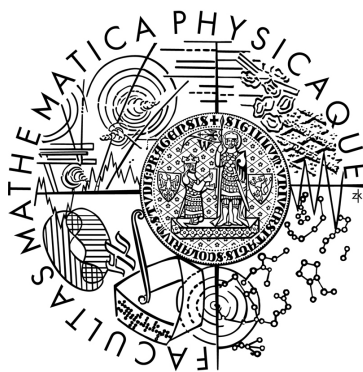


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Branislav Dzurňák

**Studium polovodičů metodami časově rozlišené laserové
spektroskopie: Luminiscenční spektroskopie
nanokrystalického diamantu**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2012

Ďakujem predovšetkým školiteľovi doc. RNDr. Františkovi Trojánkovi, Ph.D. za vedenie, podporu a pomoc pri vzniku tejto práce, prof. RNDr. Petrovi Malému, DrSc. a RNDr. Jane Preclíkovej, Ph.D. za cenné rady pri realizácii experimentov a pri interpretácii výsledkov, ako aj všetkým kolegom z oddelenia za skvelú atmosféru. Ďakujem Gabike Zvirinskej a rodičom za podporu počas celého štúdia.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační 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 Praze dne 2011

podpis

Název práce: Studium polovodičů metodami časově rozlišené laserové spektroskopie: Luminiscenční spektroskopie nanokrystalického diamantu

Autor: Branislav Dzurňák

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Abstrakt: Dizertační práce se věnuje optickým vlastnostem nanokrystalického diamantu připraveného metodou depozice z plynné fáze. Pomocí laserové spektroskopie je studována luminiscence vzorků nanokrystalického diamantu, vliv teploty, tlaku, pH prostředí a UV osvitů na ni. Výsledky poukazují na významný vliv vody a adsorbátů ze vzduchu, které ovlivňují energetické stavy uvnitř zakázaného pásu diamantu. Metodami ultrarychlé (na škále pikosekund a nanosekund) laserové spektroskopie je zkoumáno dohasínání luminiscence vzorků s různou povrchovou terminací a strukturou v závislosti na okolním tlaku a teplotě. Výsledky jsou analyzovány pomocí funkce mocinného poklesu, která dobře odpovídá tvaru dohasínání luminiscence a zároveň vystihuje dynamiku nosičů náboje v energetických stavech lokalizovaných uvnitř zakázaného pásu. Z výsledků je sestaven model interakce nanokrystalického diamantu s adsorbáty. Také jsou zkomány nelineární optické vlastnosti nanokrystalického diamantu, konkrétně jevy generace druhé a třetí harmonické frekvence. Práce popisuje komplexní povahu luminiscenčních procesů a vytváří představu o jejich mechanismech.

Klíčová slova: ultrarychlá spektroskopie, luminiscence, nanokrystaly, diamant

Title: Study of semiconductors by methods of time resolved laser spectroscopy: Luminescence spectroscopy of nanocrystalline diamond

Author: Branislav Dzurňák

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Abstract: The PhD thesis is focused on optical properties of nanocrystalline diamond prepared by chemical vapour deposition method. Photoluminescence of nanocrystalline diamond samples and effects of ambient temperature, pressure, pH and UV irradiation on it are studied by laser spectroscopy. Results suggest the keyrole of water and air adsorbates which affect the energy states in the sub-bandgap region of diamond. Photoluminescence decay of samples of different surface termination and structure and its dependency on ambient pressure and temperature is studied by methods of ultrafast (picosecond and nanosecond scale) laser spectroscopy. Results are analysed by power-law decay function which fits well the luminescence decay curves and also describes the dynamics of charge carriers in states localised within the bandgap. The model of interaction of nanocrystalline diamond with air adsorbates is proposed. Non-linear optical properties of nanocrystalline diamond are also studied, namely the generation of second and third harmonic frequency. The thesis describes complex behaviour of luminescence processes and give and insight into the luminescence mechanisms.

Keywords: ultrafast spectroscopy, luminescence, nanocrystals, diamond

Obsah

Predhovor	1
1. Diamant	3
1.1. Úvod	4
1.2. Optické vlastnosti	6
1.3. Prímesy	8
1.4. Povrchová vodivosť	12
2. Nanokryštalický diamant	15
2.1. Úvod	16
2.2. Príprava	17
2.2.1. Hydrotermálna syntéza	17
2.2.2. Bombardovanie iónmi	17
2.2.3. Laserová ablácia	17
2.2.4. Detonačná metóda	18
2.2.5. Metóda depozície	19
2.3. Štruktúra a vlastnosti	20
2.4. Aplikácie	24
2.4.1. Detektory častíc	24
2.4.2. Aplikácie v medicíne	24
2.4.3. Senzory plynov	26
2.4.4. Priemyselné využitie	26
2.4.5. MEMS	27
3. Príprava a charakterizácia vzoriek nanokryštalického diamantu	28
3.1. Príprava vzoriek	29
3.2. Charakterizácia vzoriek	30
3.2.1. Štruktúra vzoriek	30

3.2.2. Absorpcia a transmisia vzoriek	33
3.2.3. Luminiscencia vzoriek	35
4. Vplyv tlaku a teploty na luminiscenčné vlastnosti nanokryštallického diamantu	38
4.1. Úvod	39
4.2. Tlaková závislosť luminiscencie	40
4.3. Teplotná závislosť luminiscencie	43
4.4. Zmena optickej hrúbky	46
4.5. Diskusia	47
4.6. Analýza adsorbátov	50
5. Vplyv pH prostredia na luminiscenčné vlastnosti nanokryštallického diamantu	53
5.1. Úvod	54
5.2. Vplyv pH prostredia na luminiscenciu	55
5.3. Diskusia	58
5.4. Aminácia NCD	58
6. Ultrarýchla spektroskopia nanokryštallického diamantu	62
6.1. Úvod	63
6.2. Metóda up-konverzie	63
6.3. Dynamika luminiscencie vzoriek s rôznou povrchovou termináciou	66
6.4. Dynamika luminiscencie vzoriek s rôznou morfológiou	72
6.5. Diskusia	80
6.6. Teplotná závislosť dynamiky luminiscencie	81
7. Nelineárne vlastnosti nanokryštallického diamantu	88
7.1. Úvod	89
7.2. Generácia tretej harmonickej frekvencie	91
7.3. Diskusia	93

Záver	96
Zoznam použitej literatúry	99
Zoznam použitých skratiek	111

Predhovor

Táto práca je celá venovaná štúdiu nanokryštalického diamantu (nanodiamantu), ktorý v súčasnosti patrí k atraktívnym materiálom. Dôvodom je hneď niekoľko – nanokryštalický diamant vykazuje rovnaké výnimočné vlastnosti ako objemový diamant, zároveň boli u neho objavené nové zaujímavé vlastnosti, ktorých pôvod je v samotnej nano-štruktúre materiálu. Tieto vlastnosti už dnes nachádzajú využitie v mnohých aplikáciách, zároveň sú sľubné pre ďalšie potenciálne aplikácie, predovšetkým v oblasti senzorov, optoelektroniky, či bio-medicínskych aplikácií.

Definícia nanodiamantu je pomerne široká – môže sa skladať z kryštálov o veľkosti niekoľkých nanometrov alebo až stoviek nanometrov. Vzorky môžu okrem diamantovej fázy uhlíku obsahovať aj množstvo nediamantovej fázy a iné prímiesy. Samotná ich prítomnosť spôsobuje vznik mnohých energetických stavov lokalizovaných v zakázanom páse, ktoré sa v prípade objemového diamantu nevyskytujú. Tieto stavy sa výrazne prejavujú v luminiscencii nanodiamantu, ale nie sú doteraz podrobne preskúmané. Z hľadiska aplikácií hrá tiež dôležitú rolu povrch jednotlivých nanokryštálov, ovplyvňuje totiž zásadné vlastnosti nanodiamantu, napríklad elektrické i mechanické. Modifikácie povrchu takisto prispievajú k zmenám v energetických stavoch v zakázanom páse, avšak ani tieto mechanizmy nie sú doteraz jasné.

Zameranie práce je predovšetkým na štúdium luminiscenčných vlastností nanodiamantu. Luminiscenčná spektroskopia je totiž nedeštruktívna metóda, ktorá umožňuje sledovať a získavať informácie o energetickej štruktúre materiálu. Časovo rozlíšená luminiscenčná spektroskopia umožňuje navyše sledovanie relaxačných procesov nábojov, ich rekombinácie a prechody medzi energetickými hladinami.

Práca zhrňuje najdôležitejšie výsledky získané behom môjho postgraduálneho doktorandského štúdia na katedre chemickej fyziky a optiky MFF UK. Predstavuje časť rozsiahlejšieho výskumu diamantu, ktorý tu prebiehal od roku 2007 v rámci projektu „Funkční hybridní nanosystémy polovodičů a kovů s organickými látkami” programu „Nanotechnologie pro společnost”. Výsledky boli publikované v časopisoch, na konferenciách a v niekoľkých študentských prácach. Systematické

skúmanie závislosti optických vlastností nanokryštalického diamantu na okolnom prostredí prebiehalo v prvých etapách v spolupráci s Janou Preclíkovou.

Cieľom tejto práce je skúmanie vplyvu okolného prostredia – predovšetkým zmien tlaku a teploty – na luminiscenciu vzoriek nanokryštalického diamantu za účelom objasnenia mechanizmu týchto vplyvov. Nakoľko z hľadiska aplikácií sa ukazuje ako dôležitý faktor povrch a štruktúra vzoriek, bude ďalším cieľom štúdium vplyvu týchto faktorov na luminiscenčné vlastnosti.

V úvodnej kapitole (1) sú zhrnuté najdôležitejšie poznatky o diamante. Druhá kapitola (2) je zameraná na nanokryštalický diamant a jeho prípravu, vlastnosti a použitie v aplikáciách, pričom je dôraz kladený na popis vlastností, ktoré su odlišné od objemového diamantu. Ďalšia kapitola (3) je zameraná na popis prípravy a charakterizáciu základných optických vlastností vzoriek nanokryštalického diamantu používaných v tejto práci. Nasledujúce dve kapitoly (4, 5) sú venované skúmaniu vplyvov okolného prostredia (teploty, tlaku vzduchu a pH prostredia) na časovo integrovanú luminiscenciu nanokryštalického diamantu. Ďalej nasleduje kapitola (6) pojednávajúca o časovo rozlíšenej luminiscenčnej spektroskopii, v ktorej bude analyzovaná dynamika ultrarýchleho dohasínania luminiscencie a vplyvy prostredia na ňu, pričom budú skúmané vzorky s rôznou štruktúrou a povrchom. Posledná kapitola (7) sa bude zaoberať nanokryštalickým diamantom z pohľadu nelineárnej optiky. V závere budú stručne zhrnuté výsledky a prezentovaný výsledný pohľad na problematiku luminiscenčných mechanizmov nanodiamantu.

1. Diamant

1.1. Úvod

Diamant je forma uhlíku v ktorej sú atómy usporiadané do plošne centrovanej kubickej štruktúry, tzv. diamantovej mriežky. Vďaka svojim výnimočným vlastnostiam (predovšetkým tvrdosti) bol využívaný už od počiatkov ľudskej histórie. Prvá písomná zmienka o využívaní diamantu na rezanie a leštenie pochádza z roku 77, z roku 1750 pochádzajú prvé schémy zariadení s diamantovým hrotom na rezanie kovov. V nasledujúcich obdobiach sa udomácnil v mnohých aplikáciách, vďaka objaveniu ďalších unikátnych vlastností – vysoká tepelná vodivosť, odolnosť voči agresívnym prostrediam, vysoká pohyblivosť nosičov náboja a vysoká hodnota prierného elektrického poľa. V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté niektoré významné vlastnosti diamantu a porovnané s ostatnými polovodičovými materiálmi:

	diamant	Si	GaAs	GaN
zakázaný pás (eV)	5,47	1,12	1,42	3,39
tepelná vodivosť (W.cm ⁻¹ K ⁻¹)	21,9	1,5	0,46	2
pohyblivosť elektrónov (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	2200	1400	8500	440
dielektrická pevnosť (MV.cm ⁻¹)	10-20	0,3	0,4	2,7
index lomu (viditeľná oblasť spektra)	2,4	3,42	3,3	2,29

Tabuľka 1.1

Spočiatku boli skúmané predovšetkým prírodné diamanty a diamanty

pripravené synteticky metódou HPHT („high temperature, high pressure” – vysoká teplota, vysoký tlak). Posun v príprave syntetického diamantu nastal v roku 1982, kedy bola v Japonsku vyvinutá metóda CVD („chemical vapour deposition” – depozícia z plynnej fáze), ktorá prebieha za relatívne nízkych tlakov a nízkych teplôt. Dnes táto metóda umožňuje prípravu monokryštalického diamantu ale aj iných foriem diamantu (polykryštalický, nanokryštalický a ultra-nanokryštalický). CVD metóda tiež umožnila prípravu čistejších kryštálov a dopovanie diamantu inými prvkami.

K významnému pokroku došlo v roku 1996, kedy sa zistilo, že práve dopovaním diamantu možno dosiahnuť jeho vodivosť [1]. Dopovaním fosforom možno dosiahnuť vodivosť typu n , bórom vodivosť typu p . Takto upravený diamant možno potom uplatniť v elektronike ako polovodič so širokým zakázaným pásom a v súčasnosti je vhodným kandidátom pre konštrukciu UV LED [2]. Využitím bórom a fosforom dopovaného diamantu bola nedávno skonštruovaná p-i-n dióda, ktorá emituje svetlo na 235 nm (vďaka rekombinácii voľných excitónov), výstupný výkon diódy bol 0,1 mW a externá kvantová účinnosť 0,006 % [3] (v prípade iných UV diód bola dosiahnutá účinnosť iba 0,001 % [4]). Dopovaním bórom je dokonca možné dosiahnuť supravodivosť diamantu (pri teplote 2,3 K [5]) aj nanokryštalických filmov [6].

Dôležitú rolu z hľadiska aplikácií hrá aj povrch diamantu. Zistilo sa, že pokiaľ sa vodíkom zakončený povrch diamantových filmov vystaví atmosfére, objaví sa u neho povrchová vodivosť [1]. Podrobnejšie bude tejto vlastnosti venovaná kapitola 1.4. Povrch diamantu môže byť funkcionalizovaný rôznymi chemickými prvkami alebo skupinami – najčastejšie kyslíkom alebo vodíkom, pričom každou z týchto terminácií získa povrch diamantu diametrálne odlišné vlastnosti. Často využívané pre skúmanie diamantu ako materiálu pre biosenzory sú terminácie fenylovými a aminovými skupinami [7], prípadne organickými molekulami. Takouto organickou molekulou je napríklad polypyrol (PPy), ktorý je vďaka svojim vlastnostiam vhodný pre konštrukciu biosenzorov a zároveň vykazuje výnimočné elektrické a optické vlastnosti, a teda je rovnako dobrý kandidát pre použitie v optoelektronických aplikáciách [8].

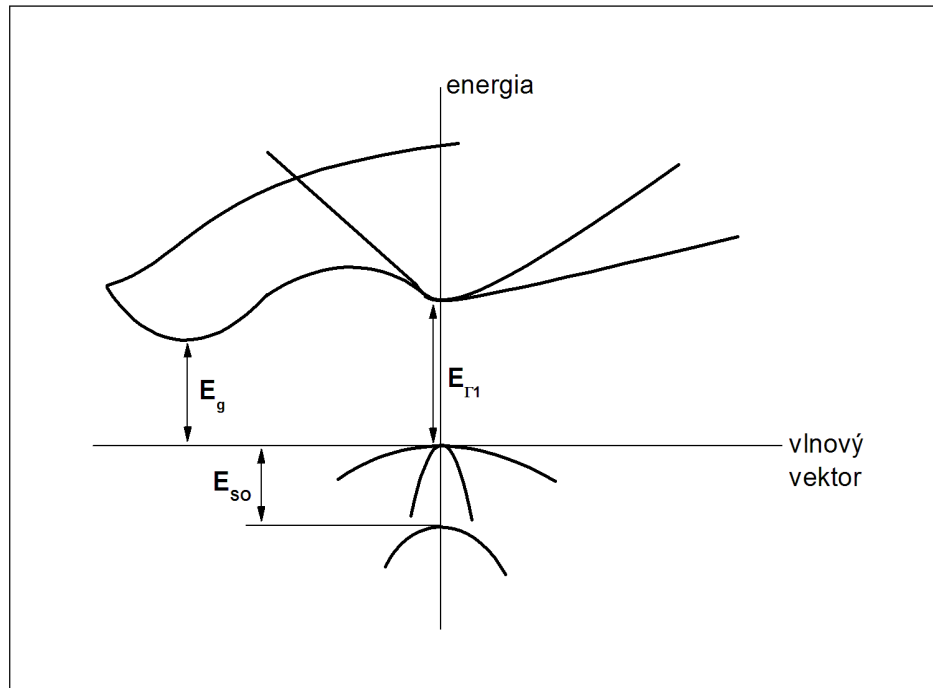
Významnú rolu z hľadiska kvantovej optiky hrá kombinácia dusíkovej

prímiesy a vakencie v diamante (tzv. N-V centrum), ktorá môže slúžiť ako jedno-fotónový zdroj v kvantovej kryptografii [9].

1.2. Optické vlastnosti

Diamant patrí medzi polovodiče s nepriamym zakázaným pásom, ktorý má šírku 5,46-5,6 eV [10]. Ďalej obsahuje priamy zakázaný pás so širkou 7,3-7,4 eV [10]. Schéma zakázaného pásu je zobrazená na obrázku 1.1 [10]. Z nej vyplýva, že diamant je transparentný od UV spektrálnej oblasti (225 nm) až do ďalekej IR oblasti. V skutočnosti však diamantové vzorky kvôli prítomnosti defektov vykazujú absorpciu aj luminiscenciu vo viditeľnej oblasti spektra. Medzi najčastejšie prímiesy v diamante patrí dusík, bór, nikel a kremík.

Už v roku 1934 bol Robertsonom zavedený formálny systém klasifikácie diamantov [11]. Ten najprv rozdelil bezfarebné diamanty do dvoch skupín na základe ich rozdielnej absorpcie v UV a IR oblasti. *Typ I* bol nepriehľadný pre UV svetlo o vlnovej dĺžke menšej než 300 nm a absorboval v IR oblasti od 7-20 μm . *Typ II* prepúšťal UV a bol označený ako takmer dokonalý diamant. V roku 1959 bolo zistené, že *typ I* obsahuje dusíkovú prímies. V roku 1965 už bolo možné pomocou IR spektroskopie rozlíšiť podskupiny *typu I*, a to *typ Ia*, ktorý obsahuje dusík vo forme zhlukov atómov a *typ Ib*, ktorý obsahuje izolované dusíkové atómy. 98 % prírodných diamantov je *typu Ia*, 0,1 % *typu Ib* [12]. Dusík v prípade *typu Ia* nemusí ovplyvniť farbu prírodného diamantu, *typ Ib* má žltú farbu. *Typ Ia* možno rozdeliť na ďalšie dve podskupiny – zhluky atómov dusíka môžu byť totiž usporiadané v uhlíkovej mriežke po dvojiciach (*typ IaA*) alebo ako štvorica atómov obklopujúca vakanciu (*typ IaB*). Skupina *typu II* bola tiež rozdelená na podskupiny – *Ila* a *Ilb*, *typ Ilb* vykazuje elektrickú vodivosť a môže byť sfarbený do modra alebo šeda. Toto je spôsobené prítomnosťou bóru [13]. Klasifikácia diamantov aj s názornými schémami usporiadania atómov je uvedená na obrázku 1.2.



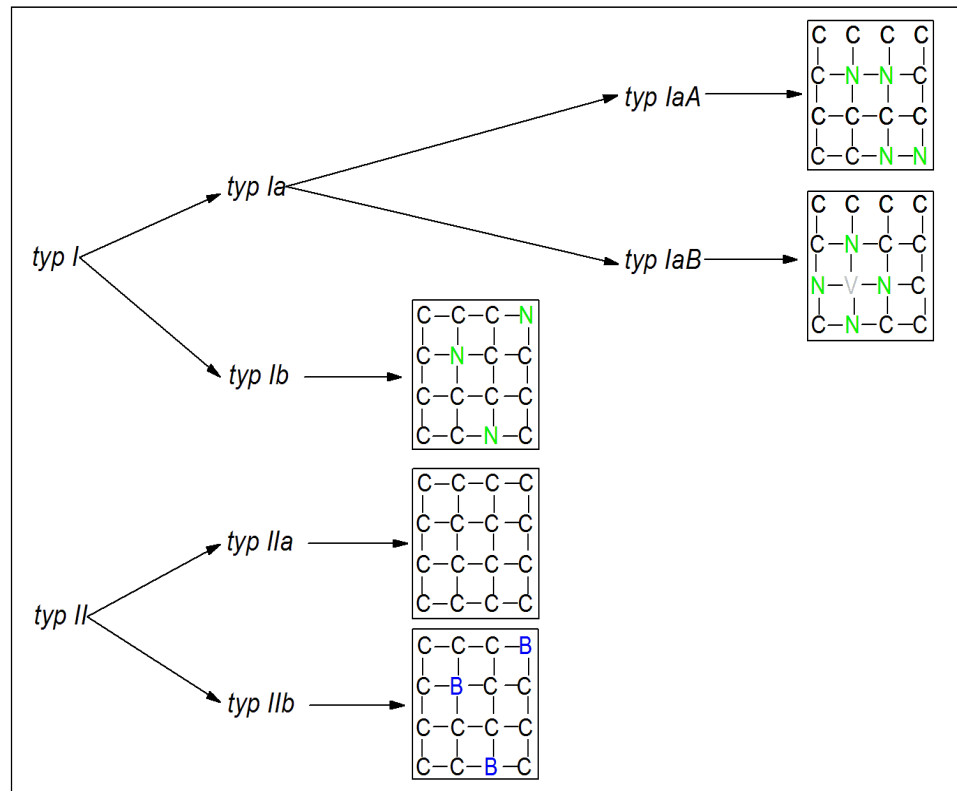
Obrázok 1.1: Schéma pásovej štruktúry diamantu

Diamanty vykazujú absorpciu v IR spektrálnej oblasti 2-6 μm . Jedná sa o intrinzičnú mriežkovú absorpciu v dôsledku dvoj- a troj-fonónových procesov (jednofonónové procesy nie sú kvôli symetrii diamantu dovolené). Ich intenzita rastie s teplotou. Čistý diamant vykazuje v IR oblasti iba tieto absorpčné pásy. Absorpčné pásy prímiesí sú podrobne rozobrané v článku [14].

V čistom diamante je možné pozorovať intrinzičnú katódoluminiscenciu (luminiscencia vyvolaná excitáciou elektrónovým zväzkom). Tá pozostáva z troch ostrých pásov pochádzajúcich z rekombinácie excitónov za emisie fonónu [15]. Tieto pásy sa nachádzajú na energiách 141 meV (TO-fonón), 87 meV (TA-fonón) a 163 meV (LO-fonón). Pôvod niektorých pásov v katódoluminiscencii je vysvetlený v [15].

Na potvrdenie kvality diamantu sa často využíva Ramanova spektroskopia. Typický je pre diamant ostrý pás na energii $1332,5\text{ cm}^{-1}$ a absencia širokého pásu v oblasti 1550 cm^{-1} , ktorý zodpovedá sp^2 uhlíkovej fáze. S rastúcou teplotou sa poloha diamantového pásu posúva k nižším frekvenciám a jeho šírka sa zväčšuje [16].

Laserový osvit excituje všetky dostupné luminiscenčné centrá, preto je Ramanova spektroskopia vhodná aj na zisťovanie prítomnosti špecifických prímiesí v diamante, napríklad bóru a dusíku [15].



Obrázok 1.2: Konvenčné rozdelenie diamantov podľa obsahu prímiesí

1.3. Prímiesy

V predchádzajúcej kapitole bolo zmienené rozdelenie diamantov podľa prímiesí. Táto kapitola a bude venovaná popisu vlastností najvýznamnejších prímiesí.

Najdôležitejšími prímiesmi v diamante sú dusíkové prímiesy. Ako už bolo spomenuté, môžu sa vyskytovať vo forme jednotlivého atómu v mriežke alebo vo forme zhlukov. Jednotlivý atóm dusíka je elektrónovým donorom v oblasti 1,7 eV

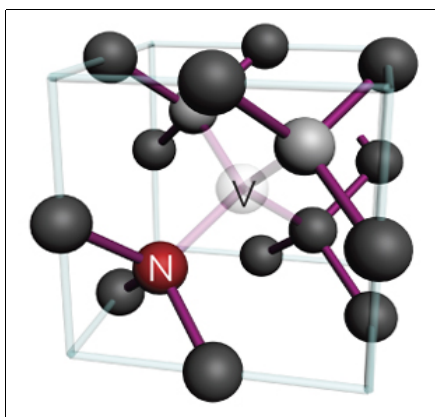
pod minimom vodivostného pásu. Zhluky dusíkových atómov sa vyskytujú najčastejšie ako dvojice susedných atómov alebo ako skupiny štyroch atómov okolo vakancie.

Ďalším dusíkovým defektom v diamante je kombinácia prímiesy atómu dusíka s vakanciou, tzv. N-V centrum. Jeho štruktúra je schematicky znázornená na obrázku 1.3 [17]. Jedná sa o bodový defekt, tvorený je jedným atómom dusíka, ktorý nahradzuje atóm uhlíku v diamantovej mriežke a vakanciou v mriežke. N-V centrum sa vyskytuje v dvoch formách – neutrálny N-V⁰ a negatívne nabitý N-V⁻. Obe tieto centrá vykazujú rovnakú symetriu C_{3v}. Prejavujú sa v absorpcii a luminiscencii prítomnosťou úzkych čiar – poloha nul-fonónovej čiary („zero-phonon line”) je 637 nm (1,945 eV) pre N-V⁻ a 576 nm (2,156 eV) pre N-V⁰ [18]. V luminiscencii sú viditeľné ďalšie fonónové príspevky, ktoré splývajú do pásu širokého zhruba 120 nm. Typický príklad luminiscencie diamantu s obsahom N-V centier je zobrazený na obrázku 1.4. Vhodným osvitom je možné spôsobovať prenos náboja medzi týmito dvomi centrami [19]. Bolo ukázané, že N-V centrum môže slúžiť ako stabilný jedno-fotónový zdroj svetla [20, 21]. Optická excitácia a následná emisia je popisovaná modelom troch energetických hladín, energetická štruktúra je zobrazená na obrázku 1.5 [21]. Z pohľadu časovo rozlíšenej spektroskopie bolo N-V centrum diamantu študované už v roku 1989, rýchlosť dohasínania luminiscencie bola stanovená na 13 ns [22]. N-V centrum sa ukazuje byť vhodným kandidátom pre použitie v aplikáciách kvantového počítania a spintronike. V kvantovej kryptografii je totiž požiadavka na zdroj svetla, ktorý by bol schopný emitovať vlak pulzov obsahujúcich práve jeden fotón [23]. Takýmto zdrojom je dipól, ktorý po osvetlení krátkym pulzom emituje jeden fotón. V súčasnosti sa výskum takýchto zdrojov orientuje na niektoré organické molekuly a polovodičové nanokryštály [24]. Výhody N-V centra spočívajú v tom, že je fotostabilné a na jeho excitáciu stačí laser s miliwattovým výkonom. Nevýhodou je v tomto prípade však vysoký index lomu diamantu, ktorý neumožňuje efektívnu excitáciu N-V centier [19, 24]. Tento problém sa aktuálne rieši vytváraním nových štruktúr na objemovom diamante (nano-antény [25, 26]).

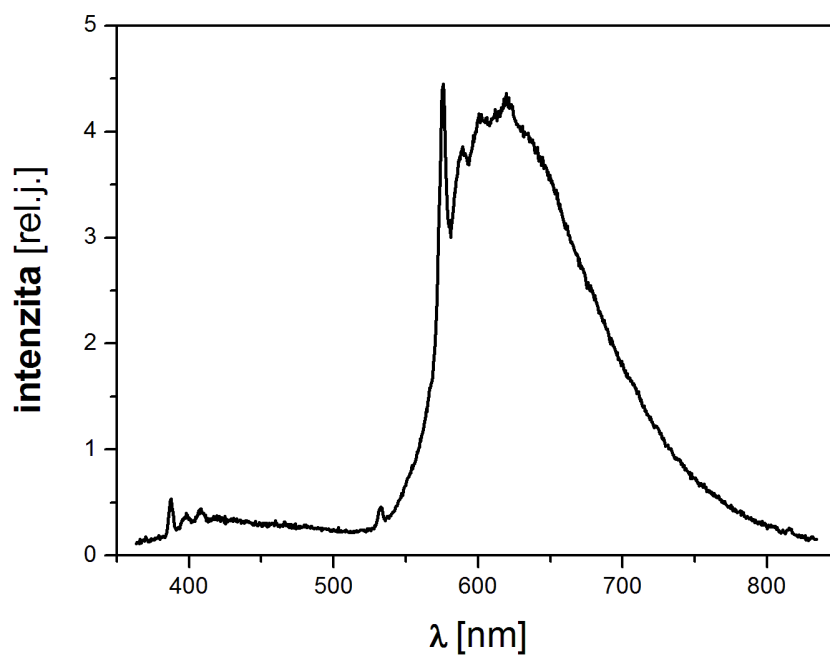
Ďalším rozšíreným defektom je kremíková prímies, najčastejšie v kombinovanej forme s vakanciou, Si-V. Do syntetických diamantov sa dostáva už pri príprave v CVD aparátúre, a to napríklad z kremíkových substrátov alebo zo

sklenených okienok aparátúry. Kremíková prímies sa vyznačuje absorpciou a luminiscenciou na vlnovej dĺžke 732 nm (1,68 eV), presnejšie merania ukázali, že pozostáva z dvanástich ostrých čiar (pološírka 0,1 meV) pochádzajúcich z troch rôznych kremíkových izotopov [27]. Doba dohasínania luminiscencie bola zmeraná na 1-4 ns [28]. Štruktúru tohto defektu je možné popísať minimálne 4-hladinovým systémom [27]. Podobne ako v prípade N-V centier, aj Si-V je ďalším kandidátom pre využitie v kvantovej kryptografii, nakoľko tiež bola na nej pozorovaná jednofotónová emisia, iónovou implantáciou je tiež možné vytvoriť presne lokalizované Si-V centá v diamante [29].

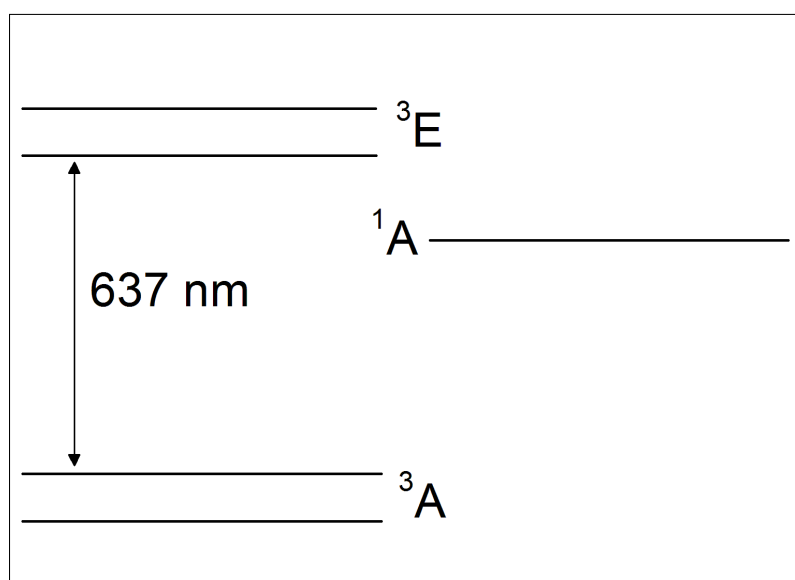
Na obrázku 1.4 je v krátkovlnnej oblasti možné pozorovať širší luminiscenčný pás. Tento pás býva označovaný ako „A-band“, maximum má obvykle na vlnovej dĺžke 435 nm [30]. V luminiscenčných centrách diamantu sa objavuje pomerne často, dokonca aj v prípade vzoriek o vysokej čistote. Jeho pôvod je pripisovaný žiarivým rekombináciám na dislokáciách, sú však diskutované viaceré možné príspevky k jeho luminiscencii [30].



Obrázok 1.3: Schéma N-V centra v diamante



Obrázok 1.4: Spektrum luminiscencie N-V centra v diamante

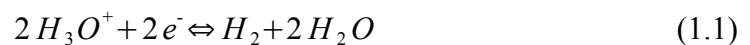


Obrázok 1.5: Schéma energetických hladín N-V centra

1.4. Povrchová vodivosť

V úvodnej kapitole bolo spomenuté, že povrch diamantových vzoriek je možné zakončovať rôznymi prvkami, najčastejšie kyslíkom alebo vodíkom, aby sa dosiahli špecifické povrchové vlastnosti. Už v roku 1989 bolo zistené, že vodíkom zakončené diamantové filmy, ktoré sú vystavené pôsobeniu vzduchu, vykazujú povrchovú vodivosť [31] s hodnotami v rozmedzí rádovo 10^{-4} až $10^{-5} \Omega^{-1}$ [32]. Bolo dokázané, že sa jedná o p-typovú vodivosť, avšak hodnoty hustoty nábojov a pohyblivosti sa v publikáciách líšia (najčastejšie uvádzané hodnoty hustoty nábojov sú v rozmedzí 10^{10} - 10^{13} cm^{-2} a hodnoty pohyblivosti 1-100 cm^2/V) [33]. Rovnako rozloženie náboja naprieč diamantom nie je známe – niektoré zdroje uvádzajú prítomnosť nábojov iba na povrchu [34], iné popisujú vrstvu nábojov až 30 nm pod povrchom [35].

