

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Martin Kozák

Studium optických nelinearit v polovodičích a polovodičových nanostrukturách

Katedra chemické fyziky a optiky

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

Konzultant: Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2013

Rád bych poděkoval především svému školiteli doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. a prof. RNDr. Petru Malému, DrSc. za vedení, pomoc s návrhem a provedením experimentů a interpretací získaných výsledků. Děkuji také všem členům oddělení a studentům za skvělou tvůrčí atmosféru, která zde po celou dobu mého studia panovala.

Za trpělivost, pochopení a podporu po dobu celého studia, bez níž by tato práce nevznikla, děkuji své rodině.

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 dne.....

podpis

Název práce: *Studium optických nelinearit v polovodičích a polovodičových nanostrukturách*

Autor: *Martin Kozák*

Katedra (ústav): *Katedra chemické fyziky a optiky*

Vedoucí disertační práce: *Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.*

Abstrakt: *Tato disertační práce se zabývá studiem nelineárně-optických jevů a ultrarychlé dynamiky excitovaných nosičů náboje v monokrystalickém diamantu, v nanokrystalech diamantu a křemíku. Hlavní část práce je věnována vytvoření uceleného pohledu na dynamiku vysokých hustot excitovaných nosičů v objemovém diamantu (přechod od excitonů a volných nosičů k elektron-děrové kapalině či plazmatu). Pomocí různých metod časově rozlišené laserové spektroskopie je zkoumána pikosekundová dynamika kondenzace elektron-děrové kapaliny v tomto materiálu a experimentálně demonstrována možnost jejího vypaření femtosekundovými pulzy. Navrhujeme zde také dvě nové optické metody pro studium doby života, difúze a rychlosti povrchové rekombinace excitonů v diamantu. Výsledky naměřené těmito metodami jsou teoreticky popsány pomocí difúzní rovnice a porovnány s měřením difrakce na přechodné mřížce. Dále se v práci zabýváme měřením dvou- a třífotonové absorpce a nelineárního indexu lomu diamantu.*

V nanokrystalickém diamantu je experimentálně studován a podrobně diskutován fyzikální původ generace druhé a třetí harmonické frekvence. V supermřížkách tvořených křemíkovými nanokrystaly v SiO₂ jsou studovány nelineární jevy v přechodné absorpci a difúze nosičů metodou přechodné mřížky.

Klíčová slova: *časově rozlišená laserová spektroskopie, diamant, křemík, nanokrystaly, nelineární optika*

Title: *The study of optical nonlinearities in semiconductors and semiconductor nanostructures*

Author: *Martin Kozák*

Department: *Department of chemical physics and optics*

Supervisor: *Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.*

Abstract: *This Ph.D. thesis is focused on the study of optical nonlinearities and dynamics of excited charge carriers in monocrystalline diamond, nanocrystalline diamond and silicon. The dynamics of high density carriers in bulk diamond is investigated in detail (the transition from excitons and free carriers to electron-hole liquid or plasma). We study the picosecond dynamics of electron-hole liquid condensation using several techniques of time-resolved optical spectroscopy and demonstrate its evaporation by femtosecond laser pulses. We also propose two new optical techniques for measurement of lifetime, diffusion coefficient and surface recombination velocity of excitons in diamond. The results obtained by these techniques are described theoretically using diffusion equation and compared with the results obtained by the transient grating diffraction measurement. Further we study two- and three-photon absorption and nonlinear refractive index in diamond.*

In nanocrystalline diamond we study the second and third harmonic generation and its physical origin. In superlattices of silicon nanocrystals in SiO₂ matrix we investigate the nonlinear transient absorption dynamics and carrier diffusion.

Keywords: *time-resolved laser spectroscopy, diamond, silicon, nanocrystals, nonlinear optics*

