na přibližně 11 fs.“ Informace bude užitečná, uvede-li autor vzdálenost šíření ve vzduchu.
2. Str. 31: Bylo by dobré explicitně definovat jakým způsobem chápat neceločíselný počet cyklů. Zřejmě se formálně jedná o poměr mezi délkou gaussovského modelu pulsu a periody jeho nosné frekvence dle rovnic (1) a (2). Otázka je, má-li ještě smysl hovořit o intenzitním gaussovském profilu a o počtu cyklů pole vyjádřeného desetinným číslem. Matematicky jistě ano, ale z hlediska představy je asi praktičtější vykreslit $E(t)$. V terahertzové spektroskopii pracujeme se zcela analogickými pulsy a časovými profily (jen v jiném spektrálním oboru) a tradičně vždy explicitně uvažujeme časový profil elektrického pole.
3. Do popisky obr. 13 by bylo vhodné doplnit, že spektra jsou pro 15 K.
4. Na str. 42 nerozumím fitování $\eta = a(I_0)^{b(I_0)^{-c}}$. Autor nazývá a , b , c fitovací parametry, ale ve skutečnosti se zdá, že a a b jsou libovolné funkce I_0 . Pak je η naprosto libovolná funkce I_0 .
5. Rovnice (34) má být $n_0 = \xi I_0^5$?
6. Na str. 43 je uvedeno, že n_{eq} klesne u 15 K na 10^9 cm^{-3} . Hodnotu určenou pro pokojovou teplotu jsem ale v práci nenašel.

7. Autor zjistil, že intenzita luminiscence excitonu je silně závislá na směru lineární polarizace. Výsledek je to očekávaný, neboť tenzory vyšších řádů v kubické symetrii jsou anizotropní. Doporučil bych autorovi změnit formu prezentace tohoto jevu. Z textu na str. 44 nahoře získá čtenář dojem, že autor považuje tento výsledek za překvapivý a hledá možné experimentální artefakty. Ty nejsou nalezeny a autor diskusi zcela opustí. Vráť se k ní až na str. 46 nahoře, kdy jev interpretuje anizotropií hmotnosti nosičů náboje (tj. autor zde vlastně našel hlavní mikroskopický příspěvek k anizotropii daného tenzoru 6. řádu).

8. Str. 57, pod rovnicí (43): jak může být takto definované E_0 reálná veličina?

9. Str. 60, odstavec uprostřed, místo lineární vs. kvadratické síly působící na atomy (čtenář neví, proč by měla být v daných směrech lineární či kvadratická) by bylo vhodnější uvést, že směry excitace $\langle 100 \rangle$ nejsou ramanovsky aktivní, zatímco směry $\langle 110 \rangle$ jsou ramanovsky aktivní (odtud nelineární příspěvek vlivem Ramanových módů).

10. Str. 83-86, odstavec 7.3: Při vysvětlení mikroskopického modelu energetických stavů v zakázaném pásu tenkých vrstev diamantu by bývalo asi vhodné se od začátku odstavce (str. 83 dole) odvolat na obrázek 29 a při interpretaci výsledků pak postupovat systematicky a využívat odkazy na tento obrázek.

V textu, tak jak je napsaný, se autor v téměř každém odstavci znovu vrací k excitaci a relaxaci π stavů a/nebo excitaci mikrosekundových povrchových stavů. Čtenáři jsou tak předkládány parciální informace bez celkové souvislosti. Po odkazu na obrázek na konci odstavce, je nutno přečíst celý odstavec znovu.

Dotazy:

1. Autor v práci vesměs používá špičaté závorky k označení orientace stěn, směrů i skupiny ekvivalentních směrů. V obvyklé krystalografické notaci používáme špičaté závorky pro označení skupiny symetricky ekvivalentních směrů, hranaté závorky pro označení jednotlivých směrů v krystalu, kulaté závorky pro označení orientace rovin a složené závorky pro označení skupiny ekvivalentních rovin. Toto nabývá na důležitosti na str. 14 při popisu orientace diamantu a pak dále v souvislosti s tím v kapitole 4, kde nerozumím uvažovaným změnám v polarizaci světla, které autor popisuje a myslím si, že je v příslušném textu chyba.

Domnívám se, že orientace vzorku diamantu D1 je následující: čelní stěna má orientaci (100) a boční stěny pak (011) a (01-1). Úhlopříčky ležící v čelní stěně pak mají směry [010] a [001].

Nyní k podkapitole 4.5. Je uvedena poznámkou, že experiment z předchozí kapitoly byl podstatně změněn. Následuje ovšem přesný popis experimentu z konce kapitoly 4.4. V obou popisech (konec 4.4. i začátek 4.5) autor uvádí, že se měří odezva pro polarizaci ve směru $\langle 110 \rangle$ a poté se otočí o 90° do směru $\langle 010 \rangle$. Tyto dva směry ovšem nesvírají 90° . S tímto pozorováním souvisí celá další diskuse závislosti nelineárního signálu na polarizačním stavu excitačního svazku. Prosím autora, aby vysvětlil tyto nejasnosti.