Ako najčastejšie vysvetlenie vodivosti povrchu hydrogenizovaného diamantu sa používa tzv. model povrchového prenosu náboja („surface transfer doping model“) [32, 36]. V článku [32] bolo experimentálne overené, že prítomnosť vodíku na povrchu diamantu nie je jedinou podmienkou vodivosti povrchu. Podľa tohto modelu je za vodivosť povrchu zodpovedná prítomnosť vodnej vrstvy, ktorá je pri atmosférickom tlaku adsorbovaná na povrchu diamantového filmu. Vtedy môžu elektróny z valenčného pásu diamantu prechádzať do voľných energetických stavov vodnej vrstvy. Prechod elektrónov medzi diamantom a vodnou vrstvou sa riadi rovnicou [32]:



Táto reakcia prebieha, pokiaľ je hodnota chemického potenciálu vodnej vrstvy pod Fermiho hladinou v diamante. Valenčný pás sa týmto procesom ohýba („surface band bending“) a hodnota chemického potenciálu vodnej vrstvy stúpa, v rovnováhe sa vyrovnáva Fermiho hladine. Rovnovážna hodnota chemického potenciálu závisí na koncentrácií iónov H_3O^+ , teda na pH vodnej vrstvy. Pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote je pH vodnej vrstvy v dôsledku rozpusteného CO_2 približne 6, to zodpovedá podľa Nernstovej rovnice chemickému potenciálu 4,26 eV pod hladinou

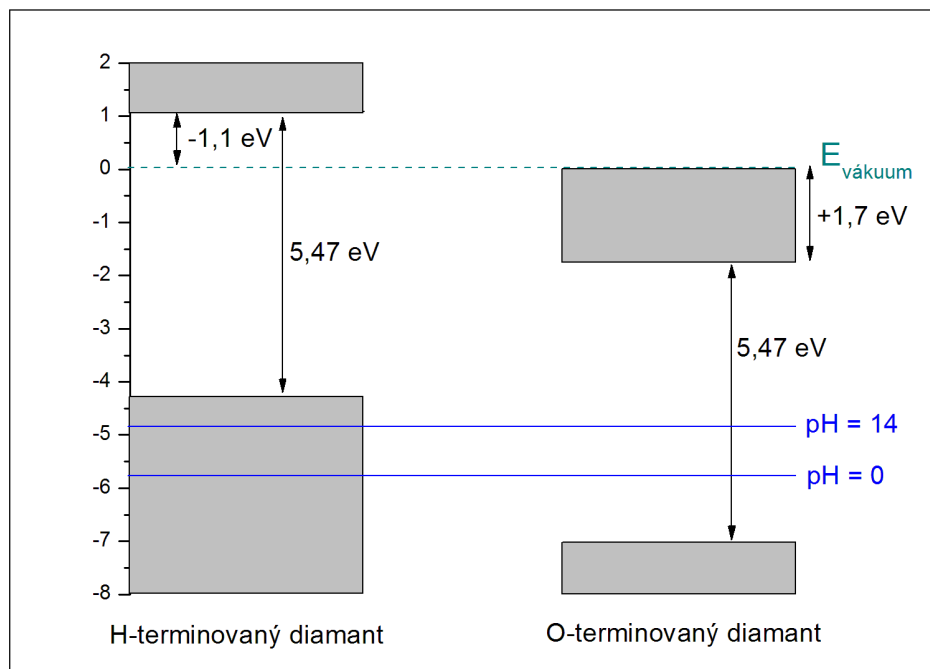
vákua [32]:

$$\mu_e = \mu_0 - \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{([H_3O^+]/[H_3O^+]_{SHE})^2}{([H_2]/[H_2]_{SHE})} \right] \quad (1.2)$$

Hydrogenizovaný diamant vykazuje negatívnu elektrónovú afinitu, jej hodnota je približne -1,1 [33]. Oxidovaný diamant má elektrónovú afinitu pozitívnu, zakázaný pás je vzhľadom k vákuovej hladine posunutý smerom k nižším energiám ako je znázornené na schématickom obrázku 1.6. V tomto prípade sú hladiny adsorbovanej vrstvy vody lokalizované nad maximom valenčného pásu diamantu, a teda nie je umožnený prechod elektrónov z diamantu do voľných energetických stavov tejto vodnej vrstvy.

Vodivosť hydrogenizovaného diamantu je možné odstrániť vystavením vzorky vysokému vákuu a zahriatím na teplotu približne 300 °C, kedy dôjde k termálnej desorpcii aniónov z povrchu, avšak vodíková terminácia povrchu ostane zachovaná [32].

Nanokryštalický diamant obsahuje vnútri zakázaného pásu diamantu množstvo energetických stavov – vďaka prítomnosti rozhraní zrn, adsorbátov zo vzduchu, sp^2 fázy uhlíku, a podobne. Tieto môžu mať vplyv na polohu Fermiho hladiny, a teda aj na prenos náboja medzi adsorbovanou vrstvou vody a povrchom nanokryštalického diamantu.



Obrázok 1.6: Energetický diagram diamantu s H- a O-zakončeným povrchom

2. Nanokryštalický diamant

2.1. Úvod

Pod pojmom nanokryštalický diamant rozumieme materiál, ktorý je zložený z diamantových zŕn o veľkosti niekoľkých nanometrov až stoviek nanometrov. V súčasnosti sa rôznymi metódami prípravy dajú pripraviť vzorky s rôznymi veľkosťami zŕn – práve podľa veľkosti zŕn sa v literatúre používa odlišné značenie nanokryštalického diamantu. Pojmom UNCD („ultra-nanocrystalline diamond” - ultra-nanokryštalický diamant) sa obvykle označuje materiál obsahujúci diamantové zrná o veľkosti 3-10 nm, obvykle sa pripravuje metódou depozície z plynnej fázy (viď ďalšia kapitola) s nižšou koncentráciou CH_4 a s prídavkom Ar [38]. pCD („polycrystalline diamond” - polykryštalický diamant) má veľkosti diamantových zŕn väčšie ako 100 nm a pripravené vzorky majú aj najväčšiu drsnosť povrchu (50 nm). Názvoslovie diamantových vzoriek nie je doteraz jednoznačne určené, častokrát sa pojmom nanokryštalický diamant (NCD) označujú iba tie vzorky, ktoré obsahujú diamantové zrná o veľkosti niekoľkých desiatok nanometrov. V tejto práci bude používané označenie NCD vo všeobecnejšom význame a pri popise jednotlivých vzoriek budú uvedené hodnoty veľkostí diamantových zŕn.

Už v 50-tych rokoch bola snaha o vyvinutie metódy prípravy diamantu za nízkych tlakov a od roku 1963 sa začala používať v Rusku detonačná metóda prípravy nanodiamantu. Súčasne bola v USA začiatkom 60-tych rokov vyvíjaná technológia prípravy diamantového prášku detonačnou metódou s obsahom mikrometrových až nanometrových častíc a už od 70-tych rokov boli tieto produkty komerčne dostupné [38]. Uplatnenie našli predovšetkým v leštiacich prípravkoch. V 60-tych rokoch bol tiež vyvíjaný spôsob akým syntetizovať diamant využitím metódy CVD [39]. Týmto spôsobom je možné pripraviť NCD vo forme tenkých filmov. V 80-tych rokoch sa už diamantové filmy používali v optike (pokryvanie skla, litografické masky), prvýkrát dostal tento materiál označenie „nanokryštalický diamant” v roku 1990.

2.2. Príprava

V tejto kapitole budú popísané metódy prípravy NCD, posledná kapitola sa detailnejšie zameria na prípravu metódou CVD, pretože všetky vzorky NCD používané v tejto práci boli pripravené práve touto metódou.

2.2.1. Hydrotermálna syntéza

Táto metóda prebieha za vysokej teploty (600-800 °C) a vysokého tlaku (200-300 MPa). Základným materiálom je zmes kremíkových karbidov (SiC) a organických zlúčenín, ktoré sa rozkladajú do C-O-H komponentov (tzv. „super-critical fluids“) [40], z nich sa sformujú kryštáliky diamantu o veľkosti niekoľkých nanometrov. Nevýhodou tejto metódy je vznik len nízkeho počtu diamantových kryštálov v porovnaní s obsahom vzniknutej grafitovej fázy a porušených uhlíkových častíc.

2.2.2. Bombardovanie iónmi

NCD je možné získať bombardovaním uhlíkových nanotrubiiek iónmi 40Ar^+ a C_2H_6^+ . Podobne je možné získať NCD s obsahom menších zŕn bombardovaním substrátu z polykryštalického diamantu plazmou [41, 42]. Ďalšou variáciou tejto metódy je IBD - („ion beam deposition“ - depozícia iónovým uhlíkovým zväzkom) [43], touto metódou je možné jednoducho pripraviť vzorky s rôznym zastúpením jednotlivých fáz uhlíka.

2.2.3. Laserová ablácia

Metóda prípravy NCD laserovou abláciou najčastejšie prebieha v kvapalinách. Zdrojom je totiž suspenzia vzniknutá pridávaním uhlíkových práškov (obsahujúcich čiastočky o veľkosti približne 10 μm) do vody alebo alkoholov. Takýto roztok sa ožaruje laserom, vzniknuté nanokryštály majú veľkosti približne 5 nm [41].

V poslednej dobe sa ukázal význam použitia ultrakrátkych (fs) laserových pulzov pri výrobe NCD, takto krátke pulzy obmedzujú nežiadúce termálne efekty, ktoré sa objavujú pri príprave použitím dlhších pulzov [44].

Podobným postupom je možné pripraviť tenké filmy s vysokým podielom sp^3 fázy – pulzným laserom sú ožarované uhlíkové polymérne filmy na kremíkovom substráte [45].

2.2.4. Detonačná metóda

Touto metódou vzniká forma NCD označovaná ako UDD („ultra-dispersed diamond” – ultra-disperzný diamant), veľkosť vzniknutých nanokryštálov je obvykle v rozmedzí od 0,5-5 nm [46], ale v súčasnosti je možné pripraviť až 200 nm nanokryštály, a dokonca jednotlivé kryštály o veľkosti až 100 μm . [47]. Obvyklou zmesou pre výrobu detonačného diamantu je zmes TNT a hexogénu, ktorá sa nechá v uzavretej komore vybuchnúť. Explózia prebieha v chladiacom, neoxidujúcom médiu – zvyčajne sa jedná o plynny dusík, oxid uhličitý, argón alebo voda (podľa toho je rozlišovaná tzv. „suchá” a „mokrú” príprava). Pri explózii sa generuje teplota v rozmedzí 3500-4000 K a vysoké tlaky v hodnotách 20-30 GPa. Aby sa vzniknutý diamant netransformoval na grafit vplyvom vysokej teploty, ktorá je dosiahnutá počas detonácie, musí byť zabezpečené chladenie reakčných produktov rýchlosťou vyššou ako 3000 K/min [48]. Produkt detonančnej syntézy obsahuje obvykle 40 až 80 % diamantovej fázy [49], množstvo závisí na detonačných podmienkach, avšak samotný mechanizmus formácie diamantu počas detonácie je doteraz neznámy a je predmetom výskumu [50, 51]

Príprava NCD detonáciou je pomerne lacná a aj v súčasnosti patrí ku konvenčným metódam výroby NCD. Naďalej však ostáva problémom čistota pripravených vzoriek. Na čistenie detonačného diamantu sú používané mechanické a chemické metódy. Po mechanickom odstránení (mletie, omývanie) nežiadúcich zmesí je diamantový prášok vystavený kyseline dusíkovej za vysokého tlaku. Všetky kovové nečistoty sú týmto spôsobom rozpustené a nediamantový uhlík zoxidovaný. Na ďalšie čistenie sa používajú rôzne zmesi kyselín a peroxidu vodíka. Čistiace procesy vedú k dobrým výsledkom, zároveň sa zlepšia niektoré mechanické

vlastnosti [52], avšak je nákladné a navyšuje výslednú cenu produktu o približne 40 %, ďalšie náklady sú spojené s odstraňovaním rizikového odpadu. Ako alternatívou k tomuto čisteniu sa zriedka používa postup s využitím ozónu.

Do budúca sa predpokladá zameranie metódy prípravy diamantu detonáciou na nové explozívne zmesi, ktoré by umožňovali dopovanie výsledného diamantu ďalšími prvkami, prípadne použitie netradičných chladiacich zmesí s rovnakou funkciou. Avšak aktuálnym cieľom je stále dosiahnutie čo najčistejšej diamantovej fázy [38]. Detonačný NCD v súčasnosti nachádza využitie v priemysle – ako prídavok do motorových olejov, lubrikantov, leštidiel a jeho produkcia je niekoľko ton ročne [47].

2.2.5. Metóda depozície

Použitím depozičnej (CVD) metódy je možné pripraviť NCD vzorky s rôznymi veľkosťami zŕn, usporiadaním zŕn, hrúbkou vrstvy, štruktúrou a koncentráciou defektov. Základom je príprava zo zmesi plynov, najčastejšie zloženej z metánu a vodíku. V obvyklom procese prípravy obsahuje zmes 99 % molekúl H_2 a 1 % CH_4 [53]. Prítomnosť vodíku hrá v celom procese dôležitú rolu – stabilizuje diamantovú mriežku odstraňovaním zárodkov grafitu [54]. Pridaním argónu a znížením koncentrácie vodíku vznikajú menšie nanokryštály, takto sa pripravuje forma UNCD. Koncentrácia metánu má priamy vplyv na rýchlosť depozície a na podiel sp^2 fázy vo výslednej vzorke [55, 56] – jeho zvyšovanie má za následok vznik menších zŕn a vyšší podiel sp^2 fázy.

Ako substrát sa obvykle používa kremík alebo kremíkové sklo. Substrát býva pred začatím depozície upravený, aby sa uľahčilo a zabezpečilo rovnomerný vznik diamantových zŕn. Obvykle sa upravuje leštením pomocou ultrazvuku, vo vodnom roztoku obsahujúcom diamantový prášok – zrná o veľkosti niekoľkých mikrometrov. Veľké diamantové častice sa v tomto roztoku rozbijú na nanometrové fragmenty, ktoré sa uchytiť na povrchu substrátu [55].

Aby prebehla chemická reakcia a vznikol diamant, je potrebné zabezpečiť termálnu aktiváciu plynov – najčastejšie wolfrámovým vláknom („hot filament CVD“) alebo mikrovlnným žiarením („microwave plasma assisted CVD“) [57]. Na

výkone mikrovlnného žiarenia a zároveň na tlaku v komore závisí teplota substrátu, ktorá môže radikálne ovplyvňovať rast diamantových zrn. Teplota substrátu sa udržiava v rozmedzí 250-1000 °C, tlak v komore okolo 5 Torr, výkon mikrovlnného žiarenia 600-2500 W [55]. Nastavovaním týchto parametrov prípravy je možné kontrolovať aj tvar a orientáciu rastúcich kryštálov [58]. Pri vhodne nastavených podmienkach depozície je možné dosiahnuť kvalitné NCD filmy obsahujúce až 99 % sp^3 vazieb [55]. V súčasnej dobe stále prebieha optimalizácia CVD techník prípravy NCD.

2.3. Štruktúra a vlastnosti

NCD disponuje podobnými vlastnosťami ako monokryštalický diamant. Tieto vlastnosti sú ale modifikované nanokryštalickou štruktúrou NCD – závisia na veľkosti diamantových zrn, hrúbke NCD vrstvy, štruktúre rozhraní diamantových zrn, na koncentrácii nečistôt a adsorbátov.

Na veľkosti zrn napríklad závisí pevnosť a elektrická vodivosť [53]. Veľkosť kryštálov je tiež spojená s hrúbkou NCD vrstvy – ako rastie hrúbka vrstvy, zväčšuje sa aj veľkosť nanokryštálov [59]. Informácie o diamantových zrnách dokážu poskytnúť napríklad snímky z AFM („atomic force microscope” – mikroskop atomárnych síl), SEM („scanning tunneling microscope” – rastrovací elektrónový mikroskop) a TEM („transmission electron microscope” – transmisný elektrónový mikroskop). Týmito mikroskopmi možno sledovať štruktúru NCD s rozlíšením až 0,2 nm [53].

Mechanické vlastnosti NCD (vo forme membrán o hrúbkach približne 0,5 μm) boli testované rôznymi metódami v [60]. Hodnota elastického modulu bola stanovená na približne 950 GPa, vzorky s rôznymi parametrami prípravy vykazovali odchýlky rádovo 10 GPa, medza pevnosti sa pohybovala v rozmedzí 3,95-5,03 GPa.

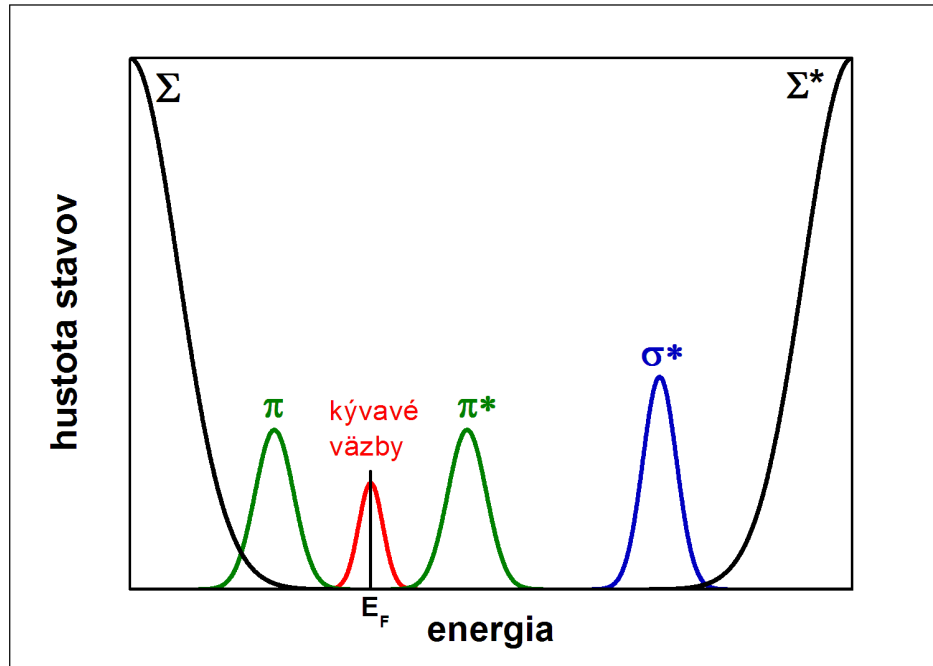
Z pohľadu tejto práce sú dôležité predovšetkým optické vlastnosti NCD. V

Ramanových spektrách je výrazný diamantový pás na 1332 cm^{-1} . Štúdium Ramanových spektier v priebehu rastu vzoriek ukázala, že šírka tohto pásu spočiatku poklesne a s ďalšou dobou prípravy sa rozširuje. Toto správanie bolo pripísané procesu zmenšovania diamantových zŕn, vzniku nehomogénneho napätia v dôsledku vzrastania počtu rozhraní zŕn a zvyšovaniu koncentrácie sp^2 defektov [61]. Ramanova spektroskopia tiež dokáže odhaliť okrem diamantového pásu aj prítomnosť grafitu a amorfného uhlíku na rozhraniach zŕn [62]. Amorfnému uhlíku boli priradené tzv. D a G pásy na 1350 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} [63]. Bolo zistené, že tieto pásy sa objavujú až v neskorších štádiách prípravy vzoriek, pravdepodobne preto, lebo spočiatku s sp^2 fázou reaguje prítomný vodík, rýchlejšie ako s diamantovou fázou [61]. V niektorých vzorkách je možné pozorovať pás v oblasti 1150 cm^{-1} , ktorý je vždy sprevádzaný pásom na 1480 cm^{-1} , avšak tento môže byť prekrytý práve G pásom amorfného uhlíku. Táto dvojica bola priradená trans-polyacetylénu [63] a súvisí s obsahom atómov vodíku. Vyžiháním vzoriek tieto pásy vymiznú.

Jedným z najdôležitejších parametrov ovplyvňujúcich vlastnosti NCD je štruktúra rozhrania diamantových zŕn. Vzhľadom k malej veľkosti diamantových zŕn je totiž nezanedbateľná časť uhlíkových atómov umiestnená na hraniciach týchto zŕn. Vysoká pevnosť a odolnosť NCD filmov naznačuje, že tieto atómy budú navzájom silne viazané. Avšak presná štruktúra hraníc zŕn nie je doteraz popísaná. V súčasnosti je známe, že uhlík na rozhraniach zŕn je zodpovedný za absorpciu a rozptyl svetla v NCD, a tiež za elektrickú vodivosť [64, 65]. Predpokladá sa, že vodivosť sa objavuje na hraniciach zŕn, kde je prítomná sp^2 fáza uhlíka [65, 66]. Elektróny v sp^2 viazaných atómoch sú považované za „pohyblivé“, preto sa predpokladá, že sprostredkujú priestorové prepojenie jednotlivých uhlíkových atómov [64]. Tomu naznačuje aj skutočnosť, že amorfný uhlík, ktorý obsahuje zhruba 80 % sp^2 viazaných atómov, je elektricky vodivý. Z tohto dôvodu sa tiež predpokladá, že hranice zŕn v NCD budú tiež elektricky vodivé. Simulácie v práci [64] však ukázali, že 70-80 % atómov uhlíka na rozhraniach zŕn je sp^2 viazaných, ale kvôli geometrickému usporiadaniu nie sú jednotlivé atómy viazané na seba, a preto by nemali byť rozhrania zŕn elektricky vodivé. Avšak radikálne zmeny vo vodivosti sa objavia, akonáhle sa na rozhraniach zŕn objaví malé množstvo vodíku alebo prímiesí, ktoré sú schopné zabezpečiť lepšie spojenie krátkych segmentov sp^2 uhlíkových atómov na rozhraniach zŕn [53].

Kvantovo-mechanické simulácie ukazujú, že v dôsledku prítomnosti sp^2 fázy sa na hraniciach diamantových zŕn nachádzajú π -väzby, vďaka ktorým sa objavujú nové energetické stavy v zakázanom páse NCD [53, 67]. Tieto stavy sú lokalizované, avšak predpokladá sa, že v dôsledku spájania sp^2 atómov vplyvom prímiesí budú tvoriť v zakázanom páse NCD kontinuálne pásy. Ukázalo sa napríklad, že hustotu týchto stavov a ich šírku ovplyvňuje aj prítomnosť dusíka [65]. Zakázaný pás NCD je o niečo menší ako monokryštalického diamantu, predpokladá sa, že okraje pásov sú zahnuté (označujú sa ako Σ -hladiny) v dôsledku porušenia hraníc zŕn [68]. Takisto aj malá prítomnosť sp^2 fázy spôsobuje redukciiu zakázaného pásu [68]. Ďalší príspevok k stavom v zakázanom páse NCD sa objavuje vďaka porušeniu sp^3 väzieb a kývavým väzbám [67]. Tieto stavy bývajú označené ako σ -stavy. Zjednodušená schéma energetických hladín v zakázanom páse NCD je zobrazená na obrázku 2.1.

Prítomnosť nediamantovej fázy sa prejavuje v absorpcii aj v luminiscencii. Metódou PDS („photothermal deflection spectroscopy” – fototermálna deflexná spektroskopia) bola objavená absorpcia pochádzajúca z hladín vnútri zakázaného pásu [69]. Absolútna hodnota absorpčného koeficientu vzrastá s podielom sp^2 fázy vo vzorkách. Absorpcia v oblasti 350-1380 nm (0,9-3,5 eV) bola pripísaná prechodom z π do π^* stavov [69]. Vzdialenosť maxim pásov π a π^* bola určená na približne 3,5 eV [70] a pološírka pásov 0,5 eV. Práve z týchto výsledkov bol zostavený model pásovej štruktúry NCD.



Obrázok 2.1: Schéma hustoty stavov v zakázanom páse NCD (podľa [68]).

V luminiscencii NCD sa tiež prejavujú prímesty iných prvkov. Najčastejšie je možné pozorovať pás pochádzajúci od kremíkovej prímesty, objavuje sa na vlnovej dĺžke 738 nm (1,68 eV) rovnako ako v prípade monokryštalického diamantu a od dusíkovej prímesty, ktorá sa objavuje na energii 577 nm (2,15 eV) [61]. V červenej oblasti luminiscenčných spektier sa môžu prejavovať prímesty bóru [71]. Spektrálne polohy jednotlivých defektových centier sú zhrnuté v [71]. Ďalej bol pozorovaný v luminiscencii široký pás približne od 560-800 nm (1,5-2,2 eV), bol pozorovaný ako v katódoluminiscencii tak vo fotoluminiscencii [61]. Štúdium luminiscencie v rôznych štádiách prípravy NCD ukázali, že kremíková prímesta sa vyskytuje hlavne v prvotných štádiách nukleácie a prípravy vzoriek. Je to kvôli tomu, že v týchto štádiách je odkrytý substrát prístupný plazme, ktorá ho odleptáva a uvoľnený kremík sa zachytáva vo vznikajúcom diamantovom filme. Naopak, širokopásmová luminiscencia sa objavuje v neskorších štádiách prípravy, preto bola asociovaná s sp^2 fázou [61]. Podobné spektrum bolo objavené aj v materiáloch pozostávajúcich z amorfneho uhlíka [72, 73]. Luminiscencia v závislosti na veľkosti NCD kryštálov bola skúmaná v [68, 71]. Vo všetkých vzorkách boli pozorované široké

luminiscenčné spektrá pochádzajúce od množstva spojite rozložených energetických stavov v zakázanom páse, pôvod bol pripísaný štrukturálnym poruchám (kývavé väzby na povrchu zrn) a intrinzickým defektom [68, 74]. V luminiscencii NCD pozostávajúcich z kryštálov o veľkosti do 50 nm prevládali príspevky od povrchových defektov. V NCD s kryštálmi nad 100 nm to boli príspevky od defektových centier vnútri NCD kryštálov a tiež príspevky nediamantovej fázy.

2.4. Aplikácie

2.4.1. Detektory častíc

NCD je vhodným kandidátom na materiál pre konštrukciu detektorov. Je ideálny pre detekciu zväzkov vysokoenergetických častíc, jeho využitie pre konštrukciu páskového detektoru („stripe detector“) bolo demonštrované v [75]. NCD má v tomto prípade niekoľko výhod. Oproti bežným materiálom (kremík) je odolnejší voči žiareniu. Vďaka vysokej tepelnej vodivosti je schopný detekovať vysoké intenzity. Vysoká pohyblivosť náboja umožňuje dobré časové rozlíšenie (až 10 ps). Výroba takéhoto detektoru je navyše pomerne lacná – rozmer detekčnej plochy je 1 cm², hrúbka diamantovej vrstvy je 80 μm. Vo výsledku možno sledovať plošný a časový profil zväzku. Experimentálne bolo overené, že takýto detektor možno použiť na snímanie zväzkov s celkovou energiou 83,2 GeV bez akéhokoľvek poškodenia detektoru či degradácie odozvy.

2.4.2. Aplikácie v medicíne

Nanotechnológie všeobecne majú v medicíne zlepšiť diagnostiku chorôb, monitorovanie a ovládanie biologických systémov. NCD je vďaka svojim mechanickým, elektrickým a biologickým vlastnostiam dôležitým materiálom aj v medicíne. Bolo dokázané, že NCD nie je pre väčšinu buniek toxický a ani nevyvoláva alergické reakcie v kontakte s pokožkou [76, 77]. Ukázalo sa, že samotné

diamantové nanokryštály sú schopné do istej miery detoxikovať tráviaci systém, nakoľko nanokryštály sú schopné vďaka nespárovaným elektrónom na svojom povrchu naväzovať voľné radikály, ktoré sa v tele tvoria v dôsledku rôznych poškodení tkanív [78]. V súčasnosti je snaha využívať NCD na transport liečiv v organizme alebo ako senzor. Dôležitú rolu v tejto oblasti hrá aj povrch NCD – vzhľadom k jeho veľkej ploche a dobrej schopnosti adsorpcie je NCD dobrým materiálom pre naväzovanie rôznych biologických molekúl. Povrch je tiež ľahko modifikovateľný chemickou termináciou, terminované povrchy sú schopné zachytávať špecifické molekuly proteínov, enzýmov, hormónov, DNA alebo iných molekúl. Napríklad povrch NCD zakončený aminovými skupinami slúži ako absorbent pre rakovinové liečivá [77].

Biosenzory sa používajú napríklad na detekciu proteínov, nukleových kyselín, DNA alebo na monitorovanie procesov viazania protilátok na antigény. Princípom funkcie biosenzorov je imobilizácia detekovanej látky na istom substráte. Následne sa zmení niektorá z vlastností substrátu (povrchová vodivosť, luminiscencia, ...), ktorá je priamo merateľná. V [79] je popísaný NCD senzor pre detekciu a kvantifikáciu tzv. CRP proteínov, ktorých prítomnosť súvisí s rizikom srdcovo-cievnych ochorení. Na NCD substrát sú pripevnené zlaté elektródy a počas imobilizácie proteínov sú merané zmeny v dielektrickej konštante a povrchovej vodivosti NCD. Podobný NCD biosenzor určený na detekciu proteínov je popísaný v [80], v tomto prípade boli počas imobilizácie proteínov sledované zmeny v luminiscencii NCD.

NCD je tiež vhodný na použitie ako tzv. biomarker. Na značenie sa dá využiť napríklad luminiscencia N-V centier, ale v prípade NCD aj silný Ramanov signál, ktorý je možné nedeštruktívne detekovať v živých bunkách. Navyše tento signál neblíkajú, je stabilný a nevyžaduje žiadnu predchádzajúcu funkcionalizáciu nanokryštálov. V [81] je navrhované využitie spektroskopických metód na sledovanie viazania NCD a buniek – ukázalo sa, že NCD kryštály o veľkosti 5-100 nm je možné nedeštruktívne dopraviť do buniek pľúcneho tkaniva a ich distribúciu následne sledovať detekovaním práve Ramanovho rozptylu.

V poslednej dobe sa objavilo ďalšie využitie NCD v medicíne, a to ako kontrastná látka pre zobrazovanie magnetickou rezonanciou a röntgenovou

tomografiou [82]. Ako kontrastná látka bol použitý štandardný roztok gadolína s prídavkom 50-100 nm NCD, výsledkom bolo výrazné zlepšenie kontrastu.

Využitie nachádza NCD aj v materiálo-lekárskejších aplikáciách. NCD možno spájať s ostatnými materiálmi a tým prispievať k zlepšeniu ich vlastností. Napríklad NCD filmy na povrchu kovových implantátov alebo lekárskejších nástrojov zvyšujú ich odolnosť, tvrdosť, znižujú lámavosť a predlžujú životnosť [83]. Takéto povrchové úpravy sú tiež biokompatibilné a teda potenciálne využiteľné aj v MEMS aplikáciách (viď kapitola 2.4.5.).

2.4.3. Sensory plynov

V súčasnej dobe sú žiadané sensory schopné detekcie plynov, ktoré sú toxické aj v malých koncentráciách (napríklad fosgén). Takýto sensor bol vyvinutý na NCD s hydrogenizovaným povrchom [84]. Boli merané zmeny v povrchovej vodivosti v závislosti na prítomnosti rôznych plynov – napríklad vystavenie NH_3 vodivosť znižovalo, v atmosfére fosgénu vodivosť vzrastala. Výhoda použitia NCD sa ukázala predovšetkým vo vysokej citlivosti senzoru a v možnosti konštrukcie senzoru s pomerne veľkou plochou.

2.4.4. Priemyselné využitie

NCD sa tiež využíva ako prídavný materiál do transformátorových olejov. Tieto oleje sú v priemysle hojne využívané, avšak ich tepelná vodivosť nie je dostačujúca a náklady na prevádzku prípadne výmenu sú pomerne vysoké. Prídanie NCD do olejov zachová elektrické izolačné vlastnosti a zároveň zvýši tepelnú vodivosť až o 25 % a predĺži životnosť [85].

NCD filmy sa využívajú aj na pokrytie čepelí nástrojov určených na rezanie materiálov, čím sa dosiahne výnimočnej tvrdosti a hladkosti povrchu [86]. Taktiež existuje snaha o nahradenie chrómových filmov nanodiamtovými kvôli ochrane životného prostredia.

Detonačný NCD sa vo forme prášku používa na leštenie tvrdých materiálov,

optických komponentov, šperkov a podobne. Jeho použitím je možné dosiahnuť atomárnu jemnosť povrchu. Okrem toho sa pridáva do elektrolytov a do gúm na zlepšenie ich mechanických vlastností.

2.4.5. MEMS

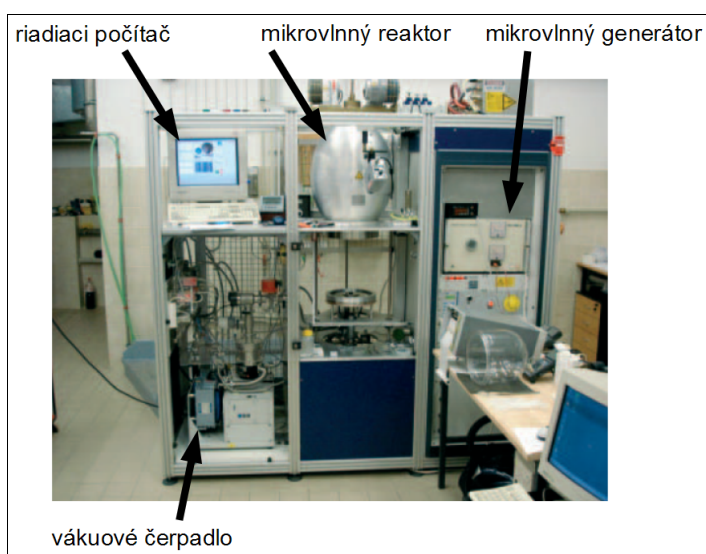
Do budúcnosti sa počíta s NCD ako vhodným materiálom pre tzv. MEMS aplikácie („micro-electro-mechanical systems”), ide vlastne o mechanické a elektrické zariadenia o veľkosti niekoľkých mikrometrov. V súčasnosti sa využívajú napríklad ako senzory v autopriemysle a medicíne. Od materiálov určených pre konštrukciu MEMS sa vyžaduje, že budú mať predovšetkým vysokú pružnosť, odolnosť, tepelnú vodivosť a elektrickú vodivosť [87]. To všetko splňuje NCD, jeho vodivosť je možné upraviť vhodným dopovaním [88], navyše jeho biokompatibilita by umožnila konštrukciu bio-MEMS [89]. Postupy pre výrobu komponentov pre MEMS aplikácie na báze NCD sú popísané v [90].

3. Príprava a charakterizácia vzoriek nanokryštalického diamantu

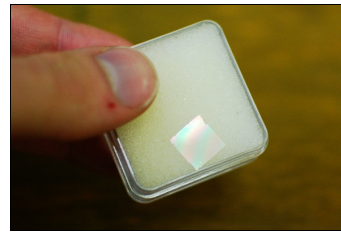
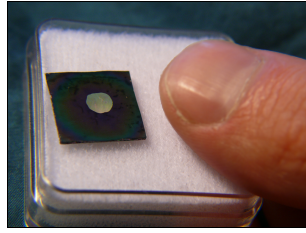
3.1. Príprava vzoriek

Vzorky NCD použité v experimentoch tejto práce boli pripravené na Fyzikálnom Ústave AVČR v skupine pod vedením Ing. Alexandra Kromky, PhD. Príprava prebehla metódou PECVD („plasma enhanced CVD“ – CVD iniciované plazmou) podrobne popísanou v kapitole 2.2.5., niekoľko vzoriek použitých v meraniach v kapitole 6.4. pripravil Mgr. Marián Varga metódou „hot filament CVD“. Obvyklé parametry prípravy boli nasledovné: výkon mikrovlnnej plazmy bol nastavený na 1500 W, teplota 600-900 °C, tlak depozičného plynu 35 mbar. Ako depozičný plyn bola použitá zmes metánu a vodíku. Koncentrácia metánu v zmesi bola obvykle 1 %, pokiaľ nebude v texte uvedené inak. Depozícia trvala niekoľko hodín. Aparatúra so stručným popisom zariadení je vyzobrazená na obrázku 3.1 [91].