Obsah

Úvod.....	1
1. Experimentální metody časově rozlišené laserové spektroskopie	3
1.1. Laserové systémy a další použité vybavení	3
1.2. Experimentální metody	4
1.2.1. Rozmítací kamera.....	4
1.2.2. Excitace a sondování.....	5
1.2.3. Přechodná mřížka.....	6
1.2.4. Z-sken.....	7
2. Monokrystalický diamant	9
2.1. Úvod	9
2.2. Vzorky	10
2.3. Dvou a třífotonová absorpce v diamantu	11
2.3.1. Teorie dvou- a třífotonové absorpce	11
2.3.2. Analýza měření dvou- a třífotonové absorpce metodou z-sken.....	12
2.3.3. Dvou- a třífotonová absorpce a nelineární index lomu monokrystalického diamantu.....	14
2.4. Excitované nosiče náboje v objemových polovodičích.....	22
2.4.1. Excitony	22
2.4.2. Rezonanční nelineární jevy v polovodičích	24
2.4.3. Elektron-děrová kapalina	25
2.4.4. Popis kondenzačního procesu EHL pomocí kinetických rovnic.....	27
2.5. Časově integrovaná luminiscence excitonů a elektron-děrové kapaliny.....	29
2.6. Dynamika excitonů v diamantu – rekombinace a difúze	33
2.6.1. Časově rozlišená fotoluminiscence excitonů	34
2.6.2. Nové metody časově rozlišené spektroskopie a jejich použití k měření difúze a povrchové rekombinace excitonů v diamantu	37
2.6.3. Teorie třífotonově excitované indukované mřížky	45
2.6.4. Výsledky měření difúzního koeficientu pomocí indukované mřížky ..	50
2.7. Dynamika elektron-děrové kapaliny	55
2.7.1. Časově rozlišená luminiscence elektron-děrové kapaliny	55

2.7.2.	Kondenzace elektron-děrové kapaliny měřená metodou excitace a sondování	61
2.7.3.	Vypařování EHL pomocí třetího pulzu	71
2.8.	Závěr výzkumu monokrystalického diamantu	76
3.	Polovodičové nanokrystaly	78
3.1.	Úvod	78
3.2.	Nanokrystalický diamant	81
3.2.1.	Úvod	81
3.2.2.	Vzorky	81
3.2.3.	Generace harmonických frekvencí	82
	Generace druhé harmonické frekvence	83
	Generace třetí harmonické frekvence	87
3.2.4.	Závěr	88
3.3.	Křemíkové nanokrystaly	89
3.3.1.	Úvod	89
3.3.2.	Vzorky	91
3.3.3.	Základní optická charakterizace	92
3.3.4.	Nelineární jevy v dynamice přechodné absorpce	93
3.3.5.	Difúze nosičů v křemíkových nanokrystalech	103
3.3.6.	Závěr	105
	Závěr	106
	Summary	108
	Publikace autora	110
	Seznam použitých zkratk	111
	Citovaná literatura	112

Úvod

Disertační práce se zabývá výzkumem ultrarychlých optických nelinearit v několika různých polovodičových materiálech pomocí metod femtosekundové laserové spektroskopie. Význam polovodičů vzrostl po polovině minulého století, kdy nejprve vynález tranzistoru a poté rozvoj polovodičové fyziky zcela změnily svět výpočetní techniky. Jelikož elektronika založená na monokrystalickém křemíku (mikročipy) již dnes naráží na základní fyzikální limity v podobě kvantování stavů elektronů v součástkách nanometrových velikostí a velkých ztrát energie v podobě Joulova tepla, objevuje se silná snaha vyvinout integrované obvody na optické bázi, kde by přenos informace a její zpracování probíhalo pomocí fotonů a jejich interakce s látkou. Vytvořila se tak oblast polovodičové fyziky zabývající se převodem elektrické energie na světlo a naopak – optoelektronika. Právě z této oblasti je většina potenciálních aplikací námi zkoumaných materiálů, ať už jsou to zdroje či detektory záření, nelineárně optická či optoelektronická hradla nebo sluneční články.

Práce je členěna do tří hlavních kapitol. V první kapitole jsou podrobně popsány metody ultrarychlé optické spektroskopie, které jsme používali. Všechny experimenty probíhaly v optických laboratořích Katedry chemické fyziky a optiky MFF UK. Posloužily nám k výzkumu nelineární absorpce, dynamiky rekombinace fotoexcitovaných nosičů a jejich difúze v různých vzorcích.

Další kapitoly jsou rozděleny podle zkoumaných materiálů. Druhá kapitola se zaměřuje na monokrystalický diamant. V tomto materiálu jsme zkoumali velké množství různých nelineárně-optických jevů. Věnovali jsme se měření dvou- a třífotonové absorpce, dále jsme studovali časově integrovanou i časově rozlišenou hranovou luminiscenci diamantu (excitony a elektron-děrová kapalina). Zaměřili jsme se také na ultrarychlou dynamiku kondenzace elektron-děrové kapaliny a na její ovlivňování femtosekundovými laserovými pulzy. V neposlední řadě jsme studovali difúzi nosičů náboje a vyvinuli jsme dvě nové optické metody vhodné pro měření difúze a povrchové rekombinace excitonů v diamantu.

