



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Sára Bažíková

**Femtosekundová laserová spektroskopie  
diamantu**

Katedra chemické fyziky a optiky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2017

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Název práce: Femtosekundová laserová spektroskopie diamantu

Autor: Sára Bažíková

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

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

Abstrakt: Diamant je díky svým mimořádným vlastnostem a širokému zakázanému pásu (5,47 eV) velice slibným materiálem na poli optoelektroniky. Absorpcí ultrafialového světla vznikají v diamantu excitované nosiče náboje - elektrony a díry, které mohou díky vzájemné Coulombické interakci vytvářet excitony. Pro nízké teploty a vysoké koncentrace fotoexcitovaných nosičů může docházet ke kondenzaci nosičů do elektron-děrových kapek a vzniku elektron-děrové kapaliny. Cílem této diplomové práce je navázat na předchozí výzkum na katedře a prozkoumat dynamické chování elektron-děrové kapaliny v objemovém diamantu při nízkých teplotách. Metodami femtosekundové laserové spektroskopie zkoumáme vliv excitačních vlnových délek na dynamiku kondenzace elektron-děrové kapaliny.

Klíčová slova: diamant, femtosekundová laserová spektroskopie, elektron-děrová kapalina

Title: Femtosecond laser spectroscopy of diamond

Author: Sára Bažíková

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc, Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: Due to its extraordinary features and wide bandwidth (5.47 eV), diamond is a very promising material in the field of optoelectronics. By absorbing ultraviolet light, excited charge carriers - electrons and holes - are created in the diamond, which can create excitons due to mutual Coulomb interaction. For low temperatures and high concentrations of photoexcited carriers, carriers can condense into electron-hole droplets and form an electron-hole liquid.

The aim of this diploma thesis is to follow up with previous research at the department and to examine the dynamics of electron-hole liquid in bulk diamond at low temperatures. Using femtosecond laser spectroscopy, we investigate the influence of excitation wavelengths on the dynamics of electron-hole liquid condensation.

Keywords: diamond, femtosecond laser spectroscopy, electron-hole liquid

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Petru Malému, DrSc za výborné vedení a konzultace při psaní práce. Dále děkuji doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. za pomoc v laboratoři a v neposlední řadě děkuji všem, kteří mi byli psychickou oporou po celou dobu studia a psaní práce, zejména rodině a Martinovi.

# Obsah

|  |           |
|--|-----------|
| Úvod                                     | 2         |
| <b>1 Úvod do problematiky</b>            | <b>3</b>  |
| 1.1 Diamant                              | 3         |
| 1.1.1 Struktura a materiálové vlastnosti | 3         |
| 1.1.2 Klasifikace a výroba               | 5         |
| 1.1.3 UV absorpční hrana                 | 6         |
| 1.2 Exciton                              | 8         |
| 1.2.1 Volný exciton                      | 9         |
| 1.2.2 EHL - elektron-děrová kapalina     | 10        |
| 1.3 Excitované nosiče náboje             | 12        |
| 1.4 Laserová spektroskopie               | 18        |
| 1.4.1 Luminiscenční spektroskopie        | 18        |
| 1.4.2 Metody laserové spektroskopie      | 19        |
| <b>2 Experimentální část</b>             | <b>23</b> |
| 2.1 Vzorky                               | 23        |
| 2.2 Experimentální uspořádání            | 23        |
| <b>3 Výsledky měření</b>                 | <b>28</b> |
| 3.1 Fotoluminiscence                     | 28        |
| 3.2 Excitace a sondování                 | 30        |
| <b>4 Diskuse</b>                         | <b>38</b> |
| <b>Závěr</b>                             | <b>46</b> |
| <b>Seznam použité literatury</b>         | <b>48</b> |
| <b>Seznam použitých zkratk</b>           | <b>50</b> |

# Úvod

Diamant patří od nepaměti k výjimečným a obdivovaným materiálům. Jeho obrovskou hodnotu si lidstvo uvědomovalo dávno předtím, než se dostal do povědomí vědců. Mezi vlastnosti, kterými tolik vyniká patří tvrdost, vysoká tepelná vodivost, vysoká mobilita elektronů a děr, velká dielektrická pevnost a velká optická disperze. Díky těmto vlastnostem se stal velmi populárním materiálem pro optoelektroniku. Zejména vysoká tepelná vodivost je vlastnost, díky které lze odstranit problémy s přehříváním součástek.

Diamant byl dlouhou dobu považován za elektrický izolant, díky dopování se ale stává polovodičem s nepřímým zakázaným pásem. Jeho šířka je 5,47 eV. Hdnota přímého přechodu v diamantu je až 7,1 eV. Díky tomu má diamant široký interval optické propustnosti a používá se proto v řadě optických aplikací. V této diplomové práci se zaměřujeme na optickou spektroskopii diamantu. Pomocí ultrarychlé laserové spektroskopie, která bude blíže popsána v první kapitole, zkoumáme tvorbu a doznívání takzvané elektron-děrové kapaliny (EHL) po excitaci laserovým svazkem na vlnových délkách z UV (ultrafialové) oblasti spektra. EHL byla experimentálně potvrzena v roce 2000 [17], doposud však nebylo její chování plně prozkoumáno. Výzkum EHL byl na katedře chemické fyziky a optiky prováděn již v minulosti a tato práce na něj navazuje. Konkrétně se zabývá závislostí dynamiky kondenzace EHL na excitační vlnové délce.

V úvodních kapitolách stručně pojednáme o diamantu, metodách laserové spektroskopie, zejména té s vysokým časovým rozlišením a rozebereme pojmy exciton a EHL. Dále popíšeme poměrně složité experimentální uspořádání jednak pro měření luminiscence a jednak pro měření metodou excitace a sondování. Ve třetí kapitole se budeme věnovat prezentaci výsledků z měření luminiscenčních spekter diamantu za pokojové teploty, ale také za nízkých teplot. Dále prozkoumáme dynamiku vzniku a kondenzace EHL ve vzorku po excitaci vybranými vlnovými délkami z UV spektra pro nízké teploty, kterou získáme metodou excitace a sondování.

Ve čtvrté kapitole budeme diskutovat zjištěné poznatky a v závěru shrneme výsledky práce.

# Kapitola 1

## Úvod do problematiky

### 1.1 Diamant

Diamant, kterého pojmenování pochází z řeckého  $\alpha\delta\alpha\mu\alpha\zeta$  [adamas] a jehož název znamená nezničitelný, je nejtvrděší známý přírodní materiál. Na Mohsově stupnici tvrdosti má hodnotu 10. Dnes již existuje několik umělých materiálů, které mají vyšší tvrdost než diamant, například některé polymerické fullerény získané pod velkým tlakem. Touto a dalšími výjimečnými vlastnostmi z hlediska fyziky a chemie se od nepaměti řadí mezi velmi oblíbené a žádané minerály zejména pro využití ve šperkařství (nejvíce používaný je tzv. brilantový výbrus), nebo při řezání a broušení.

Krása však není jediný důvod, proč se na diamant hledí jako na perspektivní materiál v oblasti optoelektroniky. Vlastnosti jako vysoká tepelná vodivost, velká dielektrická pevnost, či velká optická disperze (index lomu  $n = 2,4237$  pro  $546nm$ ,  $n = 2,729$  pro  $225nm$ ) [1] mu zajišťují popřední místo v materiálovém výzkumu.

#### 1.1.1 Struktura a materiálové vlastnosti

Diamant je jednou ze základních v přírodě se vyskytujících forem uhlíku, tou druhou je grafit, který je naopak jedním z nejměkčích materiálů. Hexagonální struktura grafitu je tvořena vrstvami tvořenými z atomů uhlíku uspořádanými do šestiúhelníku, kde jednotlivé vrstvy spolu drží pouze pomocí slabých interakcí, tzv. van der Waalových sil. Naproti tomu diamant má strukturu modifikované plošně centrované kubické mřížky, kde hrají roli silné kovalentní vazby mezi atomy (viz obr. 1.1).

Diamant projevuje největší tepelnou vodivost ze všech přírodních materiálů,  $20Wcm^{-1}K^{-1}$ , pro porovnání, tepelná vodivost v praxi často používaného GaAs je pouze  $0,55Wcm^{-1}K^{-1}$ . Další skvělou vlastností je také vysoká mobilita elektronů a děr. Z hlediska pásové struktury patří k polovodičům s nepřímým zakázaným pásem o šířce  $5,47eV$  při pokojové teplotě. Přímý přechod má energii  $7,1eV$  [1]. Minimum vodivostního pásu je v k-prostoru podél (100) posunuto oproti vrcholu valenčního pásu (bod T) do  $0,76$  vzdálenosti k 1. Brillounovy zóně (bod X) (viz obr. 1.2)[2]. Díky tomu se diamant hodně používá pro speciální spektroskopické aplikace, jelikož je transparentní napříč širokým spektrálním rozsahem, kde





Porovnání některých materiálových vlastností grafitu a diamantu jsou na obrázku 1.3.

| Characteristic                          | Graphite   | Diamond                                     |
|---|--|---|
| Color                                   | Black with metallic luster   | Colorless                                   |
| Refractive index $n_{D(546\text{ nm})}$ | 2.15   ; 1.81 $\perp$  | 2.43  |
| Density                                 | 2.266 (exp. 1.5–2.2) $\text{g cm}^{-3}$  | 3.514 $\text{g cm}^{-3}$                    |
| Combustion enthalpy                     | 393.5 $\text{kJ mol}^{-1}$   | 295.4 $\text{kJ mol}^{-1}$                  |
| Hardness (Mohs)                         | 1   ; 4.5 $\perp$  | 10  |
| Band gap                                | 0 eV   | 5.5 eV                                      |
| Specific resistance                     | $0.4\text{--}0.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$   ; $0.2\text{--}1.0 \Omega \text{ cm}$ $\perp$ | $10^{14}\text{--}10^{16} \Omega \text{ cm}$ |

||: parallel to graphene layer.  
 $\perp$ : perpendicular to the planes (along z-axis).

Obrázek 1.3: Porovnání fyzikálních vlastností grafitu a diamantu [3].

## 1.1.2 Klasifikace a výroba

Klasifikace diamantů je založená na optické absorpci hlavních typů chemických příměsí – dusíku N a bóru B. První takovou klasifikaci na typ I a typ II provedl Robertson v roce 1934 [1].

### Typ I

Vliv dusíkových defektů. Přibližně 98% přírodních diamantů obsahuje dusík s koncentracemi detekovatelnými v optické absorpci. 74% z nich má koncentraci dostatečně vysokou pro jednoznačnou klasifikaci jako typ I (200 to 400 ppm).

*Typ Ia* – nejběžnější v přírodě, obsahuje převážně dusík v párech 0,1%.

*Typ Ib* – obsahuje dusík, který je rovnoměrně rozložen, syntetické diamanty.

### Typ II

Zahrnuje diamanty, které nevykazují optickou ani paramagnetickou absorpci vlivem dusíkových defektů. Hodnoty koncentrace dusíku jsou méně než  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Jsou zřídka v přírodě. Patří sem pouze 1–2% přírodních diamantů.

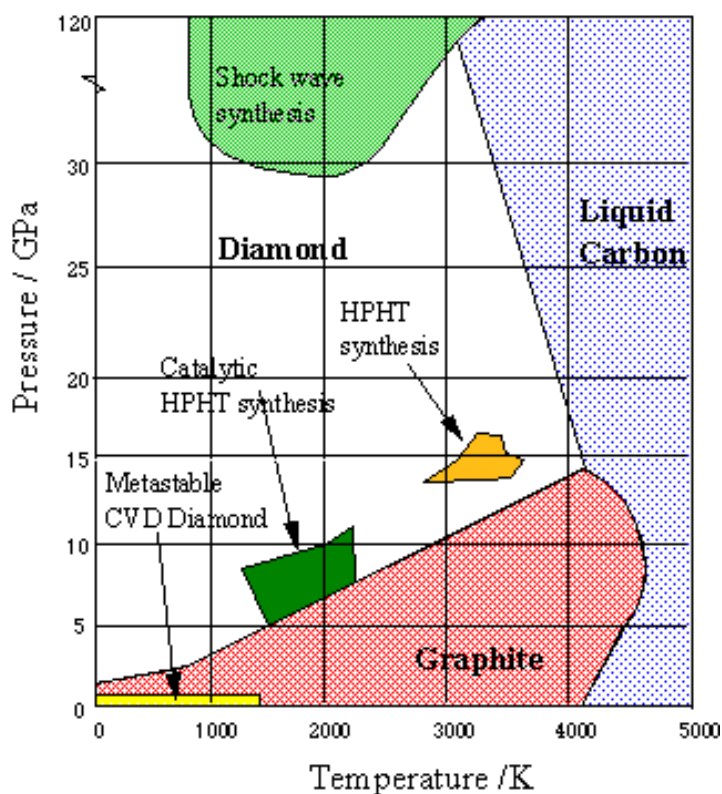
*Typ IIa* – prakticky bez příměsí dusíku, velmi vzácný v přírodě.

*Typ IIb* – extrémně čistý a vzácný, vykazuje výborné polovodičové vlastnosti.

### Výroba umělých diamantů

Metoda HPHT (high pressure, high temperature)

Touto metodou se vyrábí diamanty typu Ib při vysokém tlaku a teplotě, metoda HPHT simuluje vznik diamantů v přírodě. Jedná se o levnější variantu výroby syntetických diamantů. Podmínkou je teplota vyšší než  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlak  $8 \text{ GPa}$ ,



Obrázek 1.4: Metody výroby umělých diamantů [10].

viz obr.1.4. Vzniklé diamanty obsahují poměrně dost defektů a příměsí.

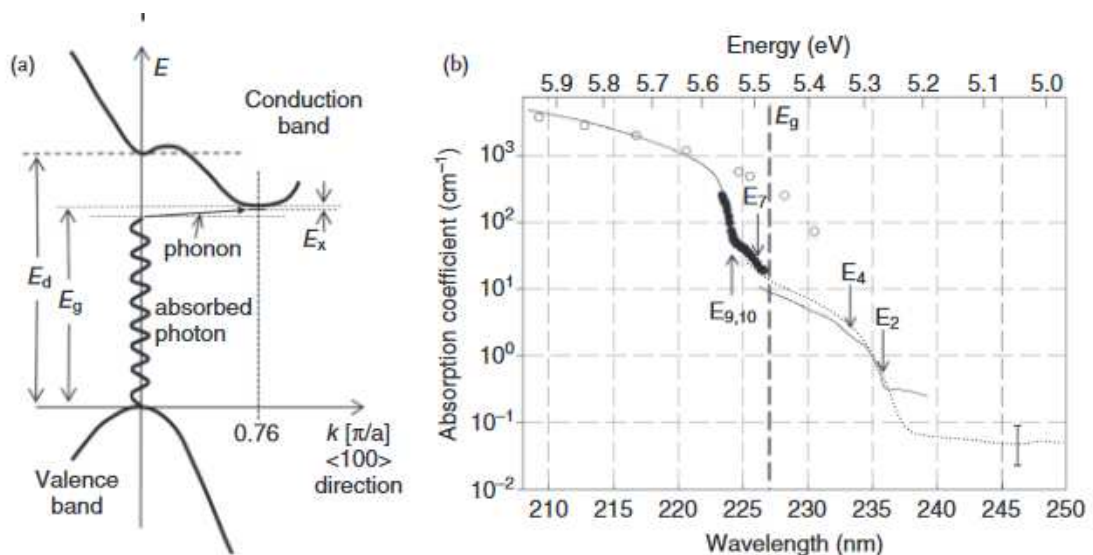
Metoda CVD (chemical vapour deposition)

Jedná se o růst diamantů z plynné fáze. Pomocí této metody se dosahuje vyšší kvality a čistoty diamantových filmů, které jsou vhodné pro optoelektronické účely.

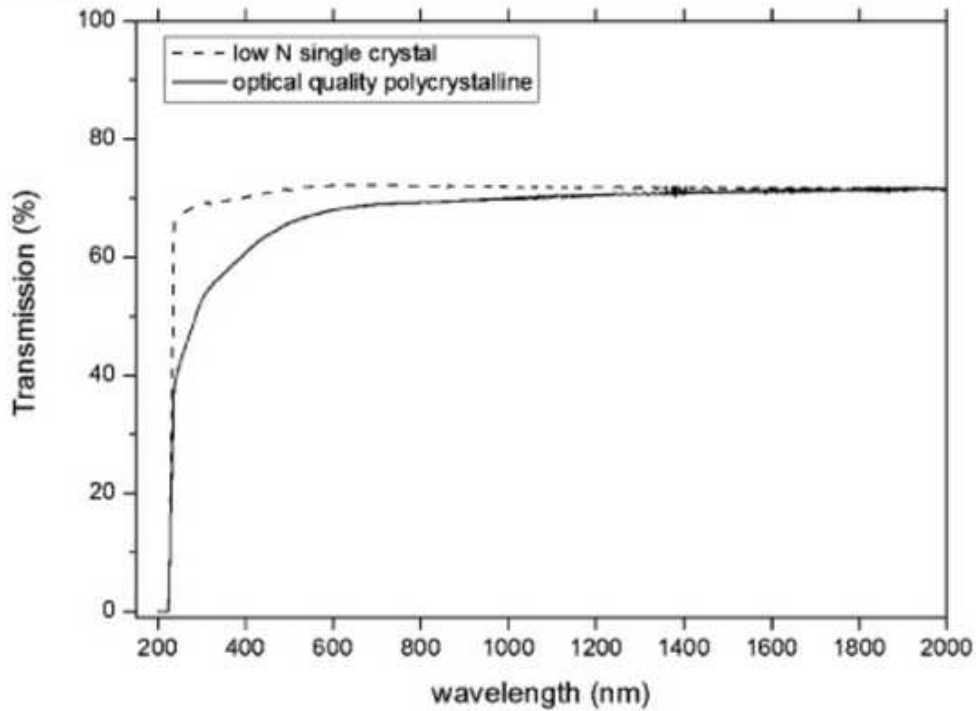
### 1.1.3 UV absorpční hrana

UV absorpční hrana začíná na vlnových délkách těsně nad hodnotou nepřímého zakázaného pásu diamantu  $227\text{nm}$  ( $5,47\text{eV}$ )(obr. 1.6). Absorpce blízko UV hrany vyžaduje asistenci fononu a je slabší než u polovodičů s přímým zakázaným pásem. Absorpce je zde také ovlivněna vzájemnou interakcí vytvořeného elektronu a díry, které vytvářejí exciton s vazební energií  $E_x = 0,08\text{eV}$  (při pokojové teplotě). Na obr (1.5a) je znázorněn přímý a nepřímý přechod v diamantu. Detailní popis UV absorpční hrany je na obrázku 1.5b). Při pokojové teplotě se objevuje prudký nárůst absorpce na hodnotě  $236\text{nm}$  ( $E_2 = 5,26\text{eV}$ ,  $0,21\text{eV}$  pod energií nepřímého zakázaného pásu  $E_g$ ), a odpovídá excitaci vnějšího elektronu z vrcholu valenčního pásu do excitonového stavu těsně pod minimum vodivostního pásu, asistovaný absorpcí nejenergetičtějšího fononu. Pro kratší vlnové délky absorpce roste důsledkem zvýšené hustoty stavů (která škáluje s  $\hbar c/\lambda - E_{th}^{1/2}$ , kde  $E_{th}$  představuje hraniční hodnotu pro fononem asistovaný přechod) a taky vlivem příspěvků z méně energetických optických a akustických fononových modů,

jelikož energie fotonů roste nad jejich hraniční hodnoty pro  $235,5nm$  ( $5,27eV$ ) a  $233,5nm$  ( $E_4 = 5,31eV$ ). Pro vlnové délky kratší než  $230,8nm$ , mají foton a fonon dostatečnou energii na vytvoření nevázaného elektron-děrového páru a pro takový přechod absorpce roste podle  $\hbar c/\lambda - E_{th}^{3/2}$ . Díky nízké okolní hustotě vysokoenergetických fononů v diamantu při pokojové teplotě, se absorpce mění pouze málo, až kým energie fotonů nedosáhne hraniční hodnoty pro emisi fononů. Důkaz této hraniční hodnoty je na vlnové délce  $226nm$  pro TA (transverzálně akustický) fonon ( $E_7 = 5,482 eV$ ), a na vlnové délce  $224nm$  pro TO (transverzálně optický) fonon a longitudální fonony ( $E_9 = 5,531eV$  a  $E_{10} = 5,544eV$ ). Propustnost lze měřit skrz tenké vzorky až po první přímý přechod na energii  $7.1eV$  ( $170nm$ ), ačkoli na kratších vlnových délkách absorpční hloubka prudce klesá a je limitovaná na několik mikrometrů. S rostoucí teplotou je absorpční hrana ovlivněna rostoucí rolí termálních excitovaných fononů a poklesem ve fononové energii vlivem růstu mřížkové konstanty [12].