Vzorky NCD boli pripravované v dvoch formách – ako substrát boli použité buď kremenné sklíčka o rozmeroch 1×1 cm od výrobcu UQG Optics, alebo kremíkové podložky s rovnakými rozmermi. Z kremíkových podložiek bola vždy roztokom KOH odleptaná stredná časť, čím vznikli vzorky vo forme transparentných, samonosných membrán. Fotografie vzoriek sú na obrázku 3.2. Vo výsledkoch optických meraní neboli pozorované žiadne výrazné rozdiely medzi týmito dvoma formami vzoriek, v luminiscenčných spektrách membrán sa častejšie objavovala kremíková prímes.



Obrázok 3.1: Aparatúra pre prípravu NCD [91]

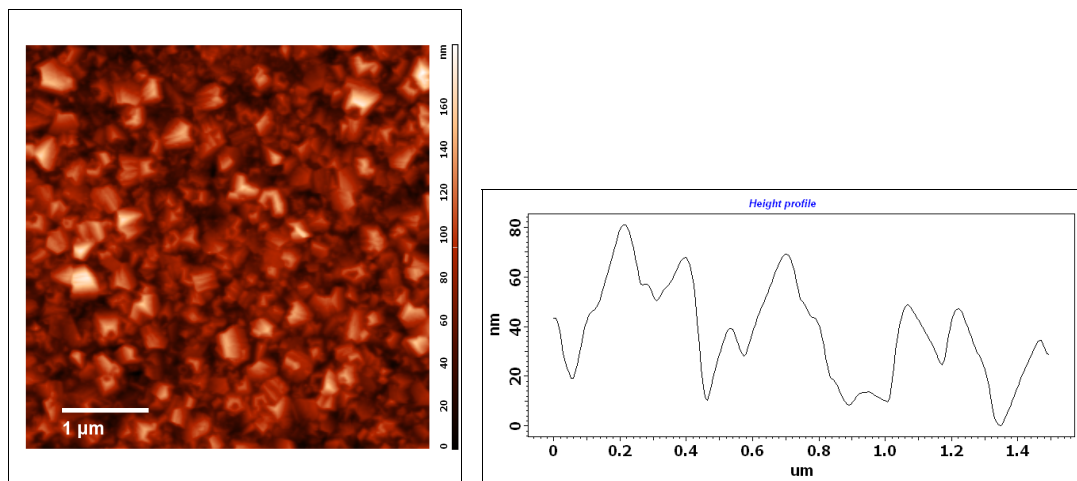


Obrázok 3.2: Vzorky NCD vo forme membrány (vľavo) a filmu na skle (vpravo)

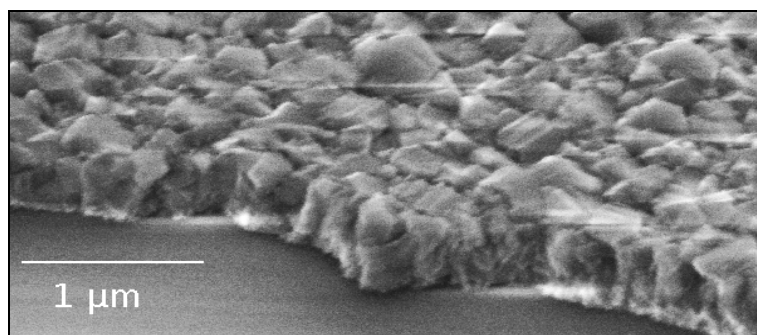
3.2. Charakterizácia vzoriek

3.2.1. Štruktúra vzoriek

Informácie o štruktúre vzoriek NCD dokážu poskytnúť snímky z AFM a SEM mikroskopov. Príklad týchto snímok je na obrázkoch 3.3 a 3.4, snímky poskytol Ing. Alexander Kromka, PhD z Fyzikálneho Ústavu AVČR. V tomto prípade sa jedná o vzorku NCD na kremennom sklíčku. Zo snímok je možné určiť strednú veľkosť nanokryštálov, v tomto prípade 125 nm a z výškového profilu aj hrubosť povrchu, ktorá bola stanovená strednou hodnotou na 25 nm. Všetky vzorky použité v nasledujúcich meraniach mali podobné parametre. Zo snímky SEM vidno, že veľkosti jednotlivých nanokryštálov sa môžu líšiť, priestory medzi zrnami môžu byť vyplnené napríklad nediamantovou fázou.



Obrázok 3.3: Vľavo – AFM snímok NCD; vpravo – výškový profil povrchu NCD (vzorka HYD100402)



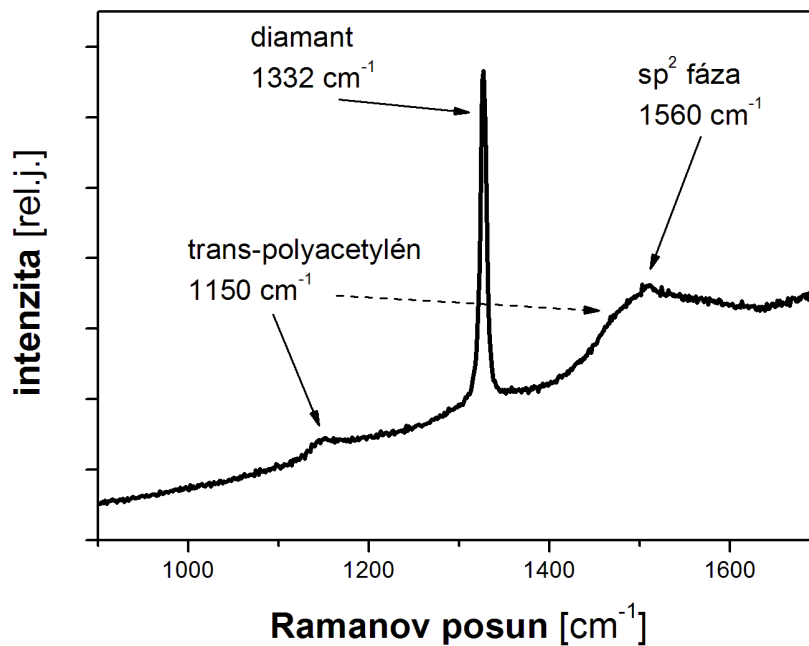
Obrázok 3.4: SEM snímok NCD (vzorka HYD100402)

Na obrázku 3.5 je typické Ramanovo spektrum vzorky NCD, zmerané na Fyzikálnom Ústave AVČR. Diamantu zodpovedá úzka čiara na 1332 cm^{-1} , ďalej je možné pozorovať široký pás zodpovedajúci sp^2 fáze na 1560 cm^{-1} . Náznak pásu na 1150 cm^{-1} pochádza od trans-polyacetylénu (asociovaný s vibráciou C-H väzby [63, 92, 93], jeho charakteristický druhý pás (1480 cm^{-1}) je prekrytý pásom sp^2 fázy. Pôvod trans-polyacetylénu v NCD súvisí s naväzovaním vodíku na diamantovú fázu uhlíka počas prípravy NCD metódou CVD [92]. Objavuje sa v neskorších fázach prípravy (približne po 30 min) [92].

Z Ramanových spektier možno vyhodnotiť faktor kvality NCD, označovaný ako f_q , ktorý odráža pomer diamantovej a nediamantovej fázy. Faktor sa vyhodnotí spočítaním plochy pod charakteristickými pásmi týchto uhlíkových foriem, výpočet výsledného pomeru sa riadi nasledovným vzťahom [94, 95]:

$$f_q = \frac{75 S_D}{75 S_D + \sum_{ND} S_{ND}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Vo vzorci značí S_D plochu pod ramanovou diamantovou čiarou (1332 cm^{-1}) a $\sum_{ND} S_{ND}$ značí súčet plôch pod všetkými ďalšími (nediamantovými) čiarami. Faktor 75 je zavedený kvôli kompenzácii skutočnosti, že nediamantová fáza vykazuje efektívnejší Ramanov rozptyl [94].

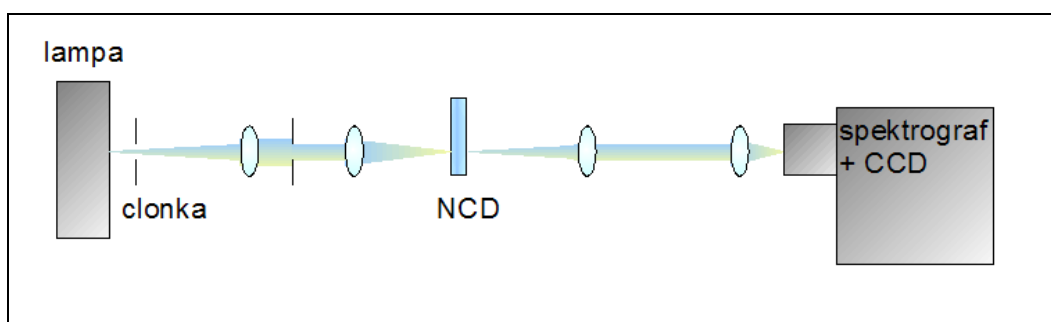


Obrázok 3.5: Ramanovo spektrum NCD (vzorka HYD100402)

3.2.2. Absorpcia a transmisia vzoriek

Základná optická charakterizácia spočívala v premeraní transmisných a luminiscenčných spektier vzoriek NCD. Transmisia bola premeraná v usporiadaní schématicky znázornenom na obrázku 3.6. Pri meraní transmisie bola ako širokopásmový zdroj svetla použitá halogénová lampa vyžarujúca v oblasti 300-1000 nm. Pomocou cloniek bol vybraný dostatočne úzky zväzok, ktorý bol fokusovaný kolmo na vzorku. Ako detekčný systém bol použitý CCD detektor. S detektorom CCD je spojený spektrograf MS125 s vymeniteľnými mriežkami a vstupnými štrbinami. Umožňuje detekovať v spektrálnom rozsahu 180-2500 nm, s rozlíšením 0,5 nm v celom rozsahu. Detektor obsahuje aj elektronickú chladiacu jednotku (Peltierov článok), ktorá potlačuje šum spôsobený temným prúdom. Chladenie je možné až do teploty -60 °C.

Do usporiadania bolo možné dodatočne umiestňovať filtre, ktoré zabezpečili rovnomerný tvar spektra halogénovej lampy, a tým optimalizovali mieru šumu. V niektorých meraniach bol na meranie transmisných spektier použitý komerčný spektrometer Specord 250 Analytik Jena, tento umožňoval premerať transmisné spektrá v oblasti 200-1100 nm. Nevýhodou tohto prístroja je použitie pomerne širokého svetelného zväzku, v dôsledku čoho dochádzalo v prípade niektorých vzoriek (membrán) ku zkresleniu transmisného spektra kvôli mechanickým nehomogenitám.



Obrázok 3.6: Experimentálne usporiadanie pre meranie transmisie

Spektrum transmitancie je zobrazené na obrázku 3.7. Na rozdiel od monokryštalického diamantu je v tomto prípade absorpčná hrana pozvoľná. Absorpcia vo viditeľnej oblasti pochádza z medzipásových energetických stavov, príspevok k nej tvorí aj rozptyl na zrnách NCD. Spektrá sú výrazne premodulované interferenčnými pásmi. Priebeh interferencie je možné spočítať modelom Fabry-Perotovho interferometru. Postupované bolo tak, aby sa jednotlivé maximá modelu a zmeranej krivky čo najpresnejšie prekrývali. Zo vzdialeností interferenčných maxim je potom možné spočítať hrúbky vrstvy NCD. Podľa tohto modelu je na obrázku 3.5 červenou prerušovanou čiarou vykreslený priebeh transmitancie, počítaný bol vzťahmi:

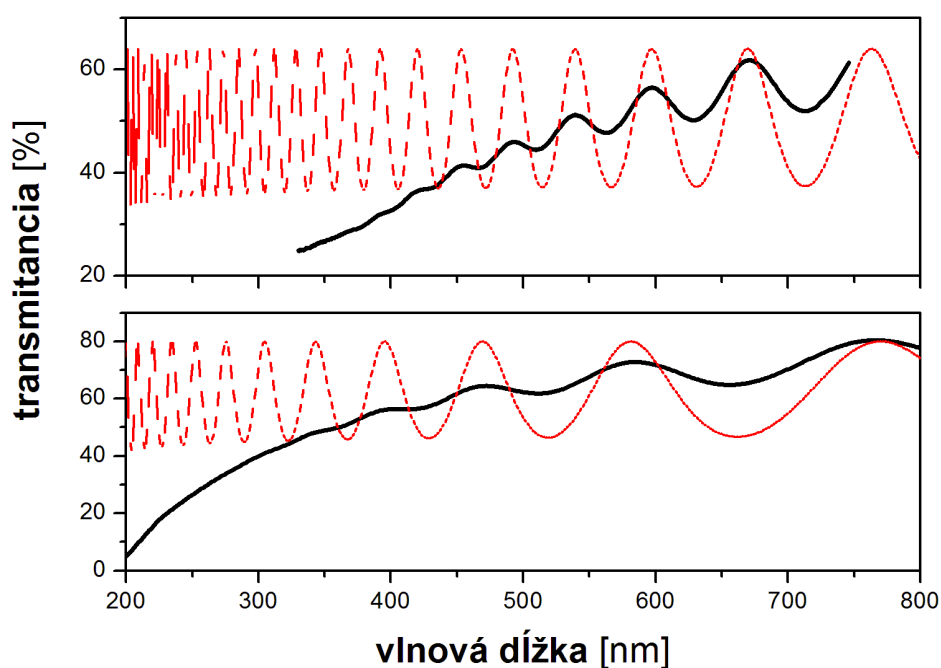
$$T = \frac{(1-R)^2}{1+R^2-2R\cos\delta} \quad (3.2)$$

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) 2nl\cos\theta \quad (3.3)$$

$$R = \left(\frac{n-n_0}{n+n_0}\right)^2, \quad (3.4)$$

kde l predstavuje hrúbku vrstvy, θ uhol dopadu (v tomto prípade išlo o kolmý dopad, teda $\theta = 0$), n_0 index lomu okolného prostredia (vzduch $n_0 = 1$) a n index lomu diamantu, ktorého hodnota bola prepočítaná na vlnovú dĺžku podľa disperzného vzťahu [96]:

$$n^2 - 1 = \frac{4,3356\lambda^2}{\lambda^2 - 106^2} + \frac{0,3306\lambda^2}{\lambda^2 - 175^2} \quad (3.5)$$



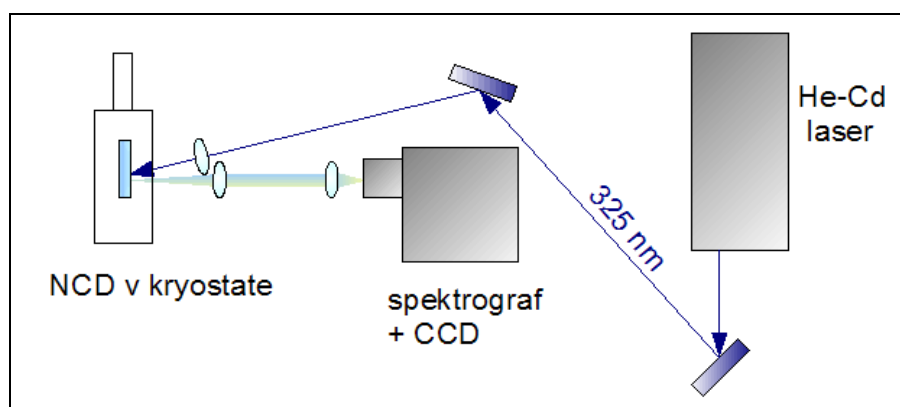
Obrázok 3.7: Transmisné spektrá vzorky NCD; horný panel – membrána (M2), hrúbka 1110 nm; spodný panel – NCD na skle (HYD100402), hrúbka 480 nm; čierna čiara – zmerané hodnoty; červená prerušovaná čiara – výpočet transmitancie podľa modelu Fabry-Perotovho interferometru (viď text)

Spektrá transmie boli podobné u všetkých vzoriek NCD. Líšili sa akurát priebehom interferencie, ktorá závisela na hrúbke konkrétnej vzorky a na type – zreteľnejšia bola na membránach v dôsledku prítomnosti dvoch rozhraní medzi NCD a vzduchom.

3.2.3. Luminiscencia vzoriek

Experimentálne usporiadanie používané na meranie luminiscencie (PL) je znázornené na obrázku 3.8. PL bola budená He-Cd laserom. Vlnová dĺžka bola obvykle volená 325 nm. Tesne za výstupom laseru bol umiestnený filter DUG 11, ktorý slúžil na odfiltrovanie nežiadúcich spektrálnych čiar laseru. Zväzok bol na

NCD fokusovaný šošovkou s mohutnosťou 10 D. Luminiscencia bola šošovkou o rovnakej mohutnosti zberaná a fokusovaná na detektor. Tesne pred detektorom bol umiestnený hranový filter 1728, ktorý zabránil prieniku excitačného zväzku. Ako detektor bol použitý spektrograf s CCD čipom. Spektrum PL bolo možné zmerať v rozsahu 350-850 nm s rozlíšením 0,5 nm. Vzorky NCD boli umiestnené v kryostate s uzavreným cyklom – v ďalších meraniach sme využili možnosť schladenia vzorky (do teploty 15 K) a nastavenia presnej hodnoty tlaku okolitého vzduchu, charakterizačné merania však prebiehali pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku.



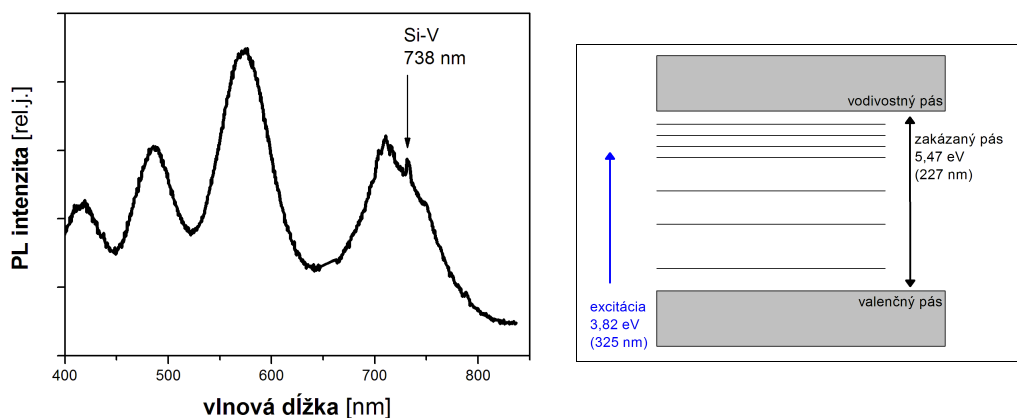
Obrázok 3.8: Experimentálne usporiadanie pre meranie luminiscencie

Typické spektrum luminiscencie NCD je zobrazené na obrázku 3.9, v tomto prípade NCD membrány. Svetlom na vlnovej dĺžke 325 nm boli budené stavy lokalizované vnútri zakázaného pásu – schématicky znázornené na obrázku 3.10. Luminiscencia z nich je pozorovaná v celej viditeľnej oblasti spektra. Pôvod týchto stavov je pripisovaný nediamantovej fáze uhlíku, porušeným väzbám na uhlíku a prímiesiam, avšak luminiscenčné spektrum je aj v tomto prípade výrazne premodulované interferenciou, takže nie je možné identifikovať a interpretovať jednotlivé pásy a čiary.

V prípade niektorých membrán – ako napríklad na obrázku 3.9 – sa v spektre objavuje výraznejšia čiara na vlnovej dĺžke 738 nm. Táto čiara je priradovaná kremíkovej vakancii [27] a pochádza z kremíkoveho substrátu, na ktorý sú NCD membrány deponované.

V práci [97] bola skúmaná intenzitná závislosť luminiscencie NCD na

excitácii. Ukazovalo sa, že s rastúcou intenzitou bol nárast PL intenzity lineárny, okolo hodnoty excitácie $150 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bol sublineárny, čo bolo vysvetlené vzrastajúcim počtom budených nosičov náboja a saturáciou energetických stavov pri vyšších excitačných intenzitách.



Obrázok 3.9: Vľavo - luminiscencia NCD (vzorka M1); vpravo – schéma excitácie NCD

4. Vplyv tlaku a teploty na luminiscenčné vlastnosti nanokryštalického diamantu

4.1. Úvod

PL spektroskopia je vhodným nástrojom na študovanie energetických stavov v látkach a ich zmien s okolnými podmienkami. V týchto meraniach bude PL NCD excitovaná laserom na vlnových dĺžkach, ktoré zodpovedajú energiám nižším ako je energia zakázaného pásu diamantu, bude teda sledovaná luminiscencia pochádzajúca zo stavov vnútri zakázaného pásu. Pôvod týchto stavov nie je doteraz úplne známy, v kapitole 2.3. bolo spomenutých niekoľko známych príspevkov PL, prevažne od prímiesí a sp^2 fázy. Závislosť na okolných podmienkach by mohla pomôcť rozlíšiť niektoré príspevky k PL, obzvlášť od adsorbátov a tiež ozrejmiť mechanizmy rekombinácie nábojov. Okolné podmienky totiž výrazne vplyvajú na elektrické vlastnosti diamantu [98, 99]. V jednotlivých kapitolách bude teda skúmaná závislosť PL na tlaku vzduchu a na teplote. Výsledky z tejto kapitoly boli opublikované v [100].

V experimente boli použité vzorky NCD pripravené na FZÚ. Prezentované výsledky boli získané na vzorkách vo forme membrán, ich vlastnosti sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke. Všetky experimenty však boli tiež zopakované na vzorkách NCD na kremennom skle a ich správanie bolo identické.

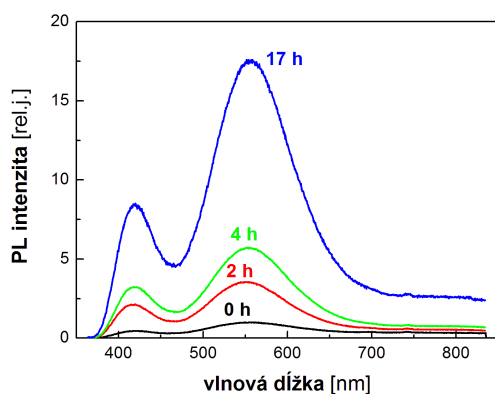
vzorka	M2	M3	M6
hrúbka NCD	1100 nm	500 nm	300 nm
veľkosť zrn	desiatky nm až 100 nm	desiatky nm	desiatky nm
povrch	neupravený	neupravený	neupravený

Tabuľka 4.1

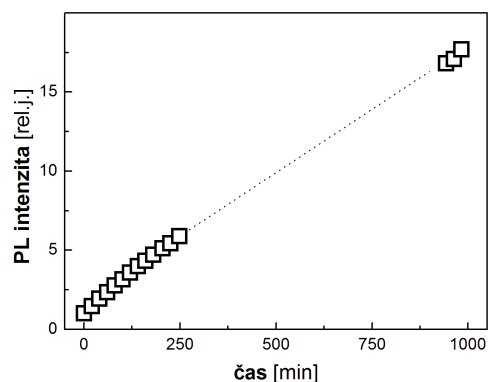
4.2. Tlaková závislosť luminiscencie

Experimentálne usporiadanie pre sledovanie zmien PL v závislosti na okolnom tlaku vzduchu je zobrazené na obrázku 3.8. Vzorky NCD boli excitované kontinuálnym He-Cd laserom na vlnovej dĺžke 325 nm alebo 442 nm. Laserový zväzok bol fokusovaný šošovkou o mohutnosti 10 D, stopa dopadajúca na vzorky mala priemer približne 25 μm . Laserový zväzok bolo možné prerušovať mechanickou závierkou riadenou TTL signálom z detektoru – v takom prípade bola vzorka excitovaná laserom iba po dobu otvorenia závierky detektoru (obvykle 0,2 s). Vzorky boli umiestnené v kryostate, pomocou rotačnej olejovej vývevy a špeciálnych ventilov bolo možné udržiavať v komore kryostatu ľubovoľný tlak vzduchu v rozmedzí 1-100000 Pa. S použitím turbomolekulárnej vývevy Edwards EXT75DX bolo možné dosiahnuť tlakov rádovo 0,01 Pa.

Prvé meranie na vzorke M6 ukázalo, že intenzita PL vzorky vystavenej nízkemu tlaku (niekoľko Pa) postupne vzrastá. K tomuto nárastu dochádza v celom pozorovanom spektre (obrázok 4.1). Priebeh nárastu s časom je takmer lineárny a bol pozorovaný po dobu až niekoľko hodín (obrázok 4.2), v každom okamihu merania bola vzorka osvetľovaná iba po dobu excitácie PL, teda 0,2 s. Po spätnom vystavení vzorky NCD atmosférickému tlaku sa PL navrátila do pôvodného stavu.



Obrázok 4.1: Spektrogram PL za nízkého tlaku (2 Pa)

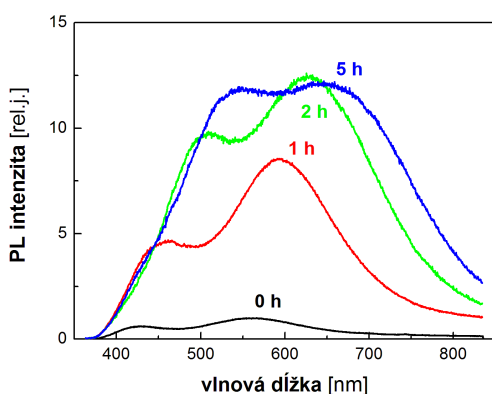


Obrázok 4.2: Časový vývoj maxima PL za nízkého tlaku (2 Pa)

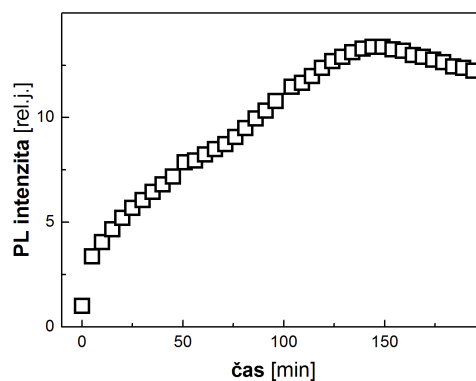
Tento nárast luminiscencie za nízkého tlaku výrazne ovplyvňuje UV osvit

spôsobený He-Cd laserom (výkon 3 kW/cm^2 na vlnovej dĺžke 325 nm). Kontinuálny osvit laserom spôsobuje prudký nárast luminiscencie a navyše dochádza k vývoji spektra – je zjavné, že spektrum sa posúva smerom k vyšším vlnovým dĺžkam, i keď kvôli vplyvu interferencie nie je možné presne popísať tieto zmeny v spektre (obrázok 4.3). Nárast je spočiatku veľmi prudký a po niekoľkých hodinách sa saturuje (obrázok 4.4). Celý proces je vratný, po napustení komory kryostatu vzduchom sa s ďalším osvitom vráti signál PL do pôvodnej podoby.

Takéto správanie za nízkeho tlaku naznačuje, že by sa mohlo jednať o desorpčný proces z povrchu alebo objemu NCD. Avšak aby sa prejavili výrazné zmeny v tvare a intenzite PL spektra, je potrebné vystaviť NCD UV osvit. Osvit na vlnovej dĺžke 442 nm (ďalšia čiara He-Cd laseru) totiž nepreukázal žiaden vplyv na PL, ani pri vyšších intenzitách osvit (7 kW/cm^2).

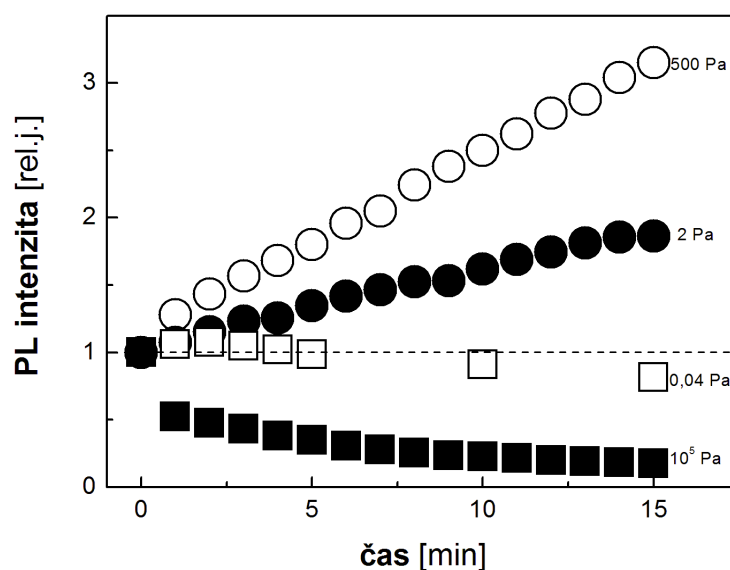


Obrázok 4.3: Spektrum PL za nízkeho tlaku (2 Pa) a jeho vývoj s UV osvitom



Obrázok 4.4: Časový vývoj maxima PL s UV osvitom za nízkeho tlaku (2 Pa)

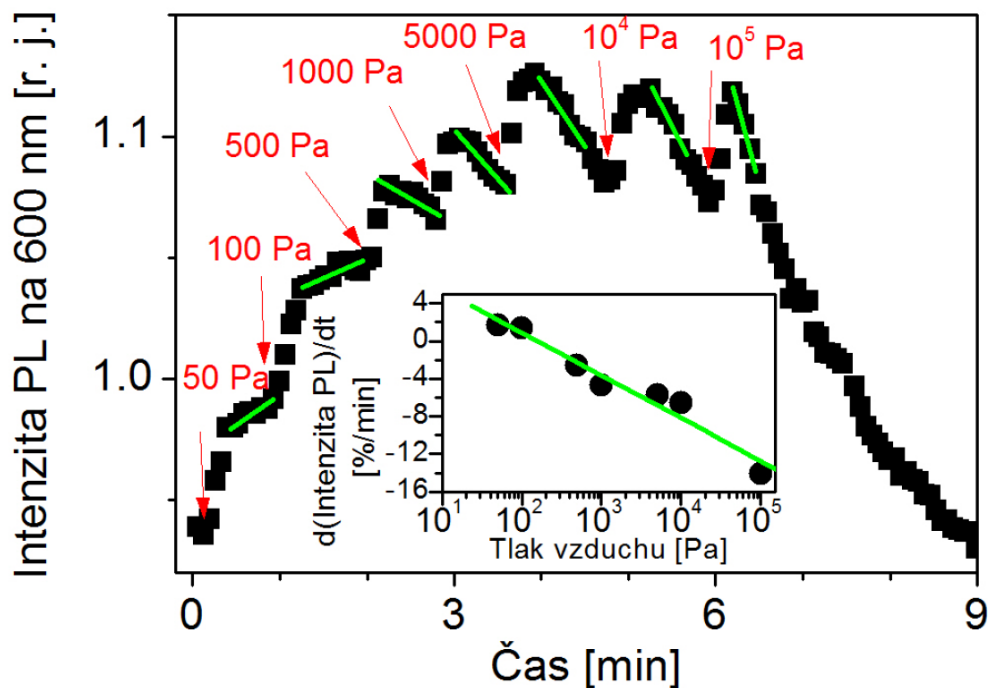
V nasledujúcich meraniach bolo podrobnejšie premerané správanie luminiscencie vzorky M6 za rôznych okolných tlakov pri izbovej teplote, pričom bol sledovaný časový vývoj maxima luminiscencie (na vlnovej dĺžke 560 nm) s neustálym osvitom laseru na 325 nm . S využitím turbomolekulárnej vákuovej vývevy bolo možné dosiahnuť tlakov až $0,04 \text{ Pa}$, čo zodpovedá stavu vysokého vákua. Výsledky meraní sú na obrázku 4.5.



Obrázok 4.5: Vývoj maxima PL intenzity pri rôznych tlakoch pri izbovej teplote a neustálom osvite 325 nm laserom

Výsledky sa výrazne líšia pre jednotlivé oblasti tlaku. Najväčší nárast sa objavuje pri tlaku okolného vzduchu 500 Pa. Pri tlakoch 500-1000 Pa sa nárast stáva menej výrazným, v okolí tlaku 1500 Pa nedochádza k žiadnym zmenám. V intervale tlakov od 2000 Pa až po atmosférický tlak dochádza k poklesu intenzity PL. K poklesu intenzity PL dochádza tiež v oblasti vysokého vákuua (0,04 Pa). Podobný experiment bol prevedený v ďalšej kapitole, boli premerané zmeny v PL pri rôznych teplotách za konštantného tlaku.

Pripúšťanie vzduchu do komory kryostatu (skoková zmena tlaku) pri osvetľovaní vzorky vyvoláva okamžitú zmenu v PL. Po každom napustení intenzita PL prudko vzrastie, tento nárast trvá niekoľko sekúnd a je nasledovaný pomalšou zmenou – nárastom alebo poklesom intenzity PL podľa toho, aký je aktuálny tlak v komore. Priebeh takéhoto merania na vzorke M2 je na obrázku 4.6 [97] (data poskytla Jana Preclíková).

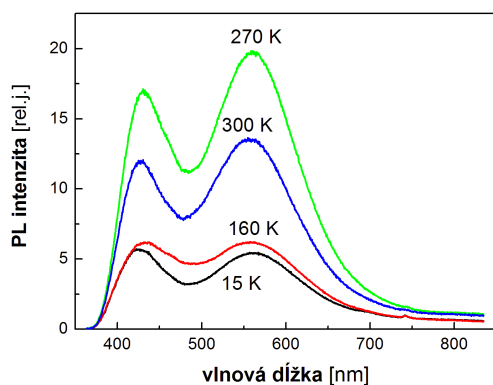


Obrázok 4.6: Zmena PL intenzity pod vplyvom rýchlych zmien okolného tlaku za neustáleho UV osvitú; červené označenie – aktuálna hodnota tlaku; zelené označenie – lineárna aproximácia; vnútorný graf – časová derivácia zmeny PL na úseku s konštantným tlakom (smernica lineárnej aproximácie) (prevzaté z [97]).

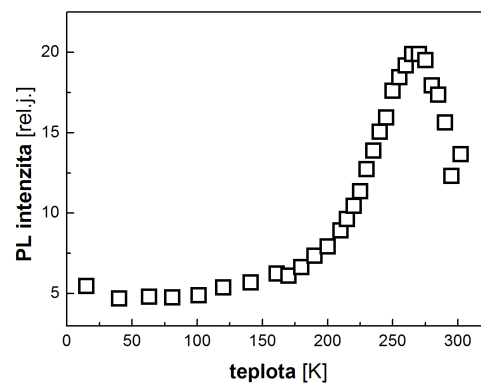
4.3. Teplotná závislosť luminiscencie

Teplotná závislosť PL NCD vzorky M6 bola premeriavaná v rovnakom experimentálnom usporiadaní ako tlaková závislosť. Kryostat s uzavretým cyklom umožňoval merania v rozsahu teplôt 15-300 K. Počas merania bola každá nastavená teplota stabilizovaná po dobu niekoľkých minút. Až následne bola vzorka NCD excitovaná laserom na vlnovej dĺžke 325 nm. Zmeny v spektre PL s teplotou sú vynesené v grafe na obrázku 4.7 a na obrázku 4.8 je vynesený vývoj maxima PL (vlnová dĺžka 560 nm) na teplote. Je vidieť, že účinnosť PL rastie spolu s teplotou – výraznejšie od teploty 220 K, maximálna intenzita PL je dosiahnutá pri teplote okolo

260 K. Takéto správanie by mohlo naznačovať, že je sledovaný tepelne aktivovaný proces, avšak s ďalším nárastom teploty dochádza k poklesu intenzity PL. Tento proces bol vratný.