2. Při popisu čerpovaných zrcadel na str. 20 autor vysvětluje, že se jedná o multivrstvu, přičemž tloušťka vrstev se lineárně zvětšuje směrem od povrchu, který je pokrytý antireflexní vrstvou. Nevím, co v tomto kontextu znamená pojem antireflexní vrstva; ta je počítána pro určitou vlnovou délku (zde používáme širokopásmové pulsy) a dále závisí na indexu lomu substrátu (v tomto případě bude optimalizovaná AR vrstva též záviset na sekvenci multivrstvy). Jedná se skutečně o nějak speciální AR vrstvu nebo je to prostě jen vrstvička s nízkým indexem lomu a tloušťce řádově $\lambda/4$, která sníží rozdíl impedancí na povrchu a přenesení efektivní bod odrazu více do hloubky multivrstvy?

3. Str. 37-38: uvažují se zde velká N a malá n . Velká N zřejmě označují celkový počet nositelů či excitonů v celém vzorku (bezrozměrné číslo) a malá n jejich maximální hustoty v prostoru

(v cm^{-3}). N_{FE} je celkový počet volných excitonů (ne fotoexcitovaných nosičů, jak je uvedeno na str. 37). V rámci tohoto textu se uvažuje Augerova rekombinace, Mottův přechod, hovoří se o nehomogenitách v hustotách nositelů, o jejich difúzi, jsou zde citovány časové konstanty doby života excitonu, relaxační doba nosičů náboje (do vzniku excitonu nebo do rekombinace?), časová konstanta difúze (jak je definovaná?). Jako čtenář jsem se ale nedobral toho, které veličiny či jevy jsou rozhodující z hlediska pozorované dynamiky a které jsou nepodstatné a jaký si na základě této diskuse mám udělat finální obrázek o tom, k čemu skutečně dochází. Prosím o zasvěcený komentář a shrnutí v odpovědích během obhajoby.

4. Jaké jsou detaily kvantitativní interpretace spekter excitonů a multi-excitonů a jaká se očekává přesnost ve frekvencích? Ze spekter například vyplývá, že fononová replika luminescence volného excitonu s TO emisí je vzdálená 38 THz od hlavního píku, zatímco disperzní křivky optických fononů na obr. 12 udávají 40 THz v Γ bodě. Rozdíl mezi frekvencemi LO a TO fononu je maximálně 4 THz v celé Brillouinově zóně a zde udávaný rozdíl odpovídá 5.5 THz. Prosím o stručnou odpověď.

5. Str. 53, ohledně závislosti vícefotonové absorpce na polarizačním stavu (lineární vs. kruhová polarizace). Souhlasím, že vícefotonové procesy generace volných nositelů náboje v pevné látce jsou (ve smyslu polarizační závislosti) jevy kvalitativně nezávislé na materiálu a že ionizace atomů či molekul v plynu má též analogické projevy. Názorné vysvětlení srovnání lineární a kruhové polarizace, které autor navrhuje v disertaci (str. 53) jde však v zásadě proti pozorovaným závislostem: „Při lineární polarizaci excitačního světla je elektron urychlován ve směru polarizace a existuje vysoká pravděpodobnost zpětné srážky elektronu s původním atomem. U kruhové nebo obecně eliptické polarizace se trajektorie elektronu odchyluje od původního atomu a pravděpodobnost rekolize je malá“. V případě platnosti tohoto tvrzení bych předpokládal, že vícefotonová absorpce bude pro lineární polarizaci menší.

My jsme studovali pomocí THz sondování vícefotonovou ionizaci O_2 a N_2 pomocí 50 fs zesílených laserových pulsů (Mics et al., Chem. Phys. Lett. 465, 20, 2008); publikované výsledky jsou skutečně analogické výsledkům uvedeným v disertaci (viz např. obr. 3 v citované publikaci). V této práci jsme pozorovaný rozdíl vysvětlili (v rámci Reussova modelu, v disertaci též citovaného) pomocí centrifugální energetické bariery. Elektron ionizovaný pomocí kruhově polarizovaného pulsu zvýší během přechodu své orbitální kvantové číslo (moment hybnosti). Vlivem toho dojde k menšímu překryvu vlnových funkcí počátečního a finálního stavu než pro lineární polarizaci a maticový prvek přechodu v dipólové aproximaci bude pro kruhovou polarizaci malý.

Existuje analogické vysvětlení i pro pozorovaný jev zde v pevné látce?

6. Str. 65 (spektra koherentních fononů): Je hypotéza rozpadu přes akustické fonony kompatibilní s pozorováním velmi úzkých spektrálních čar (obr. 21a)? Kde lze ve spektru fononů najít ony frekvence 15 a 7.5 THz? (Největší hustoty stavů akustických fononů jsou u hranic Brillouinovy zóny: X a L bod, kde dle Obr. 4b fononové disperze je jejich energetická vzdálenost 12.5 a 16.3 THz.)

Nesouhlasím s tím, že by měla být pozorována nelineární závislost na intenzitě excitace (str. 62 „Pokud by byly v tomto mechanismu zahrnuty dva akustické fonony, předpokládáme nelineární závislost na intenzitě excitace“) vzhledem k tomu, že se jedná o rozpad TO (tato závislost tedy musí být stejného řádu jako pro primárně generovaný TO fonon). Závislost by byla nelineární pouze při přímé excitaci akustických fononů laserem.

7. Str 71, dynamika koherentních fononů detekovaná pomocí vícefotonové absorpce. Excitační puls vyvolává SRS. Proč ho nevyvolá sondovací puls v ještě větší míře, když je též polarizován v ramanovsky aktivním směru (tj. proč nepřepíše SRS s novou fází)?

Pokud by byla použita polarizace ve směru $[100]$, pak by nemohl aktivovat SRS, takto může.