Obrázek 1.5: a) Schématický diagram pásové struktury diamantu,  $E_d$  a  $E_g$  značí energii přímého a nepřímého přechodu,  $E_x$  je vazební energie excitonu; b) UV absorpční hrana při 295 K (plné křivky), čárkovaně je znázorněn absorpční koeficient pro CVD diamant typu IIa [12].



Obrázek 1.6: a) Spektrum propustnosti v UV, viditelné a blízké IČ oblasti polykrytalického (přerušovaná křivka) a monokrytalického (plná křivka) CVD diamantu. [12].

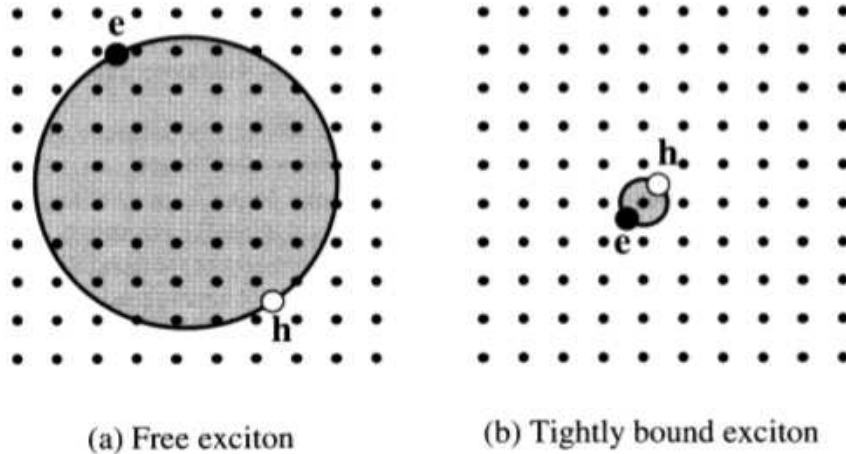
## 1.2 Exciton

V této sekci je čerpáno z [4]. Absorpce fotonu při mezipásovém přechodu v polovodiči vytváří elektron ve vodivostním pásu a díru ve valenčním pásu. Tyto částice vznikají ve stejném místě prostoru a jsou přitahovány vzájemnou Coulombickou interakcí. Tato interakce zvyšuje pravděpodobnost vzniku elektron-děrového páru. Za vhodných podmínek tak může v polovodiči vznikat vázaný elektron-děrový pár, tzv. exciton. Excitony se rozdělují na dva základní typy, a to na volné, tzv. Wannier-Mottové excitony a vázané, tzv. Frenkelovy excitony. V polovodičích pozorujeme volné excitony, zatímco vázané se vyskytují zejména v nevodících a molekulárních krystalech.

Wannierův exciton – vzdálenost elektronu a díry je mnoho mřížkových konstant. Odpovídá tomu značně delokalizovaná vlnová funkce a exciton se může volně pohybovat krystalem. Takový druh excitace nazýváme volným excitonem a vyskytuje se především v polovodičích (např. čistém diamantu).

Frenkelův exciton – vzdálenost elektronu a díry je porovnatelná s velikostí atomární buňky, tomu odpovídá lokalizovaná vlnová funkce. Tyto excitony mají pohyb omezen na přeskok mezi jednotlivými atomy.

Stabilní excitony se mohou formovat pouze pokud jejich vazební energie je větší než hodota  $k_bT$  pro příslušnou teplotu. Wannier-Mottovy excitony mají malou vazební energii, typicky kolem  $0,01eV$ . Hodnota  $k_bT$  při pokojové teplotě



Obrázek 1.7: Formace excitonu: a)Wannier–Mot, b)Frenkel [4].

je zhruba  $0,025eV$ , proto jsou volné excitony u většiny materiálů pozorovatelné pouze při dostatečně nízkých teplotách.

### 1.2.1 Volný exciton

Na volný exciton můžeme nahlížet jako na model atomu vodíku. Kladně nabitě jádro zde představuje díra. Pro vyšetření vlastností excitonu, tj. stanovení energetických stavů, je potřeba vyřešit Schrodingerovu rovnici pro 2 navzájem interagující částice za předpokladu stínění zprostředkovaného dielektrickou konstantou  $\epsilon$ . Ta je v případě polovodičů dostatočně velká, aby šlo použít aproximaci efektivní hmotnosti. Schrödingerova rovnice má v tomto případě v aproximaci efektivní hmotnosti tvar:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r|}\right)\Psi(R,r) = (E - E_g)\Psi(R,r)$$

Energie vázaných stavů lze získat také použitím některé z přibližných metod, např. variační metody anebo pomocí Bohrova atomárního modelu. Dle Bohrova modelu jsou vázané stavy charakterizované hlavním kvantovým číslem a platí pro ně

$$E_n = -\frac{\lambda}{m_0\epsilon_r}\frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2}$$

kde  $R_H$  je Rydbergova konstanta atomu vodíku ( $13,9eV$ ) a  $R_X$  je Rydbergova konstanta excitonu.

Volné excitony se zpravidla pozorují u přímých polovodičů, jako například GaAs. Formují se během přímého mezipásového přechodu. Excitony mohou vzniknout pouze pokud jsou grupové rychlosti elektronu a díry stejné. Táto podmínka je splněna pouze pokud jsou gradienty valenčního a vodivostního pásu stejné. Všechny pásy mají nulový gradient uprostřed Brillouinovy zóny, proto u přímých polovodičů se můžou formovat excitony při přechodu v bodě  $k = 0$ , což odpovídá

energii zakázaného pásu  $E_g$ . Energie takto vzniklého excitonu je rovná energii zakázaného pásu  $E_g$ , minus vazební energie, která je dána Coulombickou interakcí.

$$E_n = E_g - \frac{R_x}{n^2}$$

Nenulová pravděpodobnost vzniku excitonů je možná i u polovodičů s nepřímým zakázaným pásem. Kvůli splnění zákona zachování kvaziimpulzu je potřebná asistence kmitů mřížky – fononů s energií  $\hbar\omega$ . Energetické stavy jsou pak dány vztahem

$$E_n = E_{gi} - \frac{R_x}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \hbar\omega$$

Volné excitony pozorujeme pouze u velice čistých vzorků, protože nečistoty vytvářejí další elektrony a díry, které stíní Coulombický potenciál a tím snižují vazební energii excitonů.

## 1.2.2 EHL - elektron-děrová kapalina

Wannierovy excitony se chovají jako vodíku podobné atomy, volně se pohybující krystalem. Atomy v plynu vodíku jsou uvedeny do pohybu tepelným pohybem a interagují mezi sebou pokud se dostanou dostatečně blízko. Nejjednodušším typem interakce je snaha formovat molekuly  $H_2$ , dalším typem je například Bose-Einsteinova kondenzace. Excitony vykazují podobné chování.

Aplikací výkonného laseru na vlnové délce odpovídající některé z excitonových absorpčních linií se ve vzorku vytvoří excitony s koncentrací úměrnou výkonu laseru. Při dostatečně vysokém výkonu a tedy i koncentraci se začnou excitonové vlnové funkce překrývat a vzájemná interakce začne hrát významnou roli. K překryvu vlnových funkcí dochází pokud je vzdálenost excitonů rovná průměru jednoho excitonu. Této koncentraci odpovídá tzv. Mottova hustota  $N_{Mott}$ , která je přibližně dána vztahem

$$N_{Mott} \sim \frac{1}{3/4\pi r_n^3}$$

### Nízká hustota excitace[5]

Při nízkem výkonu je koncentrace excitonů malá a jejich vzájemná vzdálenost je velká. Vzájemná interakce je zanedbatelná. Excitony je možné považovat za téměř ideální plyn nereagujících částic.

### Střední hustota excitace

Zvyšováním excitace se přesouváme z lineární optiky do nelineární. Dochází k formování excitonových molekul – biexcitonů, které jsou složeny ze dvou elektronů a dvou děr.

## Vysoká hustota excitace

a) Elektron-děrové kapky (EHD), elektron-děrová kapalina (EHL)

Při dosažení kritické hustoty  $n_c$  a teploty  $T < T_C$  (kritická teplota,  $T_C$ ,  $7K(\text{Ge})$ ,  $24,5\text{ K}(\text{Si})$ ,  $165K(\text{diamant})$ ), může docházet ke kondenzaci excitonového plynu do kapek kulovitého tvaru o průměru až několika mikrometrů, které se objeví v okolní plynné fázi. Další růst buzení vede pouze ke zvětšování kapek a růstu intenzity luminiscence, vzniká EHL. Kondenzace excitonů reprezentuje fázový přechod, který může být považován za kvantově mechanickou analogii klasické kondenzace plynu na kapalinu. V případě excitonů se jedná o kondenzaci elektron děrového plasmatu. Jedná se o výhodné energetické uspořádání. Energie základního stavu kapaliny je dána součtem kinetické, výměnné a korelační energie a dosahuje minima při určité koncentraci  $n_0$ , která je s ohledem na intenzitu buzení konstantní. Kritérium stability EHL vyjadřuje vazebná energie vzhledem k volným excitonům  $\varphi =_g(n_0) - E_X$ . Pokud je kladná, jsou EHD resp. EHL stabilní [5].

Kondenzace EHL byla poprvé studována v křemíku a germániu v 60. letech 20. století. Pokud je polovodič s nepřímým zakázaným pásem schlazen pod kritickou teplotu  $T_C$ , plyn excitonů a excitované nosiče mohou kondenzovat do EHL a formovat kapky. EHL v diamantu byla teoreticky předpovězena Voukem v roce 1979 [16] a experimentálně potvrzena poprvé v roce 2000 [17]. Diamant se významně liší od ostatních studovaných nepřímých polovodičů, zejména svým širokým zakázaným pásem ( $E_g = 5.47\text{eV}$ ) a nízkou dielektrickou konstantou ( $\varepsilon = 5,7$ ). Tyto vlastnosti vedou pouze ke slabému stínění Coulombické interakce a k vysoké kritické teplotě ( $T_C = 165\text{K}$ ). Díky malé hodnotě dielektrické konstanty mají volné excitony v diamantu vazební energii  $80\text{meV}$  a proto jsou stabilné do vysokých teplot [6].

b) Mottův přechod [5]

Zvětšováním hustoty buzení dosahujeme větší koncentrace excitonů, které se nacházejí blíže u sebe. Při určité hustotě již excitony nemohou existovat ve vázaném stavu a dojde k vytvoření elektron-děrového plazmatu (EHP), které vykazuje kovové vlastnosti. Pro diamant je tato kritická hustota stanovena z Thomas-Fermiho aproximace  $n_{Mott}$  na  $T_F = (4a_X)^{-2} = 4 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ . Přechod do EHP na rozdíl od EHL je spojitý v celém objemu polovoiče a může teoreticky probíhat při libvolné teplotě.

c) Bose-Einsteinova kondenzace excitonů [5]

Při dostatečně vysokých hustotách může exciton, jakožto boson přejít tzv. Bose-Einsteinovou kondenzací. Soubor bosonů může obsahovat pouze konečný počet částic, po překročení určité kritické hustoty by měl jejich nadbytek vést k obsazování základního stavu  $E = 0$ . Tento jev probíhá při teplotách nižších než je kritická teplota  $T_{C_{Bose}}$  ( $11\text{K}$  diamant), v limitním případě  $T = 0\text{K}$  obsazují všechny pouze základní stav  $E = 0$ . Tento jev zatím nebyl jednoznačně prokázán.

## 1.3 Excitované nosiče náboje

Stabilita EHL v diamantu byla experimentálně potvrzena v roce 2000 [17]. Od té doby byla EHL v diamantu studována pouze několika skupinami a počet publikací na toto téma je poměrně malý, např. [6,13,15].

Základní vlastností kapalin je jejich konstantní hustota při dané teplotě, což platí i v případě EHL. Hustota zkondenzovaných nosičů se řádově liší pro různé polovodičové materiály ( $n(Ge) = 2,5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ ,  $n(Si) = 3,3 \cdot 10^{18} cm^{-3}$  při  $T = 4,2K$  [48],  $n(C) = 1,15 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  při  $T = 13K$ ). Přítomnost a vlastnosti EHL se dají velice dobře zkoumat pomocí fotoluminiscenční spektroskopie.

EHL se vyznačuje širokým luminiscenčním pásem posunutým vůči PL volného excitonu do nižších energií. Šířka tohoto pásu odpovídá rozdílu mezi chemickým potenciálem a šířkou renormalizovaného zakázaného pásu. Existence EHL je podmíněna nízkou teplotou  $T < T_C$  ( $T_C(Ge) = 6,5K$ ,  $T_C(Si) = 24,5K$ ,  $T_C(C) = 165K$ ), kde kritická teplota  $T_C$  je navíc funkcí počáteční hustoty nosičů (obr. 2.12: fázový diagram EHL, EHP a excitonů v diamantu). Během kondenzačního procesu se utvoří makroskopické kapky, které byly pozorovány v Si i Ge a jejichž několika-mikrometrová velikost byla změřena pomocí rozptylu světla [11].

### Časově integrovaná luminiscence excitonů a EHL

Díky širokému nepřímému zakázanému pásu diamantu lze u čistých vzorků pozorovat silnou excitonovou luminiscenci v UV oblasti kolem  $5,28eV$  ( $235nm$ ). Vazebná energie volného excitonu je  $80 meV$  a umožňuje mu zůstat stabilní až do vysokých teplot. Volné nosiče v diamantu lze excitovat přes nepřímý zakázaný pás (jednofotonově), nebo vícefotonovými přechody pomocí nelineární absorpce. „Nejsilnější maximum pozorovatelné i za pokojové teploty je na  $5,28 eV$  a odpovídá rekombinaci volného excitonu za účasti transversálně optického fononu (FETO, z angl. free exciton). Další pás rekombinace excitonu se dvěma fonony (transverzálně optickým a  $\Gamma$ -fononem) je patrný na  $5,12 eV$  (FETO+OF). Při pokojové teplotě je excitonová luminiscence rozšířena díky termálnímu pohybu excitonů.

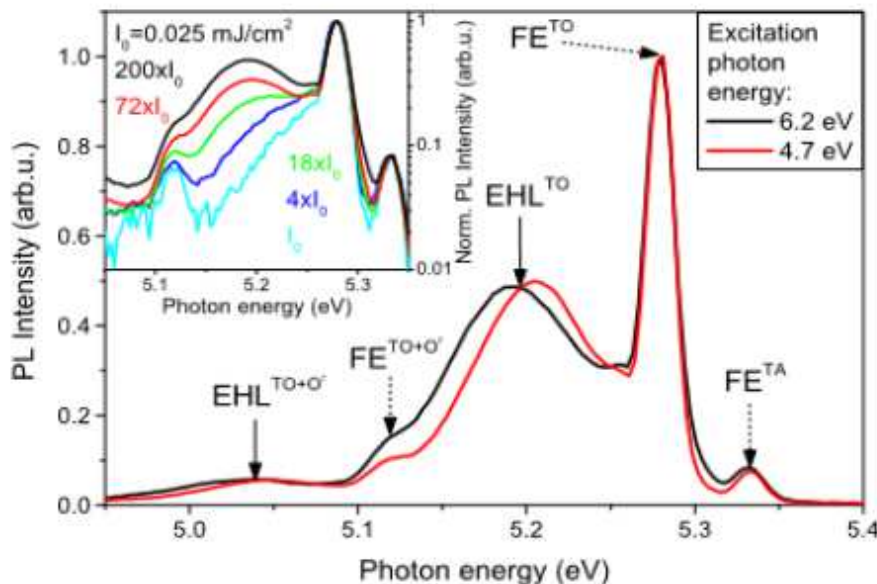
Za nízkých teplot se spektrum excitonu výrazně zúží a oproti spektrům měřeným za pokojové teploty přibude maximum na  $5,33eV$  (volný exciton s transversálně akustickým fononem, FETA), který je při vyšších teplotách ukrytý pod vysokoenergetickým křídlem pásu FETO. Dále je zde i při nízké hustotě excitace patrné nízkonoenergetické křídlo v luminiscenci FETO, které patrně pochází od částečné kondenzace elektron-děrové kapaliny (EHL) nebo formování biexcitonů a multiexcitonových komplexů.

Při nejnižší teplotě  $15K$  se u vysokých excitačních intenzit objeví dva pásy rekombinace elektron-děrové kapaliny (EHLTO s emisí TO fononu a EHLTO+OF s emisí TO+ $\Gamma$  fononů, obr.1.8).

Emisní pás EHL lze v PL spektru jednoznačně identifikovat díky jeho prahovému chování, kdy se objeví při ochlazení vzorku pod kritickou teplotu a při dosažení kritické hustoty excitovaných nosičů. Jelikož lze luminiscenci EHL poměrně dobře



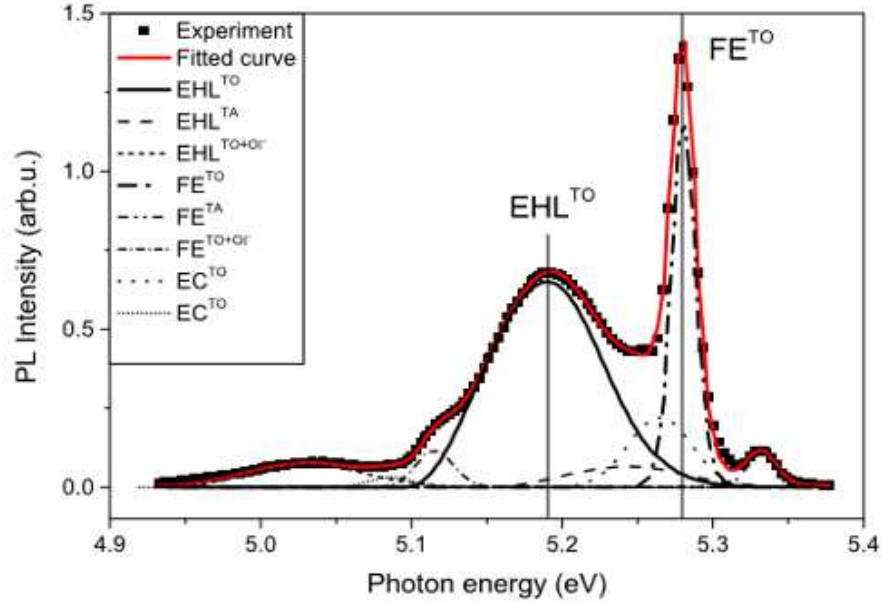
teoreticky popsat, používá se luminiscenční spektroskopie k určení základních parametrů EHL“ [13].