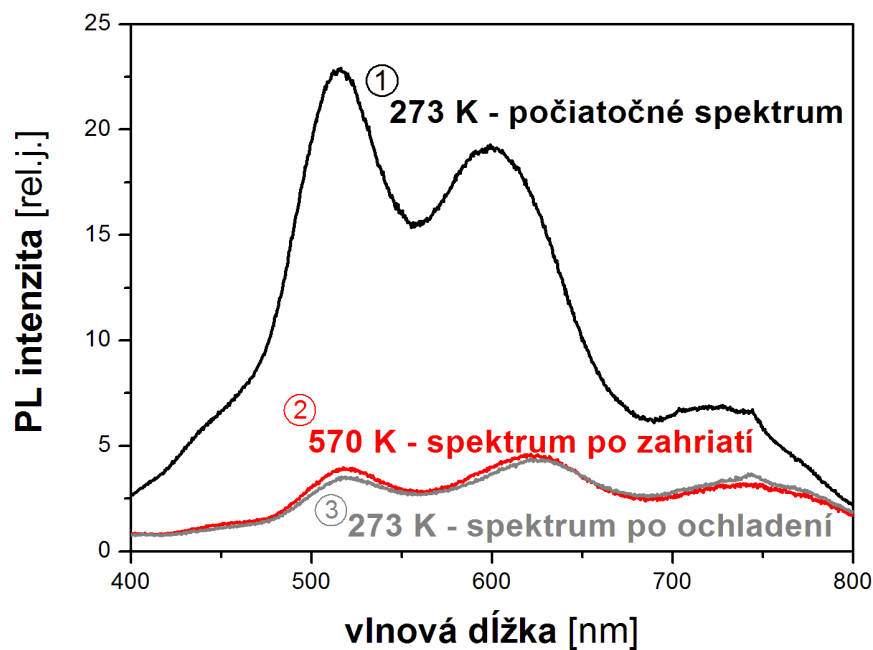


Obrázok 4.7: Vývoj PL spektra s teplotou bez kontinuálneho UV osvitu



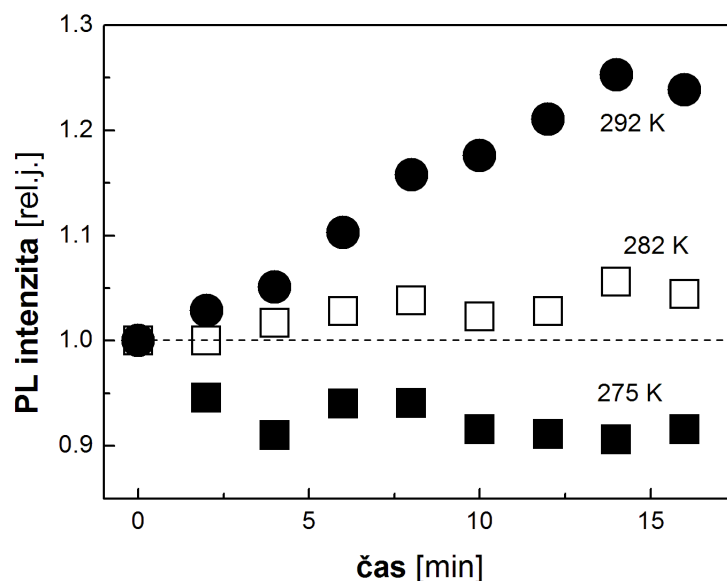
Obrázok 4.8: Vývoj maxima PL s teplotou bez kontinuálneho UV osvitu

Využitím odolnej nerezovej komory bolo možné zahriať vzorky NCD pri nízkom tlaku (2 Pa) na teplotu až 570 K. Účinnosť PL výrazne poklesla a po ochladení na izbovú teplotu ostal jej stav nezmenený (obrázok 4.9), do pôvodného stavu sa vráti až po napustení vzduchu na hodnotu atmosférického tlaku.



Obrázok 4.9: Vývoj PL spektra s teplotou, bez kontinuálneho UV osvitu; čierna krivka - PL spektrum pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku; červená krivka – PL spektrum pri teplote 570 K a tlaku 2 Pa; šedá krivka – PL spektrum po ochladení na izbovú teplotu, tlak 2 Pa.

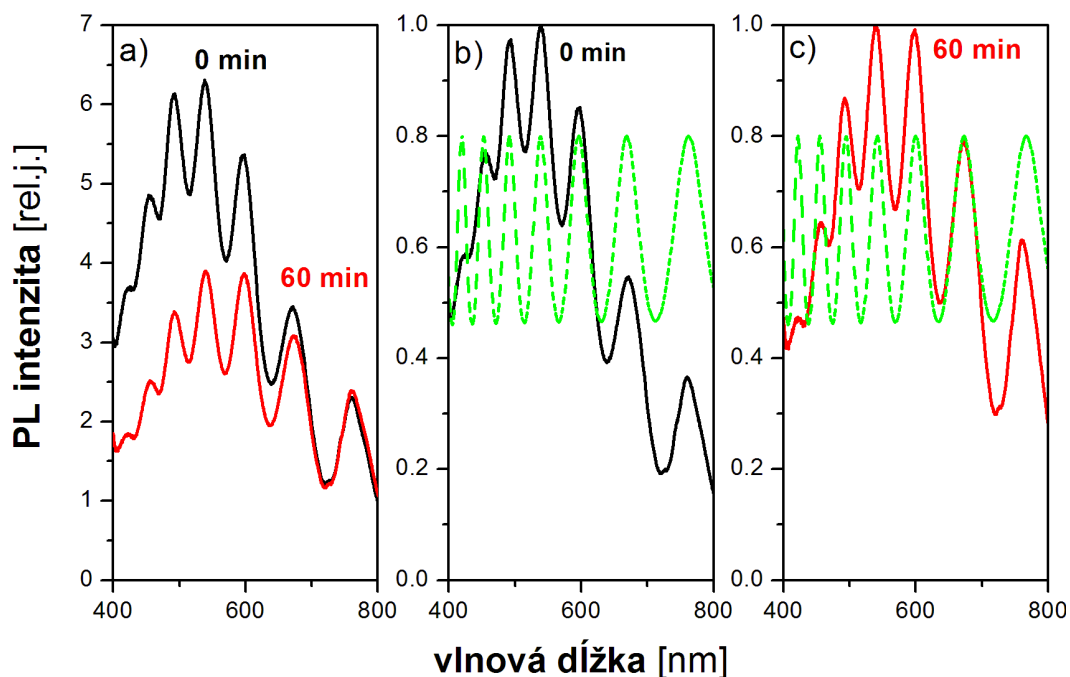
V ďalších meraniach bol sledovaný vývoj maxima PL vzorky M6 počas laserového osvitu pri rôznych teplotách. Vzorky NCD boli opäť umiestnené v kryostate, tlak v komore bol počas meraní 2 Pa. Výsledok je na obrázku 4.10. Pri nízkych teplotách nedochádza k žiadnemu nárastu PL intenzity. Obrat nastáva pri teplote okolo 280 K.



Obrázok 4.10: Vývoj maxima PL intenzity pri rôznych teplotách pri tlaku 2 Pa a neustálom osvite 325 nm laserom

4.4. Zmena optickej hrúbky

Pri meraniach za vysokého vákua bolo zistené, že UV osvit samotný spôsobuje spektrálne zmeny v PL NCD. Zmena spektier vzorky M2 po hodine osvitú je zobrazená na obrázku 4.11(a). Tlak v komore bol nastavený 0,04 Pa, vzorka bola osvetľovaná hodinu laserom na vlnovej dĺžke 325 nm. Na obrázku 4.11(b) a 4.11(c) je ďalej interferencia na vrstve NCD preložená krivkou pre Fabry-Perotov rezonátor. Zmena optickej hrúbky činí približne 20 nm. Popisom zmien optickej hrúbky s osvitom sa zaoberala Jana Preclíková vo svojej dizertačnej práci [97]. Z výsledkov vyplynulo, že zmeny sú výraznejšie v modrej spektrálnej oblasti, zmeny v spektre boli pripísané fotoindukovanej zmene indexu lomu [101].



Obrázok 4.11: Zmena PL spektra vplyvom UV osvitú za tlaku 0,04 Pa. a) PL spektrum NCD membrány na začiatku merania (čierna krivka) a po 60 min UV osvitú (červená krivka); b) normované PL spektrum NCD na začiatku merania (čierna krivka), aproximácia Fabry-Perotovou interferenčnou funkciou (zelená krivka); c) normované PL spektrum NCD po 60 min UV osvitú (červená krivka), aproximácia Fabry-Perotovou interferenčnou funkciou (zelená krivka)

4.5. Diskusia

Výsledky meraní tlakovej a teplotnej závislosti PL NCD poukazujú na kľúčovú rolu vodnej vrstvy na povrchu vzoriek a jej desorpcie. Na obrázku 4.8 vidno, že výrazný nárast intenzity PL za nízkeho tlaku (2 Pa) nastáva v okolí teploty 220 K. Táto hodnota zodpovedá sublimačnému bodu vody za tohto tlaku (viď fázový diagram vody na obrázku 4.12). Na rovnakú skutočnosť ukazuje aj graf na obrázku 4.5 - nárast intenzity PL nastáva až pri tlaku menšom ako 1500 Pa, táto hodnota

zodpovedá vyparovaniu vody pri izbovej teplote (obrázok 4.12). Odchýlky v presných hodnotách význačnej teploty a tlaku môžu byť spôsobené nedokonalou hladkým povrchom NCD vzoriek. Vplyv vodnej vrstvy bol tiež pozorovaný v [102], kde bol sledovaný nárast povrchovej elektrickej vodivosti pri tlakoch zodpovedajúcich vyparovaniu vody. Vodná vrstva môže ovplyvňovať polohu Fermiho hladiny v NCD. Chemický potenciál elektrónov totiž podľa Nernstovej rovnice závisí na tlaku okolitého vzduchu, táto závislosť je logaritmická (rovnica 1.2 – koncentrácia iónov je úmerná tlaku vzduchu). V súlade s týmto predpokladom je aj výsledok merania z obrázku 4.6 (vnútorný graf), kde rýchlosť zmien v PL tiež škáluje s tlakom logaritmicky. Rovnaká logaritmická závislosť na tlaku bola pozorovaná pri zmenách povrchovej vodivosti diamantu s tlakom [98]. Avšak výsledky popísané v tejto kapitole poukazujú aj na prítomnosť iných mechanizmov ovplyvňujúcich PL NCD.

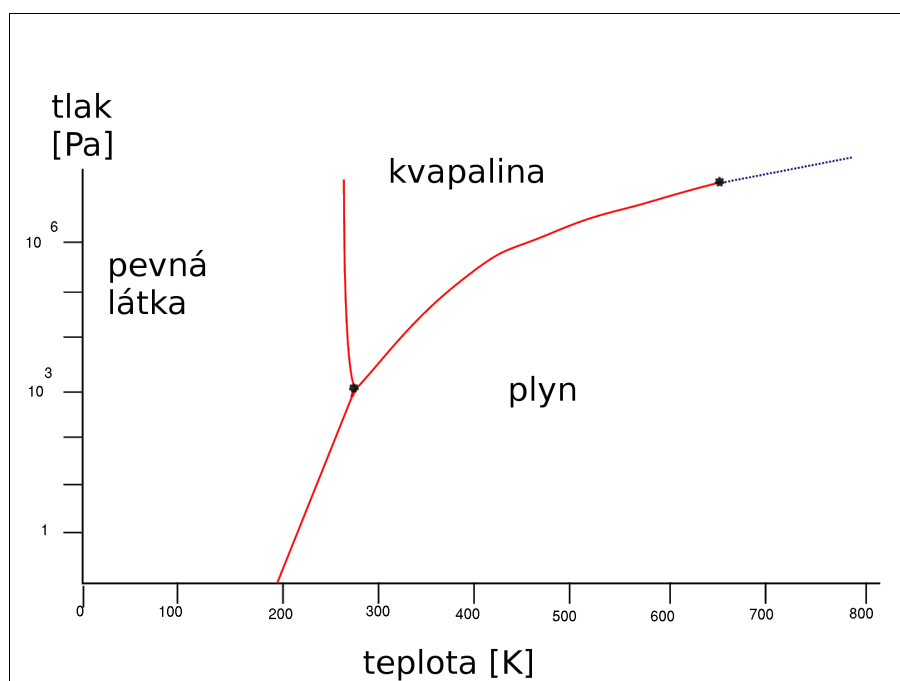
S klesajúcou teplotou totiž dochádza k poklesu intenzity luminiscencie (obrázok 4.8), podľa výsledkov časovo rozlíšenej spektroskopie Jany Preclíkovej dochádza tiež k zrýchľovaniu dohasínania luminiscencie na škále pikosekúnd. Pravdepodobne teda dochádza k zvyšovaniu počtu rekombinačných centier, rekombinácie sú však nežiariivé [97, 103]. Ako príčinu uvádza vznik ľadových kryštálikov v NCD, prípadne vzrastajúce mechanické napätie medzi jednotlivými zrnami NCD v dôsledku teplotného zmršťovania jednotlivých zrn s klesajúcou teplotou [97].

Vývoj intenzity PL podľa obrázku 4.5 tiež ukazuje, že správanie PL sa mení nielen pri prechode z oblasti vysokých tlakov k nízkym, ale aj pri prechode z oblasti nízkeho tlaku do vákua, napriek predpokladu, že vodná vrstva už nie je na povrchu NCD prítomná. Táto skutočnosť vedie k poznaniu, že nielen vodná vrstva má vplyv na intenzitu PL luminiscencie, ale aj prítomnosť istých molekúl v okolitom vzduchu, ktoré sa adsorbujú na NCD práve za nízkych tlakov. Tieto zistenia vedú k nasledovnému modelu: za atmosférického tlaku a izbovej teploty je na povrchu NCD adsorbovaná tenká vrstva vody, ktorá izoluje NCD od okolitého vzduchu. Zároveň ovplyvňuje polohu Fermiho hladiny v NCD. Odstránenie vodnej vrstvy je možné zmenou teploty a tlaku. Pri izbovej teplote a za nízkeho tlaku (< 1500 Pa) dôjde k vyparovaniu vodnej vrstvy, a teda povrch NCD je prístupný molekulám zo vzduchu,

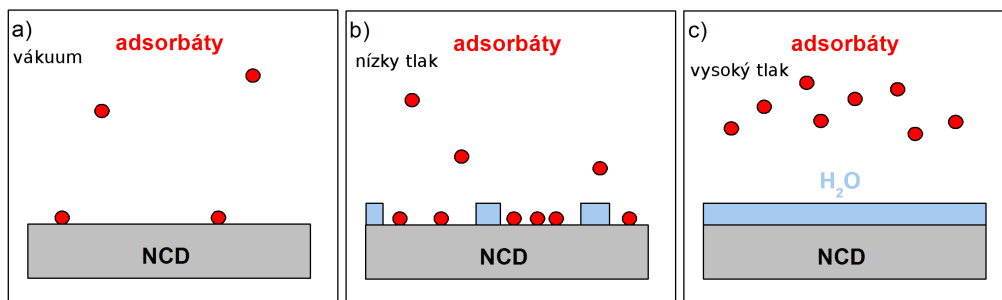
ktoré sa vplyvom UV osvitom adsorbujú na NCD a následne spôsobujú vznik nových luminiscenčných centier vnútri zakázaného pásu diamantu. S ďalším poklesom tlaku však klesá aj koncentrácia adsorbátov v okolí, preto už nie je pozorovaný žiaden nárast intenzity PL vo vákuu. Procesy adsorpcie za rôznych tlakov sú schématicky znázornené na obrázku 4.13. Zahrevaním vzoriek na vyššie teploty (nad 300 K) pri nízkom tlaku dochádza síce k odparovaniu vodnej vrstvy, ale zároveň k odparovaniu adsorbátov z NCD, preto intenzita PL nevratne klesá.

Je dôležité poznamenať, že zmeny PL boli pozorované iba pri excitácii UV žiarením – He-Cd laserom na vlnovej dĺžke 325 nm. V neskorších meraniach bol používaný na excitáciu aj femtosekundový laser na vlnovej dĺžke 405 nm, pod jeho vplyvom sa vzorky správali rovnako pri zmenách okolného prostredia. Ku zmenám už nevedol osvit na vlnovej dĺžke 442 nm (z He-Cd laseru). Pozorované deje teda súvisia s energetickými stavmi vnútri zakázaného pásu diamantu. Použitá vlnová dĺžka 325 nm zodpovedá energii 3,8 eV, zakázaný pás diamantu má šírku približne 5,45 eV (obrázok 3.8).

Charakter pozorovaných dejov sa nijak nelíšil v prípade NCD membrán a vzoriek NCD na kremennom skle.



Obrázok 4.12: Schéma fázového diagramu vody

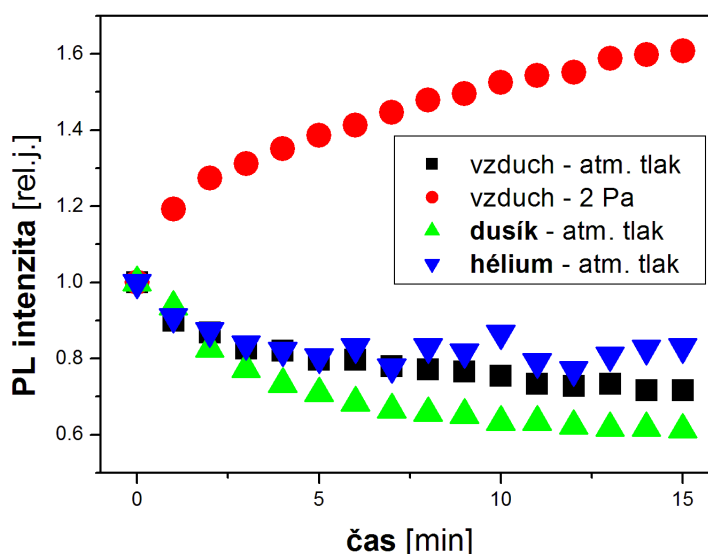


Obrázok 4.13: Schéma adsorpčných procesov na NCD z izbovej teploty; a) vákuum – vodná vrstva neprítomná, avšak nízka koncentrácia adsorbátov; b) nízky tlak (< 1500 Pa) – vodná vrstva sa odparuje, adsorbáty prenikajú k povrchu NCD; c) vysoký tlak (> 1500 Pa) – vodná vrstva zabraňuje prenikaniu adsorbátov k povrchu NCD

4.6. Analýza adsorbátov

Pochopenie procesov adsorpcie a desorpcie molekúl na NCD, vplyvu UV osvetlenia a významu povrchu NCD môže byť kľúčové pre problematiku konštrukcie senzorov (biosenzorov, chemických senzorov) založených na NCD. Preto bolo snahou v nasledujúcich meraniach identifikovať adsorbáty zo vzduchu, ktoré ovplyvňujú PL NCD.

Vybavenie laserového laboratória na katedre chemickej fyziky a optiky umožnilo napúšťanie dusíka a hélia do komory kryostatu. Komora kryostatu bola najprv vyčerpaná výevou, aby bola odstránená vodná vrstva z povrchu NCD. Následne bol do komory napustený príslušný plyn na hodnotu atmosférického tlaku. Vývoj PL vzorky M3 s neustálym UV osvetlením v jednotlivých plynch je na obrázku 4.14. Bohužiaľ sa ukazuje, že ani molekuly dusíka ani hélia nezodpovedajú za zmeny PL NCD pozorované počas osvetlenia vzoriek za nízkeho tlaku vzduchu.



Obrázok 4.14: Vývoj maxima PL intenzity s UV osvitom v rôznych okolných atmosférach.

Vplyv adsorbovaných molekúl na vodivosť bol už pozorovaný v minulosti [104]. V článku japonskej skupiny [105] bol sledovaný vplyv molekúl nachádzajúcich sa bežne vo vzduchu na povrchovú vodivosť diamantu. Ukázalo sa, že najbežnejšie komponenty (molekuly N_2 , O_2) nemajú na vodivosť žiaden vplyv a najväčší nárast povrchovej vodivosti spôsobuje NO_2 , ktorý zvyšuje koncentráciu nosičov náboja vo vodivej vrstve. Ďalšími meraniami zistili, že okrem NO_2 majú vplyv na vodivosť aj O_3 , NO a SO_2 , pričom O_3 je najstabilnejším adsorbátom [106]. Je možné, že práve tieto molekuly majú na svedomí aj nami pozorované zmeny v PL.

Ďalším pokusom o identifikáciu adsorbovaných molekúl bolo meranie pomocou aparatury SIMS („secondary ion mass spectroscopy” – hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov), ktoré prebehlo v spolupráci s Mgr. Mariánom Vargom z Fyzikálneho Ústavu AVČR a Mgr. Andrejom Vinczem z Oddelenia mikroelektroniky FEL SR. Metóda SIMS slúži na analýzu chemického zloženia povrchov látok. Princíp spočíva v rozbíjaní povrchu vzorky pomocou sfokusovaného iónového zväzku, ktorý z povrchu vygeneruje sekundárne ióny. Tie sú následne analyzované hmotnostným spektrometrom. Ako zdroj primárnych iónov sú obvykle

používané vzácne plyny, kyslík alebo cézium. Celý proces musí prebiehať za vysokého vákua. Meranie prebehlo na dvoch vzorkách NCD na skle pripravených s rovnakými parametrami, jedna vzorka bola ponechaná bez akejkoľvek zmeny ako referenčná, druhá vzorka bola za nízkeho tlaku (500 Pa) kontinuálne a po celom povrchu osvetľovaná UV laserom na vlnovej dĺžke 325 nm. Obe vzorky boli bezprostredne po sebe analyzované metódou SIMS, detekcia bola zameraná predovšetkým na molekuly spomínané v predchádzajúcom odstavci. Detekčná hranica tejto metódy sa pohybuje od 10^{12} do 10^{16} atómov na cm^3 , avšak žiadna molekula nebola ani s týmto rozlíšením preukázateľne detekovaná.

5. Vplyv pH prostredia na luminiscenčné vlastnosti nanokryštalického diamantu

5.1. Úvod

V úvodnej kapitole o diamante bol uvedený obrázok 1.6 zobrazujúci schému zakázaného pásu diamantu s oxidovaným a hydrogenizovaným povrchom. Nanokryštalický diamant je však na rozdiel od objemového diamantu bohatý na energetické stavy lokalizované vnútri zakázaného pásu. Ich pôvod je rôzny (prímiesy, rozhrania zrn, porušené väzby, nediamantová fáza) a ich presné polohy v energetickom diagrame nie sú doteraz známe. Povrchová terminácia NCD má však rovnaký vplyv na jeho vlastnosti ako v prípade objemového diamantu – zmení sa zmäčavosť povrchu a elektrická povrchová vodivosť kvôli tomu, že je termináciou ovplyvnená interakcia povrchu diamantu s adsorbovanou vodnou vrstvou (táto interakcia bola podrobnejšie popísaná v kapitole 1.4.). Význam vodnej vrstvy a jej vplyv na mechanizmy luminiscencie NCD bol pozorovaný aj v experimentoch z predchádzajúcich kapitol. Dá sa preto predpokladať, že rôzne povrchové terminácie budú mať rôzny vplyv na PL NCD, keďže dôjde k posunu tých energetických stavov vnútri zakázaného pásu NCD, ktoré sú príspevkom od povrchu NCD. Podľa schémy 1.6 sa vplyvom kyslíkovej povrchovej terminácie NCD posunie Fermiho hladina smerom k nižším energiám. Tým sa zmení aj jej poloha vzhľadom k elektrochemickému potenciálu vodnej vrstvy.

V tejto kapitole bude skúmaný vplyv posunu elektrochemického potenciálu adsorbovanej vodnej vrstvy na zmeny PL vzoriek NCD s rôznou povrchovou termináciou. Tento posun bude dosiahnutý zmenou pH prostredia. Elektrochemický potenciál vodnej vrstvy je totiž daný koncentráciou iónov, tie je možné dodávať z okolitého prostredia zmenou jeho pH. Za normálnych podmienok má vodná vrstva na NCD kyslý charakter, kyslosť je generovaná atmosférickým CO_2 , ktorý sa vo vode rozpúšťa na H_2CO_3 . Pridanie roztoku zásady alebo kyseliny do uzavretého okolia vzorky NCD bude mať za následok zmenu pH vodnej vrstvy. So zmenou pH sa poloha energetickej hladiny vodnej vrstvy zmení tak, ako je naznačené modrou čiarou na obrázku 1.6. Elektrochemický potenciál vodnej vrstvy je totiž daný Nernstovou rovnicou v tvare [107]:

$$\mu_e (eV) = -5,669 + \frac{0,0592}{4} [4\text{pH} - \log_{10} p] \quad (5.1)$$

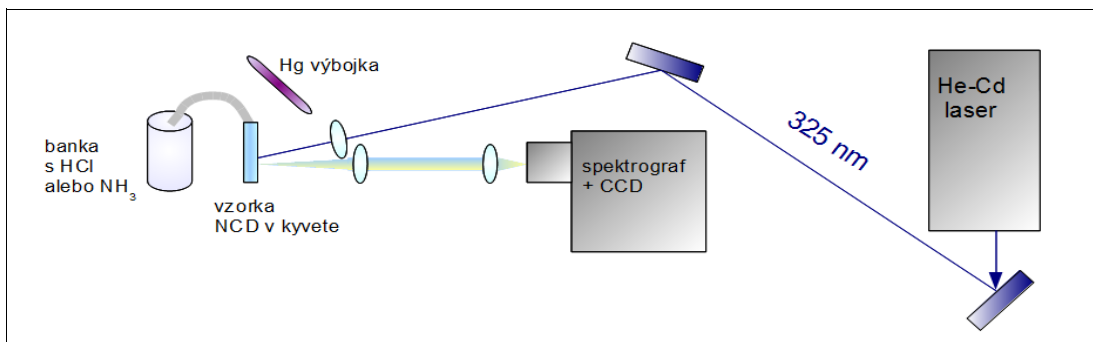
pH vodnej vrstvy má za normálnych podmienok hodnotu 6. Použitím výparov z roztokov kyselín a zásad možno zmeniť hodnotu elektrochemického potenciálu, pri $\text{pH} = 0$ bude $\mu_e = -5,66$ eV, pri $\text{pH} = 14$ bude $\mu_e = -4,83$ eV. V momente, keď je povrch diamantu v kontakte s vodnou vrstvou, bude dochádzať k pohybu elektrického náboja tak, aby systém dospel do rovnováhy, kedy bude elektrochemický potenciál vodnej vrstvy a Fermiho hladina diamantu vyrovnané. V rôznych prostrediach a pri rôznych povrchových termináciách bude teda obsadenie energetických hladín nosičmi náboja rozdielne, a preto je predpokladaná zmena spektra PL intenzity v prostrediach s rozličnou hodnotou pH. Takýto vplyv pH okolitého prostredia na PL bol napríklad pozorovaný v [107, 108, 109], kde boli skúmané polovodičové materiály GaN a ZnO, a tiež prášková forma diamantu – na povrchu všetkých týchto materiálov je za normálnych podmienok tiež adsorbovaná vrstva vody. Výsledky takýchto experimentov na NCD by mohli pomôcť identifikovať polohy jednotlivých stavov lokalizovaných vnútri NCD a prispievajúcich k PL signálu. Tieto poznatky ďalej môžu byť využité pri navrhovaní optických pH senzorov alebo biologických senzorov.

5.2. Vplyv pH prostredia na luminiscenciu

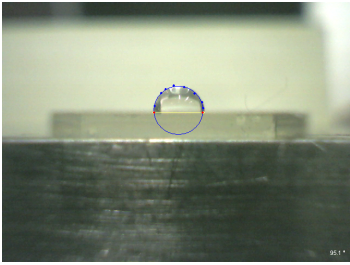
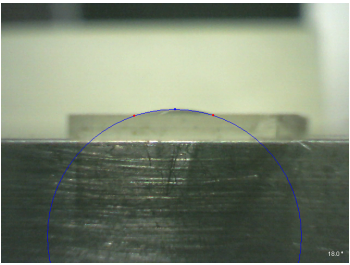
Experimenty boli prevedené podľa usporiadania na obrázku 5.1. Vzorky boli umiestnené v kyvete z kremenného skla, ktorá bola spojená s chemickou bankou naplnenou roztokom HCl alebo NH_4OH . Sústava bola utesnená. Roztok NH_4OH a HCl dokázal zabezpečiť pH prostredia 11 alebo 1. Tomu zodpovedá elektrochemický potenciál vodnej vrstvy $\mu_e = -5,60$ eV (pre $\text{pH} = 1$) a $\mu_e = -5,01$ eV (pre $\text{pH} = 11$). Vzorky boli excitované He-Cd laserom na vlnovej dĺžke 325 nm, PL signál bol detekovaný CCD detektorom spojeným so spektrografom.

V experimente boli použité vzorky NCD na skle pochádzajúce z rovnakej sady prípravy. Ich povrch bol zakončený kyslíkom alebo vodíkom pomocou mikrovlnnej

kyslíkovej plazmy alebo rádiovfrekvenčnej vodíkovej plazmy. Terminácia bola prevedená na Fyzikálnom Ústave AVČR. Na potvrdenie terminácie boli taktiež na Fyzikálnom Ústave prevedené merania povrchovej vodivosti a zmáčavosti povrchov NCD. Vlastnosti vzoriek a výsledky kontroly terminácie zhrňuje tabuľka 5.1.



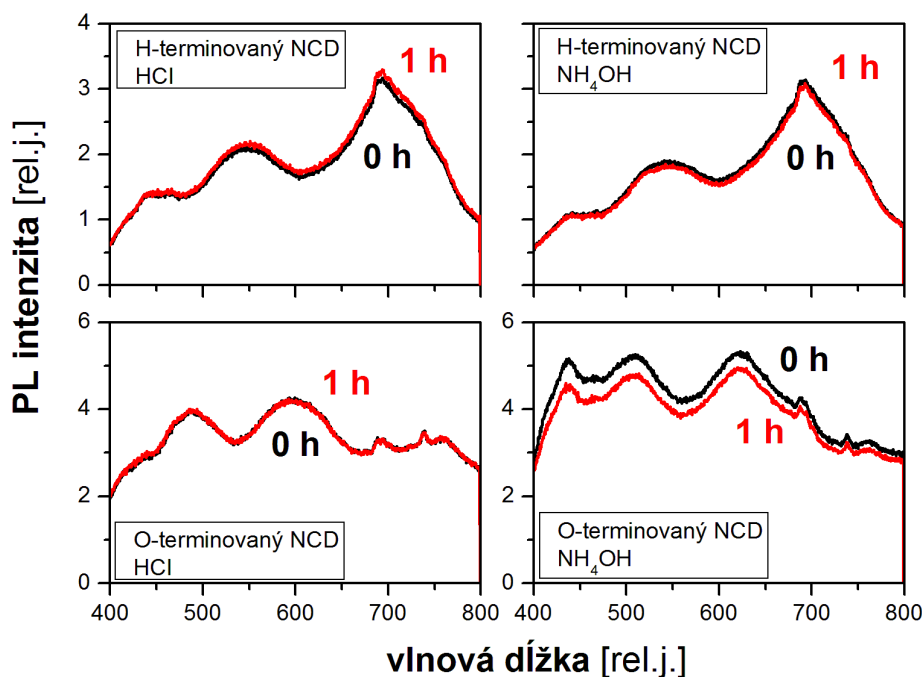
Obrázok 5.1: Experimentálne usporiadanie pre meranie PL NCD v závislosti na pH okolného prostredia

vzorka	FS1-H	FS4-O
hrúbka NCD	500 nm	500 nm
veľkosť zŕn	desiatky nm	desiatky nm
povrch	H-terminovaný	O-terminovaný
uhol zmáčavosti povrchu	95° 	18° 
povrchový elektrický odpor	10 MΩ	0,5 TΩ

Tabuľka 5.1: Tabuľka vlastností H-terminovanej a O-terminovanej NCD vzorky

Na začiatku experimentu bola vzorka vložená do kyvety a tá bola následne spojená s bankou s roztokom NH_4OH alebo HCl . Bezprostredne potom bola vzorka excitovaná laserom (expozičná doba 1 s) a zmerané počiatočné spektrum (bude označené ako 0 h). Následne bola ponechaná vzorka v kontakte s výparmi po dobu 1 h a bolo zmerané ďalšie spektrum (bude označené ako 1 h). Výsledky meraní sú na obrázku 5.2.

Z grafov vidno, že po vystavení NCD parám HCl po dobu 1 hodiny nedochádza k žiadnym výrazným zmenám v tvare ani v intenzite PL spektra, a to ani v prípade kyslíkom zakončeného povrchu NCD. V prípade vystavenia vzoriek parám z NH_4OH dochádza len k miernemu poklesu PL v prípade vzorky s oxidovaným povrchom. Hydrogenizovaná vzorka ostáva bez zmeny.



Obrázok 5.2: Vývoj PL NCD po vystavení prostrediu s rôznou hodnotou pH; čierna krivka – počiatočné spektrum PL, červená krivka – spektrum po 1 h expozičii v prostredí; horný panel – NCD s hydrogenizovaným povrchom, spodný panel – NCD s oxidovaným povrchom

5.3. Diskusia

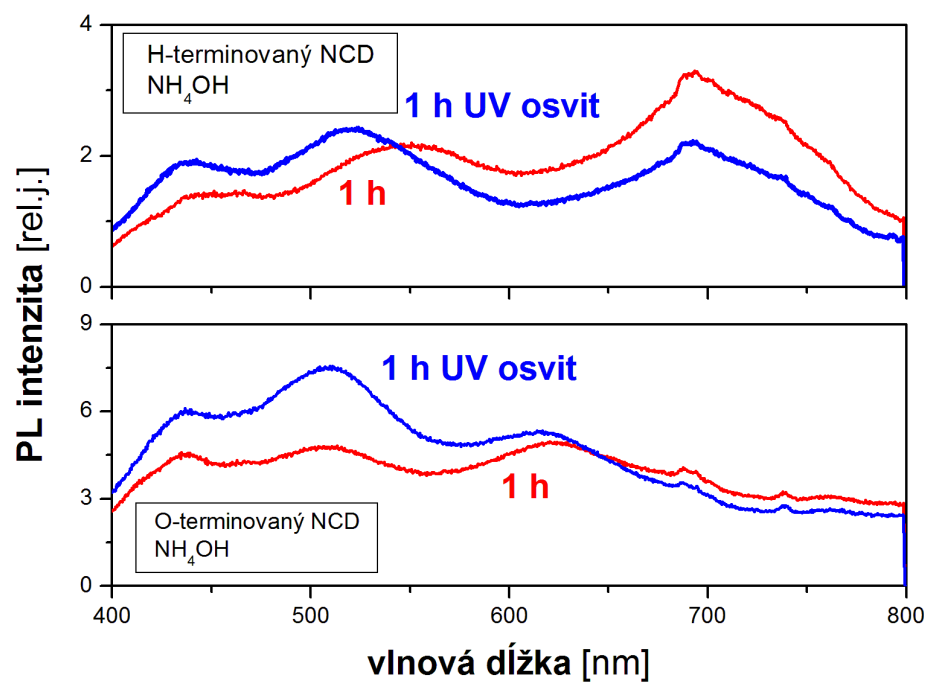
Podľa modelu energetických hladín z obrázku 1.6 by sa dalo očakávať, že zmena pH prostredia nebude mať vplyv na PL hydrogenizovaného NCD, pretože energetické hladiny vodnej vrstvy sú lokalizované pod valenčným pásom diamantu. V prípade oxidovaného NCD by malo dochádzať s rastúcou hodnotou pH k plneniu vnútropásových stavov nosičmi, a teda k zníženiu počtu žiarivých rekombinácií a poklesu PL intenzity v istej spektrálnej oblasti. V súlade s predpokladom bola zmena pozorovaná v prípade oxidovaného NCD v zásaditom prostredí, bol však pozorovaný iba mierny pokles. Dôvodom takéhoto chovania by mohla byť skutočnosť, že pozorovaný PL signál má pôvod v celom objeme NCD vzoriek, a teda luminiscencia pochádzajúca z povrchu NCD, ktorá by mala mať rozdielny charakter, tvorí len malý príspevok k celkovému PL signálu.

