

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Tomáš Popelář

Dynamika fotoexcitovaných nosičů náboje v diamantu

KCHFO MFF UK

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2012

Rád bych na tomto místě poděkoval svému vedoucímu práce profesoru Petru Malému za pomoc s interpretací dat a trpělivý přístup. Dále bych rád vyjádřil svůj dík magistru Martinu Kozákovi za pomoc s experimenty a poskytnutí dat z dřívějších měření a nakonec děkuji docentu Františku Trojánkovi za poskytnutí pomoci při programování modulu k analýze měření.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V

dne

podpis

Název práce: Dynamika fotoexcitonovaných nosičů náboje v diamantu

Autor: Bc. Tomáš Popelář

Katedra: KCHFO MFF UK

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Petr Malý DrSc., KCHFO MFF UK

Abstrakt: V této práci byla zkoumána luminiscence diamantu v režimu silného buzení pomocí jednofotonové nebo dvoufotonové absorpce femtosekundovým laserovým svazkem. Měřený vzorek byl velmi čistý diamant typu IIa připravený metodou CVD, který byl umístěn do kryostatu, a tak bylo možné měřit luminiscenci v závislosti na teplotě od 12 K do 300 K. Ta byla sbírána buď spektrografem, nebo rozvírací kamerou, získávali jsme časově integrované a časově rozlišené výsledky. Vyhodnocována byla jen ta část spektra, která obsahovala příspěvky od elektron-děrové kapaliny (za nízkých teplot), volných excitonů a pravděpodobně excitonových komplexů. Za vyšších teplot, kdy už nedocházelo ke kondenzaci, byl příspěvek od e-h plazmatu oproti volným excitonům příliš slabý a byl možný zjistit jen z časově rozlišených měření. Další výsledky závislé na čase byly získány metodou excitace a sondování, kde jsme zkoumali doby života v závislosti na metodě excitace (jednofotonová nebo dvoufotonová) a také vliv dalších svazků na kondenzaci do elektron-děrových kapek.

Klíčová slova: CVD diamant, dynamika, e-h kapalina, excitony

Title: Dynamics of photoexcited charge carriers in diamond

Author: Bc. Tomas Popelar

Department: KCHFO MFF UK

Supervisor: prof. RNDr. Petr Maly DrSc., KCHFO MFF UK

Abstract: In this work we examine the luminescence from diamond in the strong excitation regime by one-photon or two-photon absorption of femtosecond laser beam. Measured sample was very pure type IIa diamond prepared by CVD method which was held in cryostat in order to measure temperature dependant luminescence in range from 12 K to 300 K. The signal was collected and analyzed either by spectrograph or streak camera so we gained time-integrated and time-resolved results. We analyzed only the part of the spectrum containing contributions from electron-hole liquid (for low temperatures), free excitons and probably exciton complexes. For higher temperatures where the condensation is not possible the contribution from e-h plasma was too weak compared to free excitons and was only detectable by time-resolved measurements. Other time-dependant results were obtained by pump and probe experiment with which we examined a change of life-times based on mode of excitation (one-photon or two-photon one) and also an influence of other beams on the condensation into electron-hole drops.

Keywords: CVD diamond, dynamics, e-h liquid, excitons

Obsah

Úvod.....	1
1. Luminiscence diamantu	3
1.1 Vlastnosti diamantu.....	3
1.2 Fyzikální koncepty	4
1.2.1 Excitony	4
1.2.2 Luminiscence v nepřímém polovodiči	6
1.3 Luminiscence	8
1.3.1 Volné excitony (FE).....	8
1.3.2 Elektron-děrová kapalina (EHL).....	10
1.3.3 Excitonové komplexy (EC).....	17
2. Experimentální metody	18
2.1 Vzorky.....	18
2.2 Experimentální uspořádání	18
2.2.1 Časově integrovaná měření	18
2.2.2 Časově rozlišená měření	20
2.2.3 Experiment excitace a sondování.....	20
3 Výsledky	24
3.1 Zpracování.....	24
3.2 Časově integrovaná luminiscence	26
3.2.1 Jednofotonová excitace (200 nm)	26
3.2.2 Dvoufotonová excitace (266 nm).....	34
3.2 Časově rozlišená měření	38
3.2.1 Transmisní uspořádání experimentu excitace a sondování.....	38
3.2.2 Vícesvazkový experiment excitace a sondování.....	40
3.2.2 Měření s detekcí rozmítací kamerou	43
Závěr	48
Literatura	49
Seznam zkratek	52

Úvod

Předmětem našeho zkoumání byl objemový CVD diamant, kde jsme pozorovali luminiscenci z elektron-děrových kapek (EHD). Tento stav elektronů a děr byl poprvé teoreticky předpovězen v roce 1968, ale změřen byl už v roce 1966 na křemíku, pouze jeho luminiscence byla tehdy špatně interpretována. Díky zlepšující se experimentální technice - jelikož pozorování EHD je možné pouze za nízkých teplot - byly elektron-děrové kapky v křemíku a germaniu rozsáhle zkoumány během 70. let minulého století.

V posledních několika letech došlo ke zvýšení zájmu o diamant jako o polovodičový materiál. Cena přírodního diamantu byla příliš vysoká pro průmyslové využití, ale nově nalezená metoda přípravy umělého diamantu (za vysokého tlaku a teploty – HPHT) v 50. letech minulého století umožnila snížit cenu na přijatelnou úroveň a diamant se začal hojně využívat pro své mechanické vlastnosti. Ale až v roce 1981 po objevu přípravy z chemických par (CVD) bylo možné uvažovat o diamantu jako o materiálu pro elektroniku. Poslední překážkou bylo nalegování diamantu na N typ, P typové legování pomocí bóru bylo už zvládnuto; tuto překážku se podařilo odstranit v roce 1997, N typový diamant je legován fosforem.

Diamant lze využívat ve zdravotnictví díky jeho biokompatibilitě a chemické stabilitě. Jeho široký zakázaný pás jej předurčuje pro diody v UV oblasti a transistory pro vysoká elektrická pole. Díky odolnosti proti záření lze také používat jako detektor vysoko energetických částic.

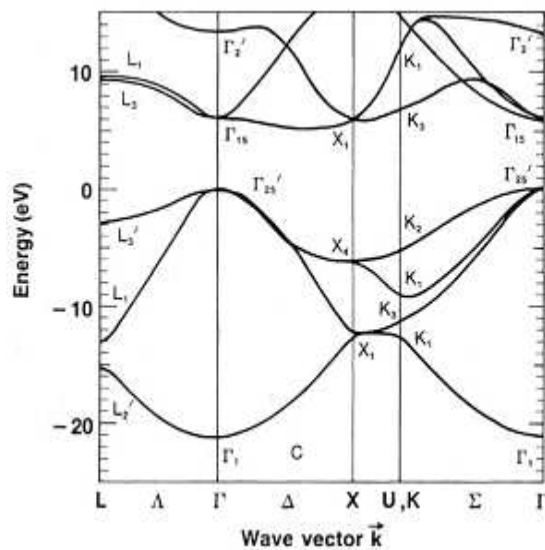
Jelikož je tedy o diamant velký zájem, je snaha pokusit se o experimenty, které probíhaly na křemíku a germaniu. Jedním z nich je právě generace elektron-děrových kapek, pro niž má diamant příhodné podmínky. V této práci bude představeno několik experimentů, které jsme provedli, a jejich výsledky, které jsme z nich získali. V kapitole 1 jsou vypsány základní vlastnosti diamantu, které jsou důležité pro námi studovanou luminiscenční část spektra. Ta v sobě obsahuje

příspěvky od elektron-děrové kapaliny, volných excitonů a excitonových komplexů, jejichž luminiscence je vysvětlena v další části kapitoly 1. V kapitole 2 jsou popsány provedené experimenty, z nichž byla získána časově rozlišená a časově integrovaná data. Metoda jejich zpracování je zařazena v úvodu ke kapitole 3, kde jsou dále představeny výsledky, které z tohoto zpracování vzešly.

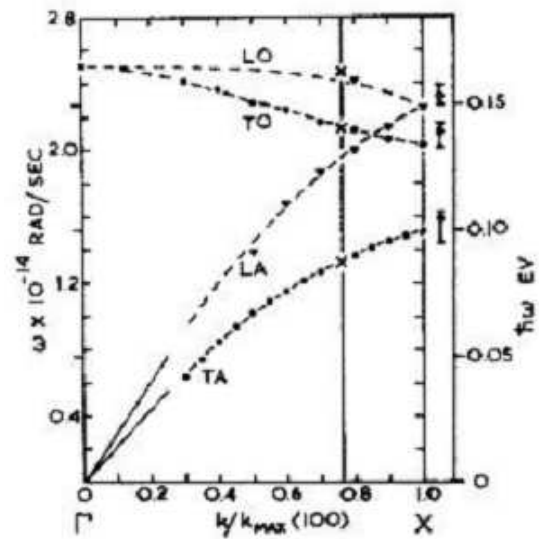
1. Luminiscence diamantu

1.1 Vlastnosti diamantu

Diamant je uhlík uspořádaný do specifické kubické mříže. V přírodě se vyskytuje zejména v nitru bývalých sopek, kde sice nevznikl, ale důsledkem sopečné aktivity se dostal z hloubky Země blíže k povrchu. Některé jeho fyzikální vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 1. Zejména se jedná o nepřímý polovodič se šířkou zakázaného pásu 5,49 eV za nízkých teplot [1] (přímý přechod má energii 6,5 eV[2]). Pásové schéma je na obr. 1.1, bylo spočítáno pomocí metody LCAO z prvních principů [3].



Obr. 1.1 – pásová struktura diamantu [3]



Obr. 1.2 – fononové disperzní křivky [4]

Diamant má 6 ekvivalentních minim ve vodivostním pásu, která se nacházejí ve směru (100) 76% k bodu X. Podobně jako ostatní polovodiče IV skupiny má v Γ -bodě 3 degenerované pásy. Tyto vlastnosti výrazně přispívají ke tvorbě elektron-děrových kapek, jak bude ukázáno. Jelikož se jedná o nepřímý polovodič, hlavní interakce s fotonem probíhají za asistence fononu. Fononové disperzní křivky diamantu jsou na obrázku 1.2. Svislou čarou je vyznačena pozice minim

vodivostního pásu, která jsou důležitá pro rekombinaci. Energie jednotlivých fononů je podle analýzy rekombinačních procesů [4] rovna:

transverzálně akustický fonon (TA) 87 ± 2 meV

transverzálně optický fonon (TO) 141 ± 1 meV

longitudinálně optický fonon (LO) 163 ± 1 meV

mřížková konstanta	3,56 Å
hustota	3,515 kg/m ³
tepelná vodivost	$1,5 \cdot 10^4$ W/m/K
tepelná kapacita	6,2 kJ/kg/K
dielektrická konstanta	5,7
pohyblivost elektronů	0,16 m ² /V/s
pohyblivost děr	0,2 m ² /V/s

Tabulka 1 – fyzikální vlastnosti diamantu za pokojové teploty

1.2 Fyzikální koncepty

1.2.1 Excitony

Při excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu je potřeba minimální energie rovna E_g , pokud má vzniknout volný elektron a díra. Ovšem ty se vzájemně přitahují elektrostatickou interakcí. Pokud takto vznikne vázaný stav a obě částice nejsou navzájem nezávislé, znamená to, že jejich energie je nižší než E_g . Proto můžeme exciton považovat za nejnižší elektronovou excitaci polovodiče. Tato kvazičástice se může pohybovat polovodičem a poprvé byla představena Frenkelem [5], který zavedl exciton jako kvazičástici skládající se z elektronu a díry lokalizovaných na stejném atomu a molekule. Další typ excitonu se nazývá exciton s přenosem náboje, kde vzdálenost elektronu a díry je omezena na nejbližší sousedy. Posledním konceptem je Wannierův exciton, kde je vzdálenost několik mřížkových konstant. Tyto excitony mají malou vazebnou energii (menší než 0,1 eV), protože elektrostatická je odstíněna dielektrickou polarizací krystalu. Jejich elektrické stavy lze popsat vodíkovým modelem, jak lze ukázat ze Schroedingerovy rovnice.

Tu můžeme zapsat pro excitonové vlnové funkce $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_h + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}\right)\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (1.1)$$

kde \vec{r}_e a \vec{r}_h jsou po řadě polohové vektory elektronu a díry, m_e a m_h jejich efektivní hmotnosti, ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r je relativní permitivita krystalu a E energie excitonu. První dva členy představují kinetické energie a třetí je Coulombická interakce. Jelikož je tato interakce slabá, je možné nadále použít aproximaci efektivní hmotnosti. Tuto rovnici lze řešit přechodem do těžišťové soustavy, jak je typické pro potenciály radiálního pole. Zavedeme nové souřadnice – pozici těžiště \vec{R} a relativní vzájemnou polohu elektronu a díry \vec{r} :

$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_e m_e + \vec{r}_h m_h}{m_e + m_h} \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad (1.2)$$

V těchto souřadnicích nabývá rovnice (2.1) následujícího tvaru:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R + \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}|}\right)\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.3)$$

kde M je celková hmotnost a μ je redukovaná hmotnost:

$$M = m_e + m_h \quad \mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (1.4)$$

Jelikož máme souřadnice \vec{R} a \vec{r} separovány, můžeme je separovat i v rámci vlnové funkce a vyjádřit ji jako součin 2 funkcí $\phi(\vec{R})\psi(\vec{r})$, z nichž každá závisí pouze na jediné souřadnici. Řešením pro \vec{R} je volný pohyb těžiště, proto vlnová funkce a příslušná energie vypadají takto:

$$\phi(\vec{R}) = \exp(i\vec{k}\vec{R}) \quad E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (1.5)$$

Pro relativní vzdálenost elektronu a díry dostaneme následující rovnici:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}|}\right)\psi(\vec{r}) = E_r\psi(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Její řešení pro parabolické pásy je série vázaných vodíku podobných stavů, pro jejichž energie platí:

$$E_r = E(\infty) - \frac{Ry^*}{n^2} \quad (1.7)$$

kde $E(\infty)$ je minimální energie kontinua stavů, což je šířka zakázaného pásu E_g a Ry^* je modifikovaná energie základního stavu vodíku, pro niž platí:

$$Ry^* = \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} Ry \quad (1.8)$$

kde Ry je Rydbergova konstanta rovna 13,6 eV. Toto odvození je platné pro přímý polovodič, pro nepřímý se provede jednoduchá modifikace, kdy se pouze přidá energie fononu. Celková energie excitonu pak tedy je:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E(\infty) - \frac{Ry^*}{n^2} \quad (1.9)$$

Pokud položíme $k = 0$ a $n = 1$, můžeme Ry^* považovat za vazebnou energii excitonu E_x . Poloměr excitonu a_x je dán následujícím vztahem:

$$a_x = \frac{\epsilon_r m_0}{\mu} a_B \quad (1.10)$$

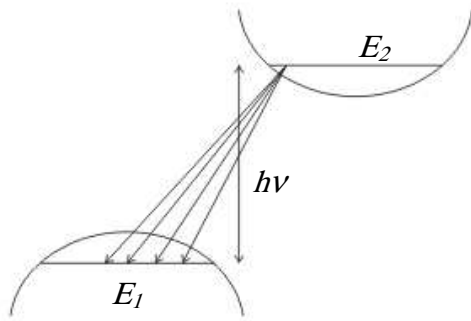
kde a_B je Bohrov poloměr vodíku rovný 0,53 Å.

1.2.2 Luminiscence v nepřímém polovodiči

V polovodiči s nepřímým zakázaným pásem v nejnižším energetickém přechodu není automaticky splněn zákon zachování hybnosti, protože vrchol valenčního pásu a dno vodivostního pásu se nenacházejí na stejném místě v Brillouinově zóně. Díry a elektrony tak mají různé vlnové vektory \vec{k} a jejich rekombinace musí probíhat za asistence hybnost zachovávajícího fononu. Jelikož tento proces vyžaduje účast tří částic, je méně pravděpodobný, než přímý přechod, který je ale v tomto případě nemožný. Zářivá doba života je proto mnohem delší

a mohou se tak snadněji prosazovat nezářivé přechody. Na druhou stranu může s elektronem o energii E_1 a vlnovým vektorem \vec{k}_1 rekombinovat jakákoli díra o energii E_2 a vlnovém vektoru \vec{k}_2 , když se interakce bude účastnit takový fonon, aby platilo, že $E_2 - E_1 = h\nu \pm \hbar\omega$ a $\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \pm \vec{k}_f$, kde $\hbar\omega$ je energie fononu a \vec{k}_f je jeho hybnost, + odpovídá emisi fononu a – absorpci. Pokud není účast příslušného fononu zakázána z důvodu symetrie, tak je možnost rekombinace mnohem bohatší oproti přímým přechodům, kde je k rekombinaci elektronu potřeba díra se stejným \vec{k} .

Hustotu pravděpodobnosti přechodu lze spočítat pro parabolické pásy následovně – jak je vidno z obrázku 1.3, k vyzáření fotonu o energii $h\nu$ dojde při rekombinaci jakéhokoli elektronu o energii E_2 s dírou o energii E_1 , které se účastní fonon s energií $\hbar\omega$, kdy platí $h\nu = E_2 - E_1 \mp \hbar\omega$.