Obrázek 1.8: Časově integrovaná PL emisní hrany diamantu při teplotě 13K při jedno-fotonové (6,2eV, černá) a dvou-fotonové (4,7eV, červená) excitaci. Plné šipky: dvou pásová rekombinace EHL s emisí jednoho ( $EHL^{TO}$ ) a dvou ( $EHL^{TO+O\Gamma}$ ) optických fononů. Přerušované šipky: volný exciton (FE), fononové repliky. Vlevo nahoře: závislost normalizovaného PL spektra na excitační hustotě [13].

„Základní parametry excitonů a EHL v diamantu je možné zjistit porovnáním naměřených spekter s teorií. Díky velké počáteční hustotě nosičů by měl být potlačen vliv malé velikosti kapek na pozici a tvar luminiscenčních pásů EHL a je možné použít klasickou analýzu uvažující objemovou kapalinu. Fitovaná hodnota hustoty EHL  $n_0 = 1,15 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  se příliš neliší od dříve publikovaných výsledků  $9,6 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Dalšími určenými parametry EHL byla šířka redukovaného zakázaného pásu  $E_g = 5,241 \text{eV}$ , vazebná energie  $\Phi = 49 \text{meV}$  a efektivní teplota nosičů  $T_{eff} = 140 \text{K}$ . Zajímavým faktem je efektivní teplota excitonů zjištěná z fitu rekombinace FETO, která byla v tomto případě přibližně 35K, i když teplota vzorku byla pouze 15 K. Lze to vysvětlit ohříváním excitonového systému silnou Augerovou rekombinací v EHL.

Pro dosažení úplné shody s experimentem, bylo potřeba použít při fitování kromě maxim odpovídajících luminiscenci volného excitonu (FE) a EHL další PL pásy. Pro případ malé intenzity excitace, lze tyto pásy přisuzovat existenci multiexcitonových komplexů či kapek EHL nanometrových velikostí (ECTO a ECTO+O $\Gamma$  na obr.1.9)“ [13].



Obrázek 1.9: Časově integrovaná luminiscence monokrystalického diamantu po excitaci  $6,2eV$  pulzy ( $5mJ/cm^2$ ,  $n_i = 5 \cdot 10^{18}cm^{-3}$ , čtverce) při teplotě  $T = 15K$ . Červená křivka je součtem černých křivek odpovídajících fitům jednotlivých luminiscenčních pásů: EHL – elektron-děrová kapalina, FE – volný exciton, EC – multiexcitonový komplex [13].

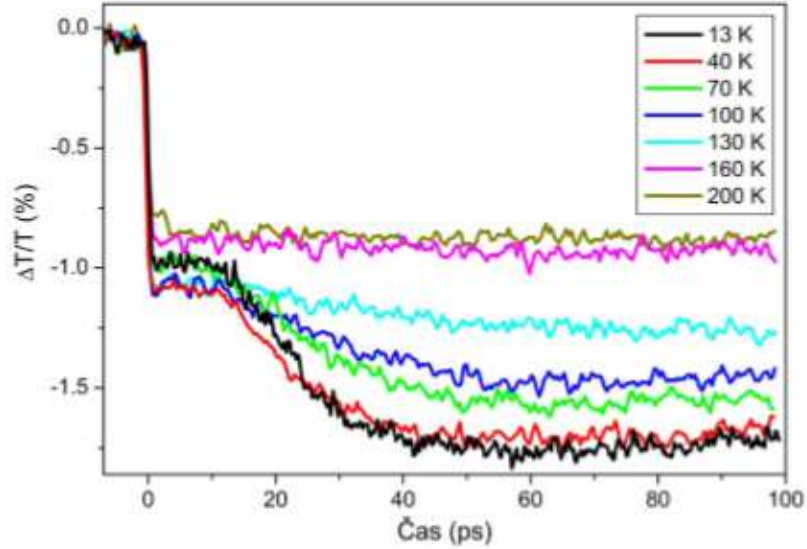
## Dynamika EHL

V [13] byla studována dynamika tvorby EHL. Na obr.1.10 je metodou excitace a sondování změřena dynamika propustnosti po jednofotonové excitaci ( $6.2eV$ ). Diferenciální transmise je negativní a indikuje indukovanou absorpci. Prvotní rychlý subpikosekundový signál je dán vlivem absorpce volných nosičů, dále je následován pomalším nárůstem propustnosti pozorovatelným pouze pro teploty vzorku  $T < 160K$ . Tato část je připisována přídavné absorpci vlivem tvorby EHD. Jejich pozorovaná doba života závisí na teplotě vzorku a mění se od  $50ps$  pro  $13K$  do  $100ps$  pro  $130K$ . Nad kritickou teplotou  $T_C$  je pozorována pouze rychlá část signálu odpovídající absorpci volných nosičů.

Na obr.1.10 je vidět  $\sim 10ps$  zpoždění mezi excitací a počátkem kondenzace. Tento efekt je přítomen pouze při jednofotonové excitaci při vysoké hustotě excitace. Předpokládá se, že fyzikální původ je v zpomalení relaxace horkých nosičů do minima pásu. Doba života optického fononu v IIa diamantu je  $7ps$  a je stejného řádu než pozorované zpoždění.

Zchlazování nosičů má za následek také nárůst teploty mříže. Mříž je dále zahřívána nezářivou Augerovou rekombinací, která se odehrává na škále nanosekund. fitováním PL spektra na obr.1.9 byla získána hodnota efektivní teploty excitonu rovna  $40K$ .

Závislost absorpce volných nosičů na energii sondování je zobrazena na obr.1.11. Velikost změny transmise signálu klesá s rostoucí energií sondování, avšak nebyly pozorovány žádné změny v poměru velikosti signálu připisované absorpci volných



Obrázek 1.10: Přechodné změny transmise v monokrystalickém diamantu pro různé teploty vzorku (13 – 200 K). Excitace  $6,2\text{eV}$ ,  $5\text{mJ/cm}^2$ , sondování  $0,48\text{eV}$ . [11].

nosičů a ty souvisící s EHL ani doba náběhu EHL signálu se nemění.

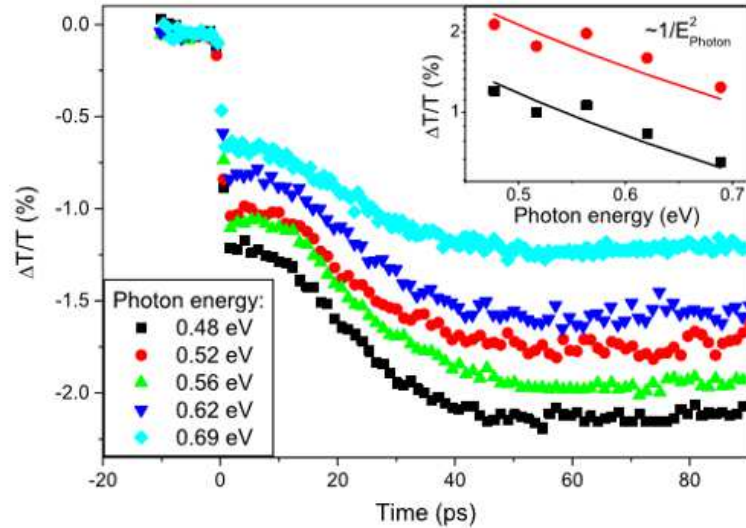
### Transport horkých nosičů

Mezipásová excitace v diamantu vede k tvorbě tenkého pásu excitovaných nosičů blízko povrchu vzorku (hloubka průniku  $d$  je přibližně  $3 - 10\mu\text{m}$  a závisí na excitační energii), který je porovnatelný nebo menší než difúzní délka  $L = 30\mu\text{m}$ . Dynamika nosičů je pak ovlivněná difúzí a rychlou povrchovou rekombinací. V případě dvoufotonové excitace jsou volné nosiče produkovány hlouběji ve vzorku a proto pouze nevýznamná část elektron-děrových párů dosáhne povrch [6].

V [15] byla metodou LITG (z anglického laser-induced transient grating technique) s femtosekundovým rozlišením studována difuze horkých nosičů a anizotropie ambipolárního difuzního koeficientu monokrystalického diamantu.

Po optické excitaci má každý elektron-děrový pár nadbytečnou energii nad hranou pásu. Obecně chladnutí v kovalentním polovodiči závisí na pravděpodobnosti rozptylu optických a akustických fononů. Krátce po excitaci, kdy je energie nosičů dostatečně vysoká, nastává rychlá relaxace emisí optických fononů. Následně, když energie nosičů klesne pod hodnotu energie optického fononu, relaxace pokračuje pouze emisí akustických fononů, která zvyčejně probíhá na mnohem delší časové škále. Během relaxace nemůže být difuze nosičů popsána difuzní rovnicí a Einsteinovým vztahem  $D_A = \mu_A k_B T / e$ , kde  $D_A$  je ambipolární difuzní koeficient nabitých nosičů a  $\mu_A$  je ambipolární pohyblivost nosičů. Tyto platí pouze pro nosiče v termální rovnováze s krystalovou mříží. Pro simultánní popis časoprostorového vývoje difuze a relaxace horkých nosičů je nutné použít stochastické metody.

V [15] byla publikována poprvé pozorovaná ambipolární difuze horkých nosičů ve



Obrázek 1.11: Dynamika změny propustnosti pro různé hodnoty energie son-  
dovacího svazku (excitace:  $6.2\text{eV}$ ,  $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Vpravo nahoře: rychlé (čtverce) a  
pomalší (kolečka) amplitudy indukované zmeny transmise porovnané s Drudeho  
modelem (křivky) [13].

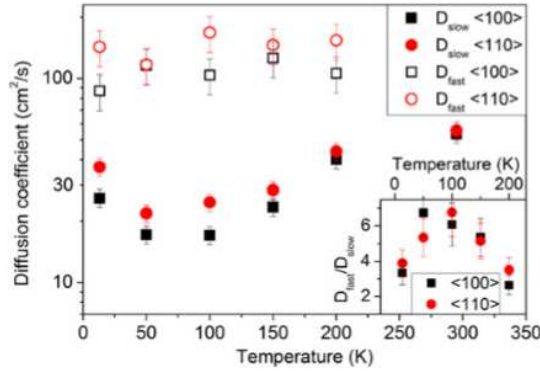
vysoce čistém CVD diamantu. Při nízkých hustotách nosičů a teplotách vzorků  
pod  $200\text{K}$ , byl přítomen režim přenosu horkých nosičů prvních  $20 - 30\text{ps}$  po op-  
tické excitaci s odpovídající hodnotou ambipolárního difuzního koeficientu  $D_A =$   
 $90 - 160\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ . Driftová rychlost horkých nosičů je 4 až 8 krát vyšší než driftová  
rychlost termálních nosičů za stejných podmínek.

Při měřeních v [15] byly pozorovány dvě různé hodnoty difuzního koeficientu  
 $D_{fast}$  a  $D_{slow}$ , které jsou pravděpodobně důsledkem toho, že horké elektrony a  
díry přítomné krátce po excitaci difundují s větší rychlostí než termální nosiče v  
časech delších než  $30\text{ps}$ .

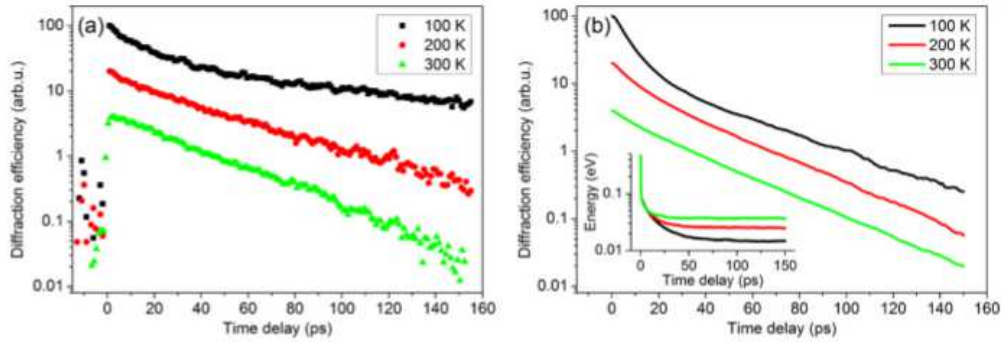
Dalším důležitým pozorováním byla anizotropie hodnot difuzního koeficientu mezi  
krystalografickými směry  $\langle 100 \rangle$  a  $\langle 110 \rangle$ , které se liší  $\sim 20\%$ . Bylo ukázáno, že di-  
fuzní koeficient je anizotropní jenom při nízkých teplotách a nízkých hustotách  
nosičů, zatímco při pokojové teplotě a hustotě nosičů nad hodnotou  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ ,  
je difuze izotropní. Rychlá difuze horkých nosičů může být obnovena zahřátím  
systému excitovaných nosičů užitím laserového pulzu o energii menší než je energie  
zakázaného pásu diamantu.

Výsledky MC (Monte Carlo) výpočtů LITG dynamiky pro teploty vzorku  $100$ ,  
 $200$ , a  $300\text{K}$  jsou na obr. 1.13(b) v porovnání s naměřenými datami (obr.1.13(a)  
z [15]).

Ve výpočtu je pozorováno, že v prvních několika stovkách femtosekund nosiče  
prudce relaxují emisí optických fononů. Následně mohou být emitovány pouze  
akustické fonony a relaxace se zpomalí. Doba relaxace klesá s rostoucí teplo-  
tou vzorku jako důsledek teplotní závislosti populace fononů. Ze simulací bylo



Obrázek 1.12: Hodnoty rychlého (prázdné symboly) a pomalého (plné symboly) difuzního koeficientu pro krystalografické orientace  $\langle 100 \rangle$  (černá) a  $\langle 110 \rangle$  (červená) měřená LITG metodou pro různé teploty vzorku. Vpravo dole: poměr rychlého a pomalého difuzního koeficientu pro obě orientace. [15].



Obrázek 1.13: (a) LITG dynamika měřená pro různé teploty vzorku s periodou mřížky  $\Lambda = 3,7$  a difuzi podél směru  $\langle 100 \rangle$ . (b) Teoretický výpočet LITG dynamiky získaný z MC simulace difuze a relaxace horkých elektronů v aproximaci parabolických pásů. Počáteční nadbytečná energie:  $0.5 \pm 0.013 eV$  na elektron [15].

zjištěno, že doba potřebná pro dosažení termální rovnováhy mezi nosiči a mříží se mění od  $100 ps$  při teplotě  $100 K$  až po  $30 ps$  při  $300 K$  (obr. 1.13(b)). Další fyzikální proces, který může způsobovat dočasnou závislost difuzního koeficientu po optické excitaci je formování excitonů z volných elektronů a děr. V prvních několika pikosekundách netermalizované elektrony a díry se mohou pohybovat rychleji než volné excitony, které se mohou zformovat pokud energie na jeden pár je menší než vazební energie excitonu. Předpokládaná hodnota difuzního koeficientu excitonu by měla být hodně podobná ambipolárnímu difuznímu koeficientu, protože efektivní hmotnost excitonu je dobře aproximovatelná sumou elektronové a děrové efektivní hmotnosti. Přesto pozorovaný poměr mezi rychlým a pomalým difuzním koeficientem byl 4–10 (viz obr 1.12). Z toho důvodu je vliv formace excitonů na pozorovaný signál pouze okrajový.

## 1.4 Laserová spektroskopie

### 1.4.1 Luminiscenční spektroskopie

Pod pojmem luminiscence rozumíme přebytek radiální energie emitované pevnou látkou, v poměru k její rovnovážné radiální energii, která je popsána Planckovým vyzařovacím zákonem. Tato radiace má dobu doznívání omnoho delší, než je perioda světelných oscilací ( $10^{-14} - 10^{-15} s$ ). Luminiscence může vznikat pouze pokud látce dodáme vnější energii, a podle druhu této energie můžeme luminiscenci rozdělit do několika kategorií.

Laserová spektroskopie je fyzikální obor zabývající se elektromagnetickými spektry látek a jejich interpretací. Touto metodou lze pozorovat spektra absorpční i emisní. Tato spektra jsou pro každou látku charakteristická a jedinečná.

Emisní spektrum – závislost intenzity luminiscence  $I_{lum}$  na vlnové délce  $\lambda$  při jedné konkrétní excitační vlnové délce  $\lambda_{ex}$ .

Excitační spektrum – závislost intenzity luminiscence  $I_{lum}$  na excitační vlnové délce  $\lambda_{ex}$  pro jednu konkrétní vlnovou délku  $\lambda$ .

Luminiscence bývá velice často slabá, je tedy žádoucí maximalizovat její intenzitu ve studovaném rozsahu vlnových délek.

### Uspořádání a detekce

Luminiscence vycházející ze vzorku je zpravidla všesměrová, na její zachycení můžeme využít několika různých experimentálních uspořádání viz obr.1.14.

Při uspořádání na průchod se excitační a luminiscenční svazek překrývají. Nevýhodou tohoto uspořádání je nepoměrná intenzita jednotlivých svazků. Luminiscenční svazek bývá zpravidla velmi slabý, naopak excitační příliš silný a proto je potřeba excitační svazek dostatečně zeslabit spektrálním filtrem. Další nevýhodou tohoto uspořádání je silnější reabsorpce, která je navíc spektrálně závislá.

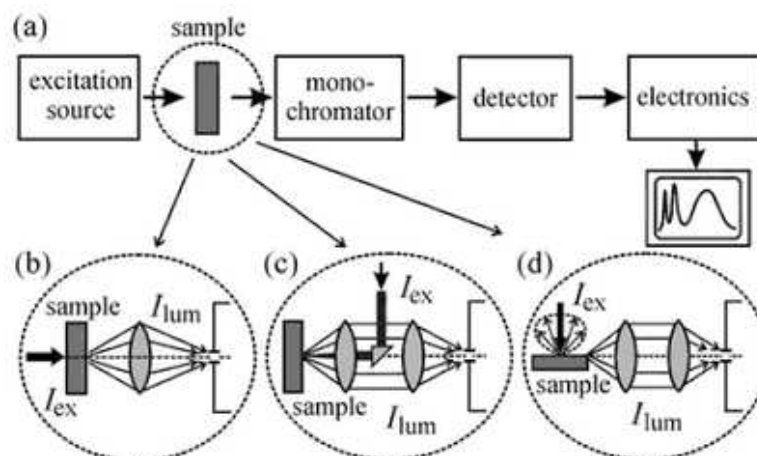
Při uspořádání na odraz je excitační svazek veden na vzorek pod jiným úhlem, než následně sbíraný luminiscenční svazek.