5.4. Aminácia NCD

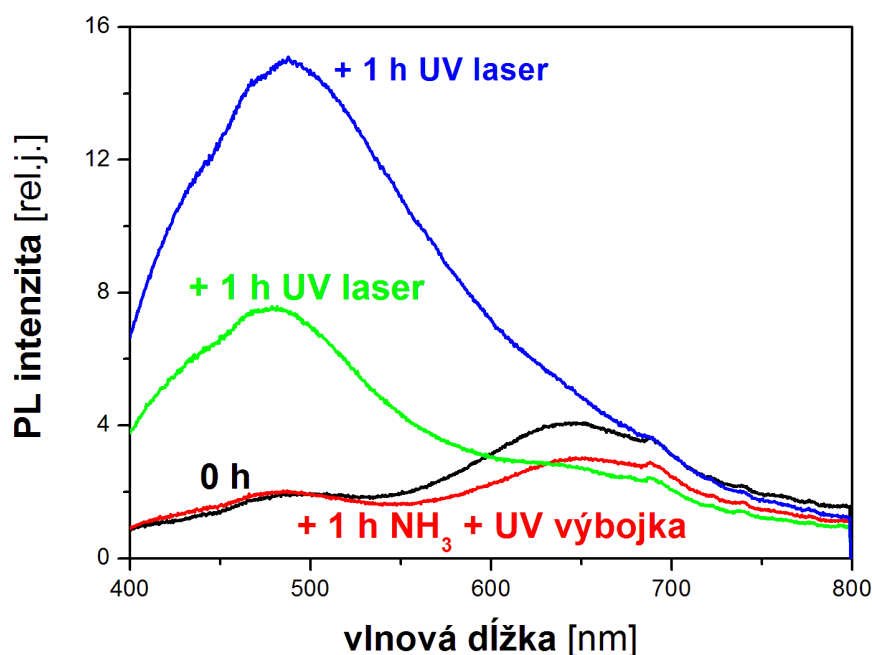
Počas meraní bola ďalej objavená skutočnosť, že pokiaľ je akákoľvek vzorka NCD vystavená parám NH_4OH a súčasnému laserovému osvetlu na vlnovej dĺžke 325 nm, dochádza k nárastu PL v oblasti kratších vlnových dĺžok viditeľného spektra (približne 400-600 nm), a to nezávisle na povrchovej terminácii vzorky. Tieto zmeny sú vynesené v grafoch na obrázku 5.3. Vysvetlením by mohla byť UV stimulovaná aminácia povrchu NCD. Pokiaľ sa NCD vystaví UV osvetlu a zároveň amónnym výparom, bude dochádzať k aminácii povrchu [110, 111, 112, 113], nutnou podmienkou však je dostatočná koncentrácia kyslíkových radikálov v okolitom prostredí alebo na povrchu NCD vzorky [113].

Aby bol overený tento mechanizmus, v ďalšom meraní bola vzorka NCD vystavená amónnym výparom a osvetlu z ortuťovej výbojky po dobu 1 hodiny, ktorý zabezpečí vyžarovanie v UV oblasti a zároveň výraznú produkciu ozónových iónov. Výsledok je na obrázku 5.4. Ako vzorka bola použitá vzorka NCD na skle bez povrchovej terminácie, rovnaké správanie však bolo pozorované na vzorkách s vodíkovou aj kyslíkovou termináciou. Je vidieť, že samotný osvit ortuťou

výbojkou nemá výrazný vplyv na PL, až následná stimulácia laserovým osvitom na vlnovej dĺžke 325 nm spôsobuje prudký nárast PL v oblasti 485 nm.



Obrázok 5.3: Vývoj PL NCD po vystavení zásaditému prostrediu a súčasne laserovému osvitu 325 nm; červená krivka – spektrum po 1 h v zásaditom prostredí; modrá krivka – spektrum po 1 h osvite v zásaditom prostredí; horný panel – NCD s hydrogenizovaným povrchom, spodný panel – NCD s oxidovaným povrchom



Obrázok 5.4: Vývoj PL NCD po vystavení zásaditému prostrediu a súčasne UV osvetu ortuťovej výbojky a 325 nm laseru; červená krivka – spektrum po 1 h expozícii NH_3 výparom a UV osvetu výbojky; zelená krivka – spektrum po následnom 1 h osvite 325 nm laserom; modrá krivka – spektrum po ďalšom následnom 1 h osvite 325 nm laserom

Laserový UV osvit zrejme stimuluje adsorpciu aminových molekúl, avšak osvit na vlnovej dĺžke 325 nm nedokáže produkovať kyslíkové radikály, preto nedochádza k výrazným zmenám v PL (obrázok 5.3). V ďalšom meraní (obrázok 5.4) bola prítomnosť kyslíkových radikálov zabezpečená osvetom ortuťovou výbojkou, k prudkým zmenám PL dochádzalo až po následnom osvite laserom. V spektre PL bol viditeľný nárast pásu s maximom okolo 485 nm.

Význam prítomnosti kyslíku v procese aminácie však nie je doteraz úplne jasný [113]. Podľa [113] je nutnou podmienkou prítomnosť oxidovaného povrchu NCD. Nie je ale nutné mať oxidovaný povrch vzoriek pred priamou amináciou – k oxidácii povrchu dochádza aj vplyvom UV osvetu na NCD na vzduchu [7, 112, 114, 115] – UV osvit spôsobuje vznik kyslíkových radikálov (ozónu), ktoré chemicky reagujú s povrchom NCD a nahrádzajú čiastočne vodíkové atómy, na povrchu sú

potom detekovateľné rôzne typy naviazaných skupín: C-O⁻, C-OH, C-H [112]. Takýto proces oxidácie sa líši od klasickej oxidácie povrchu pomocou plazmy – oxidácia je síce stabilná, zahriatím nad teplotu 300 °C však začne dochádzať k desorpcii kyslíku [115, 116]. Podľa [111] spôsobuje adsorpciu istých molekúl UV ožarovanie a prítomnosť ozónu zároveň, vplyv takto naviazaných adsorbátov sa potom prejavuje výrazne v zmenách vodivosti. Podľa [117] reagujú kyslíkové radikály vzniknuté UV osvitom s sp² fázou a disociujú slabé väzby medzi hranicami diamantových zŕn. Vyššie uvedené výsledky meraní naznačujú, že pokiaľ je zabezpečená dostatočná koncentrácia kyslíkových radikálov v prostredí a stimulácia laserovým UV osvitom, dochádza k adsorpcii aminových skupín na NCD. Presný mechanizmus viazania aminových skupín nie je známy, je možné, že k adsorpcii dochádza v celom objeme vzoriek (nielen na povrchu) a istú rolu môže zohrávať aj množstvo sp² fázy na hraniciach diamantových zŕn.

Spôsob aminácie NCD popísaný v tejto kapitole by bol dobre využiteľný v biologických a medicínskych aplikáciách. Aminové skupiny fungujú totiž ako linkery pre mnohé biomolekuly a NCD substrát vykazuje oveľa lepšie vlastnosti ako bežne používané substráty (kremíkové, sklenené, zlaté). Naväzovanie aminových skupín na NCD môže prebiehať rôznymi metódami (aminácia v rádiovej plazme, viacstupňová aminácia), avšak metóda UV osvitom v NH₃ atmosfére je najjednoduchšia. Navyše môže prebiehať *in situ*, čím je zabezpečený vysoký stupeň čistoty výsledných produktov. Ďalej je táto metóda kompatibilná s fotolitografiou, ktorá zahŕňa použitie UV citlivých rezistov na vytváranie vzorov na povrchu [110, 113]. Ako nevýhoda by sa mohla javiť čiastočná oxidácia povrchu NCD a s ňou spojené zníženie elektrickej vodivosti povrchu, ukazuje sa však, že povrchová vodivosť ostáva zachovaná, na povrchu NCD sa vyskytujú iba C-NH₂ väzby, ktoré s časom neoxidujú a plne zachovávajú povrchovú vodivosť [112, 113]. Na polykryštalickom diamante, ktorý bol aminovaný UV osvitom v NH₃ atmosfére, bol skonštruovaný pH citlivý FET tranzistor [112].

6. Ultrarýchla spektroskopie nanokryštalického diamantu

6.1. Úvod

V predchádzajúcich kapitolách bolo ukázané, ako slúži PL spektroskopia na študovanie energetických stavov v látkach a ich zmien s okolnými podmienkami. Časovo rozlíšená spektroskopia dokáže navyše sledovať relaxačné procesy nosičov náboja na krátkych časových škálach (až stovky femtosekúnd). Táto kapitola sa bude venovať časovo rozlíšenej spektroskopii NCD, pričom budú skúmané dynamiky nosičov náboja v energetických stavoch vnútri zakázaného pásu diamantu prostredníctvom luminiscencie na škále desiatok pikosekúnd až nanosekúnd. Predpokladá sa, že dynamika nosičov bude tiež závisieť na okolných podmienkach, preto budú merania zamerané na skúmanie tlakovej závislosti PL. V kapitole 1.4. bolo zdôraznené, že prenos náboja na povrchu diamantu výrazne závisí na povrchovej terminácii vzoriek. Budú preto skúmané vzorky s rôznou povrchovou termináciou a tiež vzorky s rôznou štruktúrou zrn. Merania budú ďalej doplnené o teplotné závislosti dohasínania PL. Niektoré výsledky z tejto kapitoly boli publikované v [103, 118, 119].

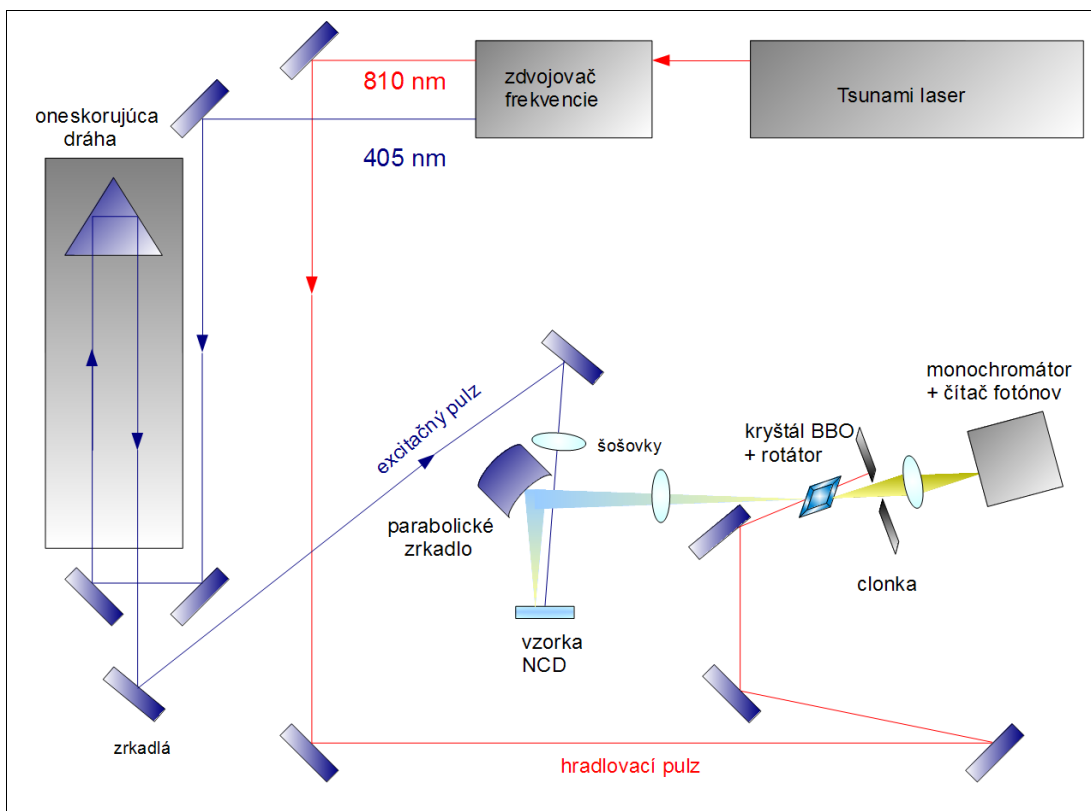
6.2. Metóda up-konverzie

V tejto kapitole bude sledovaný vplyv okolného tlaku vzduchu a laserového osvitu na dynamiku PL vzoriek NCD. PL bude premeriavaná metódou tzv. up-konvertovanej luminiscencie (v tejto práci skrátené nazývanou up-konverzia), vyvinutou J. Shahom [120]. Schéma experimentálneho usporiadania pre tieto merania je zobrazená na obrázku 6.1.

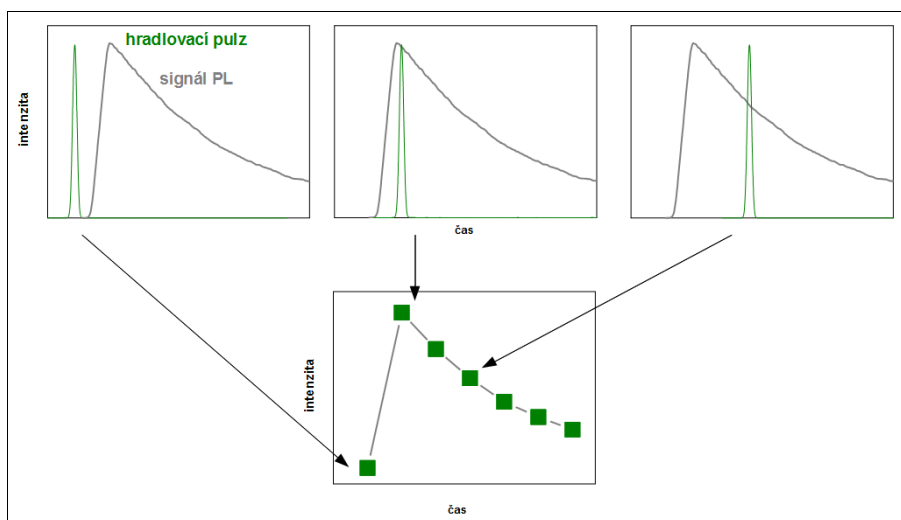
Princíp tejto metódy spočíva v skladaní laserového signálu so signálom PL a generácii súčtovej frekvencie. Ako zdroj svetla je použitý femtosekundový Ti-zafirový laser naladený na vlnovú dĺžku 810 nm. Laserové pulzy majú šírku 70 fs a sú generované s frekvenciou 82 MHz, so stredným výkonom 1 W. Tento základný zväzok je nasmerovaný do generátoru druhej harmonickej frekvencie (Spectra Physics 3890), kde je pomocou nelineárneho kryštálu BBO konvertovaná jeho vlnová dĺžka na 405 nm, základný zväzok je súčasne vyvedený druhým výstupom.

Zväzok druhej harmonickej frekvencie je ďalej vedený cez oneskorovaciu dráhu, je fokusovaný a použitý na excitáciu PL z NCD. Dvojica vzoriek NCD je umiestnená v kryostate, PL je zberaná parabolickým zrkadlom a fokusovaná do nelineárneho kryštálu BBO umiestneného na rotátore. Do tohto kryštálu je zároveň nasmerovaný základný laserový zväzok na vlnovej dĺžke 810 nm tak, aby sa prekrýval so signálom luminiscencie. Aby bola generovaná súčtová frekvencia z týchto signálov, musí byť zabezpečené, aby sa laserový pulz prekrýval s pulzom luminiscencie nielen v priestore, ale aj v čase, navyše musí byť vhodným natočením kryštálu pomocou rotátora zabezpečená podmienka sfázovania. Vzájomným oneskorením laserového pulzu (označovaný tiež ako hradlový pulz) a pulzu luminiscencie je teda možné postupne navzorkovať celý signál luminiscencie s časovým rozlíšením totožným s dĺžkou pulzu (70 fs, po uvažovaní rozšírenia pulzov v dôsledku prechodu optickými členmi v experimentálnom usporiadaní je reálne rozlíšenie približne 250 fs) . Schématicky je toto vzorkovanie a vznik detekovaného signálu znázornené na obrázku 6.2. Signál súčtovej frekvencie je nakoniec fokusovaný do monochromátora a detekovaný čítačom fotónov.

Spektrálne rozlíšenie tejto metódy je približne 10 nm. Súčasným natáčaním mriežky monochromátora a kryštálu na rotátore je tiež možné premeriavať spektrá luminiscencie v ľubovoľnom okamžiku po dopade excitačného pulzu, v intervale 440-700 nm. Časový posun pulzov je nastavovaný oneskorovacou dráhou s krokom 1 μm (zodpovedá oneskoreniu 6,7 fs). Všetky nastavovateľné prvky experimentálneho usporiadania (monochromátor, oneskorovacia dráha, rotátor) boli riadené programom „Femtík” vyvinutým doc. RNDr. Františkom Trojánkom, Ph.D.



Obrázok 6.1: Schéma experimentálneho usporiadania pre meranie ultrarychleho dohasínania PL metódou up-konverzie



Obrázok 6.2: Princíp metódy up-konverzie - vzorkovanie signálu

6.3. Dynamika luminiscencie vzoriek s rôznou povrchovou termináciou

V tejto podkapitole bude sledovaná dynamika PL vzoriek s vodíkovou a kyslíkovou povrchovou termináciou za rôznych okolných tlakov. Vzorky boli pripravené na Fyzikálnom Ústave AVČR metódou PECVD popísanou v kapitole 2.2.5. Výkon mikrovlnného žiarenia bol nastavený na 1050 W, celkový tlak zmesi plynu bol 30 mbar. Teplota substrátu bola 530 °C. Ako substrát bolo použité kremenné sklíčko v UV kvalite (Suprasil 2000) pre dve vzorky a kremiková podložka pre jednu vzorku. Vlastnosti vzoriek sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke:

vzorka	substrát	hrúbka	veľkosť zŕn	povrch. terminácia
FS3-H	sklo	500 nm	desiatky nm	vodíková
FS2-O	sklo	500 nm	desiatky nm	kyslíková
M3	membrána	1000 nm	desiatky nm	neupravený

Tabuľka 6.1

Hydrogenácia povrchu bola prevedená na vzorke na skle v mikrovlnnej plazme, ktorej bola vzorka vystavená 10 min. Pre oxidáciu povrchu bola ďalšia vzorka na skle vystavená 3 minúty rádiovej plazme. Terminácia bola opäť potvrdená meraniami povrchovej vodivosti a zmäčavosti povrchu.

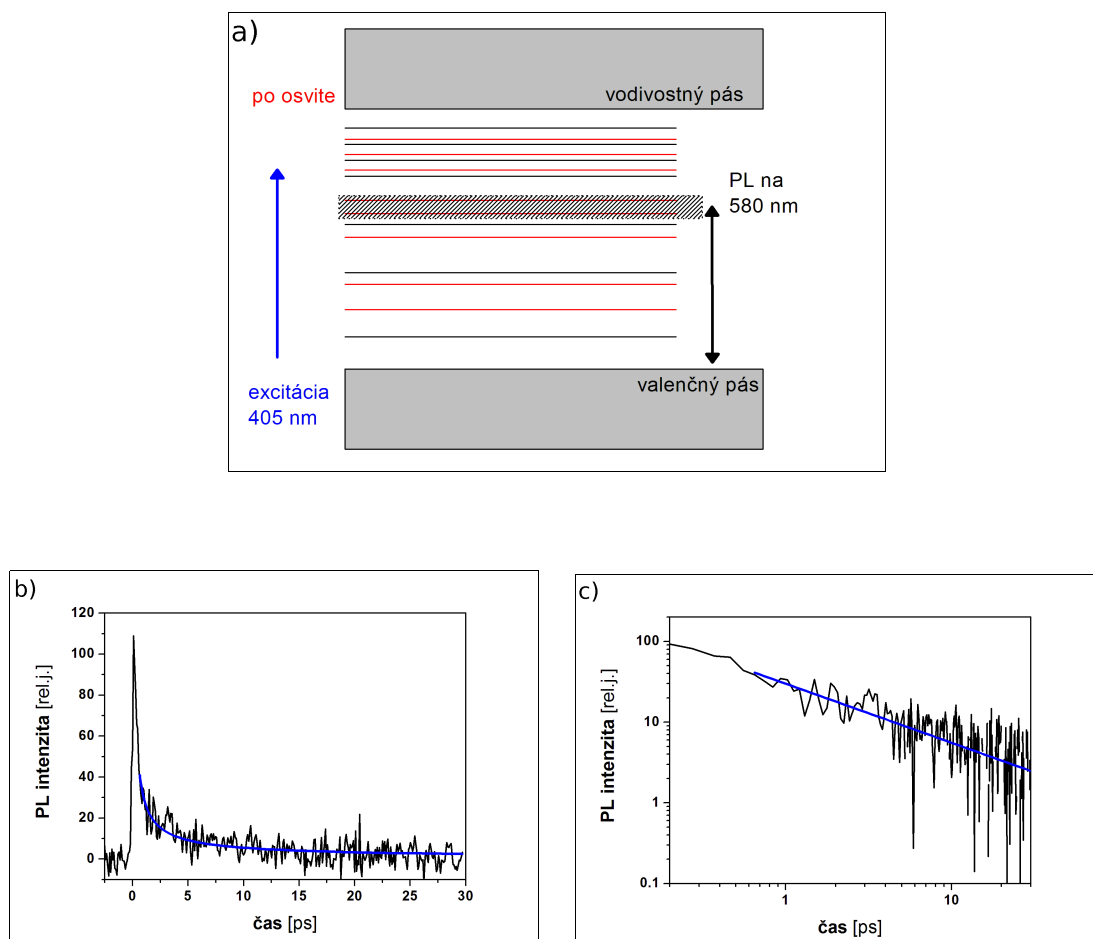
Vzorky boli umiestnené v kryostate, umožňoval nastavenie tlaku od atmosférického až po hodnotu 0,5 Pa. Plošný výkon excitačného zväzku dopadajúceho na vzorku bol 3000 W/cm².

Na obrázku 6.3 je príklad dohasínania luminiscencie na vlnovej dĺžke 580 nm (6.3b) aj so schémou jej budenia (6.3a). Laserový zväzok o vlnovej dĺžke 405 nm opäť excituje stavy vnútri zakázaného pásu diamantu. Výberom detekovanej vlnovej dĺžky sledujeme dynamiku nosičov náboja hustoty stavov na istej energii a zmeny v tejto hustote stavov. Dohasínanie PL bolo sledované na škále 30 ps, vo všetkých meraniach malo charakter neexponenciálnej krivky. Dohasínanie veľmi presne

popisuje mocninný pokles v nasledovnom tvare:

$$I(t) = C \cdot t^{-n}, \quad (6.1)$$

kde $n > 0$. Skutočnosť, že táto preložená krivka dostatočne dobre zodpovedá zmeraným hodnotám je patrná z logaritmickeho vykreslenia zmeranej aj teoretickej krivky (obrázok 6.3c). Pokiaľ sa časová a intenzitná os vykreslí v logaritmickej škále, je totiž sledovaná závislosť lineárna (priamka so smernicou n). Kvôli prehľadnosti a názornosti bude práve tento typ grafov používaný vo všetkých kapitolách pojednávajúcich o dohasínaní PL NCD.



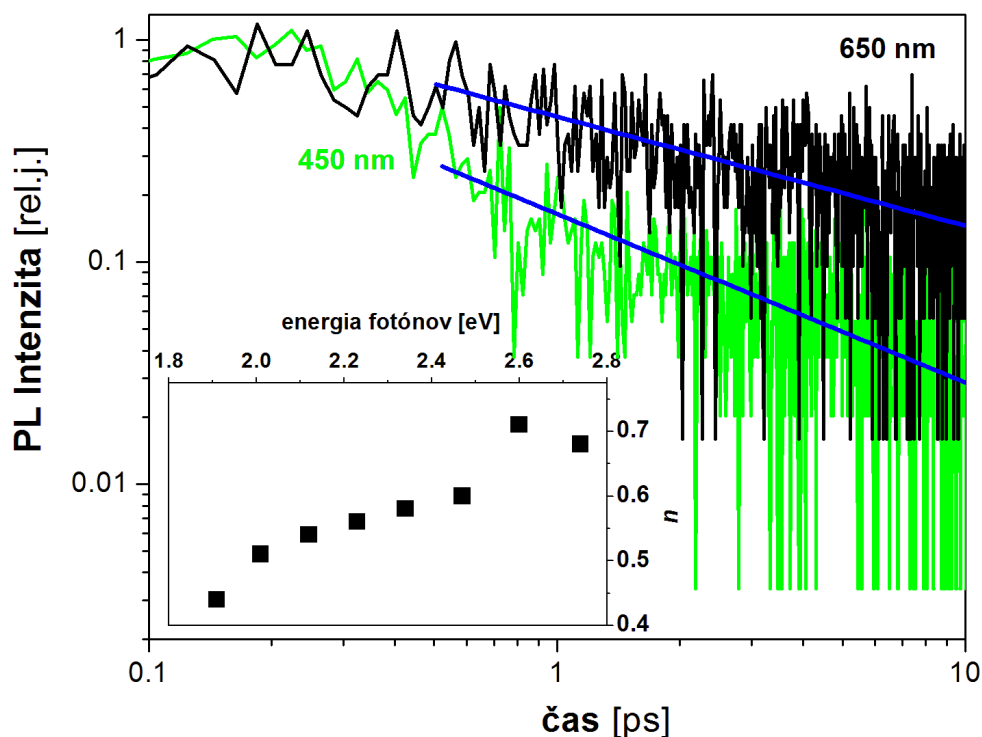
Obrázok 6.3: Ultraráchla PL – a) energetická schéma budenia PL; b) dohasínanie PL

Neexponenciálny tvar dohasínania PL má podľa [116] pôvod v záchytech nosičov prostredníctvom pascí, ktoré vykazujú istú energetickú distribúciu. Pokiaľ je táto distribúcia exponenciálna, bude sa dohasínanie prejavovať ako mocninný pokles [121]. Tento mocninný pokles (v literatúre popisovaný funkciou nazývanou „allometric function” alebo aj „power-law decay function”) je pomerne často používaný v súvislosti s popisom dynamik nosičov náboja v neusporiadaných systémoch, amorfných polovodičoch alebo v nízko-dimenzionálnych systémoch, kde parameter n je úmerný neusporiadanosti systému a rastie s množstvom energetických stavov prípustných pre lokalizáciu náboja [122, 123].

Model mocninného poklesu bol tiež aplikovaný na polovodiče s energetickými hladinami vnútri zakázaného pásu, dynamika PL bola popisovaná v zmysle priestorovej separácie nosičov náboja [124]. V [121] je teória založená na mocninnom poklese PL používaná pre prípady tunelovania nosičov náboja z pascí do rekombinačných centier, táto teória vysvetľuje nadobúdanie hodnôt koeficientu n v rozmedzí od menších ako 1 až po 2.

Je dôležité poznamenať, že tento model nefunguje pre krátke časy ($t \rightarrow 0$, zhruba v škále stoviek femtosekúnd), kedy ešte dochádza k excitácii nosičov a ich rýchlej termalizácii a tvorbe počiatočnej distribúcie nosičov.

V prvom meraní bola vyšetrovaná dynamika PL na rôznych vlnových dĺžkach, čím boli získané informácie o zmenách hustoty stavov na príslušných energiách. Sledovaním koeficientu n pre jednotlivé vlnové dĺžky je možné získať energetickú distribúciu hustoty stavov, pretože tento koeficient je úmerný separácii stavov umožňujúcich záchyt nosičov [122]. K tomuto meraniu bola použitá NCD membrána. Krivky dohasínania PL na obrázku 6.4 boli zmerané J. Preclíkovou [97], neboli však analyzované funkciou mocninného poklesu. Na spomínanom obrázku sú zobrazené dohasínania PL v logaritmickej škále pre dve rôzne vlnové dĺžky. Spektrálna závislosť parametru n je zobrazená vo vnútornom grafe tohto obrázku. Je vidieť, že hodnota n vzrastá smerom k vyšším energiám, čo je v súlade s predpokladom, že hustota stavov vzrastá smerom k okrajom zakázaného pásu.

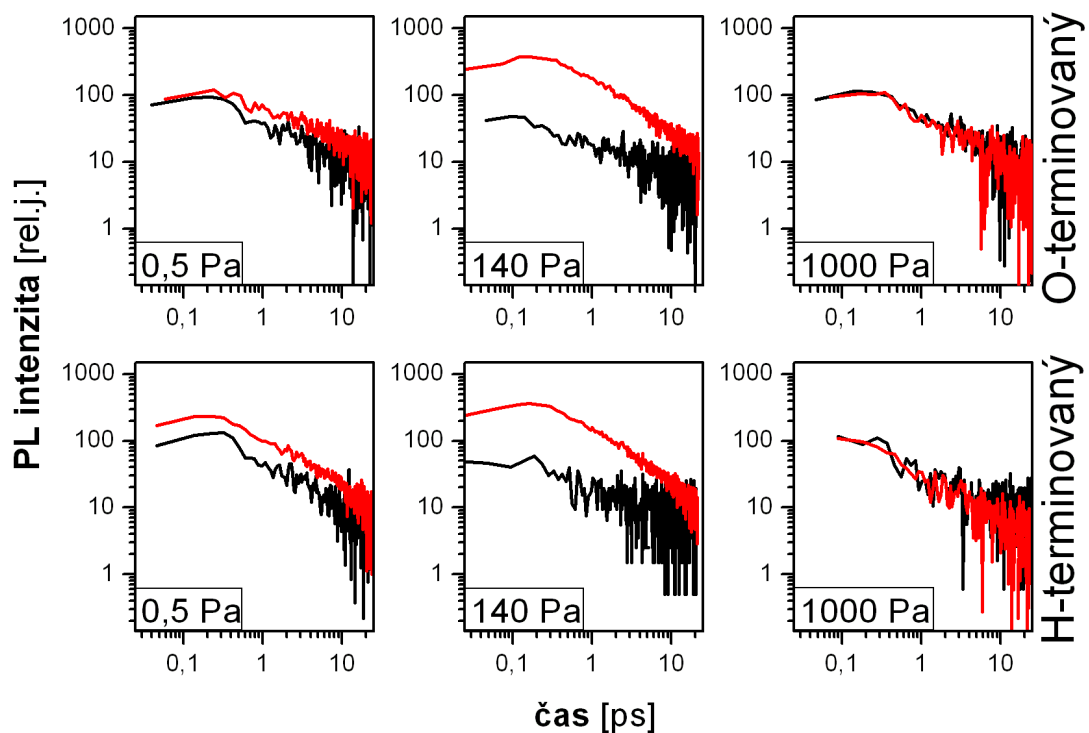


Obrázok 6.4: Dohasínanie PL na rôznych vlnových dĺžkach (krivky zmerané J. Preclíkovou); modré krivky – preložená mocninná funkcia; vnútorný graf – spektrálna závislosť parametru n

Dvojica vzoriek NCD s rozdielnou povrchovou termináciou bola skúmaná pri rôznych hodnotách tlaku. Podľa modelu popísaného v kapitole 4.5. boli zvolené tri hodnoty tlaku: tlak 1000 Pa, tlak 140 Pa a nízky tlak 0,5 Pa. Dohasínanie bolo merané na jednej vlnovej dĺžke, bola vybraná vlnová dĺžka zodpovedajúca maximu pozorovaného PL signálu – 560 nm.

Prvé pozorovanie ukázalo, že laserový osvit (skúmaný po dobu 1 h) za atmosférického tlaku nijak nezmení dohasínanie PL. V tejto sérii meraní nebolo možné odhaliť vplyv samotnej zmeny tlaku nezávisle na laserovom osvite, pri každom meraní je totiž nutné excitovať vzorku neustálym laserovým osvitom minimálne po dobu 7 min na získanie celej jednej krivky dohasínania PL s dostatočným rozlíšením. Vo výsledkoch sú teda porovnávané dohasínania kriviek na začiatku merania (nastavený požadovaný tlak, čerstvé miesto na vzorke) a po

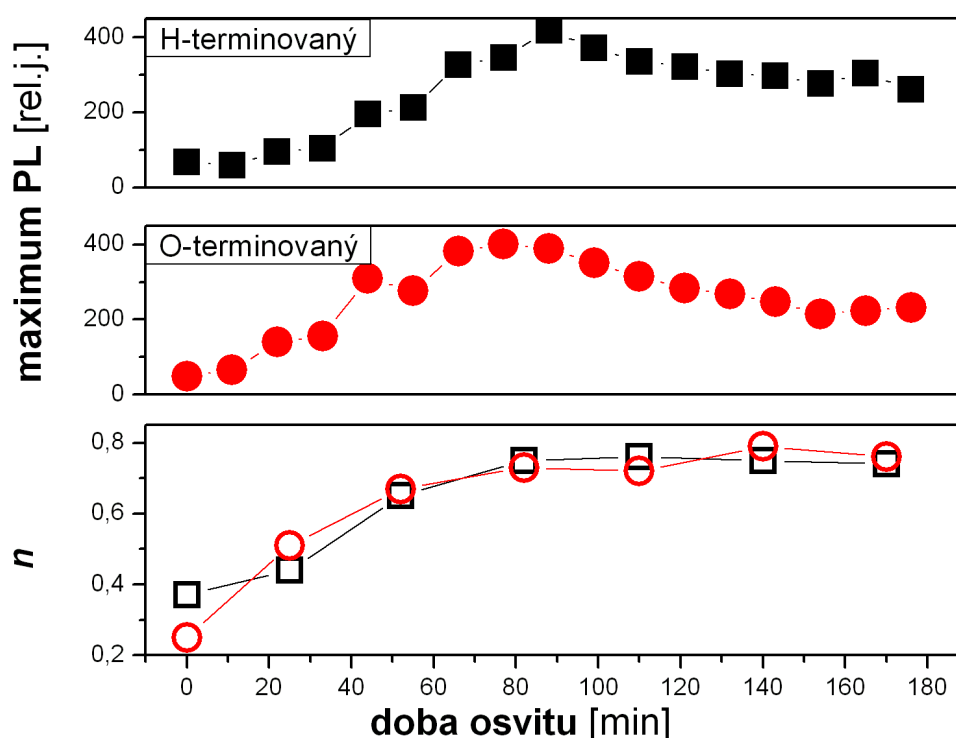
hodinovom laserovom osvite. Výsledky sú zobrazené na obrázku 6.5. Je vidieť, že dohasínania a ich chovania sú pre hydrogenizovanú a oxidovanú vzorku rovnaké. Ani pri tlaku 1000 Pa nedochádza k žiadnej zmene dohasínania PL s osvitom. Pri nízkom tlaku 0,5 Pa dochádza k miernemu poklesu v intenzite signálu a tiež k miernemu spomaleniu dohasínania PL. Najvýraznejšie zmeny sa odohrávajú pri tlaku 140 Pa, kedy dochádza k niekoľkonásobnému nárastu PL signálu a k jeho výraznému zrýchleniu. Práve zmeny pri tlakoch 0,5 Pa a 140 Pa boli skúmané detailnejšie v nasledujúcich meraniach.