Obr. 1.3 Schematické znázornění rekombinace v nepřímém polovodiči

Zafixujeme-li jednu z energií, pak musíme započítat všechny elektrony či díry splňující výše uvedenou energetickou podmínku. Potom zafixovanou energii změníme a postup opakujeme. Tento postup je ekvivalentní konvoluci hustoty stavů ve valenčním pásu se stavy ve vodivostním pásu. Nulovou energii položíme rovnou dnu vodivostního pásu, pak energie elektronů

budou $E_e = E_2$ a energie děr $E_h = -E_g - E_1$. Integrál tak bude mít tvar:

$$\begin{aligned}
 I(h\nu) &\approx |M|^2 \int_0^{h\nu \pm \hbar\omega - E_g} \rho_c(E_e) \rho_v(E_h) f_c(E_e) f_v(E_h) dE_e \\
 &= |M|^2 \int_0^{h\nu \pm \hbar\omega - E_g} \rho_c(E_1) \rho_v(-E_g - E_1) f_c(E_2) f_v(-E_g - E_1) dE_1
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

kde ρ_c a ρ_v jsou po řadě hustoty stavů ve vodivostním a valenčním pásu, f_c a f_v jsou Fermi-Diracova rozdělení pro elektrony a díry. Ten můžeme upravit za pomoci výše uvedené rovnosti pro $h\nu$ a vztahu pro hustotu stavů ve 3D $\rho(E) \approx \sqrt{E}$ do tvaru:

$$I(h\nu) \approx |M|^2 \int_0^{h\nu \pm \hbar\omega - E_g} \sqrt{E_2} \sqrt{h\nu - E_2 \pm \hbar\omega - E_g} f_c(E_2) f_v(h\nu - E_2 \pm \hbar\omega - E_g) dE_2 \quad (1.12)$$

1.3 Luminiscence

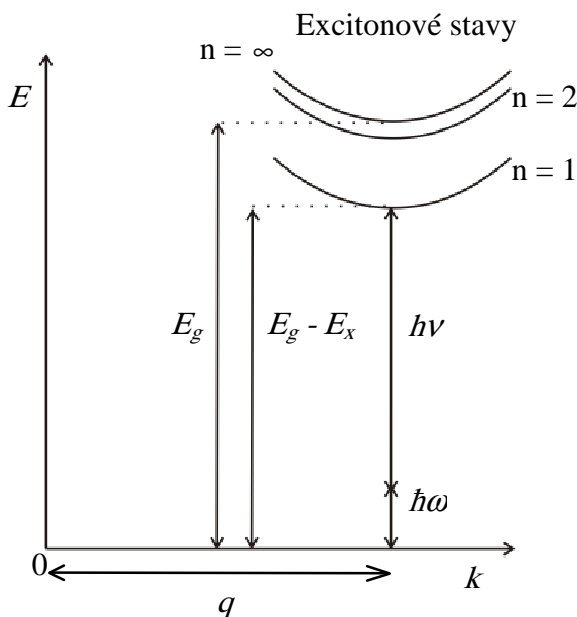
1.3.1 Volné excitony (FE)

Při odvozování tvaru luminiscenční čáry volných excitonů v nepřímém polovodiči vyjdeme z představy mezipásové rekombinace v přímém polovodiči. Tam dochází k rekombinaci elektronu s vhodnou dírou, která má v zásadě shodné \vec{k} , aby se zachovávala hybnost, protože se interakce neúčastní fonon. Při rekombinaci excitonu také dochází k interakci elektronu s právě jednou dírou, můžeme tedy odhadnout, že tvar emisních čar bude podobný, jen absorpční hrana bude posunuta o vazebnou energii excitonu E_x (budeme uvažovat pouze základní stav) a energii účastnících se fononů (pro jednoduchost budeme uvažovat jeden):

$$I_{FE}(h\nu) \approx P \sqrt{h\nu - (E_g - E_x - \hbar\omega)} \exp\left(-\frac{h\nu - (E_g - E_x - \hbar\omega)}{k_B T}\right) \quad (1.13)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta rovná $8,6 \cdot 10^{-5}$ eV/K a P je pravděpodobnost interakce s fonony.

Jelikož minimum energie excitonů se v k -prostoru nachází daleko od



Obr. 1.4 Rekombinace excitonu v nepřímém polovodiči

základního stavu v krystalu, bude velikost vlnového vektoru účastnícího se fononu q mnohem větší než velikost vlnového vektoru excitonu k_x . Proto nebude pravděpodobnost P záviset na q fononu a může být považována za konstantu [6]. Schematické znázornění rekombinace je na obr. 1.4.

Podle vztahu (1.13) by luminiscence měla být u vysokoenergetické hrany Boltzmanovsky rozšířená a strmě končící pro hraniční energii $h\nu = E_g - E_x - \hbar\omega$. V experimentu dochází k rozšíření z důvodu vlivu detekčního systému (např. šířka štěrbinu monochromátoru) a konečné doby života fononů účastnících se rekombinačního procesu.

Aby byla luminiscence volných excitonů účinná, je nutné, aby nedocházelo k jejich záchytu na příměsích a defektech. Jelikož poloměr excitonu v polovodičích bývá často vysoký, Coulombická interakce je totiž stíněna polarizací krystalu, může velmi jednoduše dojít k záchytu volného excitonu, pokud vzorek není velmi kvalitní. Také je nutné vzorek zchladit na dostatečně nízkou teplotu, aby nedocházelo k jejich tepelné ionizaci.

U diamantu je situace příznivá nejen kvůli tomu, že technologie výroby je na vysoké úrovni, ale také kvůli malému poloměru excitonů z důvodu malé dielektrické konstanty. Ze stejného důvodu je i vazebná energie excitonů vysoká. Pro diamant vychází 80 meV, Bohrov poloměr excitonu je 12,6 Å. V diamantu se objevuje několik replik, z toho nejdominantnější je ta, které se účastní TO-fonon, další jsou TA-, TO + O^Γ, kde O^Γ značí optický fonon v Γ-bodě Brillouinovy zóny, a dále slabší LO a TO + 2O^Γ repliky [7]. V katodoluminiscenčních měřeních bylo při nízkých teplotách vidět, že se tyto repliky dále jemně štěpí na dva [3] nebo více [7] komponent. Původ tohoto štěpení není ještě přesně prokázán, v [4] bylo navrženo, že dochází k rekombinaci elektronu buď s lehkou nebo těžkou dírou nebo s dírou ze spin-orbitálně odštěpeného pásu, protože bylo možno použít komponenty vzdálené 7 meV, což zhruba odpovídá odštěpení (v [3] byla spočítána hodnota 13,41 meV, ale cyklotronová rezonance na borem dopovaných vzorcích zjistila hodnotu 6 meV [9]).

V časově rozlišených měřeních bylo ukázáno, že rychlost poklesu luminiscence je závislá jak na teplotě, tak i na excitační intenzitě. Závislost na teplotě není monotónní a doba života dosahuje maxima zhruba 90 ns při teplotě 150 K [10]. Při teplotě 85 K má hodnotu 40 ns, kolem pokojové teploty rychle klesá na 20 ns [10]. Při nízkých teplotách může jednak docházet k přechodu na vázané excitony kvůli nečistotám a defektům, kde pak dojde k nezářivé rekombinaci, nebo může dojít k záchytu elektron-děrovými kapkami. Při vyšších teplotách nedochází ke stabilnímu záchytu na nečistotách a také tvorba EHD je zhoršena [10,11]. Za vysokých teplot už zase může docházet k termální ionizaci.

Doba života se se zvyšováním excitační intenzity prodlužuje, protože u čistých vzorků dochází k nasycení záchytných míst. Pro excitační intenzitu 50 mJ/cm^2 se doba života prodloužila až na 100 ns. Pro nízké teploty se s vyšší intenzitou také zlepšuje tvorba elektron-děrové kapaliny a s tím souvisejí i vyšší ztráty excitonů, které jsou sbírány kapkami, tento jev ale pro anihilaci excitonů není zjevně zásadní. Jako nejzásadnější se zdá rekombinace na nečistotách, kdy pro vzorky dopované koncentracemi 0,86 – 0,25 ppm dochází ke zkrácení doby života na 1 – 10 ns [11].

Všechna zmíněná měření probíhala na rozdíl od vzorků použitých v této práci na diamantech připravených za vysoké teploty a tlaku. Přestože CVD technika umožňuje dosáhnout velmi kvalitních vzorků, podle [28] dochází v takto připravených diamantech ke zkrácení doby života, jejíž maximum je pouze 30 ns. Jinak zjištěná teplotní závislost odpovídá [10].

Všechny uvedené experimenty provedené na vzorcích připravených oběma metodami přípravy probíhaly vždy v režimu jednofotonové excitace. Neuvažoval se velký vliv povrchové rekombinace na dobu života. Měření provedené v [12] při dvoufotonové excitaci (CVD vzorky) ale ukazují, že doby života jsou povrchem zásadně ovlivněny, protože pokud jsou nosiče generovány v celém vzorku (při jednofotonové excitaci je většina záření absorbována u povrchu), dochází k prodloužení doby života až na 200 ns, což je dokonce více, než se změnilo na diamantech připravených metodou HPHT.

1.3.2 Elektron-děrová kapalina (EHL)

Pokud excitace látky dosáhne vysokých hodnot, může dojít k přechodu od velmi hustého plynu excitonů k plynu nespárovaných elektronů a děr. K tomu dochází z důvodů stínění Coulombické interakce mezi elektronem a dírou, které je hlavně způsobeno volnými elektrony a dírami, protože část excitonů je vždy disociována. A také vliv okolních excitonů, jež jsou z důvodu velké hustoty blízko, nelze zanedbat. Toto stínění tedy způsobuje další rozpad excitonů, až pro určitou hustotu elektron-děrových párů jejich tvorba není možná. Při této hustotě dochází k tzv. Mottově přechodu, známého také z velmi dopovaných polovodičů. Značně se

při něm zvyšuje vodivost a polovodič se začne chovat jako kov. Z původního plynu neinteragujících bosonů se tak stane plyn velmi hustých fermionů.

Dále dochází k renormalizaci zakázaného pásu z důvodu coulombovského korelačního a výměnného efektu, které zohledňují interakci mnoha částic v systému. Šířka zakázaného pásu se sníží, jak lze ukázat jednoduchou úvahou, kdy zavedeme stínění do Coulombického potenciálu:

$$U_s(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \exp\left(-\frac{r}{I_s(N)}\right) \quad (1.14)$$

kde I_s je stínící délka závisující na hustotě e-h párů N .

Potom můžeme porovnat vlastní energie bodového náboje pásu s a bez stínění podle následující rovnice [13]:

$$\begin{aligned} E'_g(N) - E_g &= \lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \left(\exp\left(-\frac{r}{I_s(N)}\right) - 1 \right) \right) = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \lim_{r \rightarrow 0} \left(-\frac{\exp\left(-\frac{r}{I_s(N)}\right)}{I_s} \right) = -\frac{e^2(N)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r I_s} \end{aligned} \quad (1.15)$$

K úpravě limity bylo použito L'Hospitalova pravidla. Všechny veličiny jsou ve výsledku kladné, proto je celkový výraz na pravé straně záporný a E'_g je menší než E_g . Jakmile je rozdíl (1.14) roven vazebné energii excitonu, přestává být tento stav pro elektrony a díry energeticky výhodný a přestanou se do něj vázat. Vazebná energie E_x se v důsledku stínění také snižuje, toto snížení je vlastně obsaženo v renormalizaci zakázaného pásu, jelikož energetická vzdálenost základní hladiny excitonu od dna vodivostního pásu je v důsledku zmenšování zakázaného pásu stále menší. Z tohoto důvodu je Mottův přechod od plynu excitonů k elektron-děrovému plazmatu (EHP) pozvolný, při vyšších hustotách excitace je totiž stále více excitonů teplotně disociováno.

K odhadu hustoty N_M , při které dochází k Mottově přechodu, lze použít Debey-Hückelův model za předpokladu, že platí klasická Boltzmannovská statistika. Stínící délka I_{DH} v tomto modelu je rovna:

$$I_{DH} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{8\pi N e^2}} \quad (1.16)$$

Můžeme říci, že Coulombická interakce přestane být efektivní, pokud stínící délka bude zhruba rovna velikosti excitonu a_x , ze vztahu (1.15) tak dostaneme pro Mottovu hustotu vztah:

$$N_M \approx \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{8\pi a_x^2 e^2} \quad (1.17)$$

Jakmile je hustota dostatečná a teplota dostatečně nízká může podobně jako u klasických plynů dojít ke kondenzaci. Elektrony a díry v reálném prostoru zkondenzují do kapek o rovnovážné hustotě n_0 , které mají například ve křemíku velikost kolem 2 μm [14]. Jelikož se jedná o fázový přechod prvního druhu, je tato změna fáze na rozdíl od Mottova přechodu náhlá a lokálně se mnohonásobně zvýší hustota elektronů a děr. Možnost tohoto přechodu poprvé navrhl Keldysh v roce 1968 [15], ovšem poprvé byla luminiscence z EHL změřena již o 2 roky dříve, ale tehdy se špatně interpretovala jako biexcitony [16]. V 70. letech se tomuto fenoménu věnovalo mnoho prací, nejvíce měření proběhlo na křemíku a germaniu. Souhrn teoretických aspektů lze nalézt v [17] a souhrn výsledku experimentů v [18].

Pro získání luminiscenčního spektra EHL vyjdeme ze vztahu (1.12). Provedeme ale několik změn. První je použití renormalizovaného zakázaného pásu E'_g , jelikož vycházíme vlastně z fáze EHP. Dále ve Fermi-Diracově rozdělení už nemůžeme uvažovat pouze jednu Fermiho hladinu, protože se nenacházíme v rovnovážném stavu. Obsazení elektronů (děr) bude definováno Fermiho hladinami F_e (F_h), které se nacházejí uvnitř vodivostního (valenčního) pásu:

$$f_c = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - F_e}{k_B T}\right) + 1} \quad f_h = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - F_h}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.18)$$

Jelikož se jedná o systém fermionů, každý energetický stav může být obsazen pouze dvakrát. Vzhledem k tomu, že je vygenerováno velké množství elektronů a děr, které mohou rekombinovat vzájemně libovolně, můžeme očekávat široký pás

v emisním spektru. Přestože ke všem možným rekombinacím budou potřeba fonony z různých částí disperzní křivky, budeme předpokládat, že jsou dostatečně ploché a nebudou tak ovlivňovat energii jednotlivých přechodů – to znamená, že všechny přechody budou mít jednotnou energii účastnícího se fononu. Dále budeme předpokládat, že maticový element je konstantní a nezávislý na energii přechodu. Pak můžeme vztah (1.12) přepsat do tvaru:

$$I_{EHD}(h\nu) \approx \int_0^{h\nu \pm \hbar\omega - E'_g} \sqrt{E} \sqrt{h\nu - E \pm \hbar\omega - E_g} \left(\exp\left(\frac{E - F_e}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} \times \left(\exp\left(\frac{h\nu - E \pm \hbar\omega - E_g - F_h}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} dE \quad (1.19)$$

Polohy Fermiho hladin nejsou vzájemně libovolné, protože počet elektronů musí být roven počtu děr, a tedy hustota EHL n je rovna hustotě elektronů n_e (nebo děr n_h). Tuto hustotu, která nám také určí Fermiho hladiny, spočítáme integrací přes všechny obsazené stavy ve vodivostním, resp. valenčním pásu:

$$n = n_e = \int_0^{\infty} \rho_c(E_e) f_c(E_e, F_e) dE_e = n_h = \int_0^{\infty} \rho_v(E_h) f_v(E_h, F_h) dE_h \quad (1.20)$$

kde hustoty stavů ρ_c, ρ_v jsou dány vztahy:

$$\rho_c(E_e) = \frac{\nu_c (2m_{de})^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_e} \quad \rho_v(E_h) = \frac{\nu_v (2m_{dh})^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_h} \quad (1.21)$$

kde ν_c (ν_v) označuje počet ekvivalentních extrémů vodivostního (valenčního) pásu a m_{de} (m_{dh}) označuje efektivní hmotnosti hustoty stavů, které zahrnují reálnou složitou pásovou strukturu včetně anizotropie a lehkých a těžkých děr [17].

Ze vztahu (1.21) je patrné, že energie elektronů a děr bude nižší pro danou hustotu s vyšším počtem ekvivalentních minim, kam se může kapalina soustředit. To společně s dlouhou dobou života excitonů přispívá ke tvorbě a stabilitě EHL v nepřímém polovodiči.

Tu vyjádříme pomocí výstupní práce φ , která určuje, jakou energii je potřeba dodat, aby jeden e-h pár v základním stavu kapaliny E_0 přešel do základního stavu

excitonu. Tedy tato základní energie E_0 musí být větší než vazební energie excitonu, platí tak:

$$\varphi = |E_0| - E_x > 0 \quad (1.22)$$

Energii E_0 můžeme určit spektroskopicky pomocí chemického potenciálu $\mu = E'_g + F_e + F_h$, který je dán vysokoenergetickou hranou luminiscence. Ten odpovídá základnímu stavu kapaliny, jelikož jakákoli jiná rekombinace než mezi Fermiho hladinami zanechá kapalinu ve vzbuzeném stavu – kondenzát obsahuje volný energetický stav, který je nižší než ten nejvyšší rovný Fermiho hladině. Vzdálenost od nízkoenergetické hrany luminiscence volných excitonů FE_{low} tak přímo určuje výstupní práci kondenzátu. Rovnici (1.22) můžeme psát:

$$\varphi = FE_{low} - \mu \quad (1.23)$$

Zmíněné charakteristické veličiny kondenzátu jsou schématicky znázorněny na obrázku 2.5. Energie E_0 je vynesena v závislosti na průměrné vzdálenosti nosičů $r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi n_0)} / a_x$.

Energie E_0 se skládá ze 3 členů – kinetického, výměnného a korelačního. Kinetická energie je dána Fermiho hladinami:

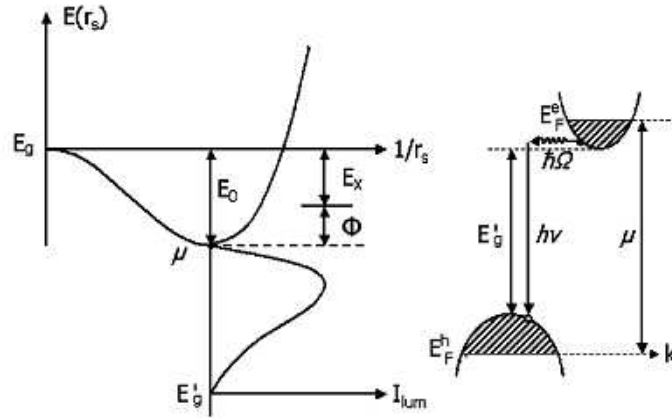
$$E_{kin} = \frac{3}{5}(F_e + F_h) \quad (1.24)$$

Tato energie je kladná; aby e-h páry zůstaly v kapkách, je nutné, aby ostatní příspěvky byly záporné. Výměnná energie souvisí s Pauliho vylučovacím principem, který neumožňuje, aby se dva elektrony se stejným spinem vyskytovaly na stejném místě. Ty proto musí být dále od sebe, což mezi nimi snižuje odpudivou elektrostatickou sílu. Tento člen je roven:

$$E_{vym} = -3e^2 \frac{\sqrt[3]{(3\pi^2 n)}}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1.25)$$

Posledním členem je korelační energie. Ta popisuje fakt, že v kapkách není zcela náhodné rozmístění elektronů a děr – je zde vyšší pravděpodobnost nalezení

elektronu v blízkosti díry než další díry a naopak. Tato skutečnost nejenže zeslabuje odpudivé elektrostatické síly, ale také zvyšuje pravděpodobnost rekombinace [6]. Na rozdíl od předchozích 2 členů korelační energie nelze spočítat exaktně ani pro jednoduché izotropní nedegenerované pásy. Ovšem teoretické úvahy pro elektronový plyn ukazují [19], že tento člen lze odhadnout následovně:



Obr. 1.5 Vlevo: Schematické znázornění průběhu energie základního stavu E_0 spolu s tvarem emisního spektra Vpravo: Zaplnění stavů v pásovém schématu. Převzato z [7].

$$E_{kor} \approx K \ln r_s + C \quad (1.26)$$

kde K a C jsou konstanty závislé na konkrétním materiálu. Důležitá je závislost na logaritmu průměrné vzdálenosti elektronů a děr.