Pro tenké a kvalitní vzorky je někdy výhodné použít sběr luminiscence z hrany, tedy kolmo k excitačnímu svazku.

### 1.4.2 Metody laserové spektroskopie

#### Fotodiody a fotonásobič

Fotodiody jsou polovodičové součástky s osvětleným P-N přechodem, ve které se využívá vnitřní fotoefekt. Voltampérová charakteristika fotodiody je stejná jako voltampérová charakteristika klasické diody, závěrný proud se zvyšuje lineárně s osvětlením. Pro lepší citlivost a frekvenční charakteristiky se využívají PIN fotodiody nebo lavinové diody.



Obrázek 1.14: Měření luminiscence. a) blokový diagram experimentálního uspořádání, b) geometrie na průchod, c) geometrie na spětný odraz, d) sběr z hrany [5]

Fotonásobič využívá princip vnějšího fotoefektu. Fotony dopadají na fotokatodu, ze které jsou vyráženy elektrony, které pak vlivem vhodného přiloženého napětí dopadají na dynody, kde se tok elektronů násobí. Časové rozlišení těchto součástí je řádově stovky pikosekund, což se nemůže rovnat časovému rozlišení čistě optických metod [5].

### Metoda excitace a sondování

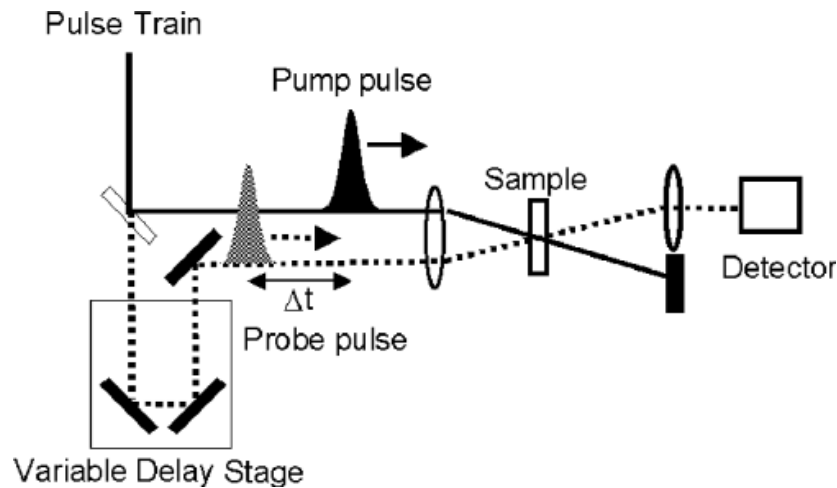
Tato metoda je nejčastěji používanou metodou ultrarychlé laserové spektroskopie. Svazek z ultrarychlého pulzního laseru je rozdělen na dva: excitační a sondovací. Vzorek je ozářen excitačním pulzem, který vyvolá změny ve vzorku. Následně s daným časovým zpožděním je dynamika ve vzorku sondována druhým (sondovacím) svazkem. Zpoždění je dosaženo nastavením rozdílu v optických dráhách jednotlivých svazků. Metoda excitace a sondování se používá zejména ke studiu ultrarychlé dynamiky nosičů náboje. Spočívá v měření změn odrazivosti či propustnosti vzorku v určitý okamžik po excitaci laserovým pulzem. Detektorem je měřen prošlý sondovací svazek. Propustnost vzorku závisí na zaplnění energetických hladin. Detektor může být „pomalý“ (např. křemíková fotodioda), časové rozlišení metody je dáno časovou délkou použitých pulzů. Výsledek takového měření se většinou uvádí jako normovaná diferenční transmise

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

kde  $T_E$  je transmise vzorku při dopadu excitačního pulzu a  $T_0$  je transmise vzorku bez excitace. Obvykle má excitační i sondovací pulz stejnou střední vlnovou délku, avšak pomocí nelineárně optických metod lze oba pulzy nezávisle ladit a tak měřit dynamiku spektra přechodné transmise [7].

### Metoda upkonverze

Pro měření dohasínání luminiscence se často využívá metoda upkonverze, která



Obrázek 1.15: Princíp metody excitace a sondování [7].

je založena na nelineárním optickém jevu sčítání frekvencí. Signál od luminescence ze vzorku se setkává s pulzem, u něhož lze opět nastavit časové zpoždění v nelineárním krystalu, kde se při splnění podmínky sfázování generuje součtová frekvence těchto dvou vln. Výsledný pulz je detekován pro každé zpoždění  $\tau$ . Jeho intenzita je úměrná intenzitě luminescence. Tímto skenováním tak získáme původní průběh intenzity luminescence [7].

### Metoda přechodné mřížky

Touto metodou lze studovat dobu života excitovaných stavů nebo difuzi nosičů. Dva silné excitační pulzy v oblasti vzorku interferují, tím vytvoří proužky s vyšší a nižší intenzitou. Pro vysoké intenzity světla je index lomu  $n$  závislý na intenzitě jako  $n(I) = n_0 + n_2 I$ , kde  $n_0$  značí lineární a  $n_2$  nelineární index lomu,  $I$  je intenzita světla. Jelikož je intenzita funkcí souřadnice  $I_x$ , pak i index lomu  $n_x$ , případně absorpční koeficient  $\alpha_x$  jsou funkcí souřadnice. Tvoří tzv. přechodnou (nebo též indukovanou) mřížku. S časovým zpožděním  $\tau$  je na tuto mřížku vyslán pulz, který na ní difraguje. Díky difuzi a konečné době života excitovaných nosičů přechodná mřížka s časem mizí. Na základě účinnosti difrakce v závislosti na časovém zpoždění lze analyzovat výše zmíněné parametry materiálu [7].

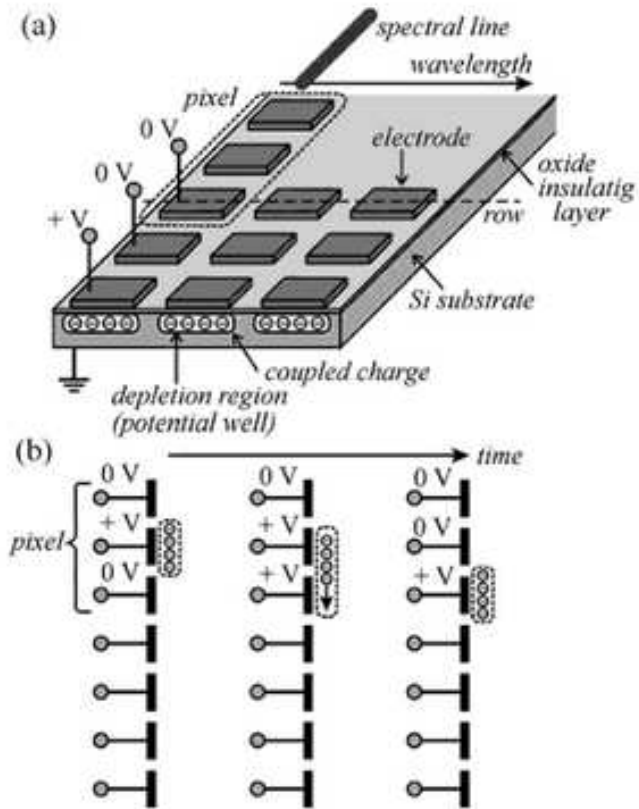
### Kerrová závěrka

Kerrová závěrka je založená na Kerrově optickém jevu, kdy ve vhodném optickém prostředí může vlivem silného pole vzniknout indukovaný dvojlom. Takové prostředí se nachází mezi dvěma zkříženými polarizačními filtry. Pokud na něj žádný silný pulz nedopadne, signál analyzátozem neprojde. V opačném případě projde analyzátozem mimořádný svazek a vstupí do detektoru. Kerrovské médium tak slouží jako velmi rychlá závěrka [7].

### CCD kamera

CCD neboli charged couple device je nábojově vázaná struktura, ve které se náboj ukládá do potenciálových jam vytvořených strukturami MIS (kov-izolátor-polovodič). Potenciálové jámy zde zabraňují volnému pohybu elektronů. Každý element je tvořen křemíkovou destičkou typu P, na které je izolační vrstva z  $CO_2$  a





Obrázek 1.16: Princíp CCD kamery. a) schéma detektoru, b) přenos náboje v detektoru [5]

následně kovový kontakt. Jednotlivé elementy jsou seřazeny v těsné blízkosti vedle sebe, a tvoří tak řetězec. Vhodnými napěťovými pulsy přivedenými na kontakty lze posouvat náboj řetězcem až na okraj, kde se náboj převede na napěťový signál [5].

# Kapitola 2

## Experimentální část

### 2.1 Vzorky

Pro měření byly použité tři vzorky IIa monokrystalického diamantu dodané firmou ElementSix. Vzorky měly rozměry  $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ , resp.  $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}$  a orientaci ve směru  $\langle 100 \rangle$ . Tyto vzorky byly připraveny metodou PECVD (plasma enhanced) s garantovaným obsahem příměsí méně než 5 ppb dusíku a 1 ppb boru. Dle specifikací výrobce měl jejich povrch hrubost menší než 5 nm a na jednom byla z jedné strany nanесena tenká vrstva  $\text{SiO}_2$ .

### 2.2 Experimentální uspořádání

#### Optimalizace ladění v UV oblasti

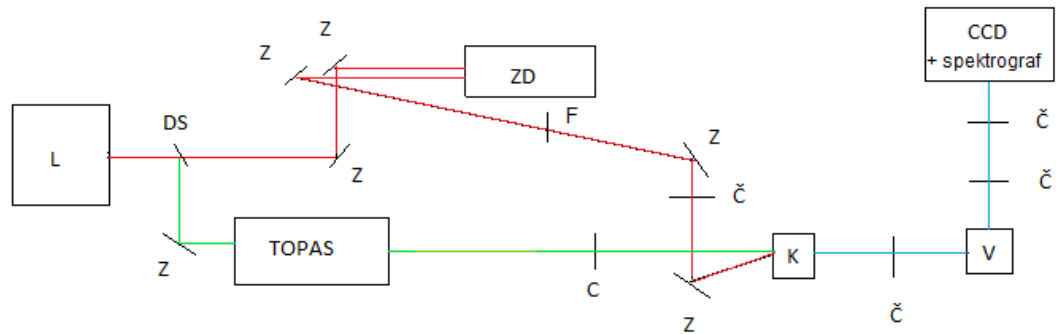
Cílem této diplomové práce bylo metodou excitace a sondování změřit dynamiku tvorby EHL v závislosti na excitační vlnové délce. Energii zakázaného pásu diamantu  $E_g = 5,47 \text{ eV}$  odpovídá vlnová délka fotonů  $\lambda = 226 \text{ nm}$ . Pro excitaci elektronů do vodivostního pásu je potřeba použít laserový zdroj na vlnových délkách v hluboké UV oblasti, což je komerčně těžko dostupné. V laboratoři KCHFO jsme proto k tomuto účelu použili parametrické generace a sčítání frekvencí. Nyní si popíšeme způsob generace excitačních vlnových délek v rozsahu  $187 - 222 \text{ nm}$  a způsob jejich optimalizace. Použitá metoda byla podrobně popsána v práci M. Martínka [14]. Zjednodušený náčrt experimentálního uspořádání je na obrázku 2.1.

Pro měření byl jako zdroj záření použit femtosekundový titan-sařirový laser Tsunami-S, který emituje světlo na vlnových délkách  $720 - 1040 \text{ nm}$ . Na použité vlnové délce  $\lambda = 800 \text{ nm}$  má jeden pulz energii přibližně  $8 \text{ nJ}$  a šířku pod  $100 \text{ fs}$ . Špičkový výkon laseru nabývá hodnot přes  $85 \text{ kW}$ . Tento laser je čerpaný pevnolátkovým neodymovým laserem s vlnovou délkou  $532 \text{ nm}$ . Vycházející svazek titan-sařirového laseru byl zesílen a upraven pomocí zesilovače Spitfire Pro XP. Ten je možné používat v rozsahu vlnových délek  $780 - 820 \text{ nm}$ . Vychází z něj pulzy o délce pod  $120 \text{ fs}$  s frekvencí  $1 \text{ kHz}$ , přičemž v jednom pulzu je energie  $3,5 \text{ mJ}$ .

Pomocí děliče svazku (DS) byl pulz rozdělen na dva. Jeden na vlnové délce  $800\text{nm}$  (červený svazek) a druhý, silnější byl pomocí parametrického oscilátoru TOPAS-C upraven na příslušnou vlnovou délku  $\lambda$  (zelený svazek). V parametrickém zesilovači vznikají dva svazky: signální (který má vlnové délky v rozsahu  $1140 - 1600\text{nm}$ ) a tzv. jalový (angl. Idler, vlnové délky v rozsahu  $1600 - 2400\text{nm}$ ). Následným použitím různých kombinací generace druhé harmonické a součtové frekvence (SH-SFS (druhá harmonická součtové frekvence  $800\text{ nm}$  a signálu, resp. SH-SFI (druhá harmonická součtové frekvence  $800\text{nm}$  a idleru)) jsme v zesilovači získali vlnové délky v rozsahu  $243 - 304\text{nm}$ .

Svazek 1 (červený) prochází clonou a následně je veden spožďovací dráhou ZD, filtrem s optickou hustotou OD 0.3 přes čočku s ohniskem  $f = 1000\text{mm}$  a následně odražen zrcátkem Z tak, aby spolu se svazkem 2 (zelený) byly pod minimálním (ideálně nulovým) úhlem vedeny na BBO krystal (K). Krystal BBO je uniaxiální a negativní a je vyříznut pod úhlem  $61,5^\circ$ . Vytvořením součtu SH-SFS + P, resp. SH-SFI + P a otáčením krystalu jsme dosáhli excitačních vlnových délek  $187\text{-}222\text{ nm}$  (modrý svazek).

Další optimalizace probíhala nastavením spožďovací dráhy a pomocí programu Win-Topas, kterým je možné otáčet jednotlivé krystaly v parametrickém oscilátoru a měnit spoždění pulzů. Tuto optimalizaci jsme prováděli měřením výkonu svazku generovaného BBO krystalem. Jednotlivé hodnoty jsou v *tabulce 1*, kde první sloupec představuje vlnové délky získané v parametrickém zesilovači, druhý sloupec představuje excitační vlnové délky, třetí sloupec výkon v excitačním svazku a poslední sloupec odpovídá posunutí spožďovací dráhy ZD1.



Obrázek 2.1: Experimentální uspořádání pro lazení  $\lambda_{ex}$  a měření fotoluminiscence. (L-laser, DS-dělič svazku, Z-zrcadlo, C-clonka, Č-čočka, K-krystal, V-vzorek, F-filtr, ZD-zpoždovací dráha)

## Měření fotoluminiscence

Po naladění a optimalizaci vlnových délek jsme přistoupili k měření luminescence diamantu. Svazek na příslušné vlnové délce  $\lambda_{ex}$  (druhý sloupec v tabulce 1) byl přes čočku s ohniskovou vzdáleností  $f = 100\text{mm}$  veden na vzorek (obr.2.1). Luminescence je všesměrová a proto byla pomocí teleskopu (první čočka

$f = 50mm$ , druhá čočka  $f = 150mm$  sesbíraná a vedena na vstupní štěrbinu spektrografu a detekována CCD detektorem. Vzorek byl vložen do heliového kryostatu s uzavřeným cyklem a měření jsme prováděli jak pro pokojovou teplotu, tak pro nižší teploty, viz kapitola 3.

K detekci časově integrované luminiscence jsme používali mřížkový spektrograf (SR163) vybavený CCD čipem (Andor DV420A). Ten byl kvůli snížení temného šumu chlazen Peltierovým článkem na  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . V spektrografu byla použita difrakční mřížka blejzovaná na  $300nm$  s počtem 2400 vrypů na mm. Maximální rozlišení spektrografu bylo  $0,12nm$ . Spektrální citlivost soustavy byla dána citlivostí CCD čipu ( $200 - 950nm$ ) a byla změřena pomocí kalibrační lampy Hg(Ar) typ 6035 od firmy Newport, která svým rozsahem spektrálních čar pokrývá studovanou oblast.

| SH-SFS(I) [nm] | SH-SFS(I)+P [nm] | P [nJ] | zpoždění [ps] |
|----------------|------------------|--------|---------------|
| 243            | 187              | 96     | -43,50        |
| 249            | 191              | 450    | -43,72        |
| 260            | 196              | 840    | -43,72        |
| 267            | 201              | 437    | -44,00        |
| 278            | 206              | 430    | -43,30        |
| 282            | 210              | 430    | -43,80        |
| 292            | 216              | 340    | -43,90        |
| 303            | 222              | 345    | -43,70        |

Tabulka 1: Optimalizace ladění vlnových délek v UV oblasti

## Excitace a sondování

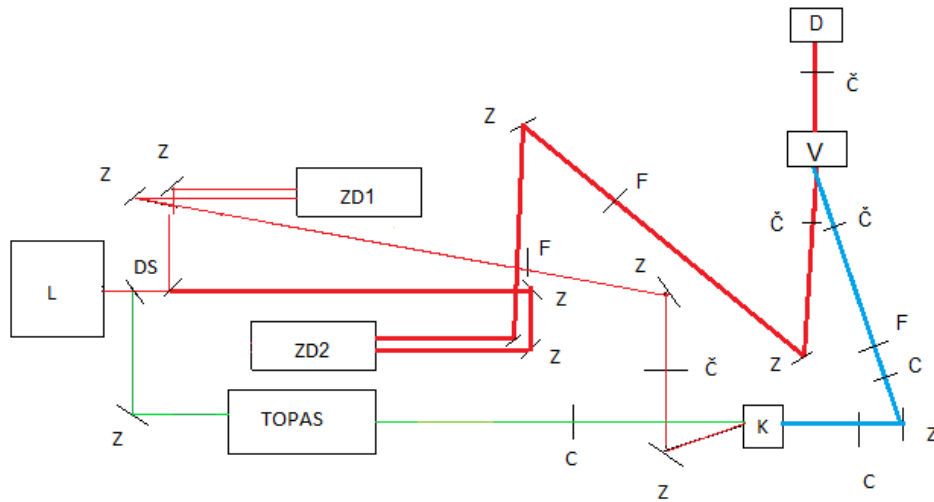
Samotné měření dynamiky fotoexcitovaných nosičů náboje v diamantu probíhalo metodou excitace a sondování, která byla popsána v kapitole 1. Experimentální uspořádání pro měření s excitační vlnovou délkou  $\lambda_{ex} = 192nm$  je znázorněno na obrázku 2.2. Modrá čára představuje excitační svazek, hrubá červená čára sondovací svazek. Excitační svazek je veden soustavou clonek a zrcátek na čočku s  $f = 100mm$ , která jej fokusuje na vzorek v kryostatu. Sondovací svazek je veden na zpoždovací dráhu ZD2, která zabezpečuje správné zpoždění pulzů ve vzorku. Dále je zeslaben filtrem OD 3.0 a odražen na čočku s  $f = 100mm$  fokusující svazek tak, aby jeho ohnisko dopadalo na vzorek. Poměr svazků excitačního a sondovacího je pro metodu excitace a sondování velice důležitý. Při našem měření byl průměr excitačního svazku přibližně  $150\mu m$  a sondovacího svazku přibližně  $100\mu m$ . Velikost svazku byla měřená metodou skenovací hrany. Sondovací svazek nadále prochází vzorkem a je čočkou fokusován na detektor, citlivou křemíkovou fotodiodu.