Ve třetí kapitole jsou shrnuty výsledky měření na dvou nanokrystalických materiálech. Jednak se jednalo o nanokrystalické diamantové membrány, kde jsme pozorovali generaci druhé a třetí harmonické frekvence a studovali jejich mikroskopický původ. Druhým nanokrystalickým materiálem byly supermřížky

nanokrystalů křemíku v SiO_2 , ve kterých jsme studovali zejména nelineární jevy spojené s přechodnou absorpcí a difúzi nosičů.

V závěru jsou shrnuty nejdůležitější výsledky získané během vypracování této disertační práce.

1. Experimentální metody časově rozlišené laserové spektroskopie

V první kapitole jsou popsána experimentální uspořádání, která jsme používali pro zkoumání nelineárně optických vlastností látek a dynamiky fotoexcitovaných nosičů náboje. V první části jsou shrnuty vlastnosti dvou femtosekundových laserových systémů, jež máme na Katedře chemické fyziky a optiky k dispozici. Ve druhé části jsou detailně popsány jednotlivé experimentální techniky a jejich realizace v laboratoři.

1.1. Laserové systémy a další použité vybavení

Základ laboratoří ultrarychlé optické spektroskopie na Katedře chemické fyziky a optiky MFF UK tvoří dva pulzní laserové systémy, které mají odlišné parametry výstupních pulzů. První laserový systém se skládá ze tří základních prvků. Čerpací laserové diody dodávají energii pevnolátkovému laseru Millenia Prime (krytal Nd:YLF, max. výkon 10 W) pracujícímu v kontinuálním režimu. Díky generaci druhé harmonické frekvence uvnitř rezonátoru je vlnová délka vystupujícího záření 532 nm. Svazek z tohoto laseru čerpá titan-safírový oscilátor Tsunami (Newport/Spectra Physics), který pomocí synchronizace módů generuje pulzy o délce 60-100 fs na vlnových délkách v oblasti 680-1100 nm (1,1-1,8 eV). Opakovací frekvence pulzů je 80 MHz, energie v pulzu až 25 nJ. K některým experimentům byl dále použit generátor druhé harmonické frekvence, který umožnil posunout vlnové délky pulzů do oblasti 340-550 nm (2,2-3,6 eV).

Druhý systém je postaven na podobném základu, tedy diodami čerpaný laser Millenia X a titan-safírový laser Tsunami. Pulzy jsou zde dále zesilovány v titan-safírovém regenerativním zesilovači Spitfire Pro F čerpaném Q-spínaným pevnolátkovým laserem Empower (vše Newport/Spectra Physics). Výsledkem jsou 100 fs pulzy na vlnové délce 800 nm s opakovací frekvencí 1 kHz a energií 3,5 mJ. Dvě třetiny výstupního svazku jsou odděleny děličem svazku a slouží k čerpání optického parametrického zesilovače Topas, který umožňuje generovat pulzy na vlnových délkách od střední UV do blízké IČ oblasti 235-2600 nm (0,5-5,3 eV) s energií 1-500 μ J v závislosti na použité vlnové délce. Zbylá třetina výkonu z výstupu ze zesilovače byla v některých experimentech použita ke generaci druhé, třetí a čtvrté

harmonické frekvence na vlnových délkách 400, 266 a 200 nm (3,1, 4,7 a 6,2 eV). Tento laserový systém byl použit pro měření pomocí metod z-sken, excitace a sondování, přechodné mřížky a časově rozlišené fotoluminiscence detekované rozmítací kamerou.

Chlazení vzorků probíhalo v heliovém kryostatu s uzavřeným cyklem (Janis Research), který umožňoval dosáhnout nejnižší teploty přibližně 13 K. Kryostat byl během měření za nízkých teplot kontinuálně čerpán turbomolekulární vývěvou, díky čemuž klesl dosažený tlak v okolí vzorku při pokojové teplotě pod 10^{-2} Pa.

K detekci časově integrované luminiscence jsme používali mřížkový spektrograf (MS125) vybavený CCD čipem (Andor DV420A). Ten byl kvůli snížení temného šumu chlazen Peltierovým článkem na -60 °C. Spektrograf umožňoval použití různých difrakčních mřížek. Spektrální citlivost soustavy byla dána citlivostí CCD čipu (200-950 nm) a byla změřena pomocí kalibrační lampy Oriol. Všechna naměřená data byla korigována na spektrální citlivost měřícího systému.