Jak je vidět z výrazů (1.24) - (1.26), určující charakteristikou EHL je hustota e-h párů v kapkách n . Tato hustota kromě vlivu materiálu záleží jen na teplotě kondenzátu. Velikost kapek není jako u klasické kondenzace například vodní páry omezena pouze zdola, ale kvůli konečné době života i shora. Kapky, které jsou větší než kritický poloměr, budou rychleji získávat elektrony a díry z plazmatu, než se budou vypařovat. Po dosažení určitého objemu začne převažovat rekombinace, takže se kapky začnou zmenšovat. Tyto tři mechanismy, odpařování, sběr a rekombinace, budou pro určitou velikost ve vzájemné rovnováze. Tato velikost bude dána teplotou kondenzátu a hustotou plazmatu. Pokud po vzoru [20] označíme n_g jako hustotu koexistenční křivky kapaliny a plynu a $S = n/n_g$ jako supersaturaci, tak kapky budou růst, jakmile se zformují, pro každé $S > 0$, když jejich poloměr bude nad kritickým. Bude existovat minimální supersaturace S_{min} , kdy kritický poloměr bude roven stabilnímu. Při $S < S_{min}$ rychlost sběru elektronů a děr nebude moci přesáhnout

rychlost vypařování a rekombinace a EHL se tak nebude moci vytvořit. Jelikož rychlost sběru částic a jejich vypařování rychle klesají s klesající teplotou, zatímco doba života je na teplotě nezávislá, pro nízké teploty bude S_{min} velká, tedy pro tvorbu EHL bude pro nižší teploty nutná vyšší excitace.

Vymezení podmínek existence elektron-děrové kapaliny v diamantu bylo uskutečněno už v roce 1978 [21]. Diamant má podobnou pásovou strukturu, jako křemík, takže podmínky pro tvorbu kapek jsou příhodné. Výpočet byl proveden pro několik sad efektivních hmotností elektronů a děr a výsledkem byla kritická teplota kondenzace mezi 100 - 140 K a hustota mezi $0,5 - 1,06 \cdot 10^{20} \text{ cm}^3$. Důvodem takto vysoké kritické teploty je nejen nízká dielektrická konstanta, ale i malé spin-orbitální štěpení valenčního pásu. Aby se ovšem takto husté kapky vytvořily, je nutná vysoká generace nosičů, které se v té době nedařilo dosáhnout. První potvrzené pozorování EHL v diamantu proběhlo v roce 2000 [22]. Hustota kondenzátu byla okolo $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^3$ a kritická teplota byla odhadnuta na 170 K. Renormalizace zakázaného pásu způsobila zmenšení jeho šířky na 5,224 eV a výstupní práce byla změřena na 52 meV. V roce 2003 stejná skupina odhadla dle Guggenheimova modelu [23] kritickou teplotu na 173 K a kritickou hustotu na $4,05 \cdot 10^{19} \text{ cm}^3$ [24]. Stejně jako pro FE luminiscenci se objevuje několik fononových replik, z nichž nejvýraznější jsou TO a $\text{TO} + \text{O}^\Gamma$.

Časově rozlišená měření provedená japonskou skupinou v roce 2002 přinesla podobné výsledky [25]. Doba života je velice krátká, zhruba 1 ns, jelikož za takto vysokých hustot dochází k účinné Augerově rekombinaci. Stejně jako v [24] při změně excitace, pokud se experiment provádí pod kritickou teplotou, nedochází ke změně hustoty kapaliny, což je charakteristický znak, který tuto fázi odlišuje od EHP. Hustota je také stabilní v čase, 2 ns po excitaci nebyla zaznamenána její změna. Naopak při nadkritických teplotách se hustota s excitací mění a s časem ubývá. Elektron-děrová kapalina může vznikat i pod hranicí Mottova přechodu [26]. EHL se začíná tvořit z plynu elektronů a děr 30 ps po excitaci a maxima luminiscence dosahuje po 260 ps. Mezi 30 ps a 260 ps tedy probíhá kondenzace do kapek. Tento fakt je potvrzen také pozorováním, že se tento emisní pás posunuje v čase k nižším energiím a kolem 300 ps se stabilizuje. Tedy v této době probíhá renormalizace zakázaného pásu související s tvorbou kapek.

1.3.3 Excitonové komplexy (EC)

Při silné excitaci se mohou excitony sdružovat a vytvořit excitonové komplexy, což je soubor více než jednoho elektronu a díry. Jelikož představují vázané stavy excitonů, jejich luminiscence musí být na delších vlnových délkách, což odpovídá nižší energii, která značí výhodnější energetický stav. Vazebná energie těchto komplexů je pochopitelně nižší než vazebná energie excitonů, pro biexcitony typicky odpovídá $0,1 E_x$. Pro velkou část polovodičů je tedy možné excitonové komplexy pozorovat jen za velmi nízkých teplot, protože jinak tepelně disociují zpět na excitony.

Díky vysoké vazebné energii excitonů je pravděpodobné, že by luminiscence excitonových komplexů byla pozorovatelná v diamantu i za vyšších teplot. Vskutku se v luminiscenčním spektru diamantu nacházejí oblasti, kde signál nelze vysvětlit pomocí FE nebo EHL. Tyto oblasti se nacházejí mezi nízkoenergetickou hranou FE a vysokoenergetickou hranou EHL. Tato luminiscence byla v [24] zdůvodněna přítomností elektron-děrového plazmatu, které nezkondenzovalo do EHL. V [28] bylo ale za teploty 290 K, kde ke kondenzaci určitě nedochází, k luminiscenci FE a EHL nutné přidat ještě další křivku, která byla zdůvodněna právě přítomností excitonových komplexů. Jelikož v této oblasti spektra je velmi těžké rozlišit, jaký tvar by daná křivka měla mít, byl použit jednoduchý model Gaussovského tvaru:

$$I_{EC} = I_0 \exp\left(-\left(\frac{h\nu - E_0}{\sigma}\right)^2\right) \quad (1.27)$$

kde poloha čáry E_0 byla pro 290 K rovna 5,26 eV a šířka $\sigma = 0,025$ eV. Přestože tento tvar jistě nevystihuje přesný tvar emisního spektra excitonových komplexů, bylo možné zjistit jejich intenzitu ve spektru v závislosti na velikosti excitace. Tato závislost vyšla jako mocninná s exponentem 1,5, což podle [29], kde byla studována luminiscence EHL v křemíku, odpovídá trionům, tedy kvazičásticím skládajících se ze dvou elektronů a jedné díry nebo naopak.

2. Experimentální metody

2.1 Vzorky

Pro měření byly použity komerčně dostupné vzorky monokrystalického diamantu typu IIa vyrobeného firmou Element Six technikou depozice z chemických par (CVD). Typ IIa znamená, že diamant neobsahuje příměs dusíku v měřitelném množství (IR absorpcí). Dodané vzorky měly udávané množství dusíku pod 5 ppb, množství bóru bylo pod 1 ppb. Velikost byla 4,5 x 4,5 x 0,5 mm a krystal byl orientován ve směru (100). Povrch nebyl nijak speciálně ošetřen, v takovém případě by měl být přirozeně hydrogenovaný.

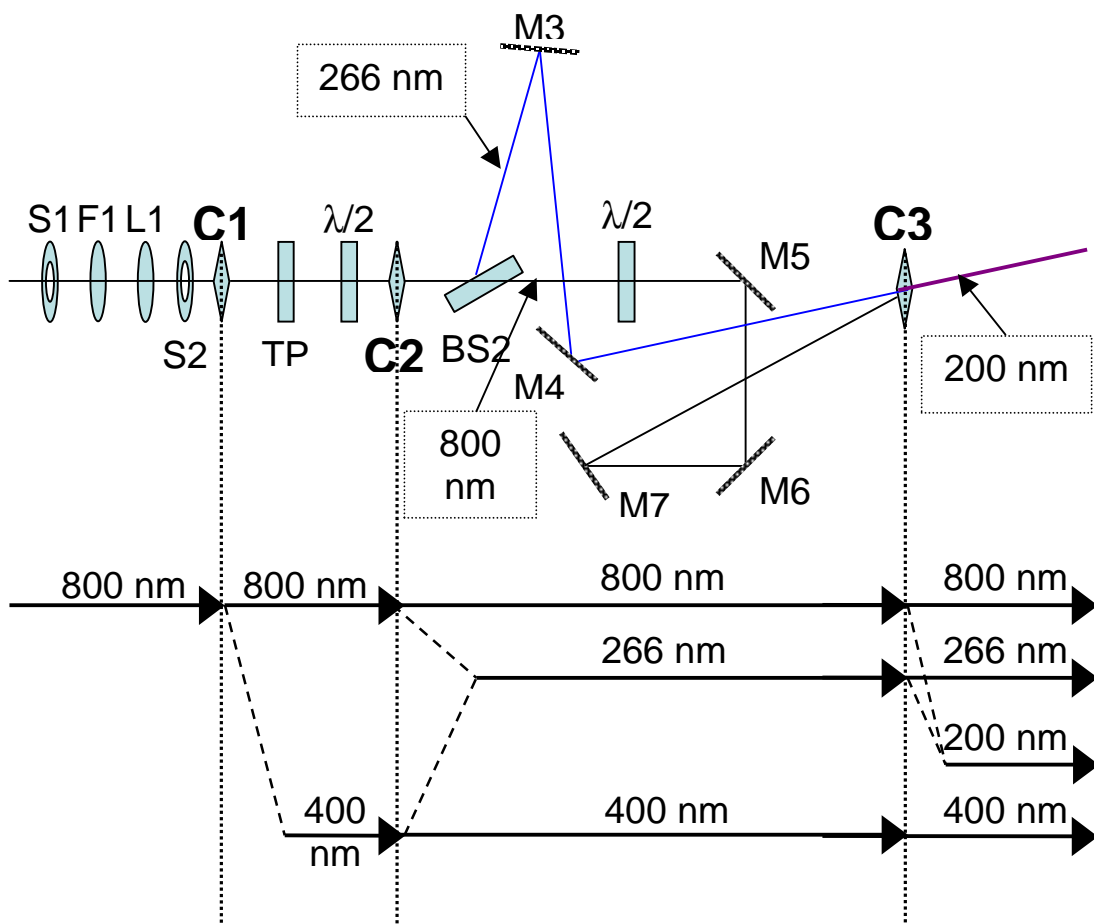
CVD technika výroby spočívá v růstu diamantu ze směsice plynů obsahujících kyslík, uhlík a vodík. Povrch použitý k depozici je rozeřtán na teplotu mezi 600 – 1000 °C, což způsobuje rozklad plynu, který obsahuje uhlík (methan například). Uhlík roste v obou formách – grafitu a diamantu. Jelikož grafit roste mnohem rychleji, je nutné, aby byl v procesu depozice odstraňován. Toho se dosahuje O a H atomy, případně OH radikály, vůči nimž je diamant na rozdíl od grafitu inertní. Tyto atomy nebo radikály jsou vytvářeny v blízkosti depozičního povrchu (z plazmatu nebo velmi horkého povrchu). Přesné složení plynné směsi je velmi důležité pro růstový proces, jelikož diamant z ní roste jen pro velmi omezený rozsah možností. Tato technika nevyžaduje vysoký tlak, proto výsledkem bývají tenké vrstvy dlouhé až několik centimetrů.

2.2 Experimentální uspořádání

2.2.1 Časově integrovaná měření

Základem tohoto i dalších měření byl použitý femtosekundový laserový systém Newport (titan-safírový laser Spectra-Physics Tsunami 3960 čerpaný

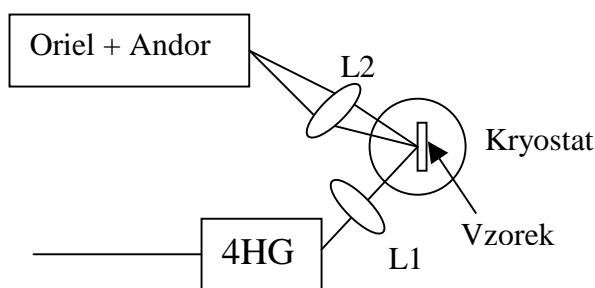
pevnotlátkovým laserem Millenia PRO 5sJ a regenerativní zesilovač Spitfire PRO-F1XP čerpaný laserem Empower 30) a generátor 4. harmonické frekvence, který je nezbytnou součástí z důvodu širokého zakázaného pásu diamantu. Jeho princip je schématicky zachycen na obr. 2.1. Aby bylo dosaženo co největší efektivity konverze, nejedná se o pouze dva generátory druhé harmonické frekvence, ale jsou použity celkově tři krystaly. Rovnoběžný filtrovaný svazek na 800 nm vstupuje do krystalu C1, kde se vytvoří 2. harmonická frekvence, takže do dalšího stupně postupují dvě vlnové délky. Pomocí fázové destičky TP je kompenzováno časové zpoždění mezi pulsy obou vlnových délek, polovlnná destička stáčí rovinu polarizace světla vlnové délky 800 nm tak, aby v krystalu C2 docházelo k co nejefektivnější generaci součtové frekvence. Za krystalem tak postupují tři vlnové délky 800 nm, 400 nm a 266 nm.



Obrázek 2.1 – schéma generátoru 4. harmonické frekvence – *nahoře*: prostorové rozložení optických elementů, kde písmena F označuje filtry, S clony, C krystaly, M zrcadla, BS děliče svazků a L čočky, TP fázovou destičku, $\lambda/2$ polovlnné destičky *dole*: schématické znázornění dělení a skládání vlnových délek

Vlnová délka 266 nm ještě nestačí k excitaci přes zakázaný pás, proto je v krystalu C3 opět generována součtová frekvence 266 nm a 800 nm, která je rovna 200 nm, což odpovídá energii 6,18 eV. Tato energie je více než dostatečná k jednofotonové excitaci diamantu. Z tohoto generátoru je také možno vyvést ostatní vlnové délky, 266 nm odpovídá 4,64 eV a stačí tak na dvoufotonovou excitaci stejně jako 400 nm (3,09 eV).

Zvolený výstup z tohoto generátoru excitoval vzorek v kryostatu pod úhlem 20° . Excitační svazek byl zaostřen 10D křemennou čočkou. Luminiscence byla sbírána také 10D křemennou čočkou ze stejné strany vzorku a měřena spektrografem Oriel MultiSpec 127i doplněným o CCD kameru Andor DV420A-OE. Schéma měření je na obrázku 3.2.



Obrázek 2.2 – schematické zobrazení časově integrovaného experimentu – 4HG značí generátor 4. harmonické frekvence, L1 a L2 jsou čočky

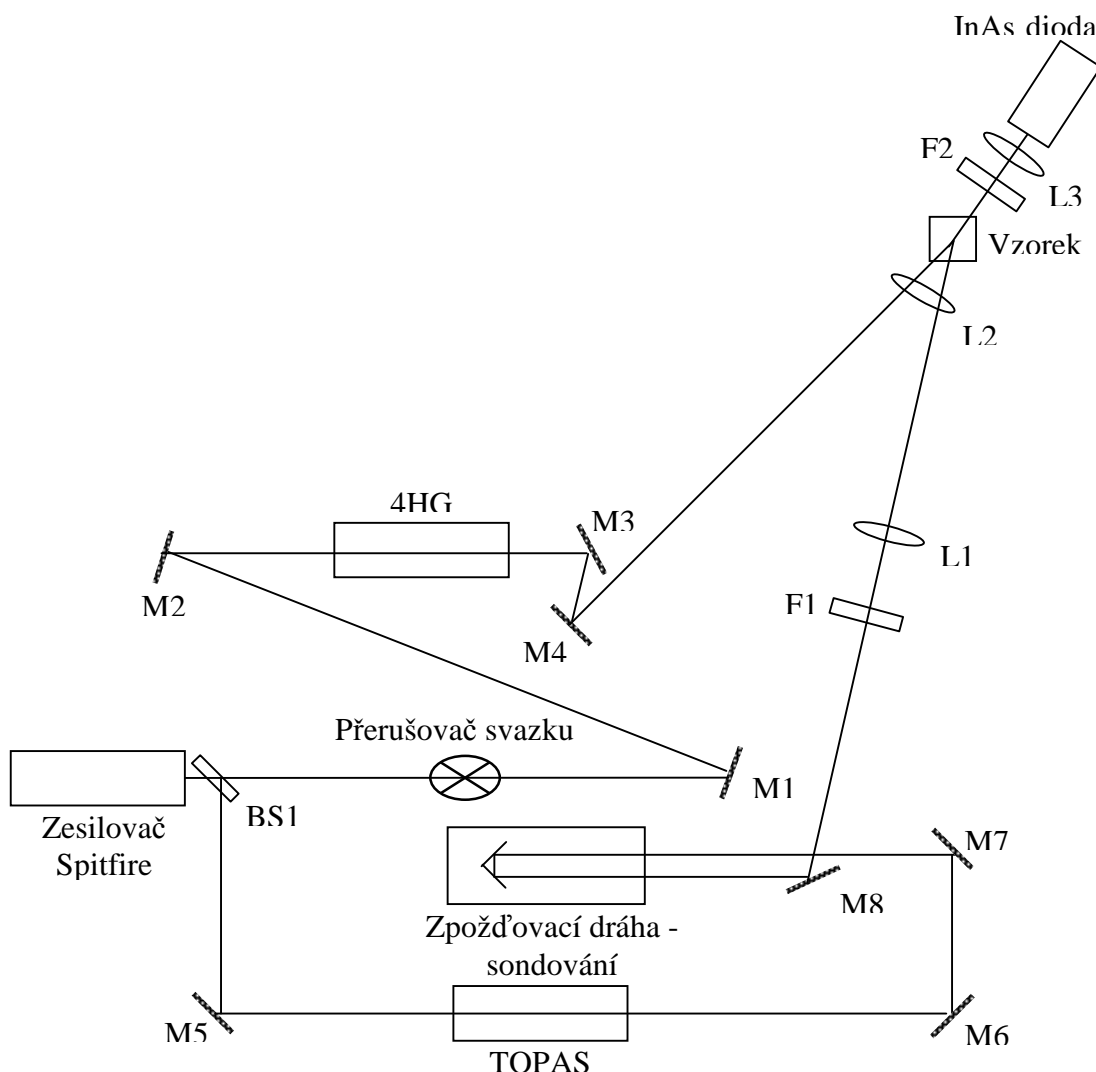
2.2.2 Časově rozlišená měření

Měření probíhalo stejně jako pro časově integrovaná měření v 2.2.1, pouze spektrograf a CCD kamera byly nahrazeny rozmítací kamerou Hamamatsu. Ta měla podle režimu měření rozlišení mezi 7-75 ps.

2.2.3 Experiment excitace a sondování

V tomto způsobu měření je využíván generátor 4. harmonické frekvence k excitaci svazku a k sondování je použit výstup z optického parametrického

generátoru TOPAS-F-UV2 (Light Conversion – Spectra-Physics). Uspořádání experimentu na průchod je zobrazeno na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3. Uspořádání experimentu excitace a sondování na průchod – BS1 označuje dělič svazku, M zrcadla, TOPAS optický parametrický generátor, F filtry a L čočky

Výstup z laserového systému je rozdělen na děliči svazku BS1, kde dochází k rozštěpení svazku do dvou ramen. V prvním rameni je excitační svazek, který je přerušován přerušovačem svazku a pak přes generátor 4. harmonické frekvence dopadá na vzorek v kryostatu.