Experimentální uspořádání pro měření na ostatních excitačních vlnových délkách je na obrázku 2.3. Excitační svazek je veden podobnou soustavou zrcadel a clonek na stejnou čočku jako svazek sondovací tak, že poměr poloměrů svazků na vzorku zůstává přibližně stejný jako v předchozím případě.

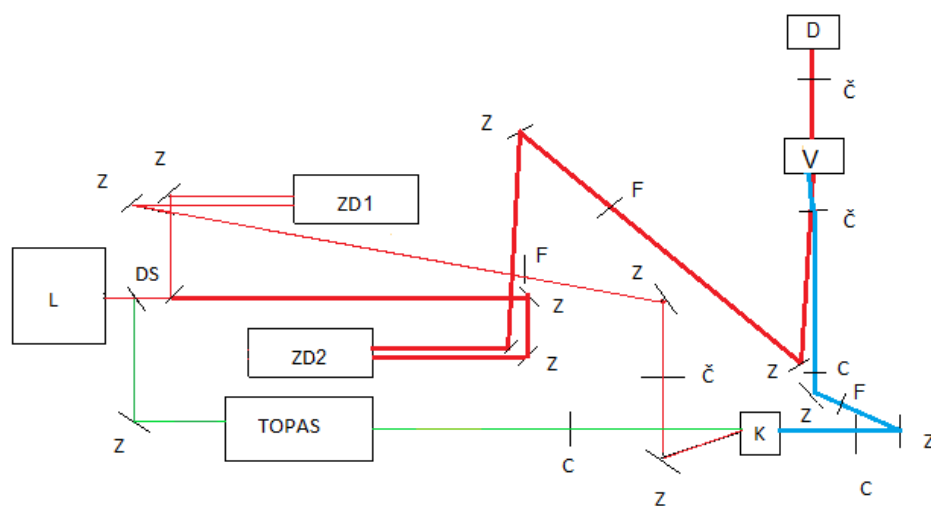
K detekci prošlého sondovacího svazku jsme používali křemíkovou fotodiodu. Abychom oddělili signál od šumu byl excitační svazek přerušován na poloviční

frekvenci než byla opakovací frekvence laseru, tj.  $500\text{Hz}$ , digitálním přerušovačem (chopperem) a měřený signál sondovacího svazku byl detekován lockin zesilovačem (synchronní detekce). Normovaná diferenční transmise  $\frac{\Delta T(\tau)}{T_0}$  je rovna  $e^{-\sigma_a N_e l} - 1$ , v rozvoji do Taylorovi rady dostáváme přímou úměru změny transmise a počtu obsazených stavů  $\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} \sim -\sigma_a N_e l$ , kde  $l$  je délka kterou urazí svazek ve vzorku,  $N_e$  je počet obsazených stavů a  $\sigma_a$  je účinný průřez.

Chlazení vzorku probíhalo v heliovém kryostatu s uzavřeným cyklem (Janis Research), který umožňoval dosáhnout nejnižší teploty přibližně  $8\text{K}$  (jedná se o přibližnou teplotu držáku, teplota vzorku v místě měření byla vyšší vlivem působení laseru). Kryostat byl během měření za nízkých teplot kontinuálně čerpán turbomolekulární vývěvou, kterou byl dosažen tlak v kryostatu řádově až  $10^{-4}\text{Pa}$ .



Obrázek 2.2: Experimentální uspořádání: Metoda excitace a sondování pro  $\lambda_{ex} = 192\text{nm}$ . (L-laser, DS-dělič svazku, Z-zrcadlo, C-clonka, Č-čočka, K-kryстал, V-vzorek, F-filter, D-detektor, ZD-zpoždovací dráha)



Obrázek 2.3: Experimentální uspořádání: Metoda excitace a sondování pro  $\lambda_{ex} = (205 - 222)nm$ . (L-laser, DS-dělič svazku, Z-zrcadlo, C-clonka, Č-čočka, K-krystal, V-vzorek, F-filter, D-detektor, ZD-zpoždovací dráha)

# Kapitola 3

## Výsledky měření

V této kapitole budeme prezentovat výsledky získané metodami, které byly popsány v kapitole 2.

### 3.1 Fotoluminiscence

Po naladění excitačních vlnových délek, které jsou zaznamenány v *Tabulce 1* jsme přistoupili k měření luminiscence diamantu. Experimentální uspořádání je popsáno v kapitole 2 a zobrazeno na obrázku 2.1. Pro každou excitační vlnovou délku jsme provedli několik různých měření pro teploty pro  $200K$ ,  $100K$ ,  $65K$  a  $12K$ . Pro každou kombinaci  $\lambda_{ex}$  a  $T$  jsme měřili různé výkony zařazením filtrů ND 0.3 nebo ND 1.0. S klesající teplotou klesá luminiscence, proto byl pro teploty 65 K a 12 K pozorován výrazný pokles intenzity luminiscence.

Graf na obrázku 3.1 znázorňuje porovnání luminiscence pro 4 různé hodnoty excitačního svazku  $\lambda_{ex}$  a teplotu  $12K$ . Výkon jednotlivých excitačních svazků byl přibližně stejný, energie v pulzu byla přibližně  $800nJ$ . Křivky jsou normované na  $\lambda = 239nm$

Graf na obrázku 3.2 znázorňuje porovnání luminiscence pro  $\lambda_{ex} = 191nm$  a 4 různé teploty za konstantního výkonu.

Obrázek 3.3 znázorňuje porovnání luminiscence pro  $\lambda_{ex} = 191nm$  na teplotě 12 K a různé výkony excitačního svazku a to samé pro  $\lambda_{ex} = 216nm$ .

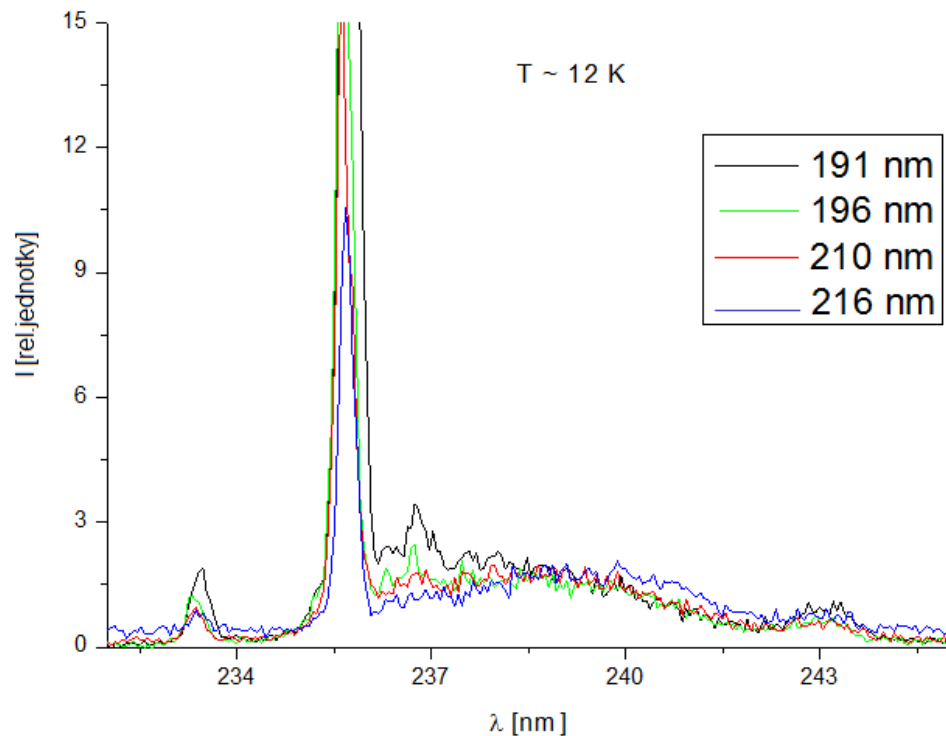
Vysoká hodnota nepřímého zakázaného pásu diamantu umožňuje u čistých vzorků pozorovat silnou excitonovou luminiscenci v UV oblasti kolem energie  $5,28eV$  ( $235nm$ ), viz obrázky 3.1, 3.2 a 3.3. Vazebná energie volného excitonu  $80meV$  mu umožňuje zůstat stabilní až do vysokých teplot. Intenzita luminiscence je přímo úměrná počtu excitovaných nosičů [11].

Energie emitovaných fotonů je snížena oproti energetické hladině excitonu o energii emitovaného fononu (nebo fononů) a proto v nepřímém polovodiči není excitonová luminiscence reabsorbována, nebo je tato absorpce pouze velmi slabá. Na druhé straně oproti přímým polovodičům je zde kvantově mechanická pravděpodobnost luminiscenčního přechodu o několik řádů (typicky 4) menší.

V grafech lze poznat nejsilnější maximum pozorovatelné i za pokojové tep-

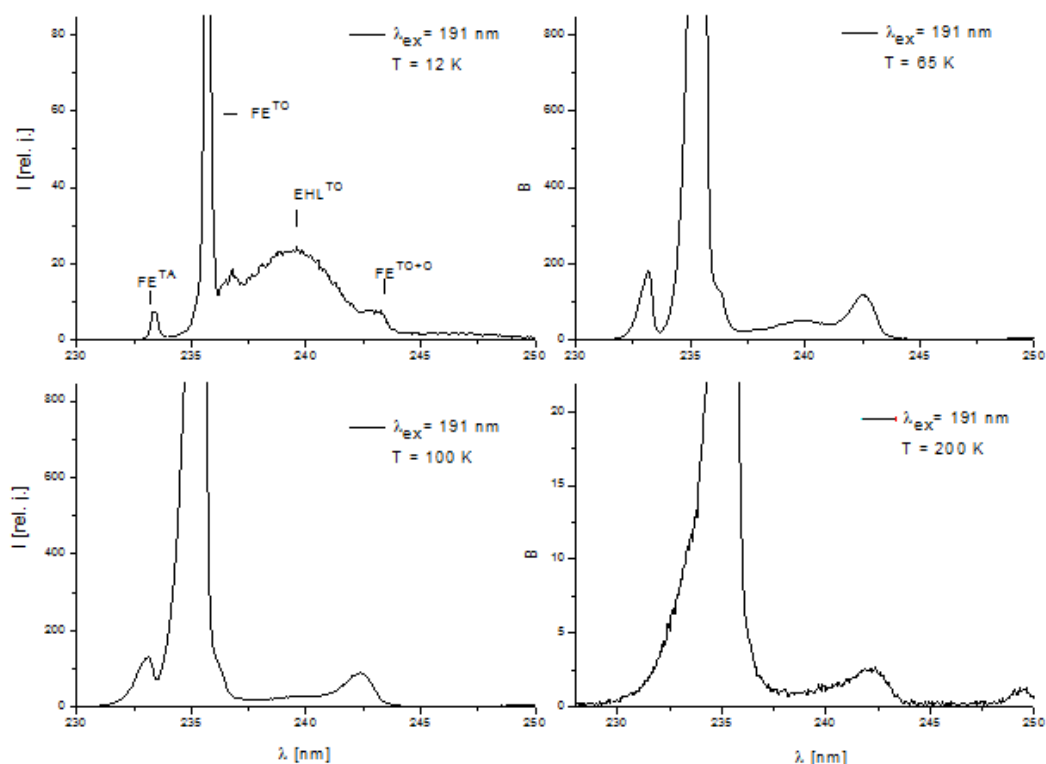
loty na hodnotě  $235\text{nm}$ , které odpovídá rekombinaci volného excitonu za účasti transverzálně optického fononu ( $FE^{TO}$ ). Další pás rekombinace excitonu se dvěma fonony (transverzálně optickým a -fononem -  $FE^{TO+O}$ ) je patrný na  $242\text{nm}$ , tj.  $5,12\text{eV}$ ), při teplotách nižších než  $160\text{K}$  pozorujeme pás odpovídající EHL za účasti transverzálně optického fononu a s maximem na  $238,5\text{nm}$  viz obrázek 3.2. Za nízkých teplot se spektrum excitonu výrazně zúží a dále je zde i při nízké hustotě excitace patrné nízkoenergetické křídlo v luminiscenci v okolí  $238 - 240\text{nm}$ , které patrně pochází od částečné kondenzace elektron-děrové kapaliny (EHL) nebo formování biexcitonů a multiexcitonových komplexů. EHL se vyznačuje širokým luminiscenčním pásem posunutým vůči PL volného excitonu do nižších energií. Šířka tohoto pásu odpovídá rozdílu mezi chemickým potenciálem a šířkou renormalizovaného zakázaného pásu [11].

Emisní pás EHL lze v PL spektru jednoznačně identifikovat díky jeho prahovému chování, kdy se objeví při ochlazení vzorku pod kritickou teplotu a při dosažení kritické hustoty excitovaných nosičů, viz obrázek 3.2. Dalším znakem je téměř stálý tvar emisního pásu EHL, který se změnou intenzity excitace mění pouze svoji velikost. To je důsledkem konstantní hustoty nosičů v kapkách. V našem případě je vidět, že poloha maxima pásu se trochu mění, ale pouze málo, což je vliv povrchového napětí viz obr.3.3.



Obrázek 3.1: Graf zobrazující spektrum luminiscence objemového diamantu pro teplotu  $12\text{K}$  a čtyři hodnoty  $\lambda_{ex}$ . Energie v pulzu  $80\text{nJ}$ .





Obrázek 3.2: Spektra luminiscence objemového diamantu pro teploty 13, 65, 100 a 200 K a  $\lambda_{ex} = 191\text{nm}$  při konstantním výkonu. Energie v pulzu  $80\text{nJ}$ .

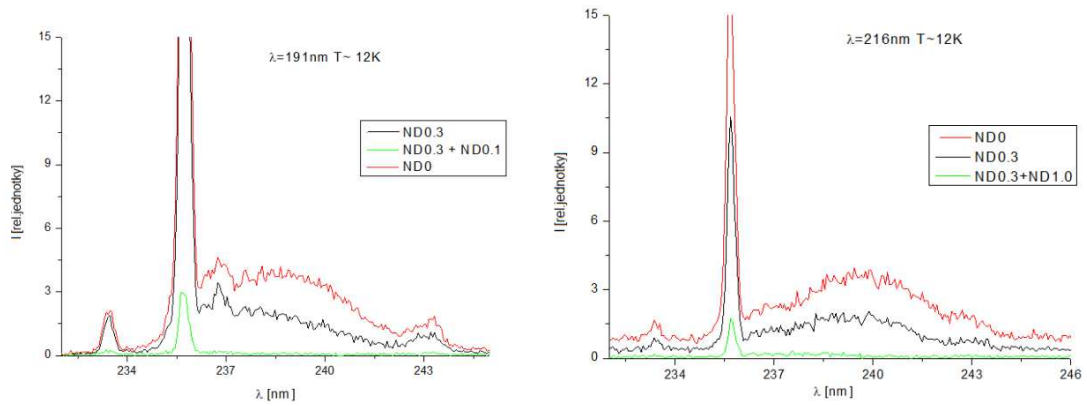
### 3.2 Excitace a sondování

K tomuto měření byla použita experimentální uspořádání popsána v kapitole 2 v části „Excitace a sondování“.

Měřili jsme časový vývoj změn transmise sondovacího svazku na vlnové délce  $800\text{nm}$ . Časová vzdálenost mezi excitačním a sondovacím pulzem byla nastavována počítačem řízenou zpožďovací dráhou (na obr. 2.2 a 2.3 značena jako ZD2). Rekombinace volných nosičů náboje v diamantu byla již v minulosti metodou excitace a sondování zkoumána (např. v [11]). V [11] byla použita excitace o energii  $6,2\text{eV}$  a zkoumali se rozdíly po průchodu různými sondovacími svazkami v IČ oblasti. V této práci byla hodnota vlnové délky sondovacího svazku pevně dána  $800\text{nm}$  ( $1,55\text{eV}$ ), zatímco jsme měnili vlnovou délku excitačního svazku v rozsahu  $192 - 224\text{nm}$  ( $5,54 - 6,49\text{eV}$ ). Energie v sondovacím pulzu byla konstantní, a to  $5,7\text{nJ}$ , energii v pulzu excitačního svazku jsme měnili.

Na začátku jsme pro každou excitační energii proměřili dynamiku při pokojové teplotě (viz obr. 3.5), kde EHL není přítomná. Po rychlém a prudkém nárůstu záporného signálu vlivem vytvoření volných excitonů ve vzorku došlo vzápětí k pomalé relaxaci (pokles signálu).