Obrázok 6.5: Dohasínanie PL na vlnovej dĺžke 560 nm za rôznych okolných tlakov; horná časť – kyslíkom terminovaná vzorka; spodná časť - vodíkom terminovaná vzorka; čierna krivka - dohasínanie na počiatku merania (bez dlhodobého osvitu); červená krivka - dohasínanie po 1 h laserového osvitu

V ďalších meraniach bol sledovaný podrobne časový vývoj parametru n počas laserového osvitu za tlaku 140 Pa pre obe terminácie vzoriek. Zároveň bol sledovaný časový vývoj maxima PL (opäť porovnané obe terminácie NCD) signálu – za maximum PL v tomto prípade označujeme hodnotu intenzity PL signálu v čase

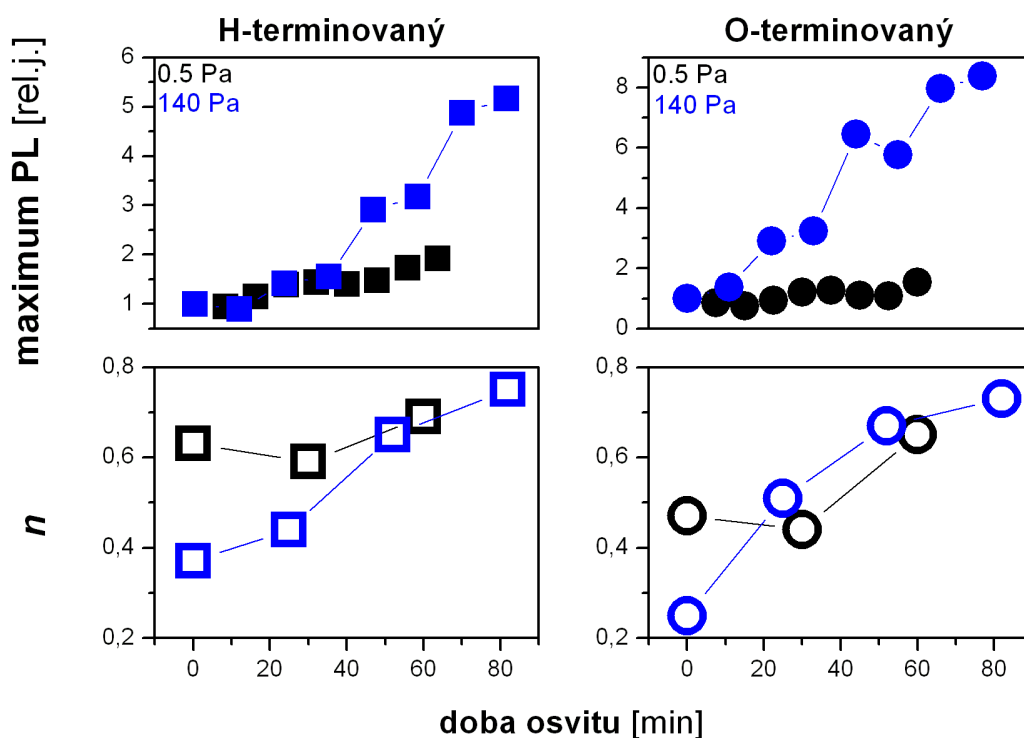
$t = 0$ na vlnovej dĺžke 560 nm. Táto hodnota je priamo úmerná počtu fotónov emitovaných v dôsledku žiarivého prechodu medzi hladinami na istej energii, a to iba počas doby trvania excitačného pulzu. To znamená, že sledovaním týchto zmien maxima PL je sledovaná zmena hustoty stavov nosičov náboja. Teda vývin parametru dohasínania n a maxima PL signálu by mal mať podobnú tendenciu – mali by súčasne rásť i klesať. Výsledok je na obrázku 6.6 a je hneď vidieť, že tomu tak je, a teda dohasínanie PL signálu je skutočne dôsledkom záchytov nosičov.



Obrázok 6.6: Vývoj intenzity PL maxima (560 nm) a parametru dohasínania n počas osvitú za tlaku 140 Pa; horná časť – vodíkom terminovaná vzorka; stredná časť - kyslíkom terminovaná vzorka; spodná časť - vývoj parametru n , čierne štvorce - vodíkom terminovaná vzorka, červené kruhy - kyslíkom terminovaná vzorka

Na obrázku 6.7 je ďalej vyšetřovaný vývin parametru n a maxima luminiscencie s osvitú pre obe terminácie vzoriek pri dvoch rôznych hodnotách tlaku – 0,5 Pa a 140 Pa. Signál bol detekovaný na vlnovej dĺžke 560 nm. Znova bol pozorovaný rovnaký vývin pre parameter dohasínania n a maximum PL a to pre obe

terminácie vzoriek. Avšak na začiatku merania (čas 0 min v grafe) bola hodnota parametru n vyššia pre tlak 0,5 Pa ako pre 140 Pa. To by mohlo znamenať, že hustota stavov je ovplyvňovaná samotnou zmenou tlaku, ale ako už bolo spomínané na začiatku kapitoly – kvôli nutnosti neustáleho osvetlu počas merania nebolo možné jednotlivé vplyvy osvetlu a tlaku od seba oddeliť, preto nie je možné tento pozorovaný rozdiel pre tlaky 0,5 Pa a 140 Pa interpretovať práve týmto spôsobom.



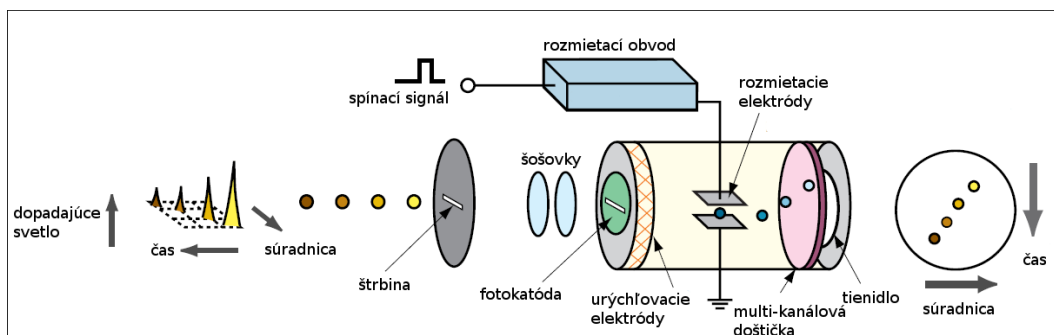
Obrázok 6.7: Horná časť - vývoj intezity PL maxima (560 nm) počas osvetlu za tlaku 140 Pa (modré kruhy) a 0,5 Pa (čierne štvorce); spodná časť – vývoj parametru dohasínania n

6.4. Dynamika luminiscencie vzoriek s rôznou morfológiou

Ďalšia séria meraní bola premeriavaná s využitím rozmietačej kamery C5680 od výrobcu Hamamatsu ako detektoru. Výhoda rozmietačej kamery spočíva v

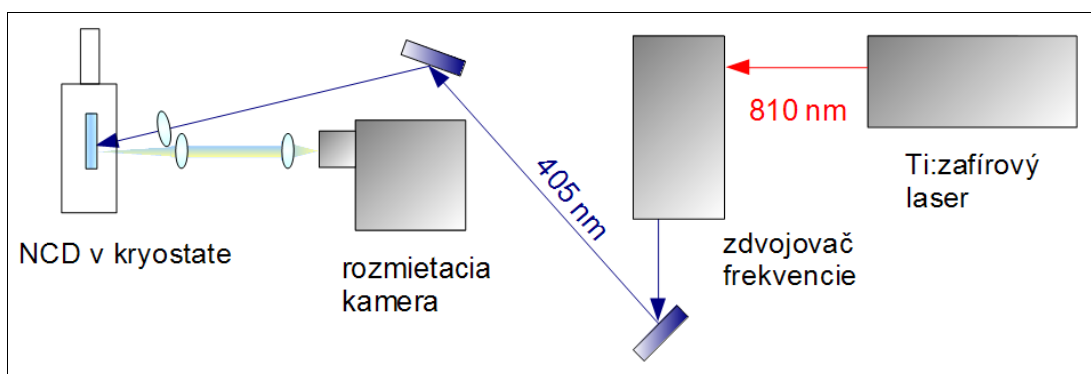
možnosti prakticky okamžite zmerať dohasínanie PL v celej spektrálnej oblasti. Navyše je možné zvoliť niekoľko časových rozsahov pre sledovanie dohasínania. Schéma tohoto zariadenia je zobrazená na obrázku 6.8 [125]. Dopadajúce svetlo prechádza vstupnou štrbinou a dopadá na fotokatódu. Z fotokatódy sú uvoľňované elektróny, počtom úmerné intenzite dopadajúceho svetla. Tieto elektróny sú urýchľované a následne vychyľované v smere zhora-nadol. Vychyľovanie je zabezpečené vychyľovacími elektródami, na ktoré je prikladané vysoké napätie zosynchronizované s dopadajúcim svetlom. Takto je zabezpečené, že elektróny dopadajúce v rôznom čase sú vychyľované do rôznych smerov. Počet elektrónov je ďalej znásobený multi-kanálovou doštičkou, odkiaľ dopadajú elektróny na tienidlo. Tienidlo je pokryté fosforeskujúcou vrstvou – obrazec, ktorý na nej vznikne po dopade elektrónov vo vertikálnom smere zodpovedá časovému priebehu dopadajúceho svetla. Rozmietacia kamera C5680 obsahuje tiež spektrograf umiestnený pred vstupnou štrbinou, a teda obrazec na tienidle v horizontálnom smere reprezentuje spektrálny priebeh dopadajúceho svetla.

Rozmietacia kamera môže obvykle pracovať vo viacerých režimoch, v nasledujúcich meraniach bol používaný režim „synchroscan”, kedy je k elektródam prikladané vysokofrekvenčné sínusové napätie a prebieha integrácia cez viac meraní. Na spracovanie signálu bola použitá metóda „photon-counting”, pri ktorej sú fotoelektróny z katódy znásobené multi-kanálovou doštičkou, a práve jeden fotoelektrón je započítaný na tienidle ako jeden bod. Vhodným nastavením prahovej hodnoty počtu detekovaných fotoelektrónov je možné dosiahnuť dobrý odstup signálu od šumu, merané intenzity v prípade tejto metódy však musia byť dostatočne nízke. S takýmto nastavením bolo možné sledovať dohasínanie PL na škále 2 ns, s rozlíšením 10 ps. Spektrálne rozlíšenie bolo 6 nm a PL bola premeriavaná v spektrálnom rozsahu 400-800 nm. Rozmietacia kamera aj s príslušenstvom bola ovládaná prostredníctvom PC a programu HPD-TA-D8 od Hammamatsu.



Obrázok 6.8: Schéma rozmietacej kamery [125]

Schéma celého experimentálneho usporiadania je na obrázku 6.9. Excitačný laserový pulz na vlnovej dĺžke 405 nm bol získaný pomocou generátoru druhej harmonickej frekvencie z Ti-zafírového laseru operujúceho na vlnovej dĺžke 810 nm. Dĺžka pulzov bola 70 fs, frekvencia ich generovania 82 MHz, stredný výkon v pulze 1 W. Excitačný pulz bol fokusovaný šošovkou s mohutnosťou 10 D a dopadal na vzorky NCD umiestnené v kryostate. V komore kryostatu bol nastavovaný tlak od 0,5 Pa až po atmosférický tlak. Luminiscencia vzoriek bola zberaná 10 D šošovkou a fokusovaná na štrbinu rozmietacej kamery šošovkou o mohutnosti 10 D umiestnenou na pohyblivom posune. Pred vstupnou štrbinou rozmietacej kamery boli umiestnené filtre s označením 1742 a GG420, aby odfiltrovali nežiadúci excitačný zväzok z detekovaného spektra. Rozmietacia kamera bola synchronizovaná s výstupom laseru.



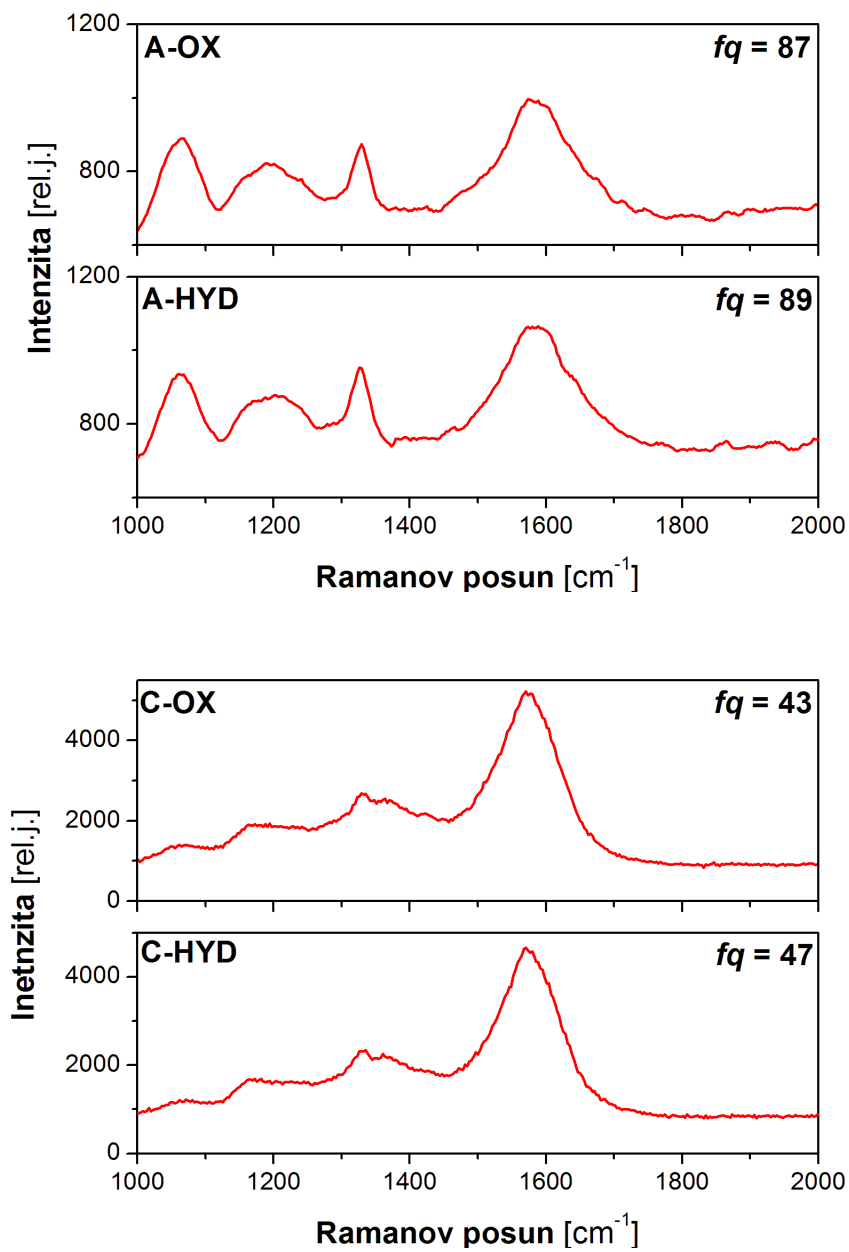
Obrázok 6.9: Schéma experimentálneho usporiadania pre meranie dynamiky PL pomocou rozmietacej kamery.

V tejto sérii meraní bolo použitých niekoľko vzoriek. Vzorky na skle pozostávali z dvoch dvojíc – každá dvojica bola pripravená CVD metódou v odlišných aparatúrach („CVD” a „large area CVD”), podľa toho sa líši označenie – vzorky A (CVD) a vzorky C (large area CVD). Pri príprave vzoriek C bola do zmesi plynov pridaný oxid uhličitý (10 % z celkového objemu). Každá vzorka z dvojice bola zakončená buď vodíkom alebo kyslíkom. Vzorky na kremíkovej podložke (membrány) pozostávali z troch kusov – každá bola pripravená zo zmesi plynu s rôznym obsahom metánu (1 %, 5 % a 10 %). Vlastnosti vzoriek sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke, hrúbky boli vyhodnotené zo zmeraných transmisných spektier preložením kriviek Fabry-Perotovou funkciou alebo zo snímkov SEM mikroskopu v prípade tenkých vrstiev (< 200 nm). Zo snímkov SEM mikroskopu boli tiež odhadnuté stredné veľkosti diamantových zŕn. Terminácia povrchov prebehla v kyslíkovej alebo vodíkovej plazme.

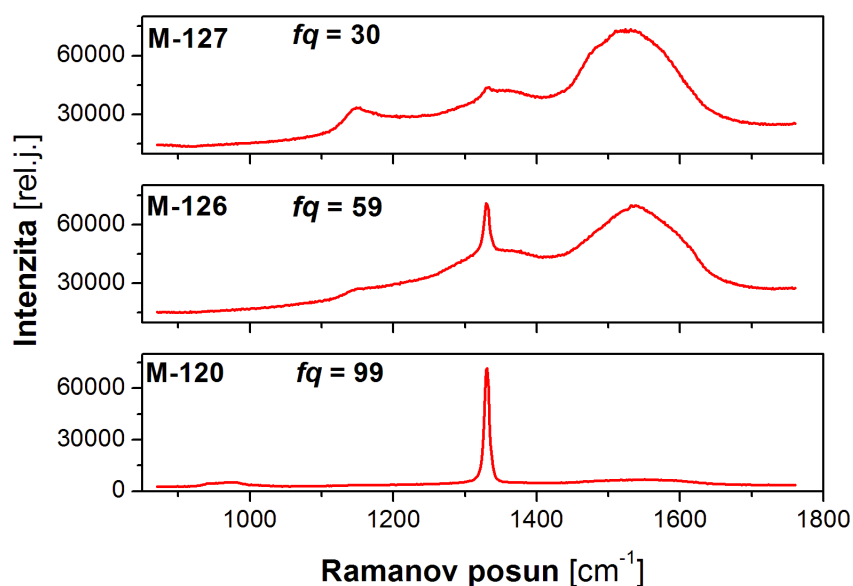
vzorka	substrát	hrúbka	veľkosť zŕn	povrch. terminácia
A-hyd	sklo	70 nm	desiatky nm	vodíková
A-ox	sklo	70 nm	desiatky nm	kyslíková
C-hyd	sklo	200 nm	15 nm	vodíková
C-ox	sklo	200 nm	15 nm	kyslíková
M-120	kremík	1600 nm	100 nm	neupravený povrch
M-126	kremík	7500 nm	desiatky nm	neupravený povrch
M-127	kremík	1150 nm	desiatky nm	neupravený povrch

Tabuľka 6.2

Dôležitou vlastnosťou vzoriek bol obsah sp^2 fázy. Ku každej vzorke sú preto doložené grafy s Ramanovými spektrami (obrázky 6.10 a 6.11), z týchto spektier bol vyhodnotený faktor kvality NCD f_q podľa vzťahu 3.1. Hodnoty faktoru f_q sú zaznačené v grafoch.



Obrázok 6.10: Ramanove spektrá vzoriek na skle – horná časť vzorky A, spodná časť vzorky C



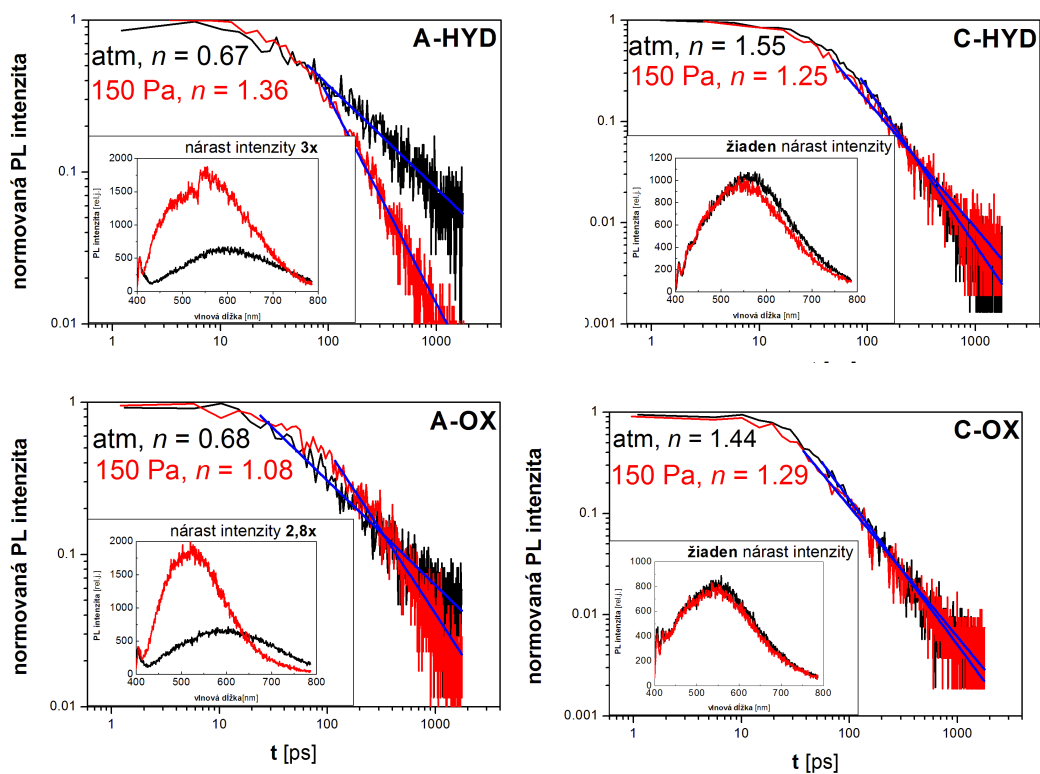
Obrázok 6.11: Ramanove spektrá membrán

Rozmietacia kamera umožnila oproti predchádzajúcej metóde zmerať krivky dohasínania prakticky okamžite po excitácii, bez nutnosti dlhej expozície vzorky. Dôležitým zistením v priebehu týchto meraní bolo, že samotný laserový osvit vzoriek za atmosférického tlaku nemá vplyv na ich dynamiku PL. Rovnako samotná zmena tlaku bez osvitu nezmení túto dynamiku. Dohasínanie PL má aj na časovej škále 2 ns rovnaký priebeh ako v predchádzajúcich meraniach prevedených metódou up-konverzie. Znova teda bude použitá analýza pomocou funkcie mocninného poklesu.

Na obrázku 6.12 sú zobrazené výsledky meraní s použitím vzoriek NCD na skle. Zobrazené krivky sú zmerané na vlnovej dĺžke 570 nm (teda v okolí maximálnej hodnoty PL signálu). Čierna krivka vždy reprezentuje dohasínanie PL bez osvitu. Červená krivka predstavuje dohasínanie po hodinovom osvite laserom za tlaku 150 Pa. Obe krivky sú normované na maximum (teda na hodnotu PL intenzity v čase $t = 0$). Vo vnútorných grafoch je vždy zobrazená zmena v spektre pred a po hodinovom laserovom osvite, tieto spektrá su integrované na časovej škále 0-2 ns.

Ďalej sa znova ukazuje, že terminácia povrchu nemá vplyv na správanie dohasínania PL. V prípade vzoriek A aj C sa PL hydrogenizovaných a oxidovaných

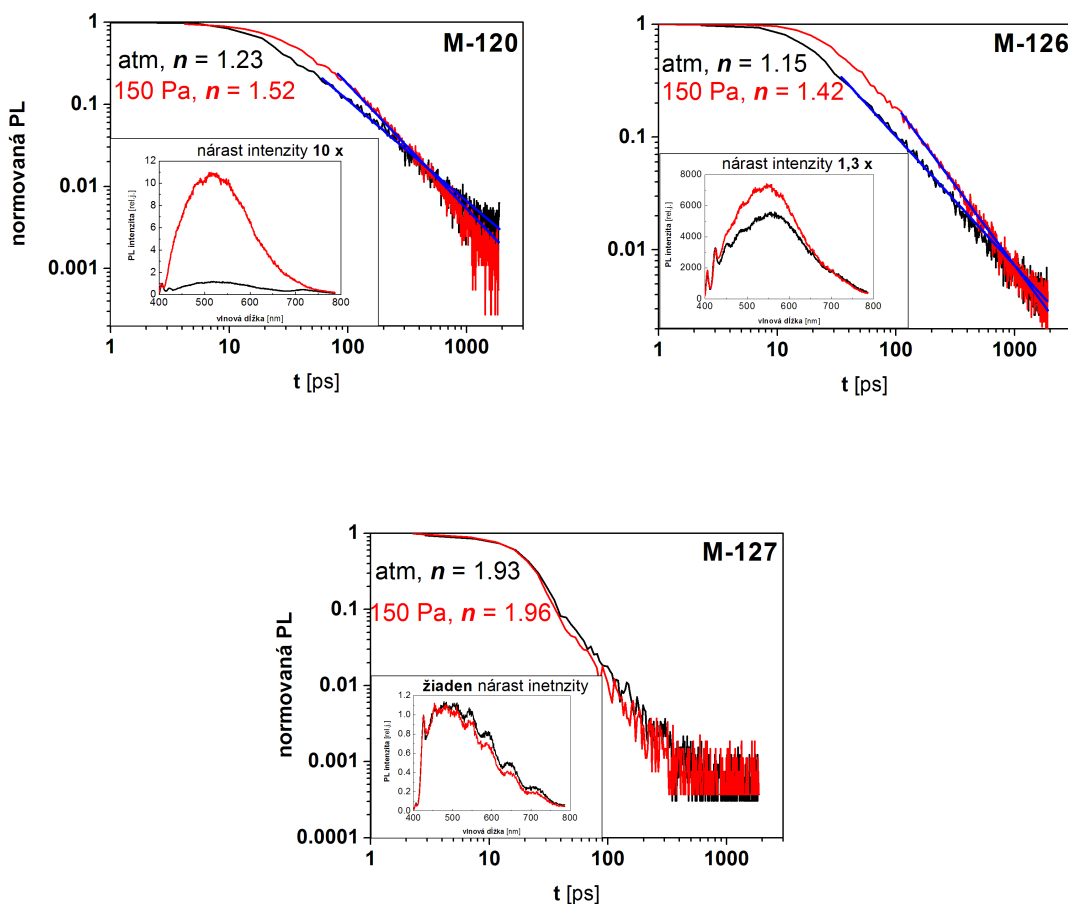
vzoriek vyvíja rovnakým spôsobom. K rozdielu však dochádza v prípade jednotlivých typov vzoriek. Dohasínanie PL má v prípade vzoriek A tendenciu zrýchľovať (nárast koeficientu n funkcie popisujúcej dohasínanie) pri nízkom tlaku a laserovom osvite. Zároveň vzrastá intenzita luminiscencie v celom spektre, ako vidno na vnútorných grafoch obrázku 6.12. Počiatočná intenzita luminiscencie a tvar spektra je v prípade hydrogenizovanej a oxidovanej vzorky A rovnaká, po skončení experimentu vzrástla intenzita v oboch prípadoch na približne trojnásobnú hodnotu. Vzorky C sa vyvíjajú inak – dohasínanie sa mierne spomalí a v intenzite luminiscencie nedôjde k žiadnej zmene.



Obrázok 6.12: Dohasínanie PL pre vzorky NCD na skle; čierna krivka – dohasínanie PL za atmosférického tlaku, bez osvitu; červená krivka – dohasínanie PL za tlaku 150 Pa po 1 h laserovom osvite; modrá krivka – preložená mocinná funkcia; vnútorné obrázky – príslušné spektrá PL

Rovnaké merania boli prevedené na sade membrán, výsledky sú na obrázku 6.13. Vzorka M-120 a vzorka M-126 vykazujú podobné správanie ako vzorky A. Za nízkeho tlaku a osvitu sa dohasínanie zrýchľuje a intenzita PL vzrastá.

Nárast intenzity PL po hodinovom meraní je až desaťnásobný v prípade vzorky M-120, intenzita PL vzorky M-126 vzrastie 1,3-krát. Dohasínanie ani intenzita PL vzorky M-127 sa nijak nezmení a z grafu je vidieť, že v tomto prípade časová závislosť intenzity na škále 2 ns nespĺňa mocinný zákon a zmerané závislosti nie je možné preložiť touto krivkou.



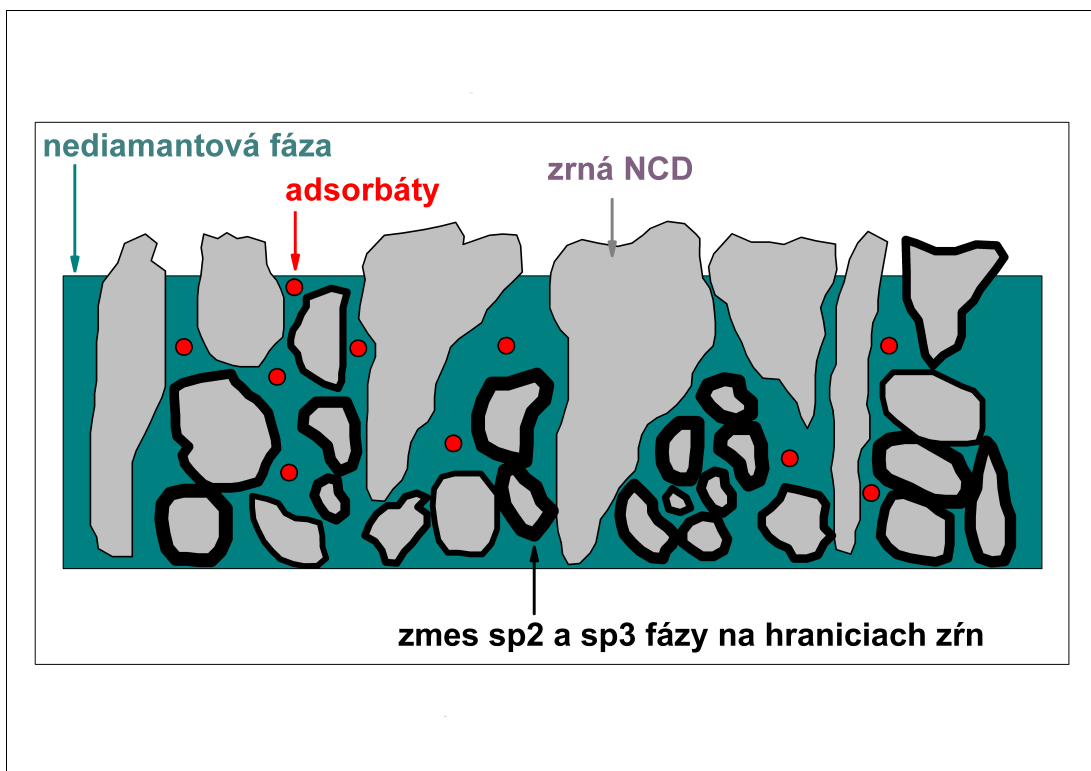
Obrázok 6.13: Dohasínanie PL pre NCD membrány; čierna krivka – dohasínanie PL za atmosférického tlaku, bez osvitu; červená krivka – dohasínanie PL za tlaku 150 Pa po 1 h laserovom osvite; modrá krivka – preložená mocinná funkcia; vnútorné obrázky – príslušné spektrá PL

Porovnaním týchto výsledkov s Ramanovými spektrami a pomerom diamantovej a nediamantovej fázy vo vzorkách je vidieť, že pozorovaný nárast intenzity PL a zrýchľovanie jej dohasínania súvisí práve s obsahom sp^3 fázy vo vzorkách. Vzorky s najvyšším pomerom sp^3/sp^2 fázy vykazovali najprudkejší nárast

PL intenzity počas osvitu za nízkeho tlaku. Práve vzorky C a M-127, ktoré majú vysoký podiel sp^2 fázy, nevykazujú žiaden nárast a dynamika dohasínania sa odlišuje od ostatných vzoriek. Stále však ostáva nejasné, čo má za následok rozdielne hodnoty počiatočného parametru n – vzorky na skle totiž za normálnych podmienok vykazujú pomalšiu dynamiku dohasínania ako membrány.

6.5. Diskusia

Výsledky meraní dohasínania PL dopĺňajú obraz o procesoch rekombinácie nosičov nábojov odohrávajúcich sa v NCD. Sú v súlade s predchádzajúcimi meraniami – aj tu sa totiž rovnako prejavil vplyv prostredia a osvitu. Merania boli tiež zamerané na sledovanie rozdielu medzi hydrogenizovaným a oxidovaným povrchom, tie neboli pozorované v žiadnom meraní, a teda možno usudzovať, že luminiscenčná spektroskopia v týchto prípadoch odráža vlastnosti objemu NCD vzoriek. V súvislosti s predchádzajúcou interpretáciou výsledkov bolo možné vytvoriť model štruktúry NCD vzoriek, ktorý vysvetľuje pozorované závislosti. Model je schématický znázornený na obrázku 6.14. Model uvažuje také usporiadanie diamantových zŕn vo vzorkách, ktoré tvorí poréznu štruktúru vzoriek. To je potvrdené aj mikroskopickým pozorovaním NCD filmov (viď SEM snímok na obrázku 3.4). Hranice zŕn pozostávajú z sp^3 a sp^2 fázy a priestory medzi zrnami môžu byť vyplnené ďalšou nediamantovou fázou. Povrch NCD je pokrytý vodnou vrstvou, ale za nízkeho tlaku je táto vrstva odparená a molekuly adsorbátov zo vzduchu sú schopné vniknúť do podpovrchovej oblasti NCD vzoriek a výraznou mierou tak prispievať k stavom v zakázanom páse a vzniku PL signálu, meraním ktorého bolo možné monitorovať zmeny v hustote stavov. Dôležitá je interakcia medzi adsorbátmi a diamantovými zrnami (sp^3 fázou), eventuálna prítomnosť sp^2 fázy na povrchu zŕn totiž znemožňuje efektívne naviazanie adsorbátov. Samotný signál PL na celom pozorovanom časovom intervale je popisovaný mocninným poklesom, ktorý vystihuje priestorovú separáciu nosičov náboja, ktorá prebieha na povrchu diamantových zŕn.