V druhém rameni svazek prochází optickým parametrickým generátorem, kde se mění jeho vlnová délka, na zpožďovací dráhu, která určuje časový posun dopadu na vzorek oproti excitačnímu svazku. Oba svazky dopadají na čočku L2 symetricky vůči jejímu středu, aby byl zaručen dopad do stejného místa na vzorku. Jelikož je vlnová délka obou svazků různá, je nutné do sondovacího ramene ještě

zařadit předřadnou čočku L1, která srovná rozdílné působení čočky L2 na svazky. Signál se sbírá pomocí InAs diody, před níž je šedý filtr zaručující nepřesvětlení detektoru. Tento signál je veden do fázově citlivého (lock-in) zesilovače, který je synchronizován s přerušovačem svazku a měří diferenciální transmitanci. Princip měření totiž spočívá v tom, že každý druhý excitační puls je zakryt, takže dva po sobě jdoucí sondovací pulsy vstupují do vzorku za jiných podmínek – jednou je vzorek excitován, po druhé není. Fázově citlivý zesilovač zpracovává signál jen na frekvenci přerušovače svazku (ostatní ignoruje) a dokáže tak detekovat velmi slabý signál S , který odpovídá rozdílu intenzit propuštěného sondovacího pulzu s excitací a bez excitace. Po normování na intenzitu sondovacího svazku bez excitace (signál S_0) měříme normovanou diferenciální transmitanci $\frac{\Delta T}{T_0}(t)$, jak vyplývá

z následujícího vztahu:

$$\frac{S(t)}{S_0} = \frac{k(I_s^*(t) - I_s)}{kI_s} = \frac{kI_{s0}(T(t) - T_0)}{kI_{s0}T_0} = \frac{\Delta T}{T_0}(t) \quad (2.1)$$

kde I_s je intenzita signálu dána jako součin intenzity I_{s0} a transmitance T a dolní index 0 označuje veličiny měřené bez excitace.

Zpoždovací dráha posouvá sondovací pulsy vůči excitačním, takže výsledkem experimentu je výstup, který zobrazuje časový vývoj excitace ve vzorku. Časové rozlišení je dáno délkou pulsů a přesností a minimálním posunem zpoždovací dráhy.

Tento experiment byl modifikován několika způsoby. V prvním případě byl vyveden ještě jeden svazek z 4HG a ten v určité době po excitaci dopadal na vzorek. Byl zkoumán vliv tohoto dalšího paprsku na dynamiku EHL, oproti [33] byl použit silnější puls.

Dalším experimentem bylo měření rozptylu, zde se dioda posunula mimo hlavní svazek, aby sbírala rozptýlené záření sondovacího svazku. Excitace by mohla ovlivnit, jak se záření rozptyluje, proto by získaný signál měl být na frekvenci, kterou zachytí a zpracuje fázově citlivý zesilovač. Během tohoto pokusu bohužel nebyl detekován žádný rozlišitelný signál.

Poslední změnou byl přechod z transmisního do reflexního uspořádání. Diody byla nastavena tak, aby úhel odraženého paprsku, jenž do ní vstupuje, byl roven úhlu dopadu. Byl použit p-polarizovaný sondovací paprsek, který dopadal na vzorek pod

Brewstrovým úhlem. Bez excitace by tak nemělo docházet k odrazu na rozhraní vzorku, a tím pádem by se měl opět projevit rozdíl mezi stavy s a bez budícího svazku. Naneštěstí se opakovala stejná situace jako při měření rozptylu. Důvodem patrně byla nestabilita aparatury, protože se kvůli chlazení kryostatu znatelně otřásala, a tak nebylo určitě možné udržet stabilní úhel dopadu.

3 Výsledky

3.1 Zpracování

Při zpracování výsledků luminiscenčních spekter bylo jako základ použito vzorců (1.13) pro FE, (1.19) pro EHL a (1.27) pro EC. Za energii fononů byly dosazovány energie pro TO, TA a TO + O^I, jelikož tyto fononové repliky jsou ve spektru dominantní. Od FE a EHL tak máme dohromady 6 křivek. Jak bylo zmíněno, existují 2 oblasti, kde prostý součet FE a EHL nestačí k úplnému popisu, v těchto místech tak bylo použito tvaru (1.27) pro EC. Dohromady se tak náš model skládá z osmi křivek.

FE křivka (1.13) byla pro lepší přesnost proložení rozšířena z důvodu konečné doby života fononů a šířky štěrbiny monochromátoru. Tato dvě rozšíření byla spojena v jedno, jelikož obě jsou zahrnuta konvolucí s Gaussovskou křivkou a konvoluce tento obecný tvar nezmění. Díky tomu se sníží počet parametrů i náročnost výpočtu. (1.13) se transformuje do následujícího tvaru:

$$I_{FE}(h\nu) \approx \int \sqrt{E'} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{(h\nu - E)^2}{2\sigma^2}\right) dE \quad (3.1)$$

kde $E' = E - E_g + E_X + E_{ph}$ a E_g, E_X, E_{ph} jsou po řadě velikost zakázaného pásu, vazební energie excitonů a energie fononů.

Pro každou repliku byly jako volné parametry použity E_g , kterým se přesně ladilo umístění křivky na změřené spektrum, a rozšíření σ . Teplota byla pro všechny repliky použita stejná. TO-replika byla násobena konstantou N_{TO} , která zohledňuje intenzitu luminiscence, a ostatní repliky byly násobeny stejnou konstantou a poměrem intenzity $N_{TA/TO}$ a $N_{GAMA/TO}$. Tyto poměry jsou také volné parametry.

EHL křivky byly fitována přesně podle vztahu (1.19), který je pro připomenutí:

$$I_{EHL}(h\nu) \approx \int_0^{h\nu \pm \hbar\omega - E'_g} \sqrt{E} \sqrt{h\nu} \left(\exp\left(\frac{E - F_e}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} \left(\exp\left(\frac{h\nu - F_h}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} dE \quad (1.19)$$

kde $\overline{h\nu} = h\nu - E \pm \hbar\omega - E_g$.

Aproximace spočívala ve vazbě (1.20), která vyjadřuje rovnost počtu elektronů a děr. Správně by se tato vazba měla zohlednit tak, že dosazujeme do (1.19) F_e a F_h v takovém poměru, aby tuto podmínku splňovaly. Aby se snížila náročnost výpočtu, mohou být F_e a F_h aproximovány přímým vztahem k hustotě n . První aproximací je případ pro $T = 0$. V tomto případě lze (1.20) vyřešit analyticky a výsledkem je:

$$n = \frac{V_c}{3\pi^2\hbar^3}(2m_{de}F_e)^{3/2} = \frac{V_v}{3\pi^2\hbar^3}(2m_{dh}F_h)^{3/2} \quad (3.2)$$

Do (1.19) můžeme dosadit:

$$F_e = \frac{\hbar^2}{2m_{de}}(3\pi^2n)^{2/3} \quad F_h = \frac{\hbar^2}{2m_{dh}}(3\pi^2n)^{2/3} \quad (3.3)$$

kde jsme do m_{de} resp. m_{dh} vložili faktor multiplicity $v_c^{2/3}$ resp. $v_v^{2/3}$. Abychom zohlednili závislost na teplotě, upravíme vztah (3.3) po vzoru [24], kde je použit teoretický model z [30], zahrnující člen kvadraticky závislé na teplotě:

$$F_e = \frac{\hbar^2}{2m_{de}}(3\pi^2n)^{2/3} - \left(\frac{\pi^2 m_{de}}{6\hbar^2 (3\pi^2n)^{2/3}} \right) (k_B T)^2$$

$$F_h = \frac{\hbar^2}{2m_{dh}}(3\pi^2n)^{2/3} - \left(\frac{\pi^2 m_{dh}}{6\hbar^2 (3\pi^2n)^{2/3}} \right) (k_B T)^2 \quad (3.4)$$

Tyto Fermiho hladiny byly dosazovány do (1.19), takže volným parametrem je hustota n . Dalším volným parametrem je teplota a celé spektrum se usazuje pomocí E'_g , která určuje nízkoenergetickou hranu EHL, a opět konstantou intenzity N_{EHD} a poměry $N_{\text{TA/TO}}$ a $N_{\text{GAMA/TO}}$.

Obě křivky excitonových komplexů jsou prokládány nezávisle na sobě, i když pro jednodušší interpretaci výsledků obsahuje druhá křivky parametry první – polohu E_0 a konstantu intenzity N_C – s tím, že obsahuje ještě člen rovnající se relativnímu posunu vůči první křivce a poměr intenzity. Šířky σ jsou na sobě nezávislé.

Jako energie fononů byly použity již zmíněné hodnoty 141 meV pro TO- a 87 meV pro TA- fonony. Pro O^Γ fonony byla použita energie 165 meV. Posledními parametry, které bylo potřeba dosadit, byly efektivní hmotnosti elektronů a děr.

Jelikož se v literatuře objevuje velké množství různých hodnot, byly použity hmotnosti z [7], které byly získány následujícím způsobem. Jako základ pro efektivní hmotnost elektronů v pásech byly použity teoreticky určené hodnoty z [31], které se velmi dobře shodují s experimentálními v [32] a jsou $m_t = 0,34m_0$ a $m_l = 1,5m_0$. Výsledná hmotnost, pokud k ní rovnou připočteme faktor zohledňující multiplicitu minim vodivostního pásu, je $m_{de} = v_c^{2/3}(m_t^2 m_l)^{1/3} = 1,87m_0$. Podobně byla spočítána hmotnost děr, kde se opět vychází z [31]. Pro těžké díry byl použit geometrický průměr pro různé směry v krystalu $m_{hh} = (m_{100} \cdot m_{110} \cdot m_{111})^{1/3} = 0,61m_0$. Pro lehké díry stejným způsobem vyšlo $m_{lh} = 0,3m_0$. Jelikož je Fermiho hladina pro díry F_h mnohem větší než spin-orbitální rozštěpení valenčního pásu, tak můžeme položit odštěpení rovno 0 a započítat jeho hmotnost děr plně. Z [31] vezmeme hodnotu $m_{so} = 0,394m_0$. Efektivní hmotnost děr tedy je $m_{dh} = (m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2} + m_{so}^{3/2})^{2/3} = 0,92m_0$. V [25] byly použity podobné hodnoty $m_{de} = 1,7m_0$ a $m_{dh} = 0,87m_0$.

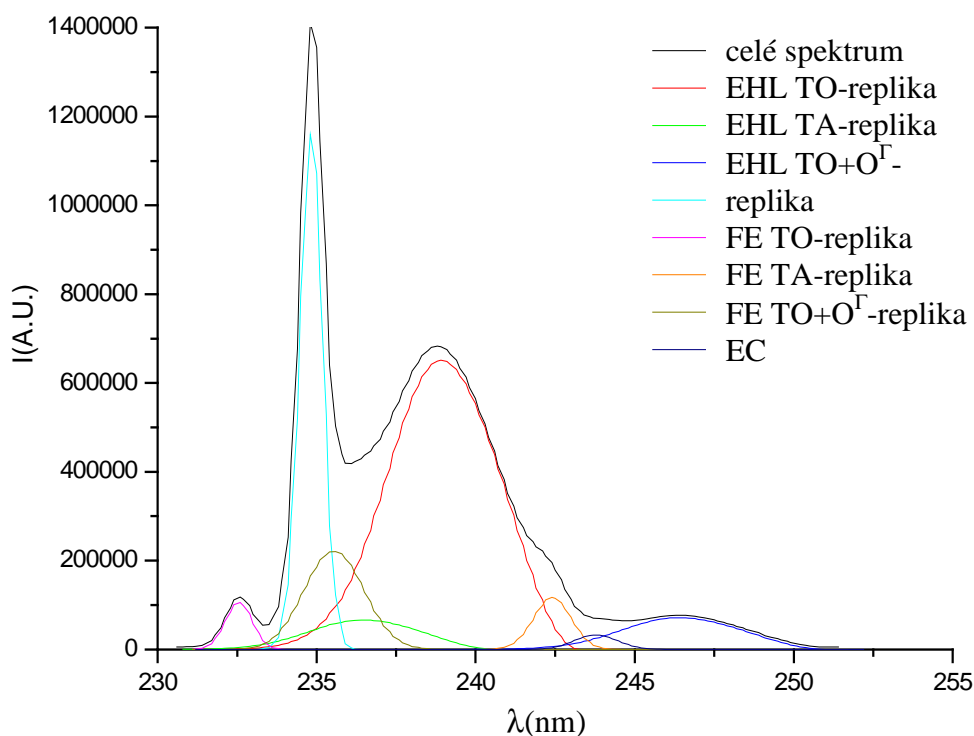
Integrace byly provedeny numericky podle Simpsonova pravidla v programu Grafit v5.0b napsaném v programovacím jazyce Pascal. Samotný program se stará o grafický výstup a prokládání metodou nejmenších čtverců, samotný model a jak ho počítat bylo potřeba doprogramovat.

3.2 Časově integrovaná luminiscence

3.2.1 Jednofotonová excitace (200 nm)

Měření jednofotonovou excitací bylo provedeno pro několik teplot a intenzit excitace. Intenzitu jsme snižovali pomocí filtrů do doby, než byla velikost signálu oproti šumu příliš nízká. Touto hranicí se ukázala energie pulsu 2 nJ. Kryostat nám dovolil se dostat na hranici teploty 12 K, další body měření byly 50 K, 100 K, 150 K, 200 K a nakonec 295 K. Z důvodů programového omezení byly parametry EHL a FE zjišťovány nezávisle na sobě. To znamená, že pokud byla EHL dobře rozlišitelná (tj. pro nízké teploty), pak byly nejdříve určeny její parametry, a ty byly fixovány pro prokládání křivkami volných excitonů a excitonových komplexů. Pro vyšší teploty, kde by se mělo vyskytovat elektron-děrové plazma, byl postup opačný, jelikož FE

jsou mnohem dominantnější a ani přibližné určení parametrů EHP by bez znalosti křivek FE nebylo možné. Na grafu 3.1 je ukázáno spektrum naměřené za teploty v kryostatu 12 K a při energii pulsu 400 nJ. Na něm budou ukázány všechny důležité prvky spektra. Výsledek měření za výše zmíněných podmínek byl vybrán proto, že je zde nejvýrazněji vidět luminiscence EHL.



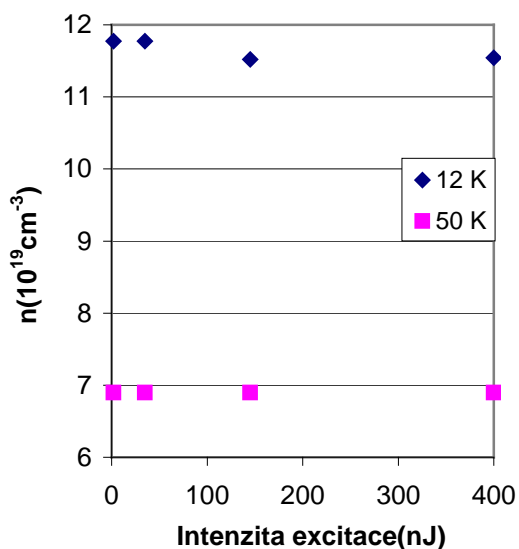
Graf 3.1 – spektrum pro teplotu 12 K, energie v pulsu 400 nJ, excitace 200 nm

Hlavní pás EHL se nachází mezi 236 a 242 nm. Skládá se ze dvou fononových replik – s účastí transverzálně optického fononu (TO) nebo transverzálně akustického (TA). Poměr intenzit těchto replik byl zvolen fixní podle [23] rovný 0,1, jelikož ve spektrech nebylo možné rozlišit přesný poměr. Přesto přítomnost této repliky se zdá nutná ze dvou důvodů – zaprvé je ve spektru patrná TA-replika volných excitonů a zadruhé zahrnutí této repliky vede k lepší shodě s experimentem. Mezi TO-replikami FE a EHL se nachází již dříve zmíněná oblast, kde příspěvek TO- a TA- replik EHL a TO-repliky FE nestačí k plnému popsání spektra. Pro nejnižší teplotu 12 K se zde pravděpodobně nachází LO-replika, ale pro jakoukoli vyšší teplotu už patrná není. Protože také nestačí k úplnému popsání této části spektra, byla tato oblast prokládána podle části 1.3.3. V [25] bylo spekulováno, že by

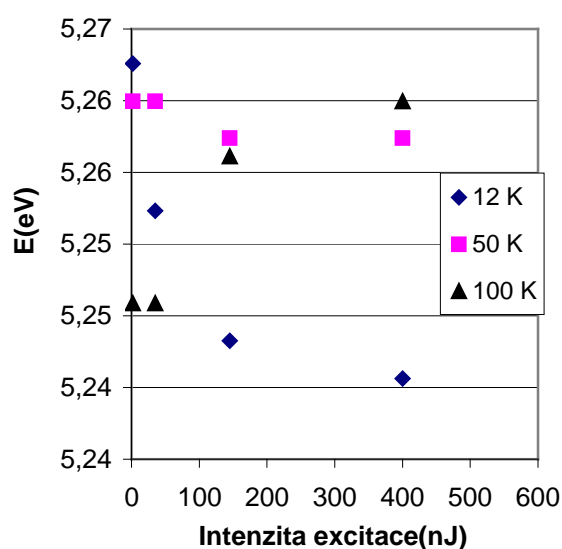
signál mohl odpovídat nezkonzenzovanému plazmatu, což by ale vzhledem k rychlosti kondenzace nemělo přispívat tak vysokým signálem.

V [30] byla tato luminiscence považována za druhou fázi EHL s nižší hustotou než dominantní fáze. Byla detekovatelná hlavně za teplot blízkých kritické. Za nejnižších teplot se k tomuto bodu nepřibližujeme, proto byla nakonec použita křivka, která by přibližně měla reprezentovat excitonové komplexy. Kromě již zmíněných částí jsou ve spektru viditelné ještě $TO+O^{\Gamma}$ repliky FE a EHL. Křivka označená EC rep. naznačuje, že se může jednat o repliku luminiscence excitonových komplexů, podle pozice by se jednalo přibližně o posun o O^{Γ} -fonon.