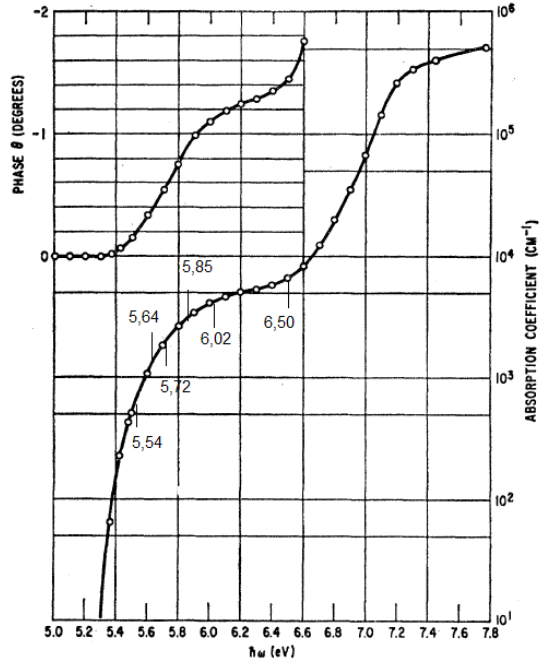
Následně jsme vzorek v kryostatu schladili až na teplotu přibližně  $8\text{K}$  a proměřili jsme změnu transmise při této teplotě. Jednotlivá měření jsou na obr. 3.6, 3.7 a 3.8. Zde je jasně pozorovatelná změna signálu, místo pomalé relaxace dochází



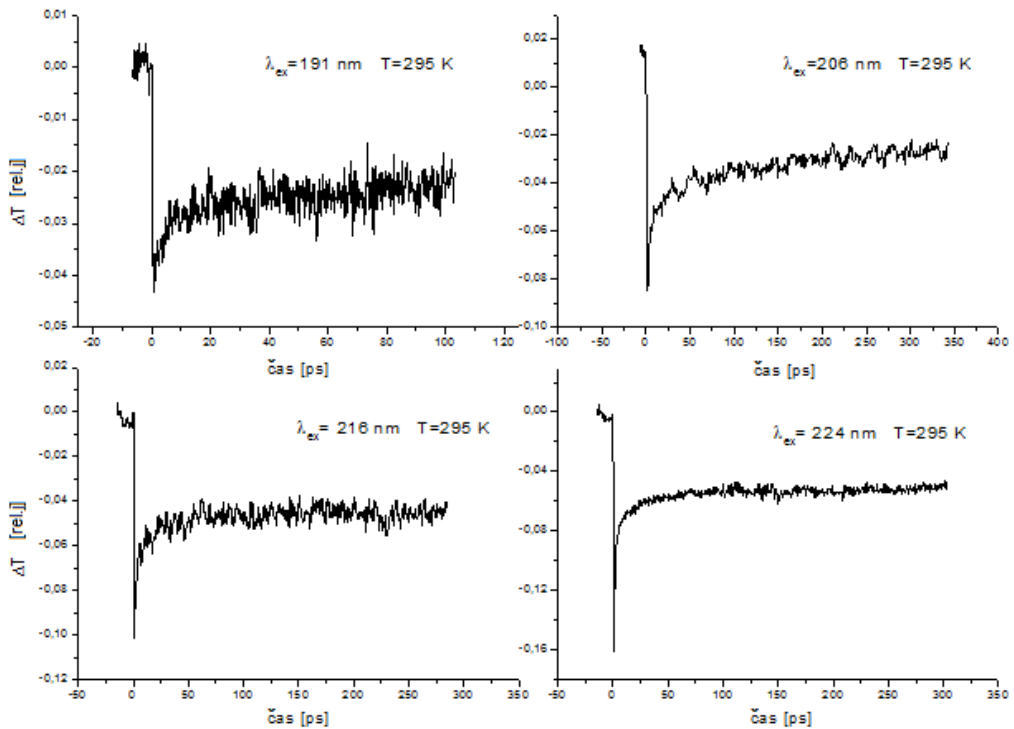
Obrázek 3.3: Spektrum luminiscence objemového diamantu pro teplotu 12K a různé výkony excitačního svazku. Vlevo pro  $\lambda_{ex} = 191nm$  (energie v pulzu  $40nJ$  pro ND 0), vlevo pro  $\lambda_{ex} = 216nm$ , (energie v pulzu  $120nJ$  pro ND 0)

po několika pikosekundách k dalšímu nárustu signálu, což je důkaz kondenzace EHL.

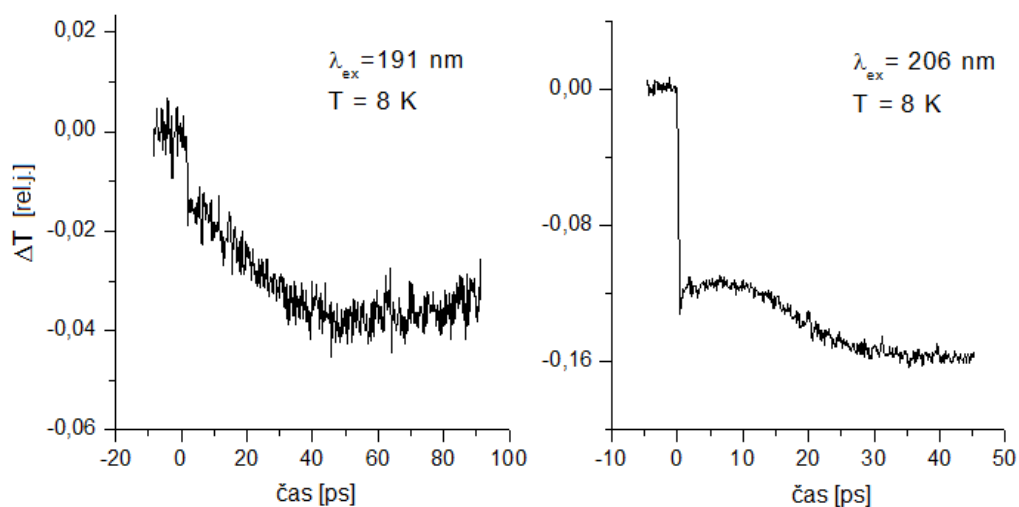
Vzhledem k tomu, že absorpční koeficient diamantu se v oblasti námi použitých energií výrazně mění (viz obr 1.4 b) a 3.4), měřili jsme pro každou excitační energii několik různých výkonů (viz obr. 3.9, 3.10, 3.11 a 3.12). Křivky na obrázku 3.13. škálují s výkonem, během měření nedocházelo ke změnám výkonu sondovacího svazku, zatímco křivky na obrázcích 3.9 až 3.12 s výkonem neškálují. Při těchto měřeních jsme kvůli optimalizaci poměru signálu a šumu měnili velikost detekovaného sondovacího signálu za pomoci šedého filtru, který jsme umístili těsně před detektor. Z toho důvodu u těchto křivek nelze porovnávat amplitudy signálu.



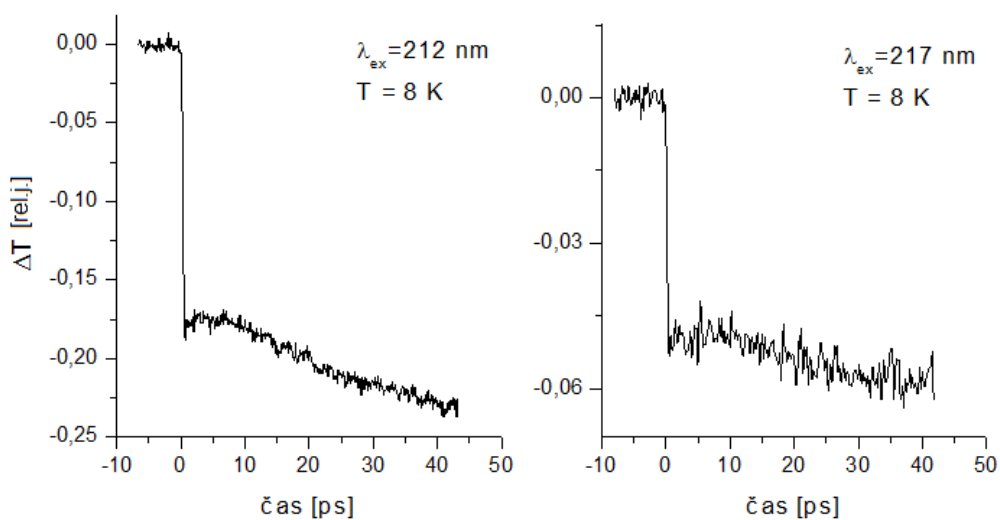
Obrázek 3.4: Absorpční koeficient  $\alpha$  v závislosti na energii  $\hbar\omega$  získaný Kramers-Kronigovou analýzou. V obrázku jsou zaznamenány námi používané hodnoty pro excitační svazek. Vlevo nahoře: odpovídající hodnoty fáze  $\theta$  zobrazeny v lineární škále [18].



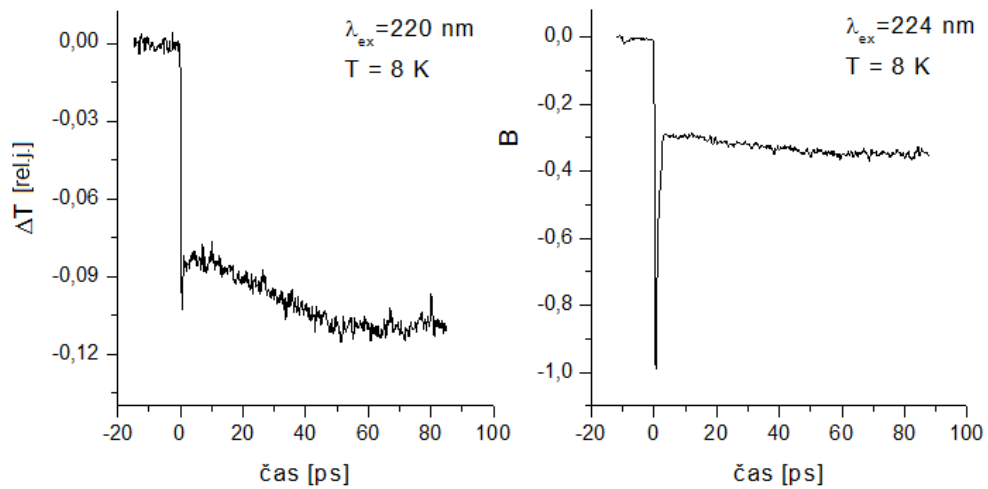
Obrázek 3.5: Grafy pro přechodné změny transmise v diamantu při teplotě  $295\text{K}$  pro různé  $\lambda_{ex}$  Energie v pulzech:  $191\text{nm} - 800\text{nJ}$ ,  $200\text{nm} - 580\text{nJ}$ ,  $216\text{nm} - 220\text{nJ}$ ,  $224\text{nm} - 150\text{nJ}$ .



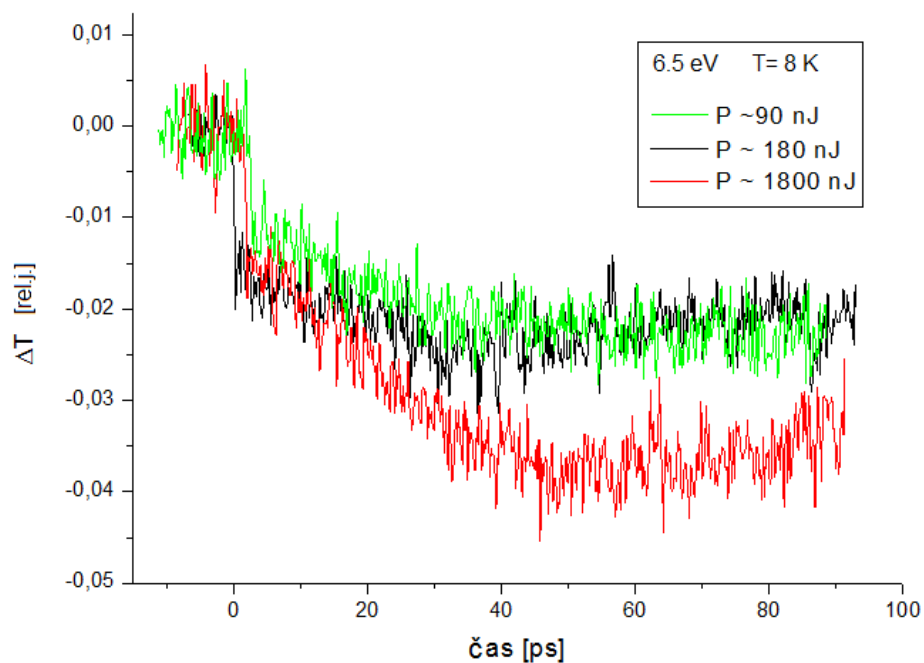
Obrázek 3.6: Grafy pro přechodné změny transmise v diamantu při teplotě  $8K$  pro  $\lambda_{ex} = 191nm$  ( $6,5eV$ , energie v pulzu:  $180nJ$ ) a  $\lambda_{ex} = 206nm$  ( $6,02eV$ , energie v pulzu:  $1150nJ$ ).



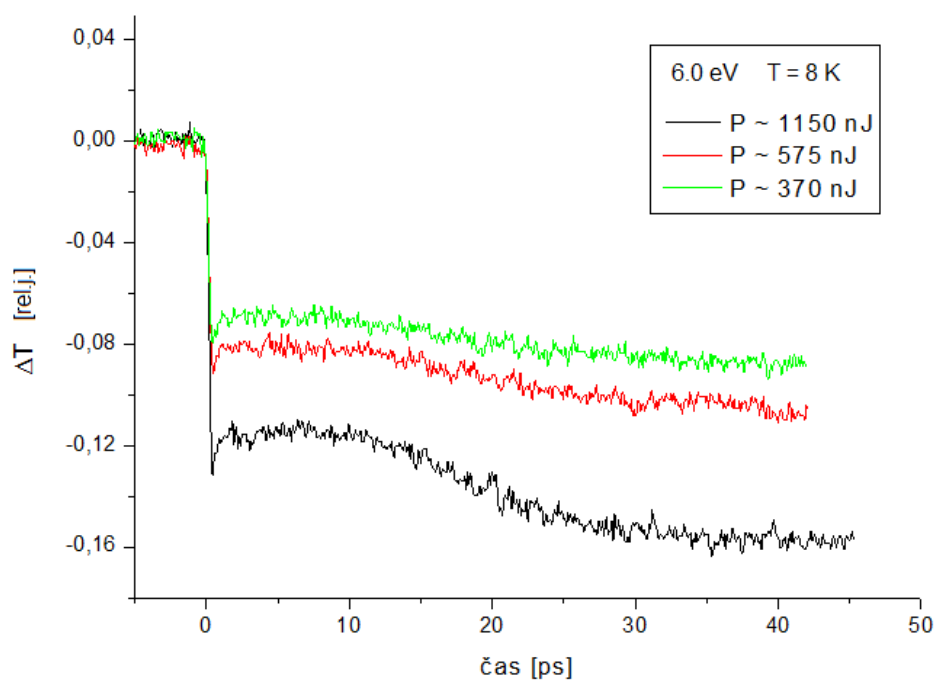
Obrázek 3.7: Grafy pro přechodné změny transmise v diamantu při teplotě  $8K$  pro  $\lambda_{ex} = 212nm$  ( $5,86eV$ , energie v pulzu:  $750nJ$ ) a  $\lambda_{ex} = 217nm$  ( $5,72eV$ , energie v pulzu:  $110nJ$ ).



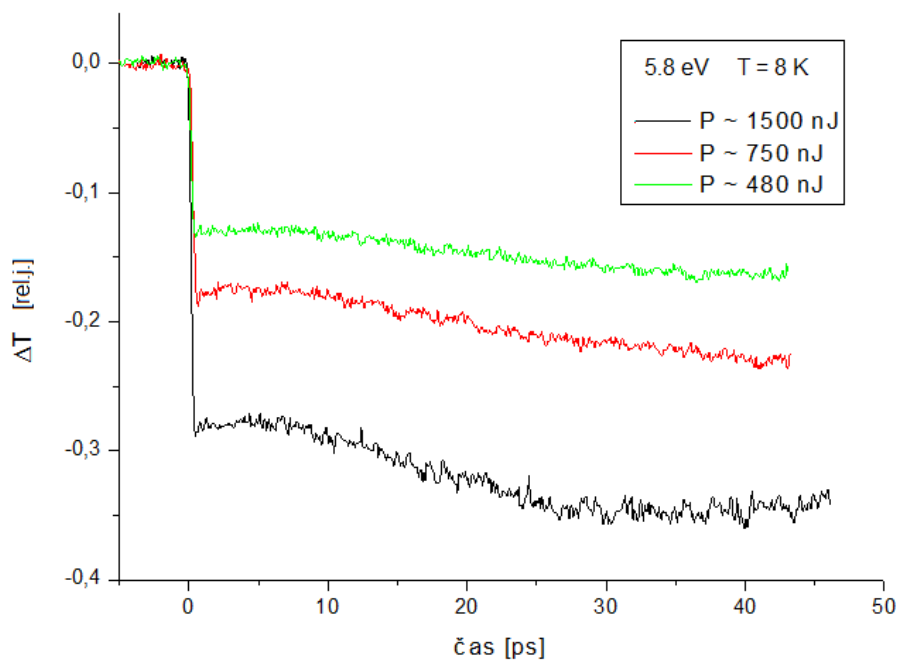
Obrázek 3.8: Grafy pro přechodné změny transmise v diamantu při teplotě  $8K$  pro  $\lambda_{ex} = 220nm$  ( $5,64eV$ , energie v pulzu:  $260nJ$ ) a  $\lambda_{ex} = 224nm$  ( $5,54eV$ , energie v pulzu:  $1500nJ$ ).



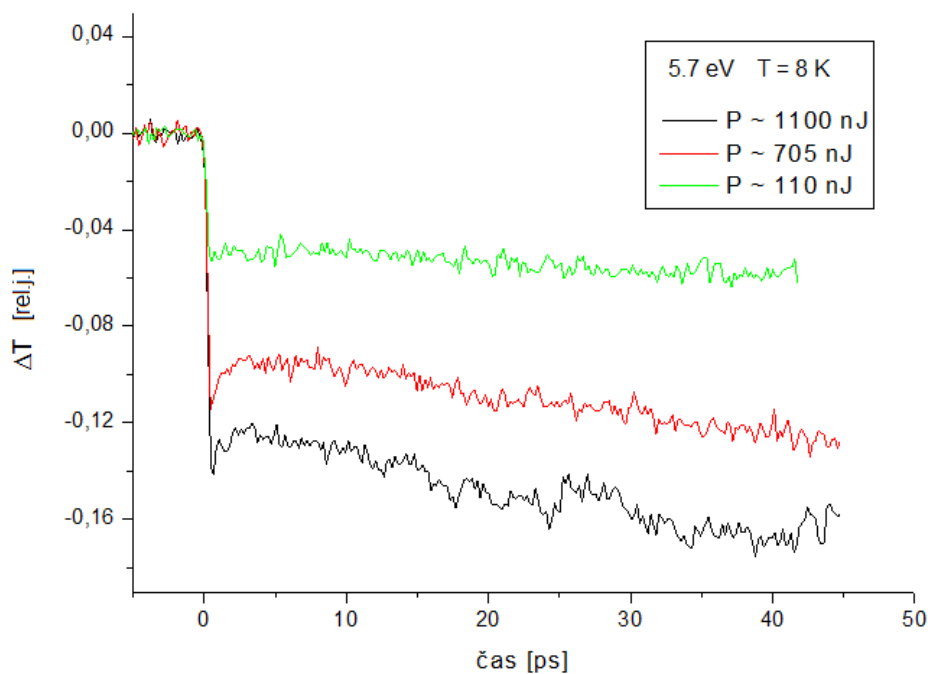
Obrázek 3.9: Přechodná změna transmise v diamantu pro různé výkony excitačního svazku na  $\lambda_{ex} = 191nm$  ( $6,5eV$ ), (křivky jsou normované s libovolným faktorem).



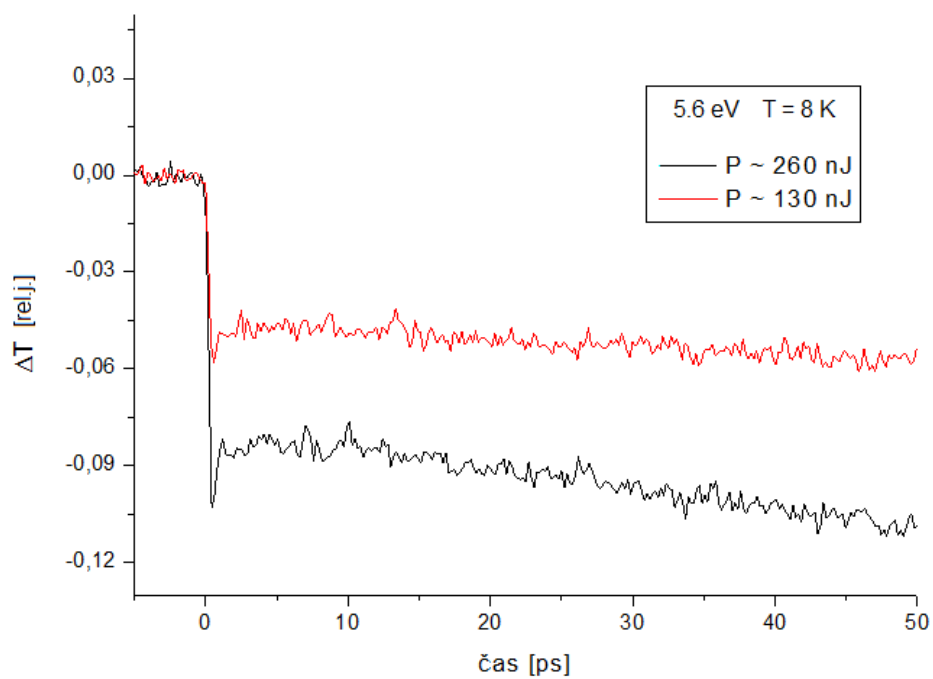
Obrázek 3.10: Přechodná změna transmise v diamantu pro různé výkony excitačního svazku na  $\lambda_{ex} = 206nm$  ( $6,02eV$ ), (křivky jsou normované s libovolným faktorem).