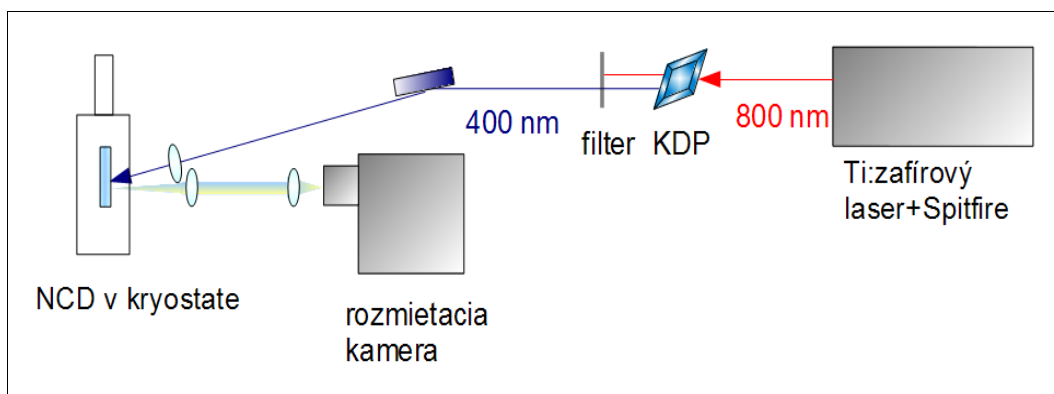


Obrázok 6.14: Model podpovrchovej štruktúry NCD

6.6. Teplotná závislosť dynamiky luminiscencie

Teplotná závislosť dohasínania PL vzoriek NCD bola premeriavaná s rozmietačou kamerou, tentokrát v režime „single sweep”. V tomto režime dôjde iba k jednému vychýleniu elektrónov pomocou priloženého rampového napätia k vychyľovacím elektródam. Dohasínanie bolo možné sledovať na rôznych časových škálach – od 20 ns až po 1 ms. Rozmietačia kamera bola zosynchronizovaná s laserovým systémom Tsunami a Spitfire od Spectra Physics. Tento systém generuje pulzy o dĺžke 100 fs s opakovacou frekvenciou 1 kHz. Vlnová dĺžka bola nastavená na 800 nm, ako excitačný zväzok bol použitý zväzok druhej harmonickej frekvencie získaný použitím kryštálu KDP. Vlnová dĺžka excitácie bola teda 400 nm, plošný výkon až $1,27 \cdot 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$. Vzorky NCD boli umiestnené v kryostate, počas chladenia bola komora kryostatu neustále čerpaná turbomolekulárnou výevou.

Vzorky bolo možné schladiť na teplotu až 15 K. Luminiscencia bola zberaná 10 D šošovkou a rovnakou šošovkou bola fokusovaná na vstupnú štrbinu rozmietacej kamery, pred vstupnou štrbinou bol umiestnený filter GG435 a hranový filter 1742. Experimentálne usporiadanie je naznačené schémou na obrázku 6.15. Jednou z výhod tohoto experimentálneho usporiadania bola možnosť sledovania PL NCD nezávisle na procesoch adsorpcie stimulovaných osvitom – bolo totiž zistené, že laserový zväzok s pulzami plynúcimi s frekvenciou 1 kHz nedokáže vyvolávať zmeny popisované a sledované v predchádzajúcich meraniach.



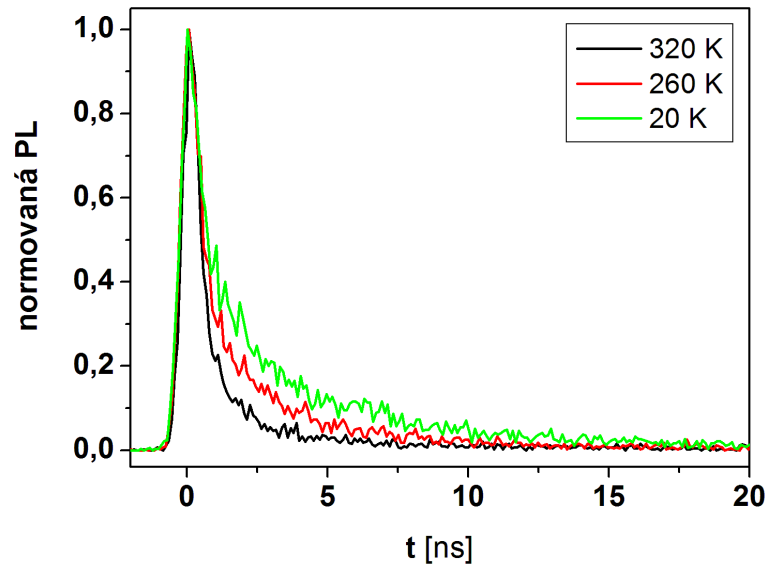
Obrázok 6.15: Schéma experimentálneho usporiadania pre meranie teplotnej závislosti dynamiky PL

V meraní bola použitá NCD vzorka vo forme membrány, označená ako M1N. Jej hrúbka je 1000 nm, povrch má neupravený.

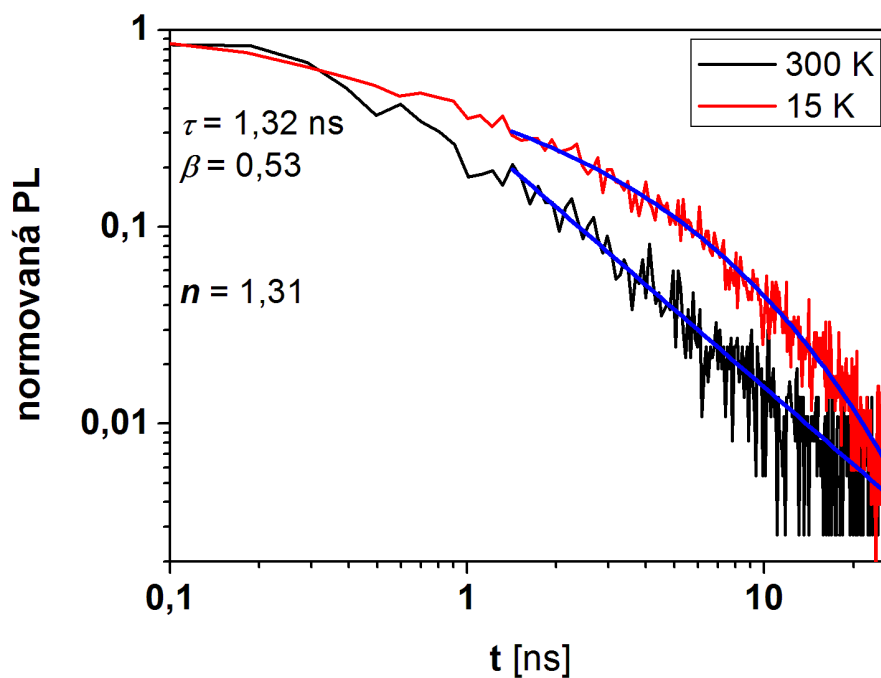
Na obrázku 6.16 sú porovnané dohasínania PL signálu na škále 20 ns pre rôzne teploty vzoriek. Vynesené normované krivky sledujú dohasínanie na vlnovej dĺžke 570 nm. Z obrázku vidno, že s klesajúcou teplotou sa dohasínanie spomaľuje, zmena dynamiky je s teplotou pozvoľná. Podobne ako v predchádzajúcich kapitolách, zmenu v dohasínaní zreteľnejšie vystihuje vykreslenie kriviek v logaritmických škálach. Na obrázku 6.17 je porovnané dohasínanie pre izbovú teplotu 300 K a po schladení na teplotu 15 K. Krivka zodpovedajúca dohasínaniu PL za izbovej teploty splňuje mocninný zákon. Avšak po znížení teploty na hodnotu 15 K nie je možné na dohasínanie aplikovať tento mocninný pokles, krivku je vhodnejšie preložiť napnutou exponenciálou v tvare:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (6.2)$$

Ako funkcia mocninného poklesu tak aj napnutá exponenciála je často používaná v prípade popisu transportu nábojov v neusporiadaných systémoch, kde existuje mnoho nezávislých, exponenciálne dohasínajúcich elementov [126].



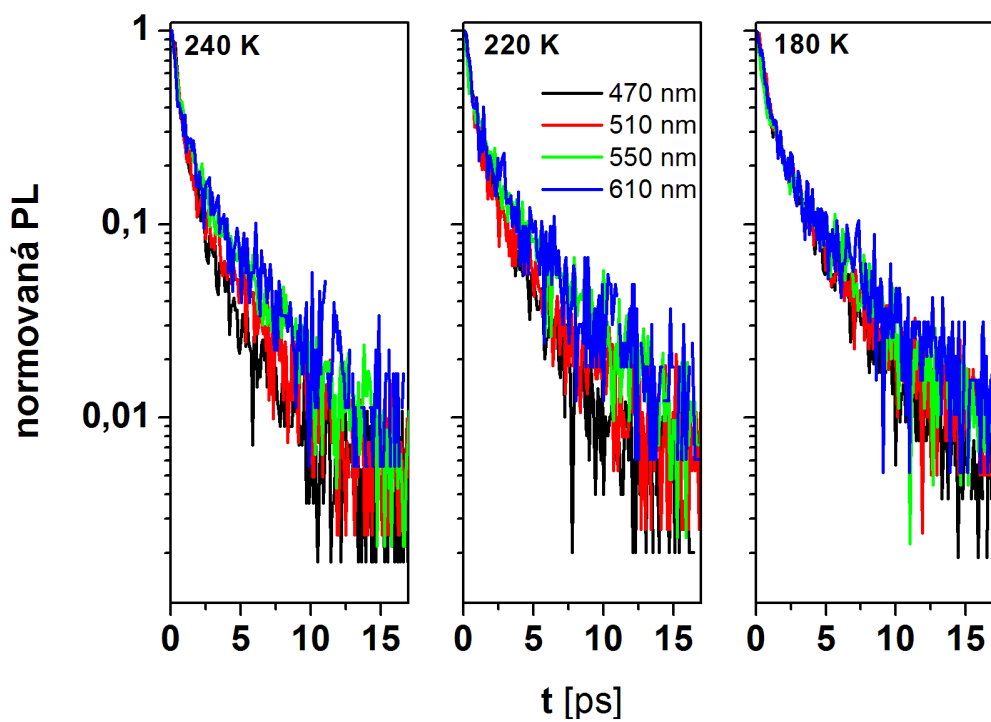
Obrázok 6.16: Zmena dynamiky dohasínania PL pri zmene teploty; čierna krivka - 320 K; červená krivka - 260 K; zelená krivka - 20 K



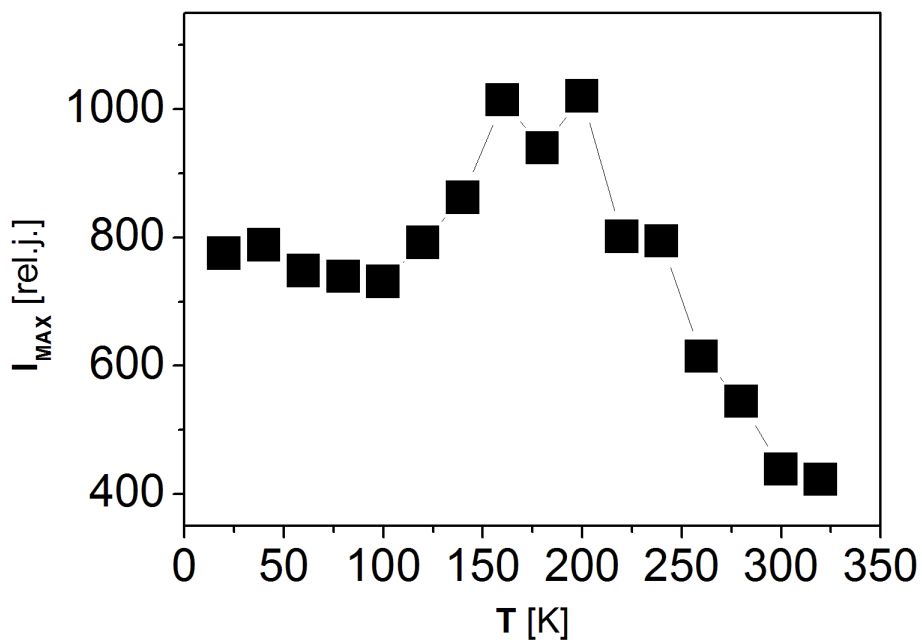
Obrázok 6.17: Zmena dynamiky dohasínania PL pri zmene teploty; čierna krivka - 300 K, červená krivka – 15 K; modrá krivka – vynesená krivka mocninného poklesu resp. napnutej exponenciály

Zaujímavým zistením bola skutočnosť, že dynamika dohasínania pri nízkych teplotách nevykazovala žiadnu spektrálnu závislosť na rozdiel od dynamík pri izbovej teplote (spektrálna závislosť paramteru mocninného poklesu n bola popisovaná v kapitole 6.3). Podrobnejšou analýzou zmeraných kriviek bolo zistené, že spektrálna závislosť dohasínania PL vymizne postupne pri teplotách nižších ako 220 K – tento proces je zobrazený v grafoch na obrázku 6.18, kde je vynesené dohasínanie PL pre niekoľko vlnových dĺžok pri troch rôznych teplotách, kvôli prehľadnosti sú tentokrát krivky vynesené v semi-logaritmickej merítke.

Súbežne so sledovaním zmien v dynamike PL bol sledovaný aj vývoj celkovej intenzity PL s teplotou. Teplotná závislosť maxima PL je vynesená v grafe na obrázku 6.19. S klesajúcou teplotou intenzita rastie, maximum dosahuje v okolí 220 K, s ďalším znižovaním teploty intenzita mierne klesne. Samotné spektrum PL sa počas zmeny teplôt nemení.



Obrázok 6.18: Spektrálna závislosť dohasínania PL pri troch rôznych teplotách



Obrázok 6.19: Závislosť intenzity PL maxima na teplote

Opačné zmeny v dynamike dohasínania PL s teplotou boli sledované v práci [97]. S klesajúcou teplotou bol pozorovaný pokles intenzity PL a zrýchľovanie dynamiky. V týchto meraniach však bola dynamika dohasínania PL ovplyvnená laserovým UV osvitom stimulujúcim adsorpciu molekúl zo vzduchu a sledovaný PL signál mal zrejme pôvod práve v stavoch spojených s adsorbovanými molekulami, čo nie je prípad meraní prezentovaných v tejto kapitole.

Podobnosť v zmenách dynamiky PL však možno nájsť v problematike kremíkových nanokryštálov, v nej sa často používa napnutá exponenciála na popis dohasínania PL na škále až niekoľkých sto mikrosekúnd. V prípade porézneho kremíku vykazuje doba dohasínania PL exponenciálnu spektrálnu závislosť, avšak pri teplote nižšej ako 70 K sa stanú parametre napnutej exponenciály nezávislé na energii emitovanej PL [127, 128, 129]. Takáto zmena je vysvetľovaná zmenou mechanizmu rekombinácie – v poréznom kremíku totiž dochádza k rekombinácii nábojov v dôsledku migrácie cez hranice nanokryštálov alebo tunelovaním do rekombinačných pascí [129, 130], pričom pri nižších teplotách je migrácia potlačená a prejavuje sa tunelovanie [128].

Situácia v NCD však bude odlišná. Význačná teplota 220 K pri ktorej dochádza k zmene dynamiky PL a zároveň je účinnosť PL pri nej najvyššia naznačuje, že aj v týchto experimentoch bude hrať dôležitú rolu voda prítomná na NCD, a to aj za nízkych teplôt. V článku [131] bola pozorovaná vysoká schopnosť adsorpcie vody v nanodiamante, v dôsledku formácie vodíkových väzieb s karboxylovými a hydroxylovými skupinami na povrchu diamantových zrn. Zo zmeraného množstva adsorbovanej vody bolo usúdené, že voda je adsorbovaná v nanodiamantových póroch [131]. Práve redukcia vodíkových väzieb medzi vodnými molekulami v póroch má za následok zníženie teploty tuhnutia vody na 228 K [132]. V článku [133] boli pre nanodiamantový gél odhalené pomocou metódy DSC („differential scanning calorimetry” – diferenciálna skenovacia kalorimetria) dve význačné teploty – 273 K a 265 K, ktoré boli priradené normálnej objemovej vode a tzv. nano-fáze vody. Táto nano-fáza vody sa podľa [133] vyskytuje na všetkých diamantových a uhlíkových časticiach menších ako 200 nm. Ďalej bolo zistené, že po niekoľkých cykloch zahrievania sa postupne vyparovala objemová voda, zatiaľčo nano-fáza vody ostávala stále prítomná. V článku [134] bolo tiež pozorované

zníženie teploty tuhnutia vody v poréznych štruktúrach, hodnota teploty tuhnutia závisela na veľkosti pórov. Zníženie teploty tuhnutia vody je v [133] vysvetľované ako dôsledok povrchového zakrivenia a tlaku malých kryštálov vody, ktoré sa formujú v diamantových póroch.

Spomaľovanie dynamiky PL a súbežný nárast intenzity PL s klesajúcou teplotou poukzajú na prítomnosť termálne aktivovaných nežiarivých procesov rekombinácie nosičov náboja, ich dynamiky popisuje mocninný zákon tak, ako je to vysvetlené v predchádzajúcich kapitolách. Po znížení teploty pod 220 K dochádza k zamŕzaniu prítomnej vody v póroch medzi diamantovými kryštálmi. Je možné, že proces zamŕzania vody ovplyvňuje štruktúru väzieb aj geometriu povrchu diamantových zŕn, v dôsledku čoho sa obmedzí transport nosičov náboja. Presný mechanizmus rekombinácie nosičov ktorá vedie k dohasínaniu PL nezávislému na emitovanej energii však nie je z meraní známy.

7. Nelineárne vlastnosti nanokryštalického diamantu

7.1. Úvod

Nelineárne optické vlastnosti sa prejavujú v prostrediach, ktoré vykazujú nelineárnu závislosť polarizácie na elektrickej intenzite dopadajúceho elektromagnetického poľa. Polarizácia definuje vzťah medzi elektrickou intenzitou a elektrickou indukciou v prostredí ako:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (7.1)$$

V nelineárnom prostredí je závislosť polarizácie P na elektrickom poli nelineárna a obvykle sa zapisuje ich vzťah pomocou Taylorovho rozvoja P v E nasledovným predpisom:

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (7.2)$$

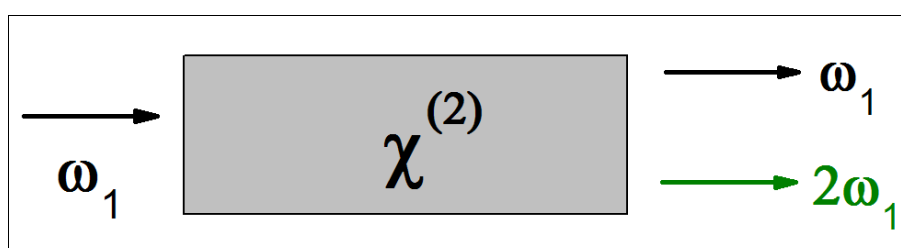
Koeficienty χ sú známe ako koeficienty susceptibility (lineárny, druhého rádu, tretieho rádu, atď.) a predstavujú materiálovú vlastnosť.

Dôsledok nelineárnej odozvy materiálov je napríklad jav generácie druhej harmonickej frekvencie. Pri tomto jave interaguje žiarenie určitej frekvencie s nelineárnym prostredím, po prechode týmto prostredím sa generuje v materiáli žiarenie na dvojnásobnej frekvencii ako dopadajúce žiarenie (obrázok 7.1). Tento jav možno popísať vlnovými rovnicami využitím formalizmu nelineárnej optiky. Predpokladajme rovinnú vlnu o frekvencii ω_1 dopadajúcu do nelineárneho prostredia reprezentovaného tenzorom susceptibility χ . V dôsledku nelineárnej povahy koeficientu $\chi^{(2)}$ vznikne v prostredí elektromagnetické pole oscilujúce v čase s frekvenciou ω_1 a zároveň ω_2 , kde $\omega_2 = 2\omega_1$. Amplitúdy týchto polí budú navzájom viazané, ich vzťah je popísaný sústavou diferenciálnych rovníc (bližšie v [135]). Dôležitý je potom výsledok pre pozorovanú intenzitu I_2 na frekvencii $2\omega_1$, ktorý má tvar:

$$I_2(z) = \frac{(\omega_2 \chi^{(2)} I_1)^2 \sin^2(\Delta k z / 2) z^2}{2 \epsilon_0 c^3 n_2 n_1^2 (\Delta k z / 2)^2 4} \quad (7.3)$$

Generácia druhej harmonickej frekvencie je najefektívnejšia, pokiaľ je splnená podmienka $\Delta k = 0$ ($\Delta k = k_2 - 2k_1$), tzv. podmienka sfázovania. Vtedy navyše intenzita rastie s kvadrátom vzdialenosti (dĺžky) v nelineárnom prostredí. Na posúdenie efektivity generácie sa zavádza účinnosť generácie druhej harmonickej frekvencie predpisom:

$$\eta_2 = \frac{I_2(L)}{I_1(0)} \quad (7.4)$$



Obrázok 7.1: Schéma generácie druhej harmonickej frekvencie

Obdobne môže v nelineárnych materiáloch dochádzať ku generácii tretej harmonickej frekvencie, vzťah pre intenzitu I_3 na frekvencii $3\omega_1$ a účinnosť generácie bude mať v tomto prípade tvar:

$$I_3(z) = \frac{(3\omega_1 \chi^{(3)})^2}{4\epsilon_0^2 c^4 n_3 n_1^3} I_1^3 \frac{\sin^2(\Delta k z/2) z^2}{(\Delta k z/2)^2 4} \quad (7.5)$$

$$\eta_3 = \frac{I_3(L)}{I_1(0)} \quad (7.6)$$

Maximálna intenzita je opäť dosiahnutá vtedy, ak je splnená podmienka sfázovania, teda $\Delta k = 0$ ($\Delta k = k_3 - 3k_1$). Je dôležité poznamenať, že len určitý typ nelineárnych materiálov umožňuje principiálne generovať druhú harmonickú frekvenciu. Dôležitú rolu totiž hrá symetria materiálu. Odozva materiálu je totiž závislá na smere dopadajúceho elektrického poľa a napríklad jav generácie druhej harmonickej

frekvencie je možné pozorovať iba v prípade materiálov, ktoré nevykazujú inverznú symetriu. Zjednodušene to možno ukázať na 1D príklade [135] – polarizácia materiálu bude mať tvar:

$$P_x = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_x^2 \quad (7.7)$$

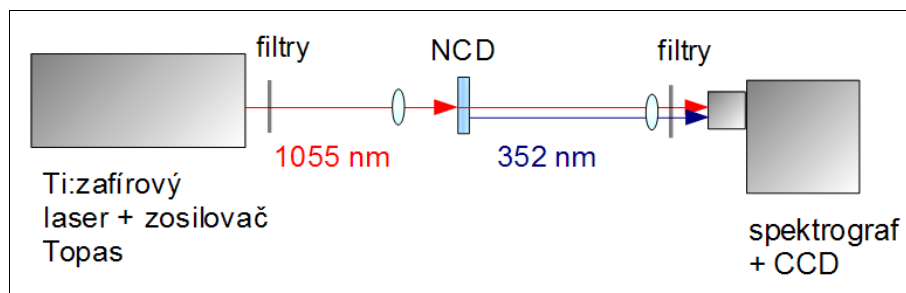
Pri zámene E_x na $-E_x$ dostaneme $P_x = -P_x$, a to bude splnené iba v prípade, keď $\chi^{(2)} = 0$.

7.2. Generácia tretej harmonickej frekvencie

Nelineárne vlastnosti diamantu a nanodiamantu neboli doteraz skúmané vo veľkej miere. Dostupné štúdie sa zameriavali na štúdium povrchových vlastností objemového diamantu [136, 137], prípadne len na štúdium nelineárnych vlastností ktorých zdrojom boli farebné centrá v diamante [138, 139, 140]. Nasledujúce merania boli zamerané na štúdium generácie tretej harmonickej frekvencie v NCD a určenie jej účinnosti. Druhá harmonická frekvencia sa totiž podľa teórie nebude v diamante generovať, diamantová kryštalická mriežka je totiž kubická, plošne centrovaná mriežku, a teda vykazuje inverznú symetriu. Výsledky boli publikované v [141].

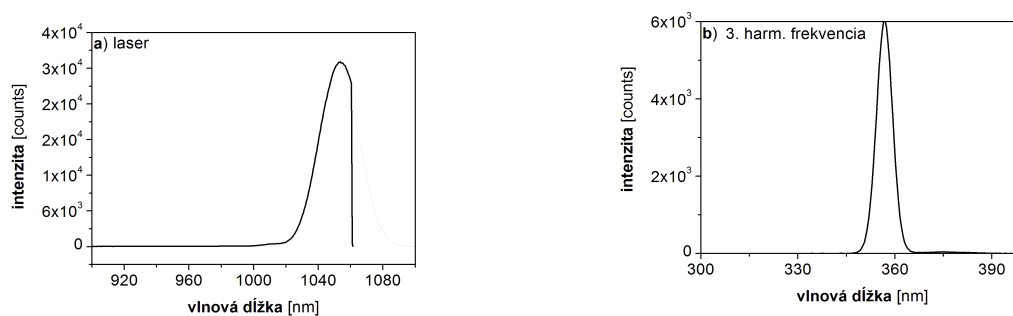
Experimentálne usporiadanie je zobrazené na obrázku 7.2. Zdrojom excitácie bol Ti-zařirový femtosekundový laserový systém Tsunami a Spitfire od Spectra Physics. Dĺžka excitačných pulzov bola 90 fs, opakovacia frekvencia 1 kHz a maximálny výkon v pulze približne 20 mJ. Vlnová dĺžka excitácie mohla byť ladená pomocou optického parametrického zosilovača Topas. Pre generáciu tretej harmonickej frekvencie bola nastavená vlnová dĺžka laseru na 1055 nm, signál tretej harmonickej frekvencie z NCD bol teda na vlnovej dĺžke 352 nm. Zväzok bol fokusovaný šošovkou o mohutnosti 10 D na vzorku NCD, stopa mala elipsovité tvar. Veľkosť stopy bola zmeraná metódou skenovacej hrany, získané rozmery boli približne $350 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$. Vzorka NCD M3 bola vo forme transparentnej membrány, orientovaná kolmo k excitačnému zväzku. Signál tretej harmonickej

frekvencie bol fokusovaný a detekovaný pomocou spektrografu a CCD detektoru, pred detektorom boli umiestnené filtry 1805, ktoré odfiltrovali z detekcie pôvodný zväzok na 1055 nm.

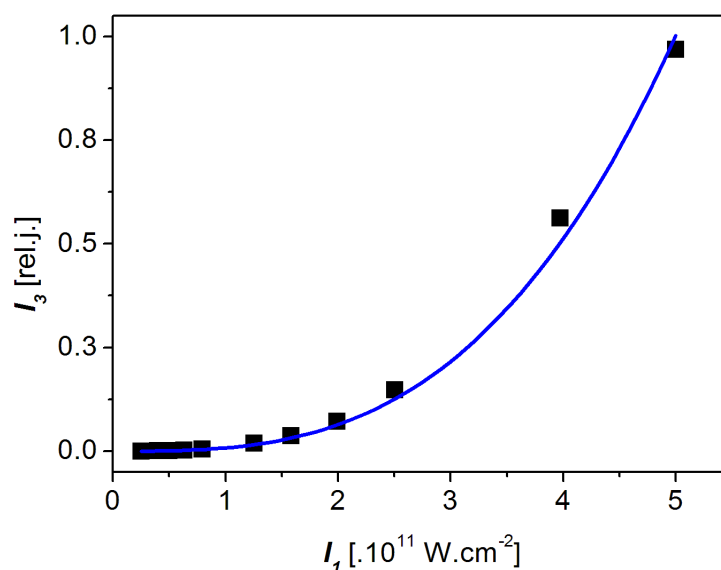


Obrázok 7.2: Schéma experimentálneho usporiadania pre meranie generácie tretej harmonickkej frekvencie v NCD

Na obrázku 7.3 je zmerané spektrum laserového zväzku (7.3a) a tiež spektrum vygenerovanej tretej harmonickkej frekvencie (7.3b). Podľa vyššie uvedeného vzťahu by mala intenzita tretej harmonickkej frekvencie I_3 škálovať s tretou mocninou pôvodnej intenzity I_1 . Toto bolo overené experimentálne, intenzitná závislosť je na obrázku 7.4.



Obrázok 7.3: a) Spektrum pôvodného laserového zväzku: plná čiara – zmerané spektrum, obmedzené spektrálnym rozsahom detektoru; prerušovaná čiara – dopočítaná Gaussova krivka; b) Spektrum zväzku tretej harmonickkej frekvencie



Obrázok 7.4: Intenzitná závislosť signálu tretej harmonickej frekvencie, modrá čiara – preložená kubická krivka $I_3 \sim I_1^3$

7.3. Diskusia

Aby mohol byť spočítaný koeficient účinnosti generácie tretej harmonickej frekvencie v NCD čo najpresnejšie, musí byť braný do úvahy vplyv všetkých optických a detekčných členov experimentálneho usporiadania na meranú intenzitu. V grafoch na obrázku 7.3 sú uvedené absolútne hodnoty zmeranej intenzity - na zvislej ose je vyneseny počet impulzov detekovaný na CCD detektore. Kvôli správne mu vyhodnoteniu boli vykonané nasledovné korekcie a úvahy:

- Kvôli malej veľkosti diamantových kryštálov (približne 100 nm), nie je nutné uvažovať podmienku sfázovania. Koherenčná dĺžka dopadajúceho zväzku je väčšia ako samotná hrúbka NCD vrstvy.
- Zmerané spektrum laserového zväzku na obrázku 7.3a nie je úplné – kvôli obmedzenému spektrálnemu rozsahu spektrografu chýba jeho časť vo vlnových dĺžkach nad 1060 nm. Zmeraná časť spektra bola preto preložená dopočítanou symetrickou Gaussovou krivkou, jej priebeh bol braný ako

výsledný spektrálny priebeh laserového zväzku. Integráciou spektrálneho priebehu bol získaný celkový počet detekovaných impulzov vyvolaných excitačným pulzom.

- Hodnota signálu excitácie za jednu sekundu bola prepočítaná na citlivosť detektora uvedenú pre vlnovú dĺžku 1055 nm, prípade 352 nm.
- Aby nedošlo k preexponovaniu CCD čipu detektoru pri meraní spektra laserového zväzku, bolo nutné tlmiť zväzok neutrálnymi filtermi OD2 a OD3. Výkon vo zväzku bol prepočítaný podľa ich priepustnosti na 1055 nm.
- Fresnelove straty na rozhraní medzi NCD a vzduchom boli spočítané na 15 %, výkon laserového zväzku a zväzku tretej harmonickkej frekvencie bol korigovaný na tieto straty.
- Signál tretej harmonickkej frekvencie bol tlmený dvoma filtermi 1805, výkon bol prepočítaný podľa priepustnosti týchto filtrov na vlnovej dĺžke 352 nm.

Výsledný spočítaný výkon laserového zväzku je $5,1 \cdot 10^6$ nW (zodpovedá plošnému výkonu $1,63 \cdot 10^{11}$ W.cm⁻² v pulze). Výkon tretej harmonickkej frekvencie bol spočítaný na 0,24 nW. Účinnosť generácie tretej harmonickkej frekvencie je teda:

$$\eta = 5,6 \cdot 10^{-8}$$

Ďalej je možné na základe predchádzajúceho výpočtu určiť hodnotu koeficientu $\chi^{(3)}$ v NCD. Tento koeficient je zviazaný s účinnosťou nasledovným vzťahom:

$$\chi^{(3)} = \frac{2\epsilon_0 c \sqrt{n_\omega^3 n_{3\omega}} \lambda_{\omega 0}}{3\pi l I_\omega} \sqrt{\eta} \quad (7.8)$$

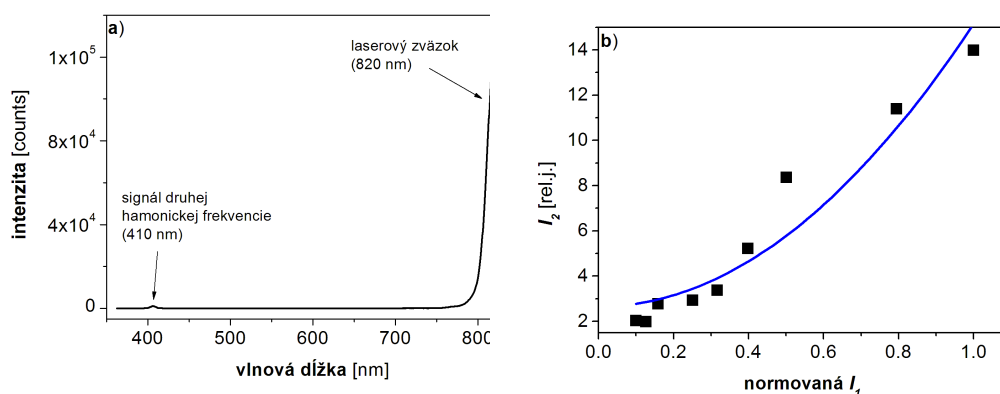
Po dosadení príslušných hodnôt je výsledok:

$$\chi^{(3)} = 5,10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2} = 0,4 \cdot 10^{-13} \text{ esu}$$

Tento výsledok je v súlade s publikovanými hodnotami, ktoré boli zmerané na objemovom diamante. Tie činia $0,46 \cdot 10^{-13}$ esu [142] alebo $1,5 \cdot 10^{-13}$ [143]. Súhlas s

týmito hodnotami ukazuje, že proces generácie tretej harmonickej frekvencie je spojený s diamantovými zrnami a nie je ovplyvnený prítomnosťou nediamantovej fázy alebo rozhraniami zrn. Odchýlky môžu byť spôsobené širokou spektrálnou distribúciou zväzkov a teda nepresným odčítaním vlnových dĺžok.

Zaujímavým javom, ktorý bol objavený pri premeriavaní generácie tretej harmonickej frekvencie s rôznymi excitačnými laserovými vlnovými dĺžkami bolo pozorovanie prítomnosti v úzkeho pásu v spektre, zodpovedajúceho druhej harmonickej frekvencii (obrázok 7.5a) – čo je v prípade diamantu neobvyklý jav, nakoľko jeho kryštalická mriežka vykazuje inverznú symetriu. Avšak premeranie intenzitnej závislosti ukázalo, že skutočne dochádza ku generácii druhej harmonickej frekvencie (obrázok 7.5b). Vysvetlenie spočíva v tom, že v prípade NCD dochádza kvôli hraniciam zrn k narušeniu symetrie, náhodná orientácia diamantových zrn zabezpečí všesmerové vyžarovanie druhej harmonickej frekvencie. V tejto práci nebude ďalej tento fenomén popisovaný. Detailnejšiemu štúdiu sa aktuálne venujú študenti doktorského štúdia na oddelení kvantovej optiky a optoelektroniky. Analýza signálu druhej harmonickej frekvencie by totiž mohla v praxi slúžiť ako nástroj pre sledovanie povrchov materiálov, prípadne porušení kryštalickej symetrie [144].