1.2. Experimentální metody

1.2.1. Rozmítací kamera

Jedním ze základních experimentů časově rozlišené laserové spektroskopie je měření dynamiky luminiscence po excitaci krátkým pulzem. Pokud je studovaný fotoluminiscenční signál na pikosekundové a delší časové škále, lze použít k měření časově rozlišené luminiscence tzv. rozmítací kameru. Luminiscenční pulz dopadající na fotokatodu z ní vyráží elektrony, které jsou dále urychleny. Při jejich průchodu zařízením je v kolmém směru přiloženo časově proměnné napětí, které zajistí rozmítnutí elektronů přicházejících v různých časech na zadní stěně kamery. Tam dopadají na fosforescenční stínítko a vzniklé prostorově oddělené fotony jsou detekovány CCD čipem. Spektrální rozlišení zajišťuje předřazený spektrograf. Použitá rozmítací kamera Hamamatsu C5680-24 může pracovat ve dvou různých režimech podle laserového systému použitého k excitaci vzorku. Při použití prvního systému s opakovací frekvencí 80 MHz se jedná o tzv. režim synchro-scan, kdy je rozmítací napětí synchronizováno pomocí signálu z fotodiody na opakovací frekvenci laseru a má tvar sinusové funkce. Při použití laserového zesilovače

s opakovací frekvencí pulzů 1 kHz funguje kamera v režimu single-sweep, kdy se pilovité proměnné napětí spouští vždy v určitém zpoždění po vydělení pulzu ze zesilovače. Hlavní výhodou rozvírací kamery oproti jiným metodám měření časově rozlišené luminiscence je rychlost, kdy během jednoho měření (typicky několik sekund až minut) získáme závislost fotoluminiscenčního signálu na vlnové délce a čase zároveň. V režimu single-sweep je možné měnit časovou délku přiloženého proměnného napětí a tím měnit časové okno měření v rozmezí od 1 ns do 1 ms. Omezením použití rozvírací kamery je její časové rozlišení, které se liší podle režimu provozu (synchro-scan 2 ps, single-sweep 70 ps) a je horší než např. u metody generace součtové frekvence (upkonverze). Jak je ukázáno v kap. 2.7.1, lze časové rozlišení v režimu single-sweep vylepšit asi na 20 ps zpracováním signálu pro jednotlivé pulzy (single shot) a jejich posunem v čase podle zvoleného referenčního optického signálu (nejčastěji rozptyl excitačního pulzu). Spektrální citlivost námi používaného systému byla 200-850 nm (1,45-6,2 eV).