Obrázek 3.11: Přechodná změna transmise v diamantu pro různé výkony excitačního svazku na  $\lambda_{ex} = 212nm$  ( $5,86eV$ ), (křivky jsou normované s libovolným faktorem).



Obrázek 3.12: Přechodná změna transmise v diamantu pro různé výkony excitačního svazku na  $\lambda_{ex} = 217nm$  ( $5,72eV$ ), (křivky jsou normované s libovolným faktorem).



Obrázek 3.13: Přechná změna transmise v diamantu pro různé výkony excitačního svazku na  $\lambda_{ex} = 220nm$  ( $5,64eV$ ), (křivky jsou normované s libovolným faktorem).



# Kapitola 4

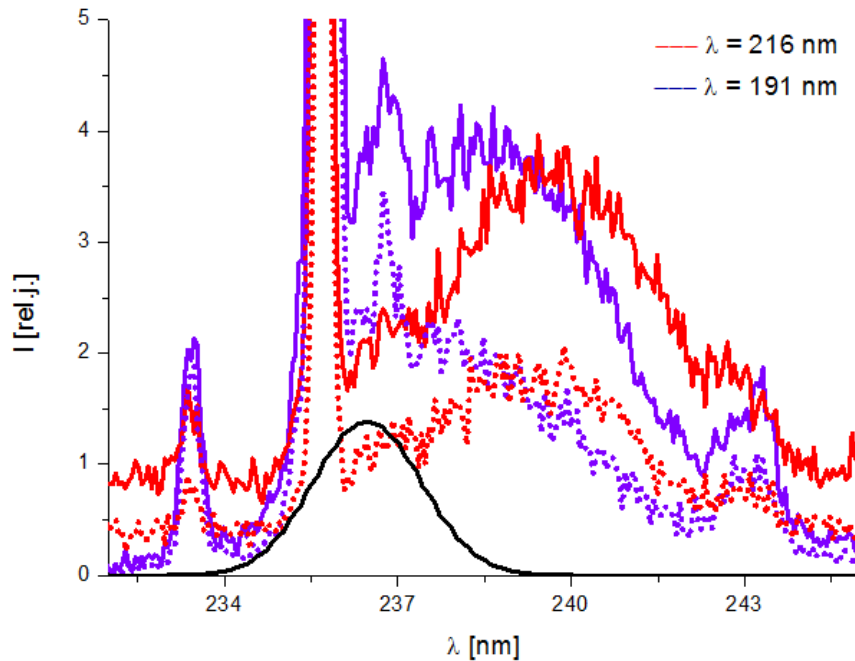
## Diskuse

### Časově integrovaná PL

Výsledky luminiscenčních měření ukázala, že excitace všemi použitými vlnovými délkami vede ke vzniku EHL. Tvar luminiscenčních spekter je ve shodě s předešlými výsledky, které byly publikovány např. v [6,13,19].

Z obrázku 3.1. je patrný rozdíl ve spektrech pro různé vlnové délky. Ukazuje se, že pro excitaci s vyšší energií je zvýrazňována PL v oblasti mezi pásy volného excitonu (FE+TO) a EHL (EHL+TO). Tento rozdíl je obzvlášť patrný na obr. 4.1, kde je uvedena intenzitní závislost PL pro excitaci vlnovou délkou 191nm a 216nm pro malý a velký výkon.

Pro excitační vlnovou délku 216nm je patrný pás EHL+TO, jehož poloha se se změnou excitace nemění. Tento pás je dobře oddělený od pásu FE+TO. Maximum pásu odpovídá dříve pozorované poloze. Naproti tomu, při excitaci 191nm s rostoucí intenzitou excitace roste v PL spektru nejprve oblast blízko FE+TO. Tato oblast je v literatuře připisována excitonovým komplexům [21]. Pro vysoký výkon je patrný pás EHL+TO, jehož maximum je ale oproti excitaci na 216nm posunuto ke kratším vlnovým délkám. Tento posun byl v diamantu již dříve pozorován a je interpretován jako vliv povrchového napětí kapek, svědčí tedy o jejich malé velikosti. Pro srovnání jsme do obr. 4.1 uvedli pás (černá křivka), který byl pro excitonové komplexy modelován v článku [22]—jedná se o jednoduchou aproximaci gaussovskou funkcí. Srovnání s obrázkem 4.2 naznačuje, že pozorovaná PL může být skutečně připsána multiexcitonovým komplexům. V nedávné době byla v PL v diamantu rozlišena jemná modulace, která byla přiřazena komplexům různých velikostí [21], pozorována byla pro nízkou teplotu excitovaných nosičů náboje. V našem případě se ale jedná o velkou teplotu a hustotu nosičů náboje. Pro lepší analýzu bude potřeba zopakovat luminiscenční časově integrovaná měření s větší přesností, eventuálně provést měření s vysokým časovým rozlišením.



Obrázek 4.1: Porovnání fotoluminiscence v CVD diamantu při teplotě  $12K$ , pro dvě různé excitace. Pro  $\lambda_{ex} = 191nm$  jsou energie v pulzu  $40nJ$  (modrá plná křivka) a  $20nJ$  (modrá přerušovaná křivka). Pro  $\lambda_{ex} = 216nm$  jsou energie v pulzu  $120nJ$  (červená plná křivka) a  $60nJ$  (červená přerušovaná křivka). Černá křivka představuje příspěvek polyexcitonových komplexů aproximovaný gaussovskou funkcí.

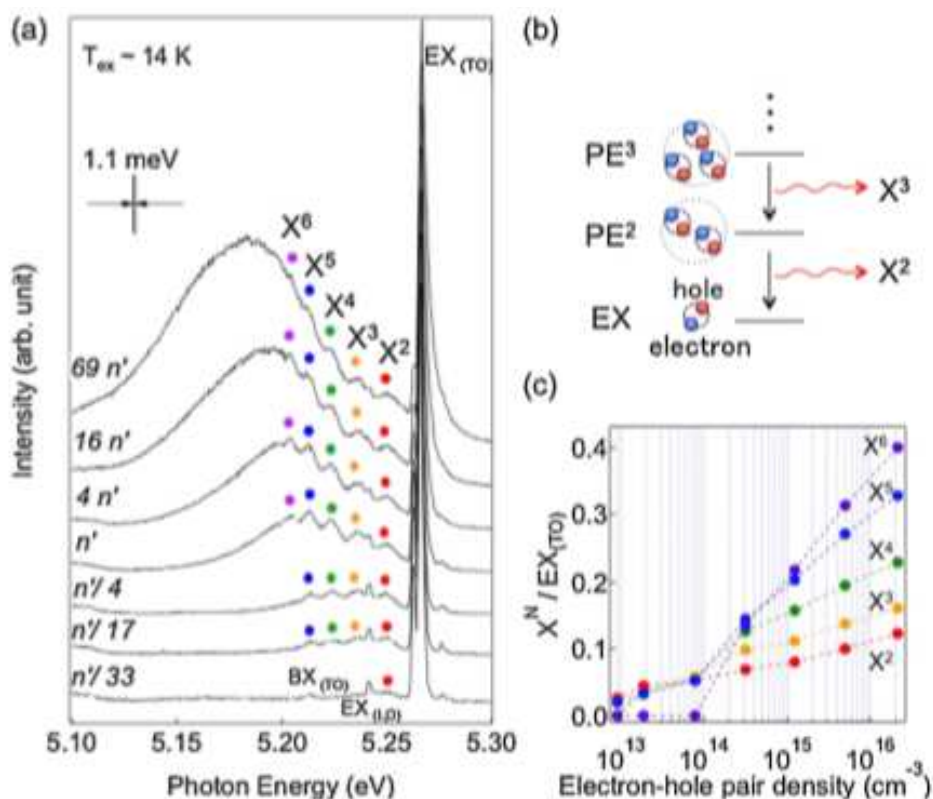
## Dynamika kondenzace EHL

V rámci této diplomové práce jsme vyšetřovali dynamiku kondenzace elektron-děrové kapaliny. V soulase s předešlým výzkumem, který probíhal na katedře chemické fyziky a optiky [6,11,13,15,19], jsme zvolili k monitorování EHL metodu excitace a sondování. V ní jsme ladili excitační vlnovou délku, resp. energii fotonu v rozmezí od  $5,54eV$  do  $6,49eV$ . Vlnová délka sondovacího pulsu byla pro všechna měření stejná,  $800nm$  ( $1,55eV$ ). Velikost signálu, spojená s EHL se mění s vlnovou délkou sondování (viz obr. 1.11, [13]). Přibližně odpovídá Drudeho modelu, tj. škáluje se čtvercem vlnové délky. Zvolená vlnová délka proto nebyla optimální z hlediska velikosti signálu, ale protože se jedná o fundamentální vlnovou délku laserového systému, fluktuace laseru byly malé.

Výsledky měření jsme uvedli v části 3.2.

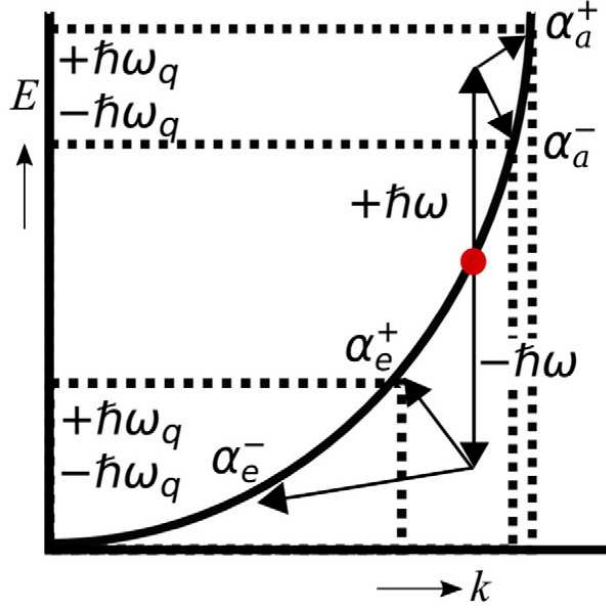
Pro různé energie excitačních fotonů (vlnové délky) je různý absorpční koeficient (viz obr. 3.4), což vede k různým absorpčním délkám od jednotek po desítky mikrometrů. Vyšetřováním povrchové rekombinace a difúze analogickým způsobem, jak je uvedeno v článku [25] jsme ověřili, že tyto procesy nemohou ovlivnit měřené signály v intervalu prvních desítek pikosekund.

V soulase s předešlými experimenty lze signál  $\Delta T/T$  interpretovat následovně:



Obrázek 4.2: (a) Spektrum časově integrované fotoluminiscence pro teplotu  $\sim 14K$  a různé excitační energie. Průměrná hustota elektron-děrových párů je značená v jednotkách  $n' = 3,1 \cdot 10^{14} cm^{-3}$ . (b) Schematický diagram zářivého dohasínání excitonu následovaného přechodem ze stavu  $PE^N$  do stavu  $PE^{N-1}$ . (c) Závislost hustoty excitace na špičkové intenzitě  $X^N$  ( $N = 2-6$ ) linie normovaná na intenzitu  $EX_{(TO)}$  emise. [21].

Změna transmise, tj. přechodná transmise je záporná, což znamená, že po fotoexcitaci se sníží propustnost vzorku. To je typické pro zvolené experimentální podmínky, tedy excitace nepřímými jednofotonovými absorpčními přechody a sondování na energii fotonu, která nedostačuje k přechodu mezi valenčním a vodivostním pásem ani v případě vícefotonové absorpce (pětifotonové). Pak je absorpce před excitací nulová, po fotoexcitaci odpovídá absorpci nosičů v pásu. Tato absorpce probíhá s účastí fononů — jejich absorpce či emise — viz obr. 4.3.



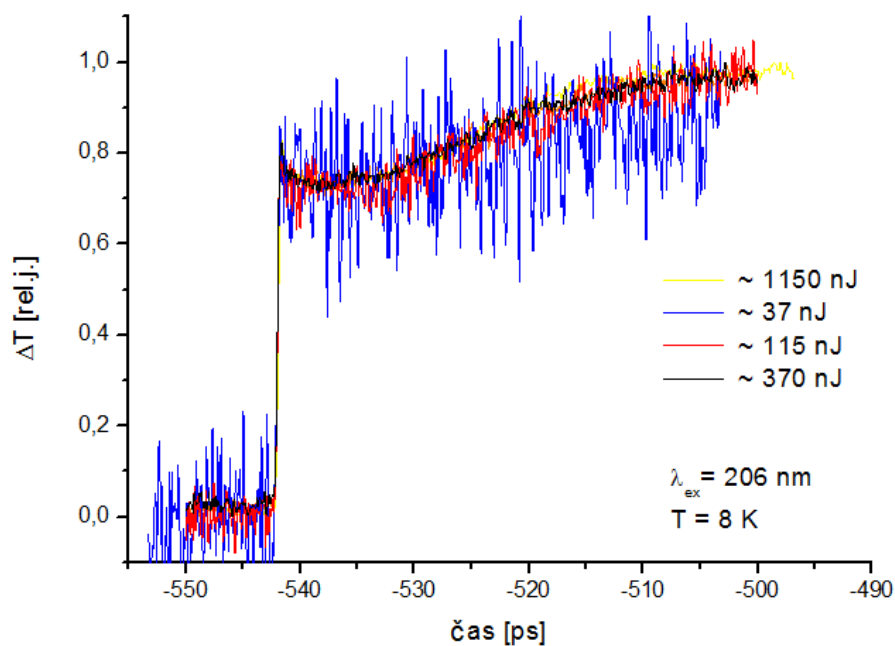
Obrázek 4.3: Znázornění různých interakcí mezi nosičem náboje (červená kulička) a fotonem s frekvencí  $\omega$  nebo fononem s frekvencí  $\omega_p$  při absorpci světla elektrony ve vodivostním pásu [19].

Rychlý, subpikosekundový náběh signálu na začátku odpovídá fotoexcitaci nosičů náboje. Následuje více-méně plochá část, po které začíná nárůst signálu způsobený kondenzací do EHL. Tento nárůst je způsoben tvořením kapek, ve kterých je vysoká koncentrace nosičů náboje. Nárůst signálu byl uspokojivě vysvětlen Drudeho modelem, ve kterém různá koncentrace vede k různým rozptylovým časům [15].

Na křivkách signálu jsme také pozorovali ostré maximum (v záporných hodnotách) s časovou délkou odpovídající korelaci pulsů. Tento signál přiřazujeme dvoufotonové absorpci – současné absorpci fotonu excitačního a sondovacího. Největší „špičku“ jsme pozorovali pro energii excitačního fotonu  $5,54eV$  (obr. 3.5 a 3.8). Sondování na energii  $1,55eV$  pak vede k součtové energii  $7,1eV$ , což odpovídá energii přímého přechodu v  $\Gamma$  bodě Brillouinovy zóny.

Pro získání signálu, který náleží pouze EHL jsme odečetli „pozadí“ odpovídající volným nosičům. Zbývající signál tak odpovídá kapalině. Pro srovnání výsledků získaných za různých podmínek jsme tyto signály normovali. Na obr. 4.4 porovnááme signál přechodné transmise na vlnové délce  $206nm$  pro různé výkony excitačního svazku. Je jasné vidět, že změna výkonu nemá vliv na dynamiku EHL. Stejný výsledek jsme získali i pro porovnání signálů pro různé teploty vzorku pod hodnotou  $T_C(C) = 165K$  pro měření na  $191nm$  (obr.4.5). Ani zde není žádný rozdíl v dynamice, a to ani pro teplotu  $100K$ , což není překvapivé, protože vzhledem k velké energii dominantních fononů se jejich populace mění pouze málo a neovlivní tedy dynamiku.

Pro signály přechodné transmise, jak jsou uvedeny v kapitole 3 je také patrné, že mezi prvotním rychlým poklesem a poklesem způsobeným elektron-děrovou ka-



Obrázek 4.4: Normované křivky pro přechodnou změnu transmise při excitaci vlnovou délkou  $206\text{nm}$  ( $6,02\text{eV}$ ) při teplotě  $8\text{K}$  a různých excitačních výkonech.

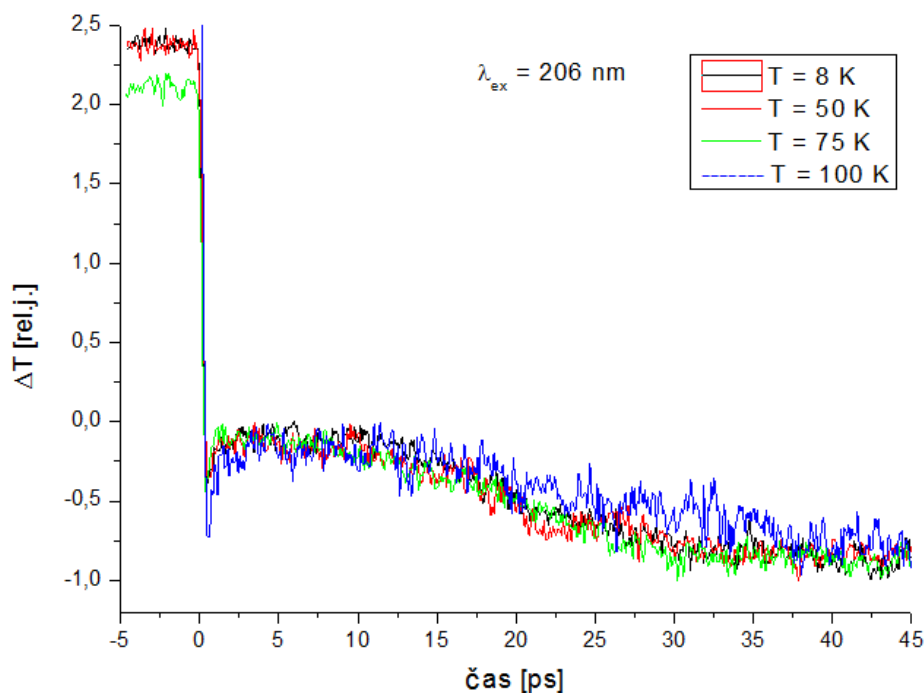
palinou je v řadě případů prodleva několika pikosekund, během které je signál přibližně konstantní. Počáteční část náběhu singálu pro jednotlivé energie fotonů je uvedena podrobně na obr. 4.6. Otázkou je, co způsobuje toto „zpoždění“ nárůstu signálu spojeného s EHL.