Obrázok 7.5: a) Spektrum laserového zväzku a signálu druhej harmonickej frekvencie; b) Intenzitná závislosť signálu druhej harmonickej frekvencie, modrá čiara – preložená kvadratická krivka $I_2 \sim I_1^2$

Záver

V rámci tejto dizertačnej práce boli prevedené štúdie luminiscenčných vlastností nanokryštalického diamantu pri excitácii energiami nižšími ako je energia zakázaného pásu diamantu.

Boli systematicky zmerané závislosti na parametroch okolitého prostredia. Pri prvých meraniach bol pozorovaný nárast PL v oblasti nízkych tlakov, stimulovaný UV laserovým osvitom, toto správanie naznačovalo, že dochádza k istým desorpčným procesom z povrchu alebo objemu NCD vzoriek a teplotná závislosť PL ukázala, že sa nebude jednať o tepelne aktivovaný proces (nebola pozorovaná monotónna teplotná závislosť intenzity PL). Podrobné premeranie tlakovej závislosti ukázalo, že nárast PL s osvitom sa objavuje iba v oblasti tlakov < 1500 Pa, navyše však bolo zistené, že vo vákuu dochádza k poklesu PL s osvitom. Ďalej bola premeraná podrobne teplotná závislosť pri nízkom tlaku a tá ukázala, že k poklesu PL s osvitom dochádza pri teplotách nižších ako 280 K. Význačné hodnoty tlaku (1500 Pa) a teploty (280 K) zistené pri týchto meraniach zodpovedajú procesu vyparovania vody. Výsledky teda nasvedčujú tomu, že za nárast PL zodpovedajú molekuly zo vzduchu, ktoré sú schopné adsorbovať sa na NCD, ale iba v prípade, kedy je z povrchu vzoriek odstránená vodná vrstva, ktorá za normálnych podmienok zabráňuje kontaktu adsorbátov s NCD. Túto interpretáciu potvrdilo aj meranie, pri ktorom boli vzorky NCD zahrievané na teplotu 570 K za nízkeho tlaku (štandardný postup pre zabezpečenie desorpcie molekúl z materiálu) a intenzita PL nevratne klesla.

Ďalším krokom bola snaha o identifikáciu adsorbovaných molekúl. Vybavenie laboratória umožnilo otestovať vplyv čistého dusíka a hélia, ani jeden z týchto plynov nie je zodpovedný za zmeny v PL. Ani analýza metódou SIMS nebola dostatočne citlivá na detekovanie dôležitých adsorbátov. Chemické zloženie adsorbátov by v budúcnosti mohli objasniť iné merania (XPS, UPS, IR spektroskopia). Na základe výsledkov iných skupín, ktoré boli schopné testovať efektivitu adsorpcie špecifických molekúl prítomných vo vzduchu a jej vplyv na elektrické vlastnosti diamantu však možno predpokladať, že sa jedná o molekuly NO_2 , O_3 , NO , SO_2 .

Štúdium vplyvu pH prostredia na PL malo za cieľ získať informácie o stavoch v zakázanom páse pochádzajúcich z povrchu NCD vzoriek zakončeného kyslíkom alebo vodíkom. Výsledky ukázali, že zmena pH má za následok pokles PL v prípade kyslíkom zakončeného povrchu vzorky NCD. K poklesu PL dochádza v dôsledku zaplnenia niektorých energetických stavov vnútri zakázaného pásu, podľa očakávania modelu povrchového prenosu náboja, ktorý je známy z popisu objemového diamantu. Zmeny v PL sú pomerne malé (niekoľko percent), preto možno očakávať, že samotné povrchové stavy tvoria len nízky príspevok k celkovému PL signálu.

Počas meraní bol objavený silný vplyv UV laserového osvitu a amónnych výparov na PL vzoriek NCD. Dochádzalo k prudkému nárastu PL v oblasti 485 nm, podmienkou ale bola prítomnosť ozónových iónov v okolitom prostredí. Príčinou zmien v PL bolo naväzovanie amínových molekúl pravdepodobne na hranice diamantových zŕn v celom objeme NCD vzoriek (vplyv terminácie povrchu totiž nehral žiadnu rolu). Jedná sa o jednoduchú a efektívnu funkcionalizáciu NCD vzoriek.

Výsledky meraní ultrarýchleho dohasínania PL priniesli nový spôsob popisu dynamiky PL NCD. Bola zavedená funkcia mocninného poklesu, ktorá výborne zodpovedá tvaru krivky dohasínania PL. Z fyzikálneho hľadiska táto funkcia popisuje priestorovú separáciu náboja, jej koeficient rastie s množstvom stavov, prípustných pre lokalizáciu náboja. Zo spektrálnej závislosti tohto parametru bola teda určená energetická distribúcia stavov vnútri zakázaného pásu. Ďalej bola sledovaná závislosť dynamiky PL na tlaku okolného prostredia. Experimenty dokazujú, že vývoj dohasínania škáluje s vývojom intenzity PL, čo potvrdzuje, že oba sledované parametry (rýchlosť dohasínania a intenzita PL) odrážajú zmeny v hustotách stavov. Merania ultrarýchleho dohasínania boli tiež zamerané na sledovanie vplyvu povrchovej terminácie. V žiadnom meraní nebol tento vplyv preukázaný, pôvod PL možno teda priradiť objemu vzoriek.

Ďalšia séria ultrarýchlych meraní bola zameraná na štúdium vzoriek s rôznym pomerom sp^2 a sp^3 fázy. Ukázalo sa, že všetky PL javy spojené so stimuláciou osvitom prebiehajú iba vtedy, ak vzorky obsahujú dostatočne málo sp^2 fázy. S rastúcim podielom sp^3/sp^2 sa stávajú zmeny v PL pri osvite výraznejšie. Preto sa

predpokladá, že adsorbáty sa viažu priamo na diamantové kryštály, vysoký podiel sp^2 fázy, ktorá je lokalizovaná predovšetkým na hraniciach zŕn zabraňuje adsorpcii.

Teplotná závislosť ultrarýchleho dohasínania PL ukázala, že molekuly vody pravdepodobne tvoria zhluky vyplňujúce póry medzi jednotlivými diamantovými kryštálmi. Po schladení vzoriek a vzniku vodných kryštálikov, dochádza k zmene transportu nábojov v NCD, pravdepodobne v dôsledku modifikácie povrchu diamantových zŕn.

Prevedené experimenty v tejto práci odhalili komplexnú povahu luminiscenčných procesov a citlivosť NCD na parametre okolného prostredia. Výsledky do istej miery viedli k pochopeniu týchto procesov a na ich základe bola vytvorená základná predstava o mechanizme luminiscencie NCD. Bol vytvorený model interakcie NCD s okolitým prostredím, popísaný vplyv vodnej vrstvy na povrchu NCD, adsorbátov prítomných vo vzduchu, povrchu a štruktúry vzoriek NCD na luminiscenčné vlastnosti NCD. Tieto výsledky môžu poslúžiť pri vývoji niektorých aplikácií, napríklad optických senzorov, kde je citlivosť luminiscencie na zmeny prostredia výhodou.

Najdôležitejšie výsledky tejto práce boli tiež publikované v medzinárodných impaktovaných časopisoch [100, 103, 118, 119, 142] a boli pravidelne prezentované na konferenciách „Diamond” v rokoch 2008-2011, na konferencii Nanocon 2011 a workshope DINAS 2011.

Zoznam použitej literatúry

- [1] A. T. Collins, *The electrical and optical properties of thin film diamond*, *Ceramics International* 22 (1996) 321
- [2] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Ultraviolet emission from a diamond pn junction*, *Science* 292 (2001) 1899
- [3] T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, *Enhancement in emission of diamond deep-ultraviolet light emitting diode*, *Applied Physics Letters* 99 (2011) 061110
- [4] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi, N. Kamata, *231–261nm AlGaN deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire*, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 071901
- [5] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mellnik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Superconductivity in diamond*, *Nature* 428 (2004) 542
- [6] Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Umezawa, I. Sakaguchi, M. Tachiki, H. Kawarada, *Superconductivity in polycrystalline diamond thin films*, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1936
- [7] S. Szunerits, R. Boukherroub, *Different strategies for functionalization of diamond surfaces*, *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (2008) 1205
- [8] B. Rezek, J. Čermák, A. Kromka, M. Ledinský, J. Kočka, *Photovoltage effects in polypyrrole–diamond nanosystem*, *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 249
- [9] J. Bahe, X. Zbou, T. Kippenberg, A. Stiebeiner, A. Rauschenbeutel, J. Rabeau, H. Weinfurter, *A single photon source based on NV centers in diamond nanocrystals*, *CLEO/Europe and EQEC 2009 Conference Digest*, Optical Society of America (2009)
- [10] G. S. Gildenblat, P. E. Schmidt, *Handbook series on semiconductor parameters: Volume 1*, World Scientific, London (1996) 58
- [11] C. M. Breeding, J. E. Shigley, *The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology*, *Gems and Gemology*, 45 2 (2009) 96
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond_type
- [13] R. H. Wentorf, J. H. P. Bovenkirk, *Preparation of semiconducting diamonds*, *Journal of Chemical Physics* 36 8 (1962) 1987

- [14] J. Walker, *Optical absorption and luminescence in diamond*, Reports in Progress in Physics 42 (1979)
- [15] A. T. Collins, *The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy*, Diamond and Related Materials 1 (1992) 457
- [16] S.A. Solins, A. K. Ramdas, *Raman spectrum of diamond*, Physical Review B 1 4 (1969)
- [17] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nobauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Electric-field sensing using single diamond spins*, Nature Physics 7 (2011) 459
- [18] K. Iakubovskii, G. J. Adriaenssens, M. Nesladek, *Photochromism of vacancy-related centres in diamond*, Journal of Physics: Condensed Matter 12 (2000) 189
- [19] Ch. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Stable solid-state source of single photons*, Physical Review Letters 85 2 (2000) 290
- [20] A. Beveratos, S. Kuhn, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, P. Grangier, *Room temperature stable single-photon source* 18 (2002) 191
- [21] D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, S.C. Rand, *Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy*, Physical Review Letters 67 24 (1991)
- [22] A. T. Collins, M. F. Thomaz, M. Isabel, B. Jorge, *Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond*, Journal of Physics C: Solid State Physics 16 (1983) 2177
- [23] F. D. Martini, G.D. Guiseppe, M. Marrocco, *Single-mode generation of quantum photon states by excited single molecules in a microcavity trap*, Physical Review Letters 76 (1996) 900
- [24] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, P. Grangier, *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*, Physical Review A 64 (2001) 061802
- [25] B. J. M. Hausmann, T. M. Babinec, J. T. Choy, J. S. Hodges, S. Hong, I. Bulu, A. Yacoby, M. D. Lukin, M. Loncar, *Single-color centers implanted in diamond nanostructures*, New Journal of Physics 13 (2011) 045004
- [26] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, J. T. Choy, M. Khan, P. R. Hemmer, M. Loncar, *Quantum photonics with diamond*, IEEE Photonics Society News 25 3

(2011)

- [27] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kirflavi, G. Sittas, *Silicon defects in diamond*, Physical Review B 51 23 (1994)
- [28] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, P. C. Munzinger, P. Michler, *The 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films*, Physical Review B 50 (1994) 14554
- [29] Ch. Wang, Ch. Kurtsiefer, H. Weinfurter, B. Burchard, *Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 39 (2006) 37
- [30] A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: Data Handbook*, Springer (2001)
- [31] M. I. Landstrass, K. V. Ravi, *Resistivity of chemical vapor deposited diamond films*, Applied Physics Letters 55 (1989) 975
- [32] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Origin of surface conductivity in diamond*, Physical Review Letters 85 16 (2000)
- [33] C.E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, *Electrochemical properties of undoped diamond*, v *Physics and Applications of CVD Diamond* (S. Koizumi, C. Nebel, M. Nesládek), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Nemecko (2008)
- [34] K. Tsugawa, K. Kitatani, H. Noda, A. Hokazono, K. Hirose, M. Tajima, H. Kawarada, *High-performance diamond surface-channel field-effect transistors and their operation mechanism*, Diamond and Related Materials 8 (1999) 927
- [35] A. Denisenko, A. Aleksov, A. Pribil, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, *Hypothesis on the conductivity mechanism in hydrogen terminated diamond films*, Diamond and Related Materials 9 (2000) 1138
- [36] W. Chen, D. Qi, X. Gao, A. T. S. Weea, *Surface transfer doping of semiconductors*, Progress in Surface Science 84 (2009) 279
- [37] O. A. Williams, M. Nesládek, *Growth and properties of nanocrystalline diamond films*, Physica Status Solidi a 203 13 (2006) 3375
- [38] A. M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, O. A. Shenderova, *Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 34 (2009) 18
- [39] <http://www.e6.com>, *History of cvd diamond – free ebook*
- [40] B. Basavalinhu, K. Byrappa, M. Yoshimura, P. Madhusudan, A. S. Dayanada,

- Hydrothermal synthesis and characterization of micro to nano sized carbon particles*, Journal of Material Science 41 (2006) 1465
- [41] B. I. Kharisova, O. V. Kharissova, L. Ch. Guerreroa, *Synthesis techniques, properties, and applications of nanodiamonds*, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 40 (2010) 84
- [42] I. Gouzman, O. Fuchs, Y. Lifshitz, S. Michaelson, A. Hoffman, *Nanodiamond growth on diamond by energetic plasma bombardment*, Diamond and Related Materials 16 (2007) 762
- [43] Y. Yao, M. Y. Liao, Z. G. Wang, Y. Lifshitz, S. T. Leea, *Nucleation of diamond by pure carbon ion bombardment – a transmission electron microscopy study*, Applied Physics Letters 87 (2005) 063103
- [44] A. Santagata, A. De Bonis, A. D. Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Laurita, G. S. Senesi, R. Gaudiuso, S. Orlando, R. Teghil, G. P. Parisi, *Carbon-based nanostructures obtained in water by ultrashort laser pulses*, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 5160
- [45] Y. F. Lu, S. M. Huang, Z. Sun, *Raman spectroscopy of phenylcarbyne polymer films under pulsed green laser irradiation*, Journal of Applied Physics 87 2 (2000)
- [46] K. Iakoubovskii, M. V. Baidakova, B. H. Wouters, A. Stesmans, G. J. Adriaenssens, A. Ya. Vul, P.J. Grobet, *Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond*, Diamond and Related Materials 9 (2000) 861
- [47] V. V. Danilenko, *Nanodiamonds: Problems and prospects*, Journal of Superhard Materials 32 5 (2010) 301
- [48] A. L. Vereschagin, *Detonation nanodiamonds*, Altai State Technical University, Barnaul, Russian Federation (2001)
- [49] V. V. Danilenko, *Synthesis and sintering of diamond by detonation*, Energoatomizdat (2003)
- [50] V. V. Danilenko, *Assessment of the influence of particle size and degree of cohesion of detonation nanodiamonds on their thermal stability*, Journal of Superhard Materials 31 4 (2009)
- [51] V. M. Titov, B. P. Tolochko, K. A. Ten, L. A. Lukyanchikov, E. R. Prueel, *Where and when are nanodiamonds formed under explosion?*, Diamond and Related Materials 16 (2007) 2009

- [52] V. Y. Dolmatov, T. Fujimura, *Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties*, Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond 192 (2005) 217
- [53] D. M. Gruen, *Nanocrystalline diamond films*, Annual Review of Materials Science 29 (1999) 211
- [54] J. C. Angus, C.C. Hayman, *Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases*, Science 241 (1988) 913
- [55] J. E. Butler, A. V. Sumant, *The CVD of nanodiamond materials*, Chemical Vapour Deposition 14 (2008) 145
- [56] V. Mortet, Z. Hubicka, V. Vorlicek, K. Jurek, J. Rosa, M. Vanecek, *Diamond growth by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition: Optical emission characterisation and effect argon addition*, Physica Status Solidi A 201 11 (2004) 2425
- [57] K. Okada, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of nanocrystalline diamond*, Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 624
- [58] C. Wild, P. Koidl, W. M. Seibert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, *Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films*, Diamond and Related Materials 2 (1993) 158
- [59] A. Drift, *Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor deposited layers*, Philips Research Reports 22 (1967) 267
- [60] H.D. Espinosa, B.C. Prorok, B. Peng, K.H.Kim, N. Moldovan, O. Auciello, J.A. Carlisle, D.M. Gruen, D.C. Mancini, *Mechanical properties of ultrananocrystalline diamond thin films relevant to MEMS/NEMS devices*, Experimental Mechanics 43 3 (2003)
- [61] L. Bergman, B. R. Stoner, K. F. Turner, J. T. Glass, R. J. Nemanich, *Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films*, Journal of Applied Physics 73 8 (1993)
- [62] P. Achatz, J. A. Garrido, O. A. Williams, P. Bruno, D. M. Gruen, A. Kromka, D. Steinmuller, M. Stutzmann, *Structural, optical, and electronic properties of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond thin films*, Physica status solidi A 204 9 (2007) 2874
- [63] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured,*

- diamond-like carbon, and nanodiamond*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A 362 (2004) 247
- [64] P. Koblinski, S. R. Phillpota, D. Wolfa, H. Gleiterb, *On the nature of grain boundaries in nanocrystalline diamond*, NanoStructured Materials 12 (1999) 339
- [65] P. Achatz, J. A. Garrido, M. Sutzmann, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka, D. Steinmuller, *Optical properties of nanodiamond layers*, Applied Physics Letters 88 (2006) 101908
- [66] A. E. Aleksenski, V. Y. Osipov, N. A. Kryukov, V. K. Adamchuk, M. I. Abaev, S. P. Vul, A. Y. Vul, *Optical properties of layers of ultradisperse diamond obtained from an aqueous suspension*, Technical Physics Letters 23 11 (1997)
- [67] P. Zapol, M. Sternberg, L. A. Curtiss, T. Frauenheim, D. M. Gruen, *Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries*, Physical Review B 65 (2001) 045403
- [68] A. E. Aleksenski, V. Y. Osipov, A. Y. Vul, B. Y. Ber, A. B. Smirnov, V. G. Melekhin, G. J. Adriaenssens, K. Iakoubovskii, *Optical properties of nanodiamond layers*, Physics of the Solid State 43 1 (2001) 145
- [69] M. Vanecek, J. Rosa, M. Nesladek, L.M. Stals, *Evidence for the principal defect states in CVD diamond films*, Diamond and Related Materials 5 (1996) 952
- [70] M. Nesladek, K. Meykens, L. M. Stals, *Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films*, Physical Review B 54 8 (1996)
- [71] P.H. Chung, E. Perevedentseva, C. L. Cheng, *The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds*, Surface Science 601 (2007) 3866
- [72] M. Koos, M. Fule, M. Veres, S. Toth, I. Pocsik, *Multi-band structure of amorphous carbon luminescence*, Diamond and Related Materials 11 (2002) 1115
- [73] S. Lin, B. J. Feldman, *Sidebands in the luminescence spectra of amorphous hydrogenated carbon*, Physical Review Letters 48 12 (1982)
- [74] M. E. Kompan, E. I. Terukov, S. K. Gordeev, S. G. Zhukov, Y. A. Nikolaev, *Photoluminescence spectra of ultradisperse diamond*, Physics of the Solid State 39 12 (1997)
- [75] J. Bol, S. Müller, E. Berdermann, W. D. Boer, A. Furgeri, M. Pomorski, Ch. Sander, *Diamond thin film detectors for beam monitoring devices*, Physica Status Solidi A 204 9 (2007) 2997

- [76] A. M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Osawa, S. M. Hussain, L. Dai, *Are Diamond Nanoparticles Cytotoxic?*, Journal of Physical Chemistry B 111 1 (2007)
- [77] T. Burleson, N. Yusuf, A. Stanishevsky, *Surface modification of nanodiamonds for biomedical application and analysis by infrared spectroscopy*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 37 2 (2009) 258
- [78] N. Gibson, O. Shenderova, A. Puzyr, K. Purtov, V. Grichko, T. J. M. Luo, Z. Fitzgerald, V. Bondar, D. Brenner, *Nanodiamonds for detoxification*, Technical Proceedings of the 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show (2007)
- [79] A. Qureshi, Y. Gurbuz, M. Howell, W. P. Kang, J. L. Davidson, *Nanocrystalline diamond film for biosensor applications*, Diamond and Related Materials 19 (2010) 457
- [80] E. Perevedentseva, N. Melnik, C. Y. Tsai, Y. C. Lin, M. Kazaryan, C. L. Cheng, *Effect of surface adsorbed proteins on the photoluminescence of nanodiamond*, Journal of Applied Physics 109 (2011) 034704
- [81] J. I. Chao, E. Perevedentseva, P.H. Chung, K. K. Liu, Ch. Y. Cheng, Ch. Ch. Chang, Ch. L. Cheng, *Nanometer-sized diamond particle as a probe for biolabeling*, Biophysical Journal Volume 93 (2007) 2199
- [82] Y. Yuan, Y. W. Chen, J. H. Lui, H. F. Wang, Y. F. Liu, *Biodistribution and fate of nanodiamonds in vivo*, Diamond and Related Materials 18 1 (2009) 95
- [83] O. Shenderova, D. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond*, William-Andrew, Norwich, NY (2006)
- [84] A. Kromka, M. Davydova, B. Rezek, M. Vanecek, M. Stuchlik, P. Exnar, M. Kalbac, *Gas sensing properties of nanocrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials 19 (2010) 196
- [85] J. L. Davidson, W. P. Kang, *Applying CVD diamond and particulate nanodiamond*, v Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, Springer Netherlands (2005)
- [86] N. Sakudo, N. Ikenaga, H. Yasui, K. Awazu, *Application of hybrid nano-diamond coating to cutting tools*, 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic
- [87] G.A. Urban, O. Prohaska, F. Olcaytug, *Early BioMEMS multi-sensor*

- neuroprobes*, *BioMEMS Microsystems* 16 (2006) 1
- [88] M. Dipalo, J. Kusterer, K. Janischowsky, E. Kohn, *N-type doped nano-diamond in a first MEMS application*, *Physica Status Solidi A* 20312 (2006) 3036
- [89] O.A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, R. B. Jackman, *Growth, electronic properties and applications of nanodiamond*, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1080
- [90] A. R. Kraussa, O. Aucielloa, D. M. Gruena, A. Jayatissaa, A. Sumanta, J. Tuceka, D. C. Mancinib, N. Moldovanb, A. Erdemirc, D. Ersoyd, M. N. Gardose, H. G. Busmannf, E. M. Meyerg, M. Q. Dingh, *Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices*, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 19521961
- [91] M. Vaneček, J. Kočka, *CVD diamant a nanodiamant*, *Technický Týdeník* 8 (2005) 15
- [92] S. Michaelson, A. Hoffman, *Hydrogen in nano-diamond films*, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 470
- [93] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Gunther, *Evidence of trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films*, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 268
- [94] W. Fortunato, A. J. Chiquito, J. C. Galzerani, J. R. Moro, *Crystalline quality and phase purity of CVD diamond films studied by Raman spectroscopy*, *Journal of Material Mater Science* 42 (2007) 7331
- [95] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, T. Chauveau, *Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density*, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 338
- [96] M. Bass, *Handbook of optics: Volume 4*, 3rd edition, McGraw-Hill (2009)
- [97] J. Preclikova, *Interakce ultrakrátkých laserových pulsů s polovodičovými nanostrukturami*, dizertačná práca (2010)
- [98] B. Koslowski, S. Strobel, P. Ziemann, *Are protons involved in the hydrogen-induced surface conductivity of diamond(001)?*, *Applied Physics A* 72 (2001) 311
- [99] Ch. E. Nebel, *Surface transfer-doping of H-terminated diamond with adsorbates*, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 15 5 (2005)
- [100] B. Dzurnak, F. Trojanek, J. Preclikova, A. Kromka, B. Rezek, P. Maly, *Subgap*

- photoluminescence spectroscopy of nanocrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials 18 (2009) 776
- [101] J. Preclikova, A. Kromka, B. Rezek, P. Maly, *Laser-induced refractive index changes in nanocrystalline diamond membranes*, Optics Letters 35 4 (2010) 577
- [102] E. Snidero, D. Tromson, C. Mer, P. Bergonzo, J. S. Foord, C. Nebel, O. A. Williams, R. B. Jackman, *Influence of the postplasma process conditions on the surface conductivity of hydrogenated diamond surfaces*, Journal of Applied Physics 93 (2003) 2700
- [103] J. Preclikova, F. Trojanek, A. Kromka, B. Rezek, B. Dzurnak, P. Maly, *Ultrafast photoluminescence of nanocrystalline diamond films*, Physica Status Solidi A 205 9 (2008) 2154
- [104] M. Szameitat, X. Jiang, W. Beyer, *Influence of adsorbates on the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond*, Applied Physics Letters 77 (2000) 1554
- [105] M. Kubovic, M. Kasu, *Improvement of hydrogen-terminated diamond field effect transistors in nitrogen dioxide atmosphere*, Applied Physics Express 2 (2009) 086502
- [106] M. Kubovic, M. Kasu, *Enhancement and stabilization of hole concentration of hydrogen-terminated diamond surface using ozone adsorbates*, Japanese Journal of Applied Physics 49 (2010) 110208
- [107] V. Chakrapani, Ch. Pendyala, K. Kash, A. B. Anderson, M. K. Sunkara, J. C. Angus, *Electrochemical pinning of the fermi level: Mediation of photoluminescence from gallium nitride and zinc oxide*, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 12944
- [108] V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, G. U. Sumanasekera, *Charge transfer equilibria between diamond and an aqueous oxygen electrochemical redox couple*, Science 318 (2007) 1424
- [109] V. Chakrapani, K. Tvrdy, P. V. Kamat, *Modulation of electron injection in CdSe-TiO(2) system through medium alkalinity*, Journal of the American Chemical Society 132 4 (2010) 1228
- [110] G. J. Zhang, K. S. Song, Y. Nakamura, T. Ueno, T. Funatsu, I. Ohdomari, H. Kawarada, *DNA micropatterning on polycrystalline diamond via one-step direct*

- amination*, Langmuir 22 8 (2006) 3728
- [111] J. Alvarez, J. P. Kleider, E. Snidero, P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, *On the metastability of the surface conductivity in hydrogen-terminated polycrystalline CVD diamond*, Diamond and Related Materials 13 (2004) 751
- [112] K. S. Song, Y. Nakamura, Y. Sasaki, *pH-sensitive diamond field-effect transistors (FETs) with directly aminated channel surface*, Analytica Chimica Acta 573–574 (2006) 3–8
- [113] S. Torrenzo, A. Miotello, L. Minati, I. Bernagozzi, M. Ferrari, M. Dipalo, E. Kohn, G. Speranza, *The role of oxygen in the one step amination process of nanocrystalline diamond surface*, Diamond & Related Materials 20 (2011) 990
- [114] G. Speranza, S. Torrenzo, L. Minati, M. Filippi, M. Castellino, Ch. Manfredotti, M. Dipalo, A. Pasquarelli, E. Kohn, H. E. Hajj, E. Vittone, *Characterization of UV irradiated nanocrystalline diamond*, Diamond and Related Materials 17 (2008) 1194
- [115] S. Torrenzo, L. Minati, M. Filippi, A. Miotello, M. Ferrari, A. Chiasera, E. Vittone, A. Pasquarelli, M. Dipalo, E. Kohn, G. Speranza, *XPS and UPS investigation of the diamond surface oxidation by UV irradiation*, Diamond and Related Materials 18 (2009) 804
- [116] G. Speranza, S. Torrenzo, M. Filippi, L. Minati, E. Vittone, A. Pasquarelli, M. Dipalo, E. Kohn, *In situ thermal treatment of UV-oxidized diamond hydrogenated surface*, Surface Science 604 (2010) 753
- [117] L. M. Apatiga, R. Velazquez, V. M. Castano, *Photochemical effect on diamond film surfaces induced by extended exposure to UV light*, Surface Science 529 (2003) 158
- [118] B. Dzurnak, F. Trojanek, J. Preclikova, A. Kromka, B. Rezek, P. Maly, *Ultrafast photoluminescence spectroscopy of H- and O-terminated nanocrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials 20 8 (2011) 1155
- [119] J. Preclikova, F. Trojanek, B. Dzurnak, P. Maly, A. Kromka, B. Rezek, *Light-assisted adsorption processes in nanocrystalline diamond membranes studied by femtosecond laser spectroscopy*, Diamond and Related Materials 19 (2010) 918
- [120] J. Shah, *Ultrafast luminescence spectroscopy using sum frequency generation*, IEEE Journal of Quantum Electronics 24 (1988) 276

- [121] D. J. Huntley, *An explanation of the power-law decay of luminescence*, Journal of Physics: Condensed Matter 18 (2006) 1359
- [122] S. A. Bagnich, A. V. Konash, *Kinetics of the decay of prolonged luminescence of disordered chrysene under the conditions of nonequilibrium transfer of energy*, Journal of Applied Spectroscopy 68 3 (2001)
- [123] K. Seki, K. Murayama, M. Tachiya, *Dispersive photoluminescence decay by geminate recombination in amorphous semiconductors*, Physical Review B 71 (2005) 235212
- [124] J. Bisquert, *Interpretation of a fractional diffusion equation with nonconserved probability density in terms of experimental systems with trapping or recombination*, Physical Review E 72 (2005) 011109
- [125] http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/catsandguides/e_streakh.pdf
- [126] D. C. Johnston, *Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays*, Physical Review B 74 (2006) 184430
- [127] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, V. Grivickas, *Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂*, Journal of Applied Physics 86 11 (1999)
- [128] L. Pavesi, *Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon*, Journal of Applied Physics 80 1 (1996)
- [129] N. Ookubo, *Temperature dependence of photoluminescence in porous silicon and its interpretation using the porous-cluster model*, Physical Review B 51 (1995) 17526
- [130] G. Zatyrb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Cardin, F. Gourbilleau, *On the nature of the stretched exponential photoluminescence decay for silicon nanocrystals*, Nanoscale Research Letters 6 106 (2011)
- [131] I. I. Obraztsova, N. K. Eremenko, *Physicochemical modification of nanodiamonds*, Russian Journal of Applied Chemistry 81 4 (2008) 603
- [132] J. Swenson, J. Teixeira, *The glass transition and relaxation behavior of bulk water and a possible relation to confined water*, Journal of Chemical Physics 132 (2010) 014508
- [133] M. V. Korobov, N. V. Avramenko, A. G. Bogachev, N. N. Rozhkova, E. Osawa, *Nanophase of water in nano-diamond gel*, Journal of Physical Chemistry C 111

(2007) 7330

- [134] E. N. Ashworth, F. B. Abeles, *Freezing behavior of water in small pores and the possible role in the freezing of plant tissues*, *Plant Physiology* 79 (1984) 201
- [135] G. New, *Introduction to nonlinear optics*, Cambridge University Press, 2011
- [136] V. I. Gavrilenko, F. Rebrost, *Nonlinear optical susceptibility of the surfaces of silicon and diamond*, *Surface Science* 331–333 (1995) 1355
- [137] M. Buck, T. Schaich, *Optical 2nd-harmonic generation on the diamond C(111) surface*, *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 544
- [138] C. K. Lin, Y. H. Wang, H. C. Chang, M. Hayashi, S. H. Lin, *One- and two-photon absorption properties of diamond nitrogen-vacancy defect centers: A theoretical study*, *Journal of Chemical Physics* 129 12 (2008) 124714
- [139] M. D. Sastry, M. Gaonkar, S. Mane, S. Athavale, K. V. R. Murthy, S. Desai, H. Bagla, J. Panjekar, K. T. Ramchandran, *Non-linear optical properties of coloured diamonds: Observations of frequency up conversion and “whispering gallery-like” modes in photoluminescence*, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1288
- [140] T. L. Wee, Y. K. Tzeng, C. C. Han, H. C. Chang, W. Fann, J. H. Hsu, K. M. Chen, Y. C. Yu, *Two-photon excited fluorescence of nitrogen-vacancy centers in proton-irradiated type Ib diamond*, *Journal of Physical Chemistry* 111 38 (2007) 9379
- [141] F. Trojánek, K. Žídek, B. Dzurňák, M. Kozák, P. Malý, *Nonlinear optical properties of nanocrystalline diamond*, *Optics Express* 18 2 (2010) 1349
- [142] M. D. Levenson, N. Bloembergen, *Dispersion of the nonlinear optical susceptibility tensor in centrosymmetric media*, *Physical Review B* 10 (1974) 4447
- [143] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press (2002)
- [144] T. Stehlin, M. Feller, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, *Optical second-harmonic generation as a surface probe for noncentrosymmetric media*, *Optics Letters* 13 5 (1988) 389

Zoznam použitých skratiek

- AFM** (atomic force microscope) – mikroskop atomárnych síl
- BBO** – β -boritan barnatý
- CCD** (charge-coupled device) – zariadenie s viazanými nábojmi
- CVD** (chemical vapour deposition) – chemická depozícia z plynnej fázy
- DSC** (differential scanning calorimetry) – diferenciálna skenovacia kalorimetria
- HTHP** (high temperature high pressure) – metóda prípravy za vysokej teploty a vysokého tlaku
- IBD** (ion beam deposition) – depozícia iónovým zväzkom
- IR** (infrared) – infračervený
- MEMS** (micro-electro-mechanical systems) – mikro-elektro-mechanické systémy
- N-V** – defekt v diamante tvorený kombináciou dusíkovej prímesty a vakancie
- NCD** (nanocrystalline diamond) – nanokryštalický diamant
- pCD** (polycrystalline diamond) – polykryštalický diamant
- PDS** (photothermal deflection spectroscopy) – fototermálna deflexná spektroskopie
- PECVD** (plasma enhanced chemical vapour deposition) – plazmou iniciovaná chemická depozícia z plynnej fázy
- PL** (photoluminescence) – fotoluminiscencia
- Si-V** – defekt v diamante tvorený kombináciou kremíkovej prímesty a vakancie
- SEM** (scanning tunneling microscope) – rastrovací elektrónový mikroskop
- SIMS** (secondary ion mass spectroscopy) - hmotnostná spektroskopie sekundárnych iónov
- TEM** (transmission electron microscope) – transmisný elektrónový mikroskop
- TTL** (transistor-transistor logic) – tranzistorovo-tranzistorová logika
- UNCD** (ultra-nanocrystalline diamond) – ultra-nanokryštalický diamant
- UDD** (ultradisperse diamond) – ultradisperzný diamant
- UPS** (ultraviolet photoelectron spectroscopy) – ultrafialová efotoelektrónová spektroskopie
- UV** (ultraviolet) – ultrafialový
- XPS** (x-ray photoelectron spectroscopy) – röntgenová fotoelektrónová spektroskopie