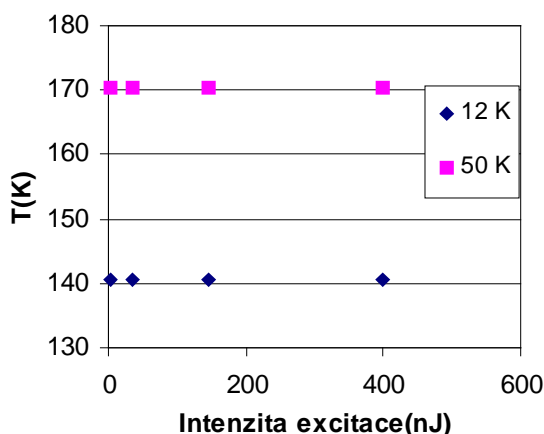
Z grafů 3.2 –3.4 je patrné, že parametry kapaliny jako hustota, redukovaný zakázaný pás a teplota se s intenzitou excitace prakticky nemění. Pro případ hustoty to potvrzuje přítomnost EHL, jelikož ta je dána pouze teplotou a na hustotě excitovaných nosičů nezávisí. Redukce zakázaného pásu je určena hustotou n , a tak by také na velikosti excitace neměla záviset. Přesto je zde změna pro 12 K výraznější, než by odpovídalo příslušné změně hustoty. Toto by neměla být chyba proložení, protože z grafu 3.9 je posun této hodnoty, která odpovídá nízkoenergetické hraně luminiscence, jasně patrný. Co se týče teploty, zde se nabízí několik vysvětlení. Na rozdíl od hustoty, kterou lze velmi dobře určit z nízkoenergetické části TO-repliky EHL, přesné určení teploty je ztíženo několika vzájemně se překrývajícími křivkami ve vysokoenergetické části.



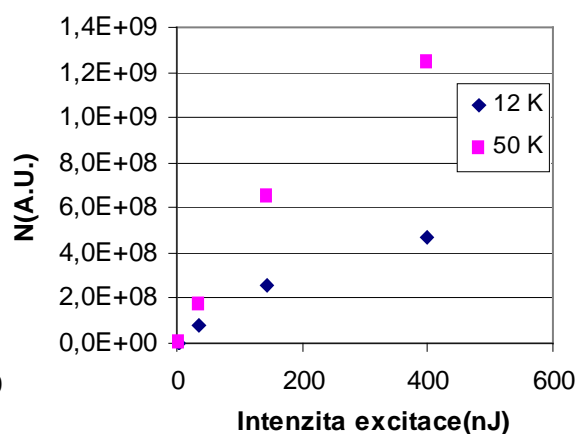
Graf 3.2 – Hustota EHL v závislosti na en.pulsu



Graf 3.3 – Reduk. zak.pás v závislosti na en.pulsu



Graf 3.4 – Teplota EHL v závislosti na en. pulsu

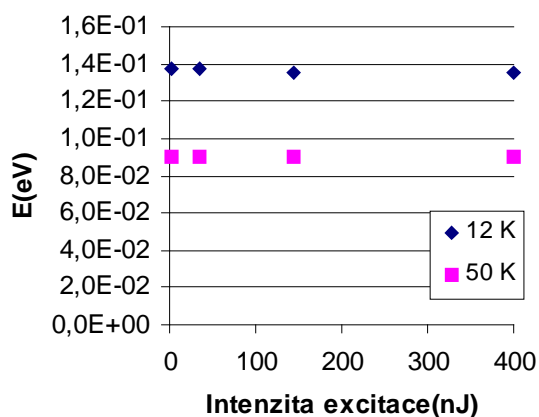


Graf 3.5 – Intenzita luminescence v závislosti na en. pulsu

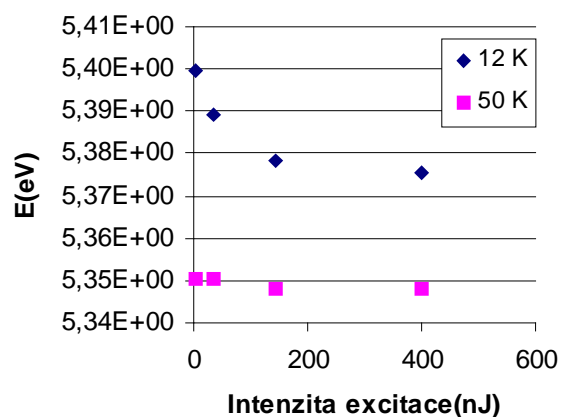
Z křivek FE bylo možné určit teplotu vzorku při rekombinaci, a ta byla vyšší než nastavená na kryostatu. To je způsobeno vysokou počáteční hustotou nosičů, která se kondenzací ještě zvýší, a proto účinně probíhá Augerova rekombinace. Ta kapalinu zahřeje a také značně zkrátí její dobu života. Jelikož pro nízké teploty kondenzuje většina nosičů, které rychle rekombinují, i detekované záření z excitonů bude odpovídat větší teplotě, než je nastaveno na kryostatu. Z důvodů velmi odlišných dob života ale pozorujeme rozdíl mezi teplotami volných excitonů a EHL. Dále pro 200 nm dochází k vysoké excitaci přes zakázaný pás hluboko do vodivostního pásu, nosiče tak mají velkou kinetickou energii, která se také odrazí v teplotě. Ze všech těchto důvodů už při 50 K máme luminescenci odpovídající hranici kritické teploty, tedy zhruba 170 K, a proto pro vyšší teploty stihne zkondenzovat jen malá část nosičů. Z tohoto důvodu s rostoucí teplotou dochází ke zvýšení poměru velikosti signálu od FE vůči EHL, a proto pro teploty 100 K a další už parametry EHL (případně EHP) nelze řádně určit a v grafech tedy nejsou obsaženy.

Velikost excitace se odrazí pouze ve velikosti signálu, v grafu 3.5 je vidět, že závislost je přibližně lineární. Dále byly spočteny další parametry EHL jako Fermiho energie E_F , chemický potenciál μ a výstupní práce ϕ v závislosti na velikosti excitace v grafech 3.6 – 3.8. E_F byla určena jako jednoduchý součet kvazifermiho energií F_e a F_h , chemický potenciál dle obrázku 1.5 a výstupní práce dle vztahu (1.23). K teplotní závislosti nebyl dostatek bodů měření, nicméně v [23] jsou tyto parametry jako funkce teploty kompletně popsány. Jelikož Fermiho energie je podle vzorců (3.4) závislá pouze na hustotě kapaliny a teplotě, zůstává víceméně konstantní pro všechny

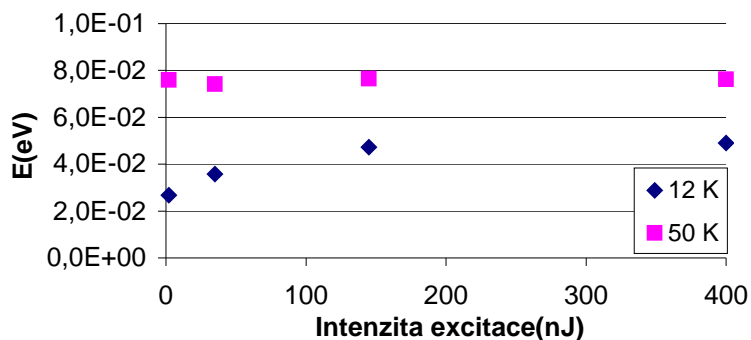
excitace. Změna redukce zakázaného pásu je jediné zodpovědná za posun chemického potenciálu a výstupní práce pro různé excitace.



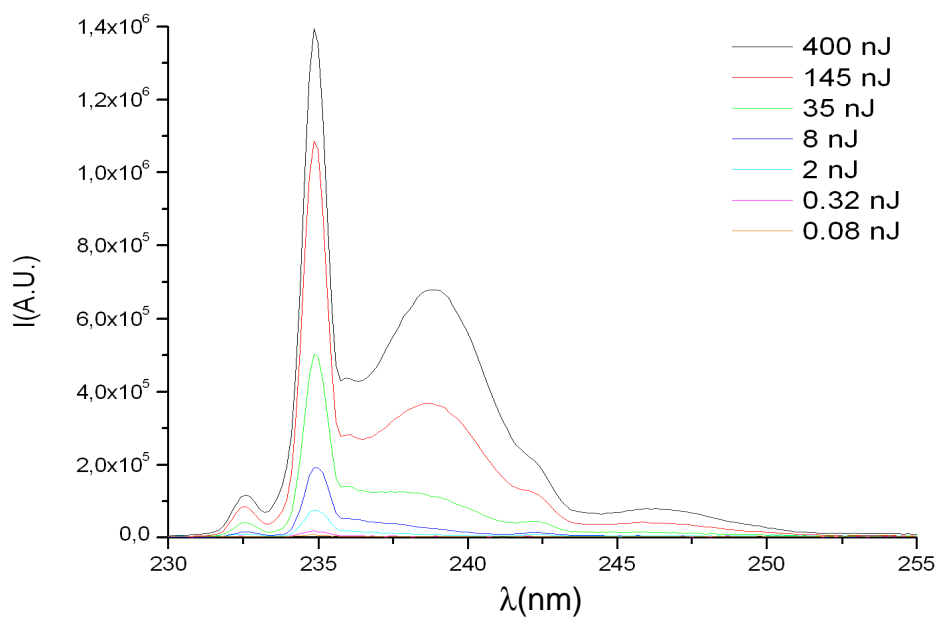
Graf 3.6 – Fermiho energie v závislosti na en.pulsu



Graf 3.7 – Chemický potenciál v závislosti na en.pulsu

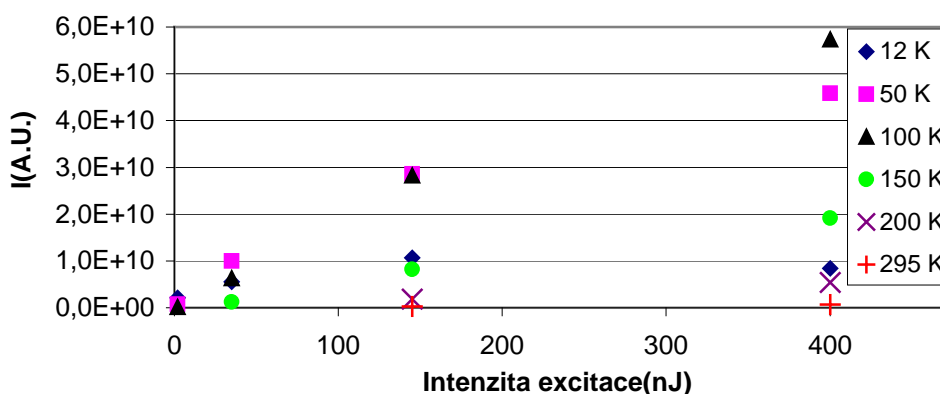


Graf 3.8 – Výstupní práce v závislosti na en.pulsu

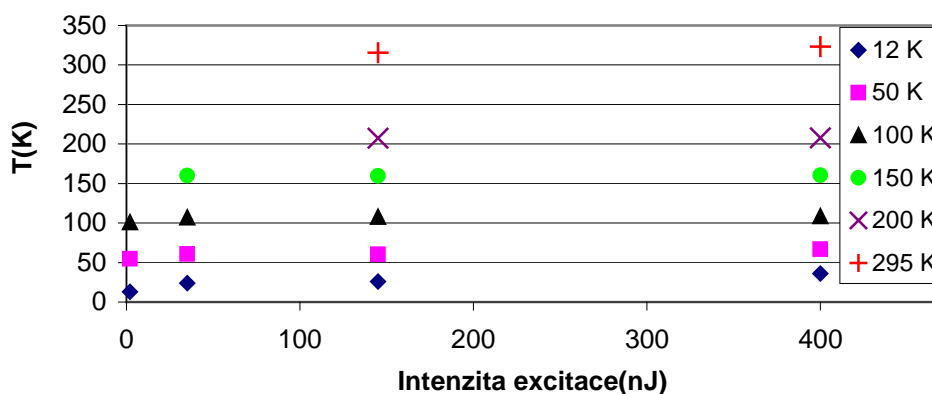


Graf 3.9 – luminiscenční spektrum pro 12 K a různé energie pulsu

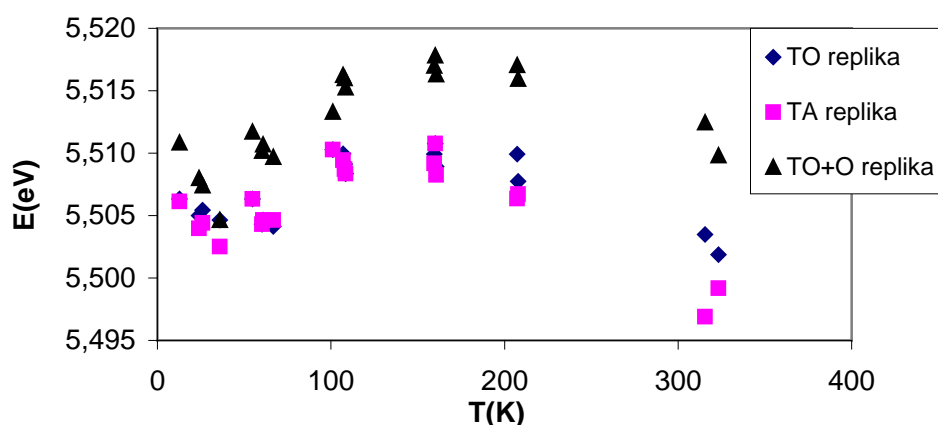
Podobně jako pro EHL detekujeme ve spektru 3 výrazné repliky FE. Při 12 K je patrná ještě LO-replika. Pro vyšší teploty dochází ke slití TO- a TA-replik a přesnější určení teploty a rozšíření σ je proto ztížené. I pro 295 K ale lze určit, že teplota roste s větší excitací, viz graf 3.10. Nejvýraznější změna je pro nízké teploty, což souvisí s již zmíněnou kondenzací a Augerovou rekombinací. Intenzita luminiscence opět přímo závisí na velikosti excitace, jak ukazuje graf 3.11. Poměry intenzit replik se zdají být konstantní jak s teplotou, tak s excitací, odchylky budou zapříčiněny změnou rozšíření FE-křivek, která se podílí na změně jejich velikosti. Poměr intenzity TA- vůči TO-replice je zhruba 0,08, pro TO+O Γ je zhruba 0,06. V grafu 3.12 je vynesena závislost rozšíření pro každou repliku na teplotě zjištěné z proložení. Je z něj patrné, že s rostoucí teplotou dochází k mírnému rozšíření křivky. Posledním parametrem FE je poloha replik. Její posun oproti základní hladině excitonu zahrnuje disperzní relace fononů a změnu velikosti zakázaného pásu s teplotou. Vývoj v závislosti na teplotě je nemonotónní pro všechny repliky (graf 3.13), největší posun je zaznamenán pro TO+O Γ repliku, která je také nejvíce rozšířená. Tato replika je oproti dalším dvou znatelně jiná, jak je vidět z grafů 3.12 a 3.13.



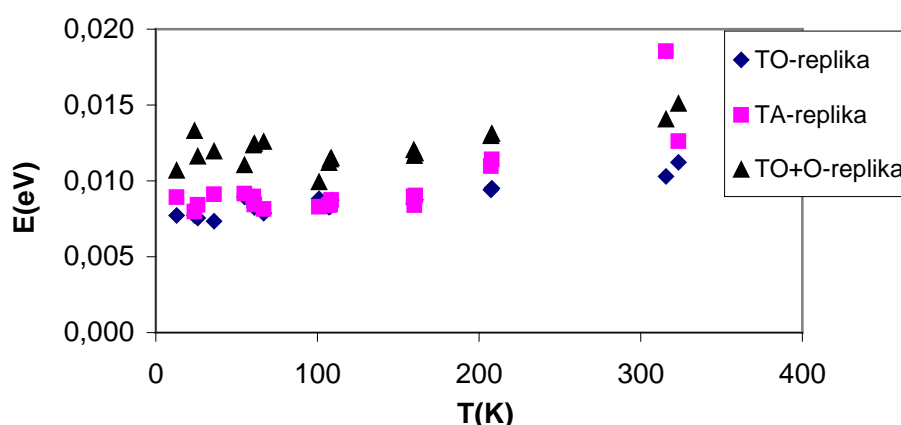
Graf 3.11 – Intenzita luminiscence FE v závislosti na en. pulsu



Graf 3.10 – Teplota FE v závislosti na en. pulsu

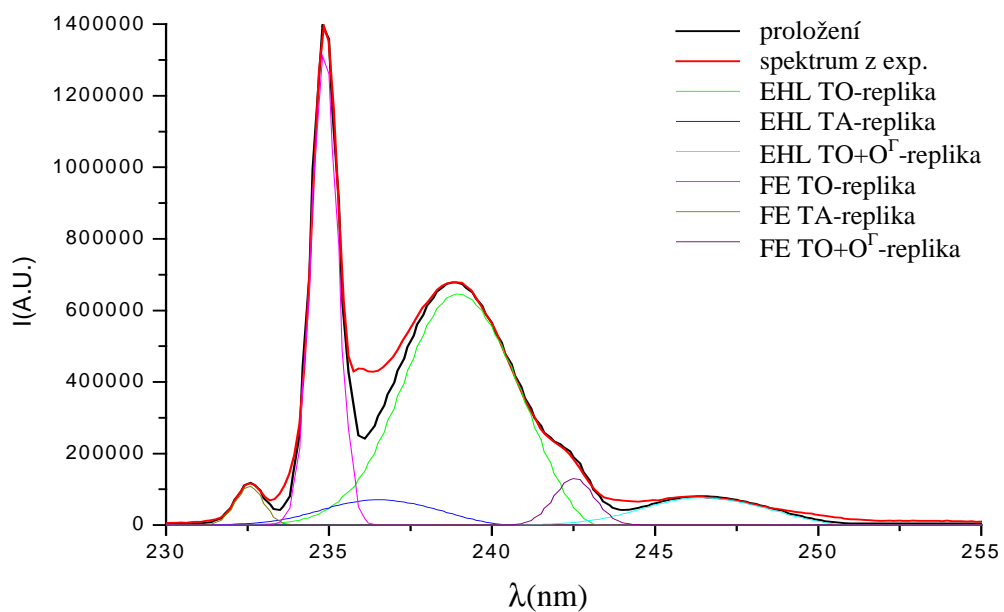


Graf 3.12 – Poloha replik FE v závislosti na teplotě určené z proložení

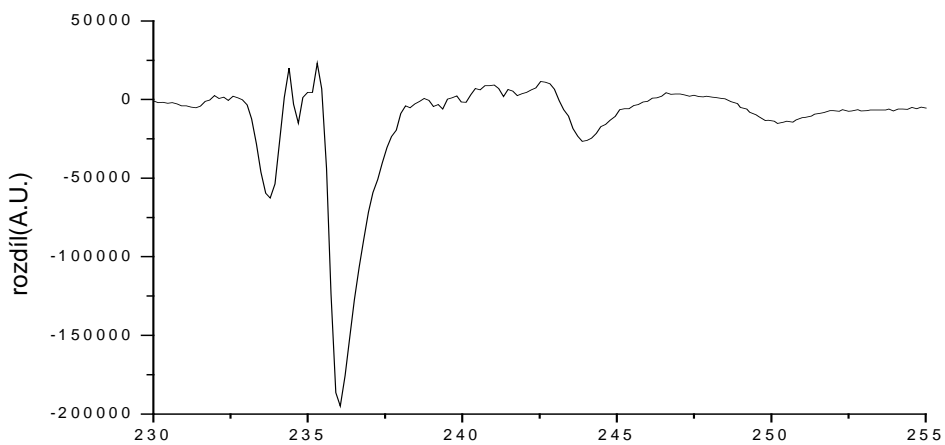


Graf 3.13 – Rozšíření replik FE v závislosti na teplotě určené z proložení

Posledním prvkem luminiscenčního spektra jsou excitonové komplexy. Jejich parametry byly určovány vždy až naposled tak, aby výsledné proložení co nejvíce odpovídalo experimentu. Pro srovnání je v grafu 3.14 ukázáno proložené spektrum bez křivek excitonových komplexů, v grafu 3.15 je zobrazen rozdíl mezi teoretickým modelem a naměřeným skutečným spektrem. Pro vyšší teploty zcela zaniká rozlišitelnost elektron-děrové kapaliny, respektive plazmatu, proto i zjištěné parametry jsou zatíženy velikou chybou. Poloha komplexů je na 5,27 eV a 5,44 eV. Jejich intenzita se příliš nemění, v grafu 1 je vidět, že je zhruba 1,5 násobně vyšší než TA-replika FE. Šířka je přibližně 0,03 eV.