V dřívějších publikacích byl tento jev interpretován jako efekt chladnutí nosičů [15]. Samotné chladnutí je však velmi rychlé, což můžeme dokázat následující jednoduchou úvahou:

Počáteční nadbytečná energie je  $E_i = 3/2kT$ . Nadbytečná energie nabývá hodnot od  $0,06$  do  $1,00\text{eV}$ , maximálně 1 nosič emituje 7 TO fononů, resp. víc akustických fononů. Když neuvažujeme fonony, máme teploty nosičů bezprostředně po excitaci přibližně v rozsahu  $230 - 3880\text{K}$ . Podle [24] se zdá, že rozptylový čas je maximálně cca  $10\text{fs}$ , tedy doba chladnutí řádově cca  $1\text{ps}$ . Stejná doba chladnutí nosičů náboje byla také získána výpočtem metodou Monte-Carlo v [15]. Dále v článku Kozáka a kol. [13] byla stejnou metodou modelována difuze horkých nosičů, popsána v části 1.3.

Proto v dřívějších publikacích [13], kde bylo analogické zpoždění náběhu kondenzace pozorováno, byl navržen vliv horkých fononů, tedy zahřívání nosičů náboje absorpcí fononů mody, které byly populovány chladnutím. Doba život (i rozfázování) TO fononu byla měřena cca  $7\text{ps}$ , což dobře odpovídá pozorované délce zpoždění nárůstu signálu. Doba chladnutí by měla záviset na velikosti nadbytečné energie, tj. pro excitaci vyššími energiemi by se dalo čekat delší „zpoždění“.

Měřili jsme ale náběhy pro různé excitační intenzity (viz obr 4.3) a zjistili jsme zcela stejná zpoždění při řádové změně intenzity. To se zdá být v rozporu s interpretací, protože větší hustoty fotoexcitovaných nosičů by měly vést k vyšším



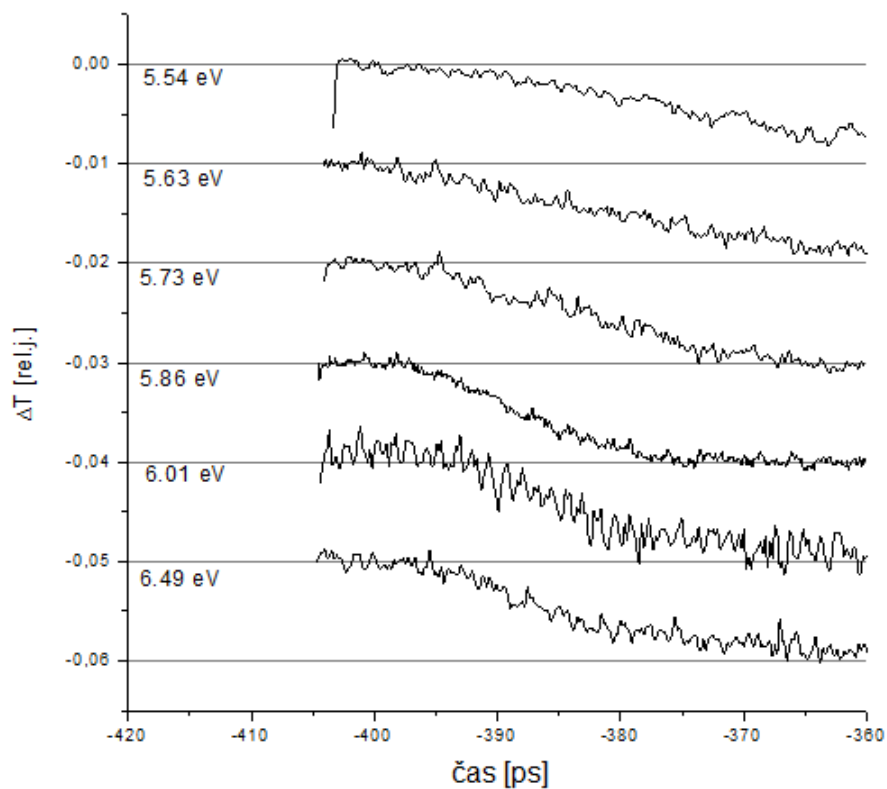
Obrázek 4.5: Normované křivky pro přechodnou změnu transmise při excitaci vlnovou délkou  $206\text{nm}$  ( $6,02\text{eV}$ ) při konstantním výkonu (energie v pulzu  $440\text{nJ}$ ) a různých teplotách vzorku.

populacím fononů, např. [24].

Na obrázku 4.6 je zobrazené porovnání normovaných náběhu vzniku EHL pro různé excitační vlnové délky.

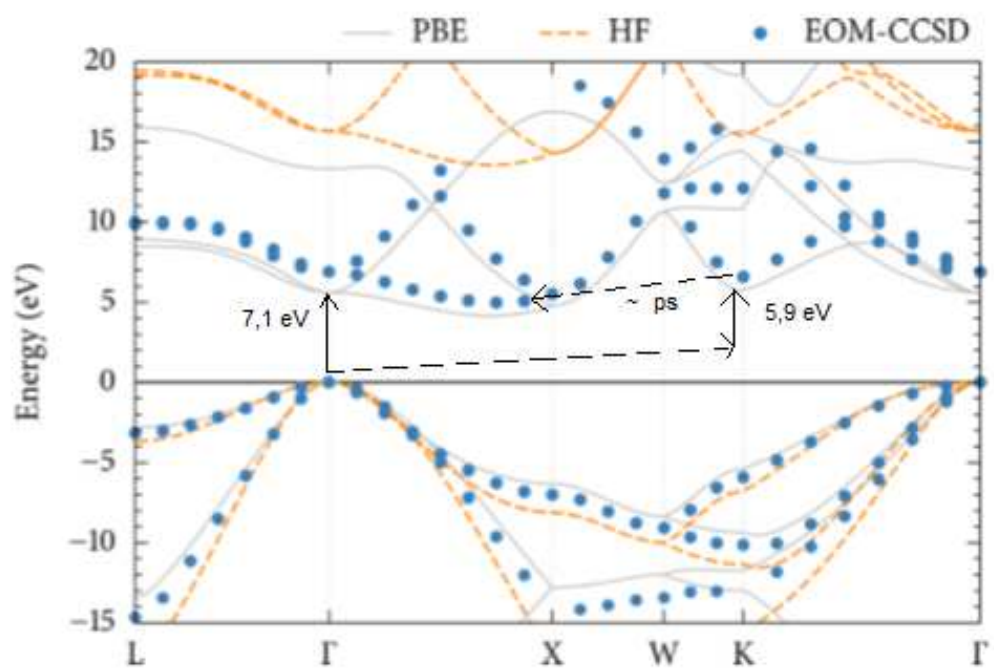
Jako možnou interpretaci pozorovaného jevu navrhuje dynamiku nosičů náboje fotoexcitovaných do různých údolí vodivostního pásu diamantu. Tato interpretace vychází z nového teoretického článku McClaina a kol. ze začátku roku 2017 [20], ve kterém autoři získali pásovou strukturu diamantu uvedenou na obr. 4.7.

Při našich měřeních jsme používali excitační vlnové délky, kdy jsme excitovali nepřímými jednofotonovými absorpčními přechody do údolí v bodě X, kde je potřebná excitace na energii cca  $4,7\text{eV}$ . Na obr.4.7. je však spočtené nové údolí v bodě K, kde je potřebná excitační energie  $6,1\text{eV}$  za asistence fononu, po odečtení fononu to odpovídá excitaci  $5,9\text{eV}$ . V rámci našich měření jsme ladili vlnové délky odpovídající excitačním energiím  $5,54 - 6,49\text{eV}$ . Předpokládáme teda, že energiemi  $5,86 - 6,49\text{eV}$  jsme excitovali právě do údolí v bodě K. Elektron může z tohoto údolí relaxovat do údolí v bodě X za asistence fononů, dobu potřebnou k této relaxaci odhadujeme na jednotky ps. To by vysvětlovalo, proč se doba náběhu („zpoždění“ nárůstu signálu spojeného s EHL) prodlužuje s rostoucí excitační energií (viz obr.4.6).



Obrázek 4.6: Normované náběhy vzniku EHL pro různé excitační vlnové délky. Energie v pulzech pro jednotlivé excitace:  $180\text{ nJ}$  ( $6,49\text{ eV}$ ),  $1150\text{ nJ}$  ( $6,02\text{ eV}$ ),  $480\text{ nJ}$  ( $5,86\text{ eV}$ ),  $1100\text{ nJ}$  ( $5,73\text{ eV}$ ),  $260\text{ nJ}$  ( $5,63\text{ eV}$ ),  $1500\text{ nJ}$  ( $5,54\text{ eV}$ ).

Pro potvrzení nebo vyvrácení tohoto předpokladu je potřeba provést důslednější analýzu získaných výsledků.



Obrázek 4.7: Pásová struktura diamantu spočtená metodami DFT (PBE), HF a EOM-CCSD za užití DZVP jednočásticové báze a  $3 \times 3 \times 3$  k-bodové sítě. Převzato z [20].



# Závěr

V této práci jsme se zaměřili na studium dynamiky kondenzace elektron-děrové kapaliny v objemovém CVD diamantu.

Navazovali jsme na předchozí výzkum vedený na Katedře Chemické fyziky a optiky UK v Praze, konkrétně na práce [6, 11, 13, 15, 19]. Naším cílem bylo prozkoumat, jaký vliv má měnící se hodnota excitační vlnové délky na dynamiku EHL.

Používali jsme vzorky IIa monokrystalického diamantu, které byly připraveny metodou PECVD. Na začátku jsme se věnovali procesu ladění excitačních vlnových délek, který jsme podrobně popsali v kapitole 2. Následně jsme proměřili luminiscenční spektra diamantu za nízkých teplot pro několik vybraných vlnových délek. Popis uspořádání a měření časově integrované PL je opět podrobně zmíněn v kapitole 2. Hlavním cílem této práce bylo měření dynamiky fotoexcitovaných nosičů náboje v diamantu metodou excitace a sondování, která byla popsána v kapitole 1 a 2. Výsledky všech měření jsou uvedeny v kapitole 3 a jejich diskuse probíhá v kapitole 4.

Výsledky luminiscenčních měření ukázala, že excitace všemi použitými vlnovými délkami vede ke vzniku EHL. Tvar luminiscenčních spekter je ve shodě s předešlými výsledky, avšak pro různé vlnové délky je patrný rozdíl ve spektrech. Ukazuje se, že pro excitaci s vyšší energií je zvýrazňována PL v oblasti mezi PL volného excitonu (FE+TO) a EHL (EHL+TO). Tato oblast je v literatuře připisována excitonovým komplexům [21].

Pro vysoký výkon na  $191\text{nm}$  je patrný pás EHL+TO, jehož maximum je ale oproti excitaci na  $216\text{nm}$  posunuto ke kratším vlnovým délkám. Tento posun byl v diamantu již dříve pozorován a je interpretován jako vliv povrchového napětí kapek a svědčí o jejich malé velikosti.

V rámci měření dynamiky fotoexcitovaných nosičů náboje jsme prozkoumali závislost na teplotě a výkonu. Pro několik různých hodnot výkonu pro jednu excitační vlnovou délku jsme nepozorovali žádnou změnu v dynamice. Stejný výsledek jsme dostali i pro měření telotní závislosti.

Porovnání výsledku pro různé excitace však ukázalo, že pro nejnižší energii excitačního fotonu začíná nárůst signálu bezprostředně po excitaci, zatímco pro větší hodnoty energie nastává až po prodlevě několika pikosekund.

Pozorovaný jev byl v dřívějších publikacích interpretován jako efekt chladnutí nosičů [15]. Měřili jsme ale náběhy pro různé excitační intenzity a zjistili jsme zcela stejná zpoždění při řádové změně intenzity, což je v rozporu s interpretací, kde větší hustoty fotoexcitovaných nosičů by měly vést k vyšším populacím fononů.

Navrhujeme vysvětlení výsledků měření na základě započítání elektronů excitovaných do vyšších údolí pásové struktury diamantu podle nedávné publikace [20]. V rámci našich měření jsme používali excitace v rozsahu  $(5,54 - 6,50)eV$  a proto předpokládáme, že vyššími energiemi jsme excitovali právě do údolí v bodě K. Rostoucí dobu „zpoždění“ nárůstu signálu spojeného s EHL tak připisujeme relaxaci elektornu z údolí K do údolí X, kterou odhadujeme na jednotky pikosekund.

Interpretace získaných výsledků si vyžaduje další hlubší studium, pro lepší analýzu bude potřeba zopakovat luminiscenční časově integrovaná měření s větší přesností, případně provést měření s vysokým časovým rozlišením a ověřit tak výsledky, které jsme v rámci této práce získali.

# Seznam použité literatury

- [1] ZAITSEV A.M. *Optical properties of diamond: a data handbook*. 1. vydání. Berlin: Springer-Verlag, 2001. ISBN 978-3-642-08585-7.
- [2] KOIZUMI S., NEBEL CH., NESLADEK M.. *Physics and Applications of CVD Diamond*. 1. vydání. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2008. ISBN 978-3-527-40801-6.
- [3] KRUEGER A.. *Carbon Materials and Nanotechnology*. 1. vydání. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2010. ISBN 978-3-527-31803-2.
- [4] FOX M.. *Optical Properties of Solids*. 1. vydání. New York: Oxford University Press, 2001. ISBN 0-19-850612-0.
- [5] PELANT I., VALENTA J.. *Luminescence spectroscopy of Semiconductors*. 1. vydání. New York: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-958833-6.
- [6] KOZÁK M., TROJÁNEK F., MALÝ P.. *Temperature and density dependence of exciton dynamics in IIa diamond: Experimental and theoretical study*. Physica status solidi A 211, No.10, 2244–2250 (2014).
- [7] MALÝ P., NĚMEC P., TROJÁNEK F.. *Ultrarychlá laserová spektroskopie*. Čs.čas,fyz. 60, 211-218 (2010).
- [8] <https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/properties>
- [9] CHELIKOWSKI J. R., LOUIE G.. *First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids: Application to diamond*. Physical Reviews B 29, 3470-3481 (1984).
- [10] [http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/mim/century/html/diamond\\_text.htm](http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/mim/century/html/diamond_text.htm)
- [11] KOZÁK M.. *Studium optických nelinearit v polovodičích a polovodičových nanostrukturách*. Dizertační práce, Matematicko-fyzikální fakulta Karlovy Univerzity v Praze, 2013.
- [12] RICHARD P. MILDREN AND JAMES R. RABEAU. *Optical Engineering of Diamond*. online publication, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2013. ISBN 9783527648603.
- [13] KOZÁK M., TROJÁNEK F., POPELÁŘ T., MALÝ P.. *Dynamics of electron - hole liquid condensation in CVD diamond studied by femtosecond pump and probe spectroscopy*. Diamond Related Materials, 34, 13-18 (2013).

- [14] MARTÍNEK M.. *Generace součtové frekvence v daleké UV oblasti*. Bakalářská práce, Matematicko-fyzikální fakulta Karlovy Univerzity v Praze, 2015.
- [15] KOZÁK M., TROJÁNEK F., MALÝ P.. *Hot-carrier transport in diamond controlled by femtosecond laser pulses* . New Journal of Physics, 17 (2015).
- [16] M. A. VOUK. *Conditions necessary for the formation of the electron-hole liquid in diamond and calculation of its parameters*. Journal of Physics C: Solid State Physics 12 (1979).
- [17] K. THONKE, R. SCHLIESING, N. TEOFILOV, H. ZACHARIAS, R. SAUER, A.M. ZAITSEV. *Electron-hole drops in synthetic diamond*. Diamond and Related Materials 9 (2000).
- [18] H. R. PHILLIP, E. A. TAFF. *Kramers - Kronig analysis of reflectance data fot diamond*. Physical Letters vol. 136, 1445-1448 (1964).
- [19] POPELÁŘ T., TROJÁNEK F., KOZÁK M., MALÝ P.. *Dynamics of photoexcited carriers in CVD diamond studied by mid-infrared femtosecond spectroscopy*. Diamond Related Materials 71, 13-19 (2017).
- [20] MCCLAIN J., SUN Q., KIN-LIC CHAN G., BERKELBACH T.C.. *Gaussian-Based Coupled-Cluster Theory for the Ground-State and Band Structure of Solids*. Journal of Chemical Theory and Computation 13, 12091218 (2017).
- [21] OMACHI J., SUZUKI T., KATO K., NAKA N., YOSHIOKA K., KUWATA-GONOKAMI M.. *Observation of Excitonic N-Body Bound States: Polyexcitons in Diamond*. Physical Review Letters 111, 2889-2902 (2013).
- [22] MURAYAMA K., SAKAMOTO Y., FUJISAKI T., YAMASAKI S., OKUSHI H.,. *Free-exciton luminescence spectrum broadening due to excitonic complex in diamond*, Diamond and Related Matterials 16, 958-961 (2007).
- [23] MURAYAMA K., SAKAMOTO Y., FUJISAKI T., YAMASAKI S., OKUSHI H.,. *Influence of hot phonons on energy relaxation of high-density carriers in germanium*, *Physical Review B* 19, 5928 (1979).
- [24] TANDON N., ALBRECHT J.D., RAM-MOHAN L.R.,. *Electron-phonon coupling and associated scattering rates in diamond*, Diamond and Related Matterials 56, 1-5 (2015).
- [25] KOZÁK M., TROJÁNEK F., MALÝ P.,. *Large prolongation of free-exciton photoluminescence decay in diamond by two-photon excitation*, *Optical Letters* 37, 2049 (2012).

# Seznam použitých zkratek

EHL – electron-hole liquid (elektron-děrová kapalina)

UV – ultraviolet (ultrafialový)

LCAO - linear combination of atomic orbitals  
(lineární kombinace atomárních orbitalů)

HPHT - high pressure, high temperature (vysoký tlak, vysoká teplota)

TO - transverzálně optický

TA - transverzálně akustický

CVD – chemical vapour deposition (chemická depozice z plynné fáze)

EHD – electron-hole droplets (elektron-děrové kapky)

EHP – electron-hole plasma (elektron-děrové plazma)

FETO – free exciton with transverzal optical phonon  
(volný exciton s transverzálně optickým fononem)

FETA – free exciton with transverzal acoustic phonon  
(volný exciton s transverzálně akustickým fononem)

PL – photoluminescence (fotoluminiscence)

CCD – charged couple devic

MIS – metal-insulator-semiconductor (kov-izolátor-polovodič)

LITG - laser-induced transient grating technique  
(metoda laserem indukované přechodné mřížky)

MC - Monte Carlo

IČ – infračervený

SH-SFS - second harmonic - sum frequency signal  
(druhá harmonická - součtová frekvence signálu)

SH-SFI - second harmonic - sum frequency idler  
(druhá harmonická součtové frekvence 800 nm a idleru)

ZD - zpoždovací dráha

OD - optical density (optická hustota)