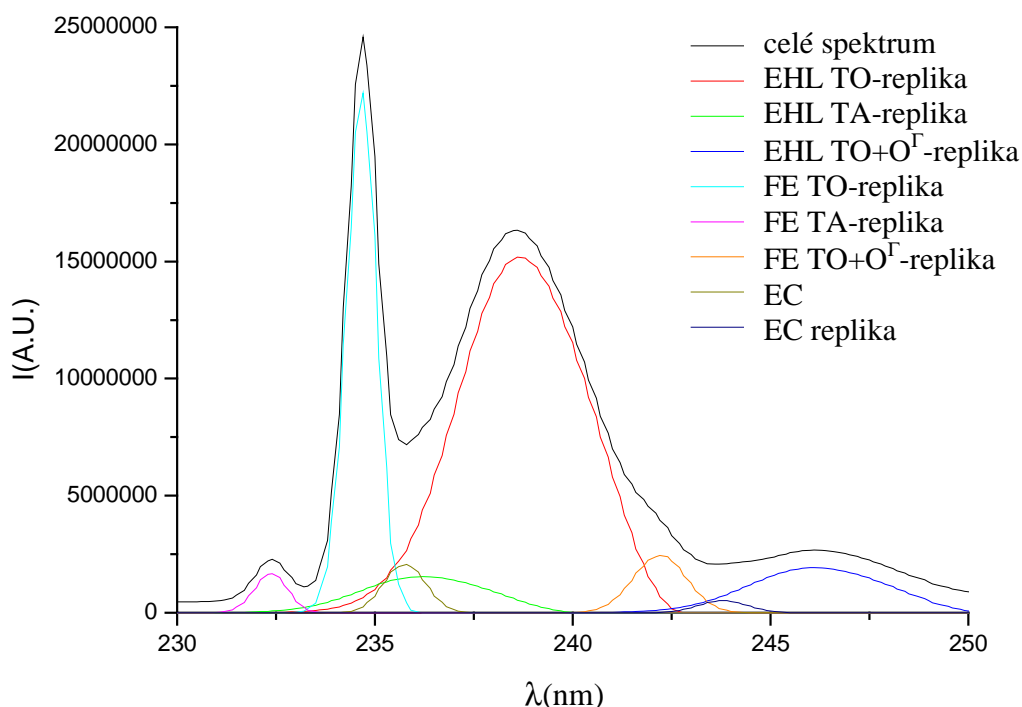
Graf 3.14 – spektrum pro teplotu 12 K, energie v pulsu 400 nJ, bez EC



Graf 3.15 – Rozdíl mezi teoretickým modelem bez EC a experimentem – měření při $T = 12 \text{ K}$, en.pulsu 400 nJ

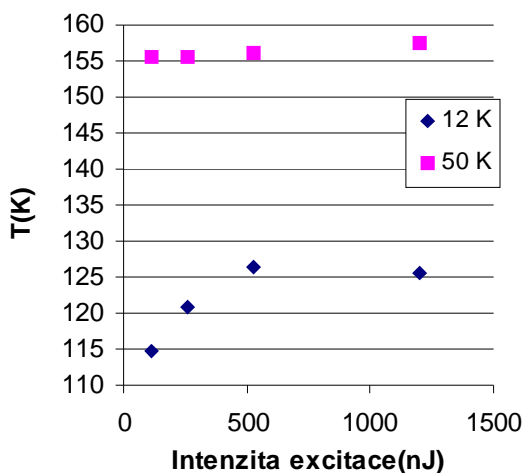
3.1.2 Dvoufotonová excitace (266 nm)

Měření při dvoufotonové excitaci bylo provedeno také pro několik velikostí intenzity a pro stejné body teploty. Jelikož se absorbuje mnohem méně záření než u jednofotonových excitací, k buzení byly potřeba větší energie pulsů. V grafu 3.16 je opět ukázáno spektrum pro nejnižší teplotu a nejvyšší excitaci, tedy 12 K a 1200 nJ. I při letném srovnání je vidět, že luminiscenční spektra pro jednofotonovou a dvoufotonovou excitaci jsou rozdílná. Luminiscence EHL je oproti FE posílena, stejně tak i oproti EC. Víme, že u jednofotonové absorpce dochází k záchytu prakticky veškerého záření blízko povrchu vzorku na rozdíl od dvoufotonové, kdy je množství absorbovaného záření na jednotku délky v úzkém vzorku v zásadě konstantní. Z tohoto důvodu můžeme předpokládat, že tvorbu excitonových komplexů příznivě ovlivňuje buď povrch, anebo vysoká koncentrace nosičů. Dále na povrchu pravděpodobně dochází ke zhášení luminiscence EHL, takže její signál oproti FE je nižší.

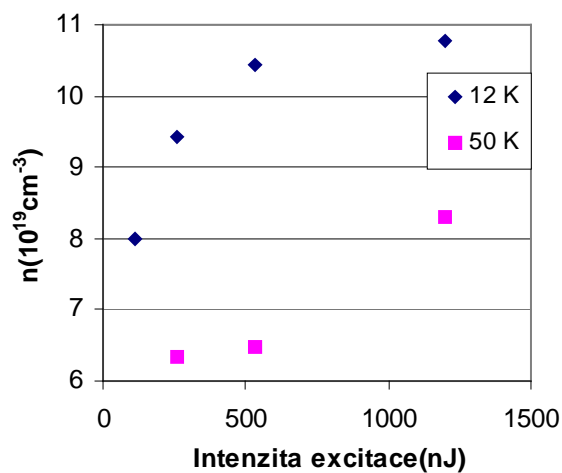


Graf 3.16 – spektrum pro teplotu 12 K, energie v pulsu 1200 nJ, excitace 266 nm

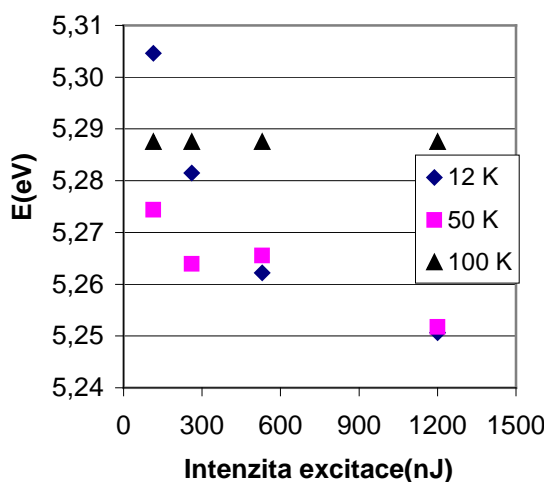
Z těchto důvodů je celý emisní pás EHL lépe charakterizovatelný a určení parametrů je přesnější. V grafu 3.17 vidíme vývoj teploty v závislosti na excitaci. Oproti jednofotonovým měřením lze pozorovat nárůst teploty s velikostí excitace a také i maximální teplota je nižší. Tento nárůst je pravděpodobně způsoben nelinearitou dvoufotonového procesu, protože velikost absorpce je závislá na intenzitě světla, a tak máme výrazně jiné počáteční hustoty nosičů, které ovlivňují účinnost Augerovy rekombinace. V grafu 3.17 je vidět nepřesnost určení teploty, kdy jsme pro pulsy o 530 nJ určili teplotu vyšší než pro 1200 nJ. Pro teplotu kryostatu 50 K už změnu teploty nepozorujeme. V grafu 3.18 vidíme vývoj hustoty EHL v závislosti na excitaci. Překvapivě hustota následuje stejný trend jako teplota, tedy pro vyšší teploty kapaliny máme i vyšší hustotu. Redukovaný zakázaný pás se chová podle představy, že vyšší hustota e-h párů jeho velikost snižuje, jak ukazuje



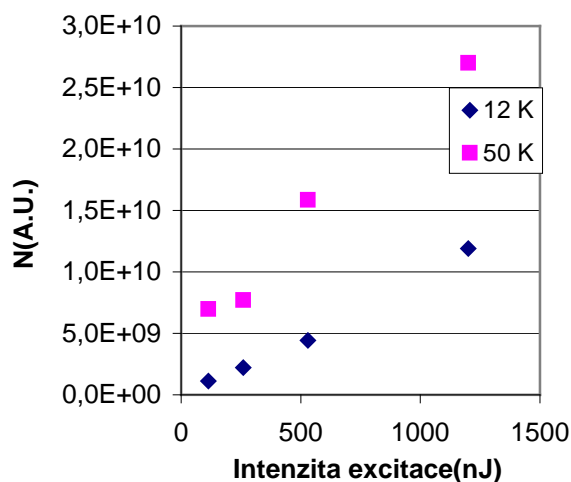
Graf 3.17 – Teplota EHL v závislosti na en.pulsu



Graf 3.18 – Hustota EHL v závislosti na en. pulsu



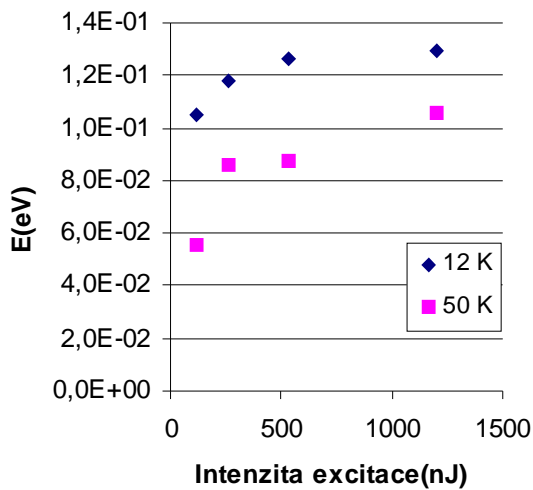
Graf 3.19 – Red.zak pás v závislosti na en.pulsu



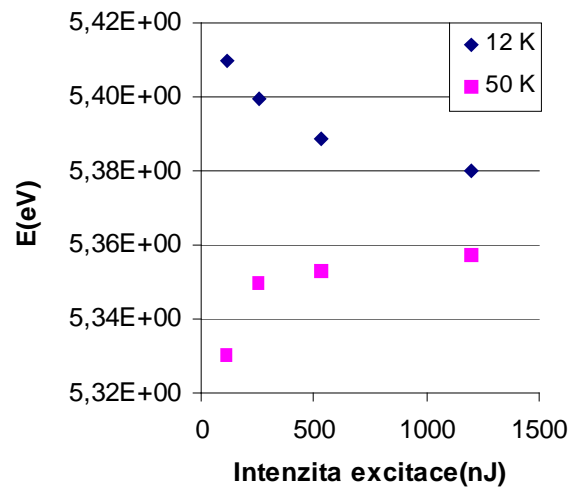
Graf 3.20 – Intenzita lum. v závislosti na en.pulsu

graf 3.19. Intenzita luminiscence sleduje podobný trend jako u jednofotonových měření (graf 3.20).

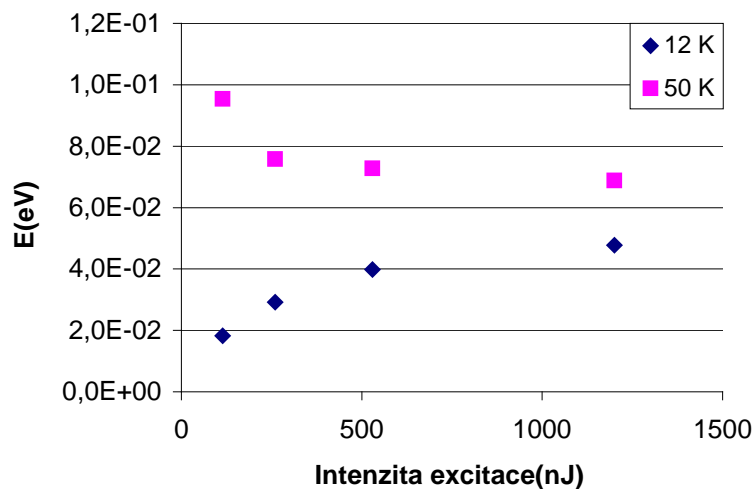
V grafech 3.21 – 3.23 jsou ukázány poslední parametry charakterizující EHD. Fermiho energie se chová dle vývoje hustoty. Chemický potenciál μ a výstupní práce ϕ pro 12 K se chovají stejně jako pro jednofotonovou excitaci, přestože Fermiho energie se s velikostí excitace (tedy teplotou) chová naopak, než je například ve [25]. To je způsobeno velkou redukcí zakázaného pásu, která efekt změny Fermiho energie převáží. Pro 50 K se už tento efekt tak výrazně neprojeví, proto závislost μ a ϕ je opačná. Jinak jsou hodnoty srovnatelné s jednofotonovou excitací a také s [25]: $\mu \approx 5,38$ eV, $\phi \approx 30$ meV a $E_f \approx 140$ meV.



Graf 3.21 – Fermiho energie v závislosti na en.pulsu



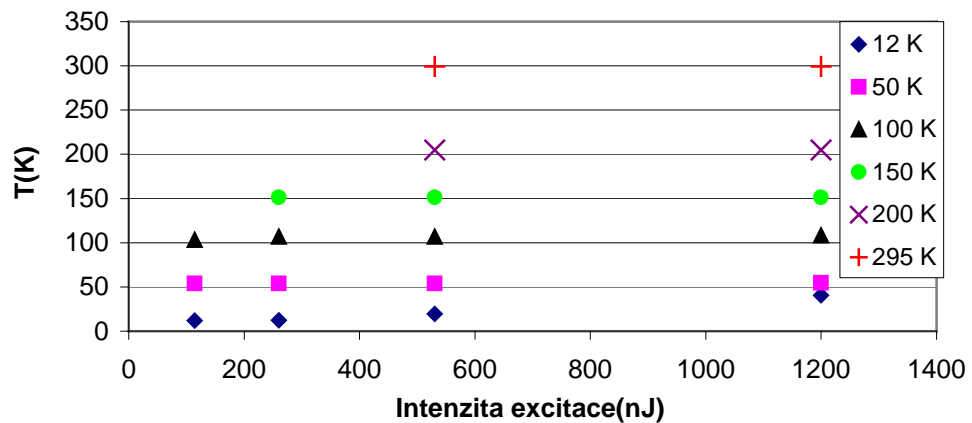
Graf 3.22 – Chem.potenciál v závislosti na en.pulsu



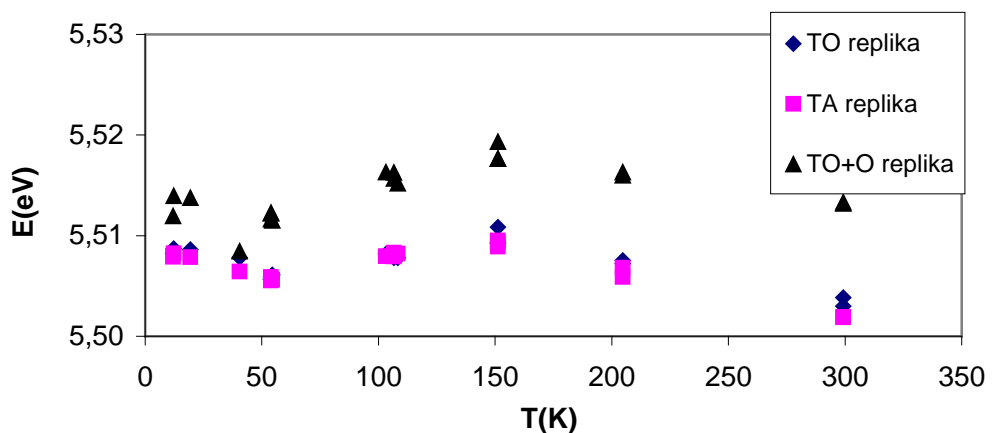
Graf 3.23 – Výstupní práce v závislosti na en.pulsu

Jak se zdá z teplot FE a EHL, opět dochází k ohřevu vzorku i pro dvoufotonovou excitaci. Graf 3.24 je podobný grafu 3.10, největší změna teploty v závislosti na excitaci je pro 12 a 50 K. Zde zjevně z důvodu silnější závislosti počátečního množství nosičů na intenzitě excitace dochází k změně poměru z kondenzovaných a nez kondenzovaných e-h párů.

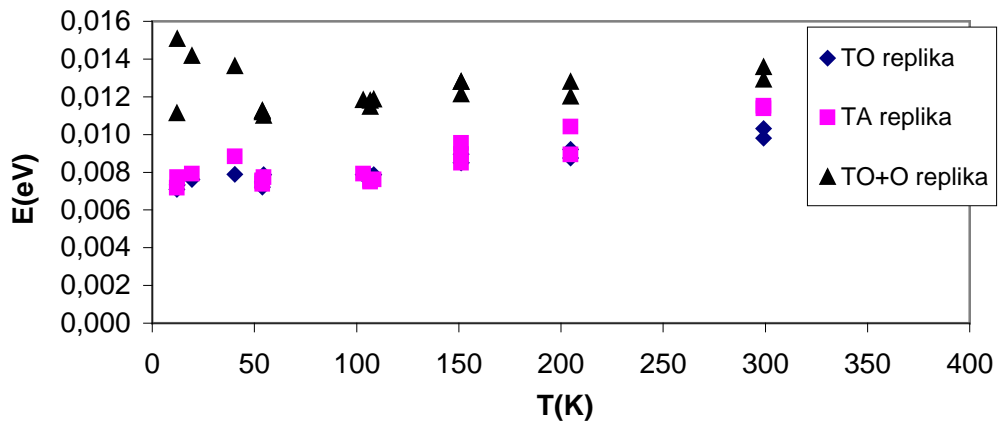
Poměry intenzit replik jsou podobné jako pro excitaci 200 nm. Zajímavostí oproti excitaci 200 nm je nepřítomnost (nebo nerozlišitelnost) LO-repliky, ale naopak za vyšších teplot rozlišitelnost TO+2O^Γ repliky. V grafu 3.25 a 3.26 jsou zobrazena rozšíření a polohy FE replik. Ty se zvláště neliší od jednofotonových měření, různé metody excitace zjevně nemají vliv na luminiscenci volných excitonů. Pokud budeme pokračovat v argumentaci jako pro EHL, povrch vzorku se zdá v případě luminiscence volných excitonů nepodstatný. Pozice excitonových komplexů zůstává stejná, pouze šířka je zhruba poloviční, 0,015 eV.



Graf 3.24 – Teplota replik FE v závislosti na intenzitě excitace



Graf 3.25 – Poloha replik FE v závislosti teplotě určené z proložení



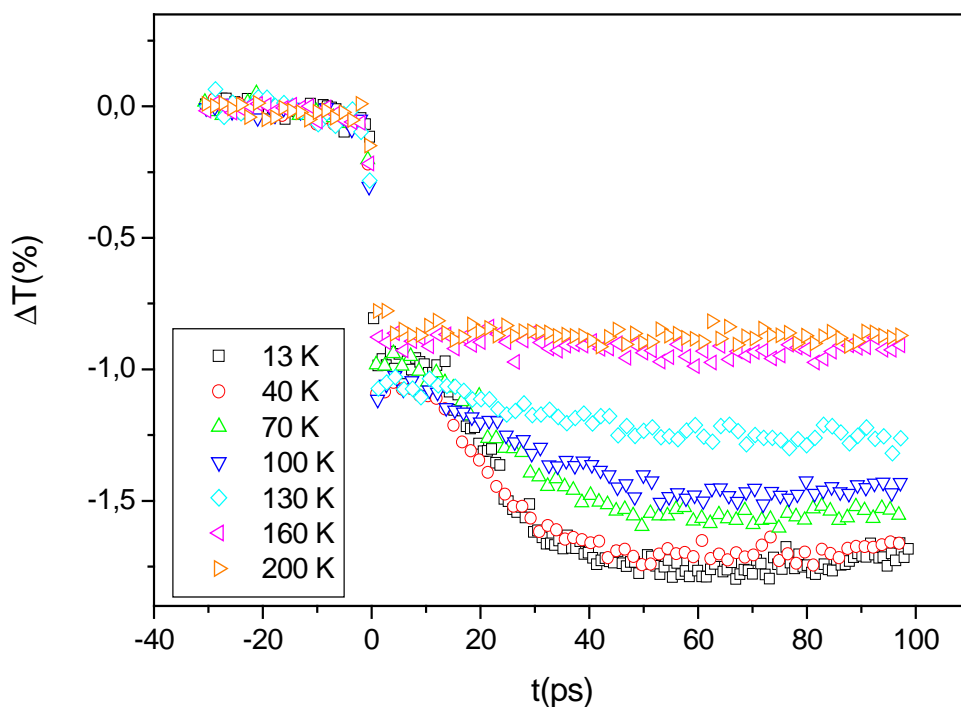
Graf 3.26 – Rozšíření replik FE v závislosti teplotě určené z proložení

3.2 Časově rozlišená měření

3.2.1 Transmisní uspořádání experimentu excitace a sondování

Výsledky z jednofotonové excitace pro různé teploty jsou v grafu 3.27. Sondovací svazek měl energii 0,48 eV. Ihned po excitaci dojde k nárůstu signálu, což značí vznik volných nosičů, které vytváří elektron-děrové plazma. Ty zapříčiní dodatečnou absorpci, což se projeví na její rychlé změně. Poté se objevuje pomalá složka signálu, kterou přisuzujeme tvorbě EHL. Doba, než změna absorpce dosáhne maxima, odpovídá formování kapek z plazmatu. Ta je závislá na teplotě, pro 13 K je 50 ps a dosahuje až hodnoty 100 ps pro 130 K. Pro vyšší teploty už změna transmise není znatelná, což by odpovídalo faktu, že kapky se přestávají tvořit. To, že maximální změna transmise koresponduje s teplotou, by mělo odpovídat různým hustotám elektronů a děr v kapkách. Tato hustota je nejvyšší pro nízké teploty a je značně vyšší než hustota okolního plynu.

Pro dvoufotonovou excitaci dochází k prodloužení dynamiky, jak je vidět z grafu 3.28. Signál by měl opět pocházet z kapek, v časově integrovaných měřeních jsme kondenzaci do EHL potvrdili. Prodloužení doby formování kapek může být způsobeno několika důvody. Zaprvé hustota okolního e-h plynu je mnohem nižší než pro excitaci 200 nm, sběr e-h párů tak bude pomalejší než při vyšších hustotách. Dále uvnitř vzorku bude méně nukleačních center než na povrchu, pokud tedy vznik kapek



Graf 3.27 – Transmisní uspořádání experimentu excitace a sondování, excitace 6,2 eV (5 mJ/cm^2), sondování 0,48 eV

Graf 3.28 – Transmisní uspořádání experimentu excitace a sondování, excitace 4,7 eV (80 mJ/cm^2), sondování 0,48 eV

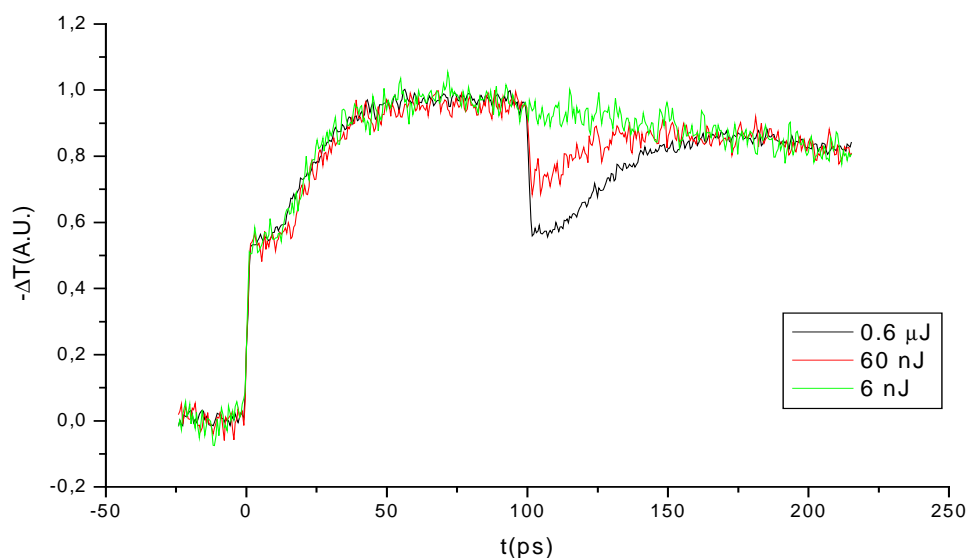
bude probíhat hlavně tam, musí elektrony a díry doputovat difúzí zevnitř vzorku na povrch. To tedy také zpomalí formování kapek do rovnovážné hustoty a velikosti.

Poslední dva důvody budou mít ale zcela minoritní roli. Pro 13 K dosáhne kapalina rovnováhy po 300 ps a pro 50 K až po 500 ps.

Dalším rozdílem je ztráta pomalé části signálu pro teploty 100 K a výše. Kritická teplota kondenzace je závislá na hustotě EHP, pro nižší hustoty se příslušně sníží i kritická teplota, a proto nad 100 K už formování kapek nepozorujeme.

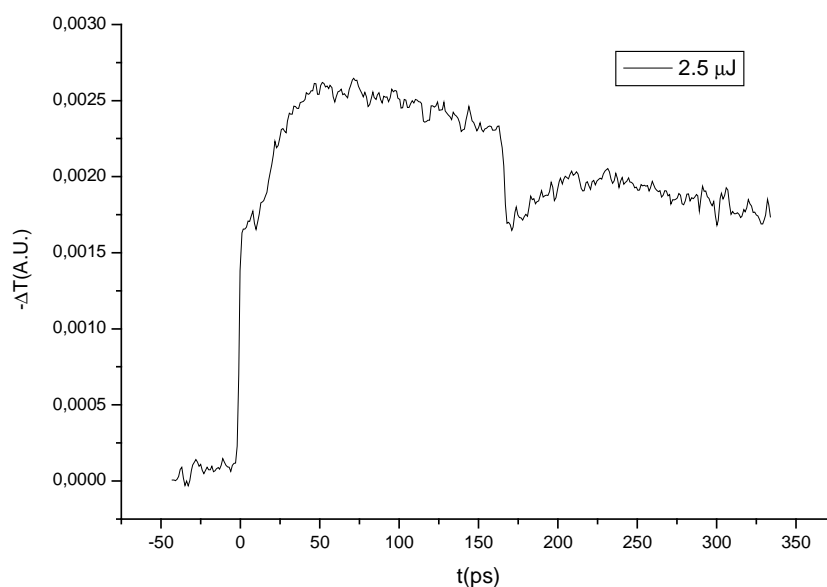
3.2.2 Vícesvazkový experiment excitace a sondování

Tento experiment byl proveden pro několik konfigurací. Ve všech byl k excitaci použit svazek 200 nm. V trojsvazkovém uspořádání byla síla excitačního svazku 300 nJ. Sondovací svazek měl vlnovou délku 2100 nm stejně jako třetí svazek. Tento svazek byl přiveden na vzorek 100 ps po excitaci. V grafu 4.29 je jeho efekt vidět snížením změny transmise na hodnotu před formováním kapek pro největší intenzitu třetího svazku. Tento pokles pro slabší intenzity klesá, až pro 6 nJ není znatelný. Porovnáním této křivky, která ukazuje dynamiku rekombinace elektronů a děr, s ostatními se ukazuje, že třetí svazek způsobil vypaření kapek, které se po odeznění paprsku začínají opět formovat. Je vidět, že dynamika opětovné kondenzace zůstává stejná.

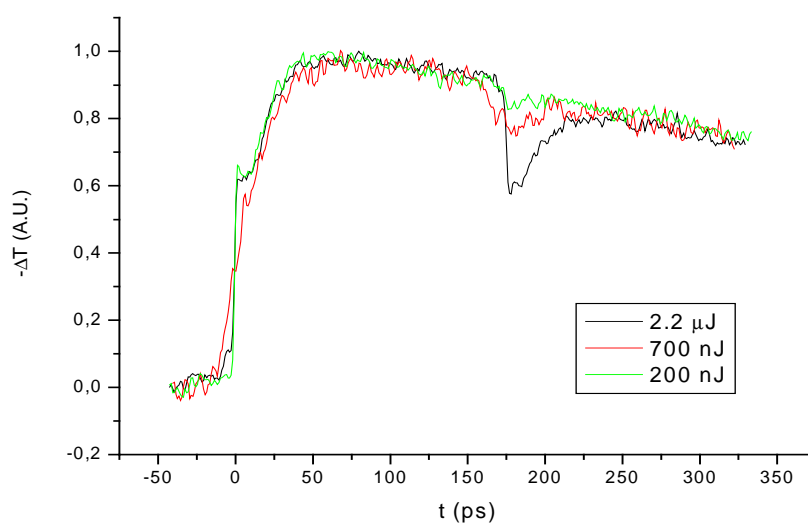


Graf 3.29 – Trojsvazkový experiment pro 12 K pro různé intenzity 3. svazku, excitace 200 nm o energii 300 nJ, sondování 2100 nm, 3. svazek 2100 nm

V grafech 3.30 a 3.31 jsou výsledky experimentů, kde třetím svazkem byl výstup z generátoru 4. harmonické frekvence. Výsledky jsou stejné jako v grafu 3.29. V obou případech dochází po odeznění třetího svazku k návratu k původní dynamice.

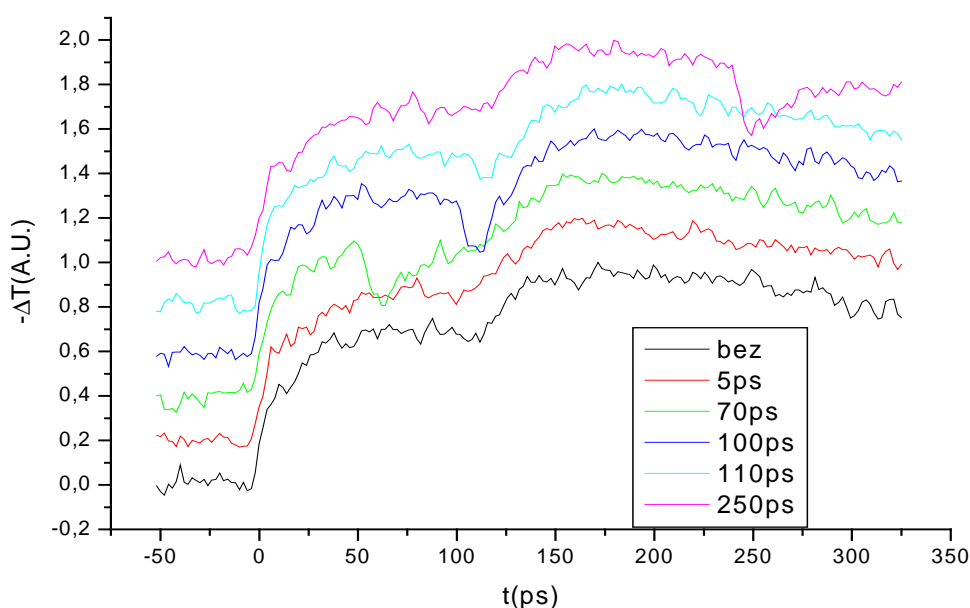


Graf 4.30 – Trojsvazkový experiment pro 12 K, excitace 200 nm o energii 300 nJ, sondování 2100 nm, 3. svazek 400 nm



Graf 4.31 – Trojsvazkový experiment pro 12 K pro různé intenzity 3. svazku, excitace 200 nm o energii 300 nJ, sondování 2100 nm, 3. svazek 800 nm

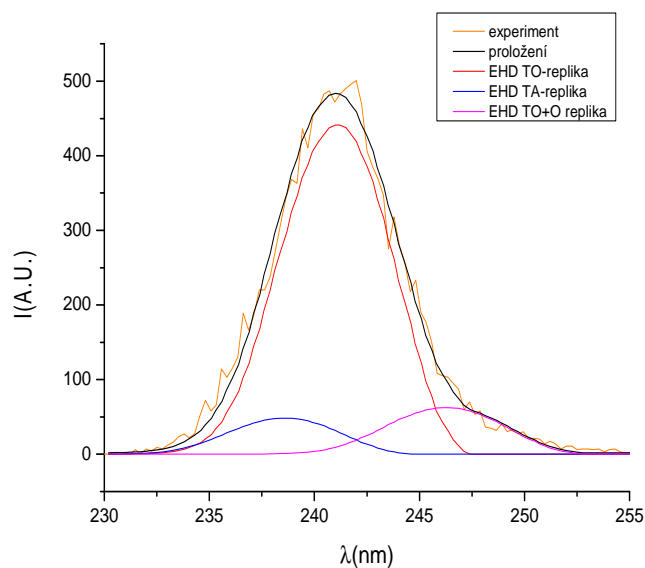
Poslední modifikací bylo přidání ještě jednoho svazku. Ten měl vlnovou délku 200 nm a byl přiveden na vzorek 100 ps po excitaci. Jeho intenzita byla stejná jako excitačního, 100 nJ. Pomocí druhé zpožďovací dráhy byl posunován třetí svazek o vlnové délce 2100 nm. V grafu 4.32 vidíme, že druhým 200 nm svazkem zlepšujeme kondenzaci kapek místo toho, abychom jí bránili. Tento výsledek je podobný [34], kde se také slabým pulsem zvyšoval signál od EHL. Třetí svazek kapalinu opět v různých časech vypařuje, jelikož tato vlnová délka k excitaci vzorku a tím pádem ke zvýšení hustoty EHP nepřispívá, ale způsobuje pouze destabilizaci kapek. Zajímavým výsledkem je, že pro zpoždění 250 ps, kdy jsme za reexcitací vzorku, dochází k poklesu signálu na hranici danou dynamikou po excitaci prvním svazkem, tedy nastává pokles jen na hodnotu před reexcitací.



Graf 3.32 – Čtyřsvazkový experiment pro různá zpoždění třetího svazku, excitace 200 nm, reexcitace 200 nm po 100 ps, oba o energii 100 nJ, sondování a třetí svazek 2100 nm, křivky posunuty, aby se nepřekrývaly

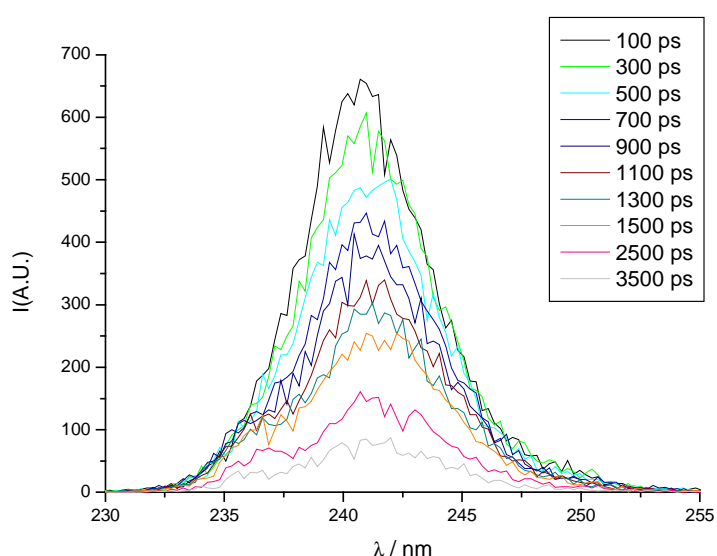
3.2.2 Měření s detekcí rozmítací kamerou

Tvar luminiscence, který jsme získali z detekce rozmítací kamerou, byl velmi rozšířený, proto bylo nutné před určováním dalších parametrů najít rozšíření dané detekční soustavou. Z časově integrovaných měření známe pro nejnižší teploty parametry elektron-děrové kapaliny. Tyto parametry jsou dány rekombinací elektronů a děr v kapalině a jsou nejvíce ovlivněny stabilním stavem, ve kterém kapalina zůstává nejdéle a dojde tak k nejvyššímu počtu rekombinací. Z publikovaných výsledků víme, že kapalina by po 300 ps již měla být stabilně vytvořená. Vybrali jsme tedy čas 500 ps po excitaci (při 300 ps ještě luminiscence nedosáhla plné šířky) a teplotu 13 K a modifikovali jsme postup pro časově integrovaná měření. Jelikož rozšíření způsobené aparaturou je oproti měřením spektrografem značné, je nutné aplikovat stejný postup jako pro luminiscenci volných excitonů na EHL, a tedy provést konvoluci s Gaussovou funkcí. Pro 500 ps jsme doplnili za hodnoty ovlivňující tvar křivky výsledky z časově integrovaných měření pro danou teplotu, tedy $n = 1,154 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $T = 144,8 \text{ K}$. Pak byla proložena změřená křivka a bylo získáno rozšíření $\sigma = 0,067 \text{ eV}$. Toto rozšíření pak bylo zachováno fixní a aplikováno na ostatní časy. Jak se proložení shodovalo s měřením, je ukázáno na grafu 3.33.



Graf 3.33 – spektrum pro $T = 13 \text{ K}$, 500 ps po excitaci

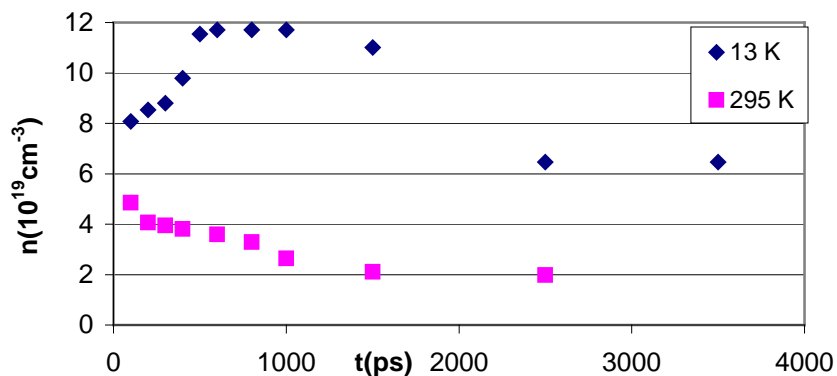
Dynamika kapaliny byla sledována až do času 3,5 ns po excitaci. V grafu 3.34 jsou zobrazeny výsledky pro několik časů. Na první pohled je vidět, že poloha maxima luminiscence se pohybuje. Dále se také mění šířka. To je potvrzeno aplikovaným teoretickým modelem luminiscence, kdy lze spektrum rozložit na 3 repliky EHL, ke kterým se v časech větších než 1000 ps začíná přidávat slabá luminiscence FE. Bylo zjištěno, že v čase se nemonotónně mění hustota kapaliny, kdy kondenzací dochází k zahušťování elektronů a děr, které pak rekombinují a hustotu v kapkách zase snižují.



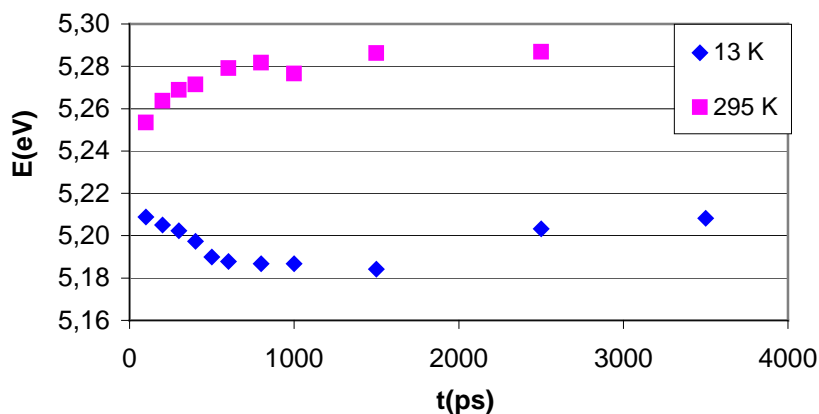
Graf 3.34 – spektrum pro $T = 13$ K v různých časech po excitaci

Jak je vidět v grafu 3.35, situace pro pokojovou teplotu je zcela jiná. Zde dochází k setrvalému zmenšování hustoty, která se ustanoví hned na počátku po excitaci. To vyúsťuje v zužování luminiscenční čáry a jejímu posunu směrem k vyšším energiím. Tento jev ale není způsoben pouze zmenšením redukce zakázaného pásu, jehož časový vývoj je v grafu 3.36, ale také dominantnější luminiscencí volných excitonů. Pro čas 2,5 ns po excitaci pro 295 K není možné úspěšně proložit křivku jen luminiscencí volných elektron-děrových párů (v tomto případě se nenacházejí v kapalině, ale plazmatu). Vysokoenergetická část je totiž příliš strmá, než aby odpovídala EHP. Že se bude jednat hlavně o volné excitony, je vidět v grafu 3.37, kde je zřetelný malý vrchol ve spektru pro 13 K odpovídající TO-replíce FE, jehož poloha koinciduje s maximem křivky pro 295 K. V grafu je

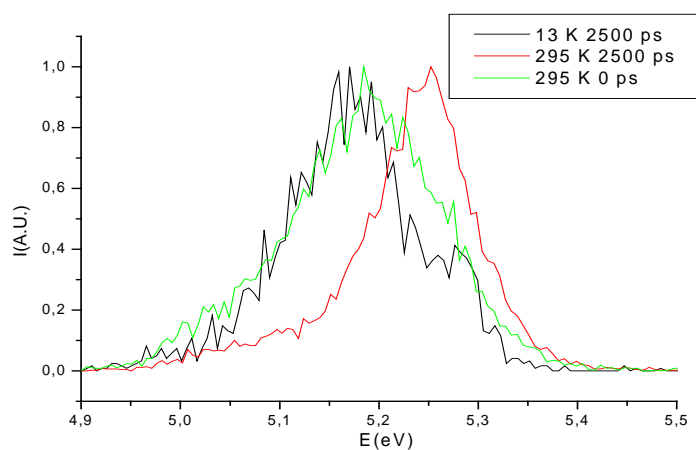
ještě spektrum v okamžiku excitace, jehož nízkoenergetický náběh koinciduje s náběhem pro 13 K. V krátkých časech po excitaci je tedy luminiscence dána



Graf 3.35 – Hustota EHL v závislosti na čase po excitaci



Graf 3.36 – Reduk. zak. pás v závislosti na čase po excitaci



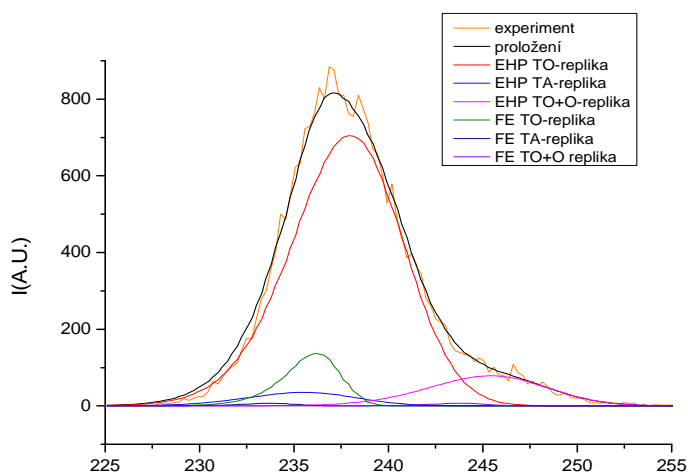
Graf 3.37 – Srovnání poloh luminiscenčních křivek

hustotou vyexcitovaných nosičů. Pro určování hodnot parametrů EHP a FE jsme na této teplotě postupovali tedy od časového bodu 2,5 ns k počátku, protože zde bylo možné nejlépe pozorovat vliv FE a určit parametry, které jsme už dále neměnili, jako jsou teplota, která byla zvolená rovná hodnotě na kryostatu, a poloha 5,45 eV.

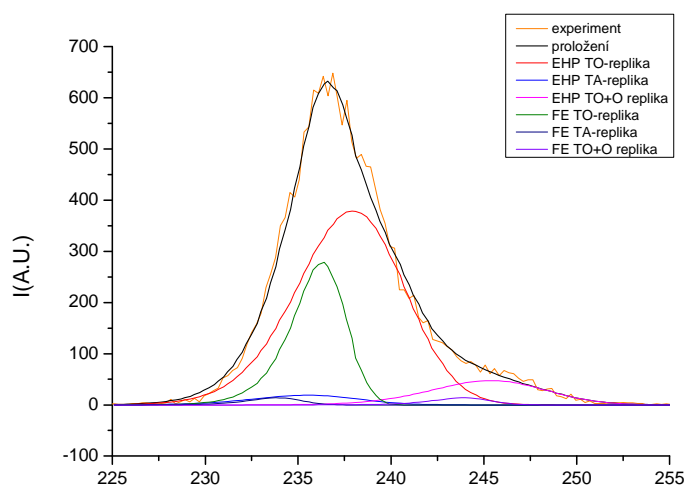
Síla luminiscence FE se časem zvyšuje, jak je vidět v grafech 3.38 a 3.39, kde je spektrum rozděleno na jednotlivé složky. Intenzita luminiscence se stabilizuje FE po 1000 ps, což odpovídá dlouhé době života excitonů, kterou časová škála několika ns nedokáže zachytit.

Při vysokých teplotách tedy pozorujeme, že zářivá rekombinace volných elektronů a děr je značně zeslabena, protože ve spektru narůstá vliv luminiscence volných excitonů již několik stovek ps po excitaci, přestože doby života jsou řádově vyšší. V grafu 3.41 jsou opět ukázána spektra pro různé časy po excitaci, tentokrát pro teplotu 295 K.

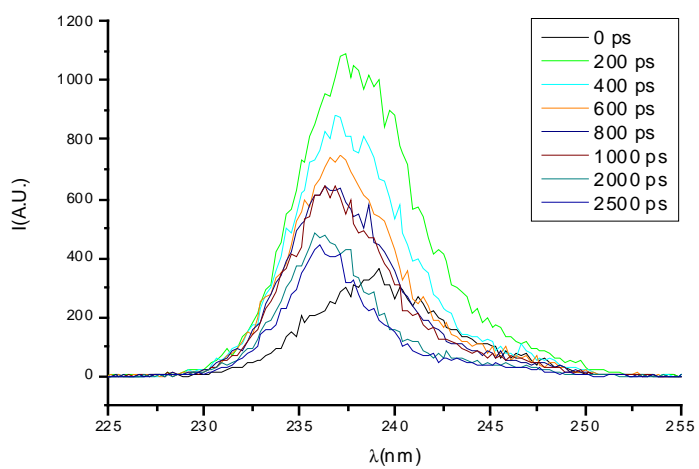
Je nutno poznamenat, že polohy luminiscence EHP a FE jsou v rozmítací kameře posunuty oproti časově integrovaným měřením. Důvodem bude nepřesná kalibrace, podle srovnání odpovídající posunu 40 meV.



Graf 3.38 – spektrum pro T = 295 K, 400 ps po excitaci



Graf 3.39 – spektrum pro T = 295 K, 1000 ps po excitaci



Graf 3.40 – spektrum pro $T = 295$ K v různých časech po excitaci

Závěr

V předložené diplomové práci byla zkoumána luminiscence elektron-děrové kapaliny a volných excitonů v CVD diamantu. Byly představeny výsledky experimentů, které probíhaly při excitačních délkách 200 a 266 nm. Dále byla měněna intenzita excitace a teplota.

Bylo zjištěno, že s měnící se teplotou se výrazně mění i charakter luminiscence, jelikož pro vyšší teploty poměr zkondenzovaných nosičů značně klesá, až pro nadkritickou teplotu $T \sim 170$ K ke kondenzaci přestane docházet. Luminiscence EHL ale přestane být ve spektrech patrná již mnohem dříve. Důvodem je velmi účinná rekombinace volných excitonů, která příspěvky od kapaliny zastíní.

K popsání luminiscenčních spekter byl použit teoretický model, v němž byly přítomny 3 fononové repliky (TO, TA, TO+O $^{\Gamma}$) e-h kapaliny, volných excitonů a excitonových komplexů. Tento model byl použit k proložení časově integrovaných spekter, model bez excitonových komplexů byl použit pro spektra získaná z detekce rozmítací kamerou. Z proložení křivek byla určena hustota kondenzace EHL, která se pohybuje v rozmezí $3 - 12 \cdot 10^{19} \text{ cm}^3$ v závislosti na teplotě. Také bylo zjištěno, že teplota určená z proložení se pro EHL velmi liší od té nastavené na kryostatu. Tento jev byl vysvětlen Augerovou rekombinací, která je velmi účinná pro tak vysoké hustoty nosičů a značně přispívá ke krátké době života EHL. Rozdílné doby života FE a EHL způsobují, že určená teplota pro oba typy luminiscence se vzájemně liší. Rozmítací kamerou byl detekován přechod od luminiscence EHL k FE, který se projeví posunem polohy maxima celkové luminiscence v závislosti na teplotě a čase.

Další časově rozlišené výsledky byly získány metodou excitace a sondování. Zde bylo zjištěno, že doby kondenzace závisejí na tom, zda byl vzorek excitován jednofotonově nebo dvoufotonově. Tato skutečnost byla přisouzena rozdílným počátečním hustotám generovaných nosičů. Dále byl přidán jeden nebo dva další svazky a byl pozorován vliv na kondenzaci do EHL, který byl v závislosti na charakteru svazku kladný nebo záporný.

Literatura

- [1] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Intrinsic edge absorption in diamond*, Proc. Roy. Soc. A **277**, 312 (1964)
- [2] H. Armon, J. P. F. Sellschop, *Angular dependence of electron-energy-spectroscopy: Application to diamond*, Phys. Rev. B **26**, 3289 (1982)
- [3] J. R. Chelichowsky, G. Louie, *First-principles linear combination of atomic orbitals method for cohesive and structural properties of solids: Application to diamond*, Phys. Rev. B **29**, 3470 (1984)
- [4] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, *Intrinsic and extrinsic recombination radiation from natural and synthetic aluminum-doped diamond*, Phys.Rev **140**, A352(1965)
- [5] J. Frenkel, *On the transformation of light into heat in solids*, Phys. Rev. **37**, 17 (1931)
- [6] I. Pelant, J. Valenta, *Luminiscenční spektroskopie I. Objemové krystalické polovodiče*, 1.vydání: Nakladatelství Academia, Praha 2006
- [7] R. Sauer, N. Teofilov, K. Thonke, *Exciton condensation in diamond*, Diam. and Rel. Mat. **13**, 691-699 (2004)
- [8] N. Teofilov, *Optical investigations on the wide bandgap semiconductors diamond and aluminumnitride*, Dissertation (2007)
- [9] C.Rauch, *Millimeter Cyclotron Resonance Experiments in Diamond*, Phys. Rev. Lett. **7**, 83 (1961)
- [10] K. Takiyama, M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita, T. Oda, *Photoluminescence and decay kinetics of indirect free excitons in diamonds under the near-resonant laser excitation*, Sol. St. Comm. **99**, 11 (1996)
- [11] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami, *Creation of supercooled exciton gas and transformation to electron-hole droplets in diamond*, Phys. Rev B **68**, 081202 (2003)
- [12] M. Kozák, F. Trojánek, P. Malý *Large prolongation of free-exciton photoluminescence decay in diamond by two-photon excitation*, Opt. Lett. **37**, 11 (2012)

- [13] H. Haug: *Introduction*, V Haug H. (ed.): *Optical nonlinearities and instabilities in Semiconductors*, Academic Press, New York 1988
- [14] P. L. Gourley, J. P. Wolfe, Phys.Rev.Lett. **40**, 526 (1978)
- [15] Keldysh L. V., *Proc. 9th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Moscow* (1968)
- [16] J. R. Haynes, *Experimental observation of the excitonic molecule*, Phys. Rev. Lett. **17**, 860 (1966)
- [17] T. M. Rice, *The electron-hole liquid in semiconductors: Theoretical aspects*, V: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (eds): *The electron-hole liquid in semiconductors*, Sol. St. Ph. **32**, Academic Press, New York 1977
- [18] J. C. Hensel, T. G. Phillips, G. A. Thomas, *The electron-hole liquid in semiconductors: Experimental aspects*, V: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (eds): *The electron-hole liquid in semiconductors*, Sol. St. Ph. **32**, Academic Press, New York 1977
- [19] D. Pines, *A collective description of electron interactions: IV. Electron interaction in metals*, Phys. Rev. **92**, 626 (1953)
- [20] R. N. Silver, *Hydrodynamic approach to electron-hole droplet nucleation and stability*, Phys. Rev B **17**, 10 (1978)
- [21] M. A. Vouk, *Conditions necessary for the formation of the electron-hole liquid in diamond and calculation of its parameters*, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **12**, 2305 (1979)
- [22] K. Thonke, R. Schliesing, N. Teofilov, H. Zacharias, R. Sauer, A. M. Zaitsev, H. Kanda, T.R. Anthony, *Electron-hole drops in synthetic diamond*, Diam. and Rel. Mat. **9**, 428-431 (2000)
- [23] E. A. Guggenheim, *The principle of corresponding states*, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945)
- [24] R. Sauer, N. Teofilov, K. Thonke, *Exciton condensation in diamond*, Diam. and Rel. Mat. **13**, 691-699 (2004)
- [25] R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, M. Kuwata-Goonokami, *Formation of high T_c electron-hole liquid in diamond*, Phys. Rev. Lett. **88**, 5 (2002)
- [26] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, M. Kuwata-Goonokami, *Creation of supercooled exciton gas and transformation to electron-hole droplets in diamond*, Phys. Rev. B **68**, 081202 (2003)
- [27] M. G. Donato, G. Messina, G. Verona Rinati, G. Faggio, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, S. Santangelo, P. Tripodi, C. Verona, *Exciton*

- condensation in homoepitaxial chemical vapor deposition diamond*, J. of App. Phys. **106**, 053528 (2009)
- [28] K. Murayama, Y. Sakamoto, T. Fujisaki, S. Yamasaki, H. Okushi, *Free-exciton luminescence spectrum broadening due to excitonic complex in diamond*, Diam. and Rel. Mat. **16**, 958-961 (2007)
- [29] L. M. Smith, J. P. Wolfe, *Time-resolved study of electron-hole plasmas near the liquid-gas critical point in Si: Evidence for a second condensed phase*, Phys. Rev. B **51**, 12 (1995)
- [30] R. B. Hammond, T. C. McGill, J. W. Mayer, *Temperature dependence of the electron-hole liquid luminescence in Si*, Phys. Rev. B **13**, 3566 (1976)
- [31] M. Willatzen, M. Cardona, N.E. Christensen, *Linear muffin-tin-orbital and kp calculations of effective masses and band structure of semiconducting diamond*, Phys. Rev. B **50**, 18054 (1994)
- [32] L. Reggiani, D. Waechter, S. Zukotynski, *Hall-coefficient factor and inverse valence-band parameters of holes in natural diamond*, Phys. Rev. B **28**, 3550 (1983)
- [33] J. Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, *Enhanced formation of electron-hole droplets in diamond by a weak pulse injection*, Conf. on lasers and el.-opt. (2008)

Seznam zkratek

CVD	depozice z chemických par
EC	excitonové komplexy
EHD	elektron-děrové kapky
EHL	elektron-děrová kapalina
EHP	elektron-děrové plazma
FE	volné excitony
HPHT	příprava za vysokého tlaku a teploty
LCAO	lineární kombinace atomových orbitalů
LO	longitudinálně optický (fonon)
TA	transverzálně akustický (fonon)
TO	transverzálně optický (fonon)