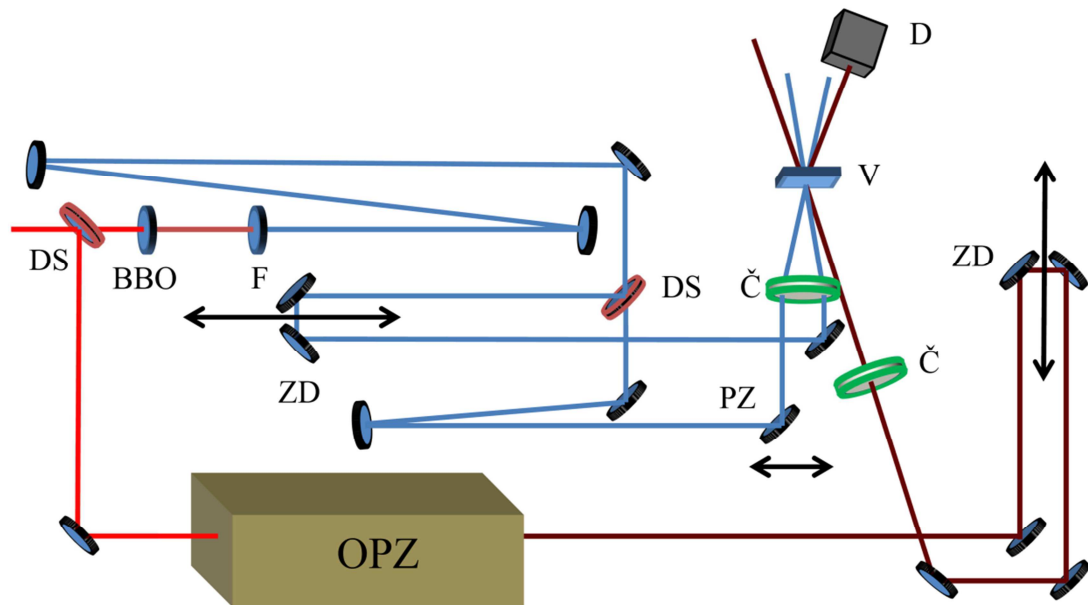
1.2.2. Excitace a sondování

Metoda excitace a sondování se používá zejména ke studiu ultrarychlé dynamiky nosičů náboje. Spočívá v měření změn odrazivosti či propustnosti vzorku v určitý okamžik po excitaci laserovým pulzem. Jak již název napovídá, na vzorek nejdříve dopadá excitační pulz, který vyvolá přechodné změny v absorpci a indexu lomu. Následně dochází k detekci odrazu nebo transmisi druhého sondovacího pulzu, jehož zpoždění je upravováno pomocí optické zpozdovací dráhy. Časové rozlišení, kterého je možné dosáhnout touto metodou, je omezeno zejména délkou použitých pulzů a pohybovalo se kolem 200-300 fs. K excitaci či sondování jsme používali buď výstup ze zesilovače na vlnové délce 800 nm (1,55 eV) a jeho 2., 3. a 4. harmonickou frekvenci nebo pulzy na libovolné vlnové délce 235 – 2600 nm (0,48-5,3 eV) generované v optickém parametrickém zesilovači. V případě degenerovaného měření byla stejná vlnová délka použita pro excitační i sondovací pulz. Oba svazky byly fokusovány vždy tak, aby velikost stopy excitačního svazku byla větší než velikost stopy sondovacího svazku. Výkon sondovacího svazku byl ve většině měření neutrálními optickými filtry snižován na méně než 1/100 výkonu excitačního svazku.

K detekci ve viditelné a blízké IČ oblasti jsme používali křemíkové fotodiody, ve střední IČ jsme měli k dispozici InAs fotodiody chlazenou Peltierovým článkem na -40°C . K oddělení signálu od šumu byl excitační svazek přerušován na poloviční frekvenci než byla opakovací frekvence laseru (500 Hz) digitálním přerušovačem (chopperem) a měřený signál sondovacího svazku byl detekován lock-in zesilovačem (synchronní detekce). Většina měření proběhla v transmisním uspořádání, kde změřený signál odpovídal poměru $\Delta T/T_0 = (T_e - T_0)/T_0$. Zde T_e je transmise vzorku po dopadu excitačního pulzu a T_0 je transmise neexcitovaného vzorku. Díky synchronní detekci se podařilo potlačit výkonový šum laseru a bylo možné detekovat relativní změny propustnosti v řádu 0,001 %.

1.2.3. Přechodná mřížka

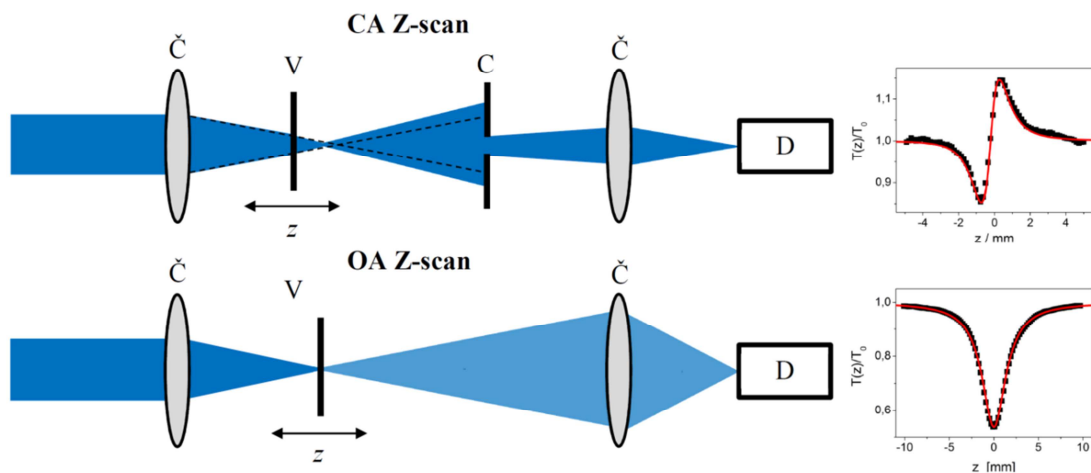
Tato metoda slouží ke studiu difúze a rekombinace fotoexcitovaných nosičů náboje v polovodičích. Jejím principem je vytvoření přechodné indexové nebo absorpční mřížky (tzn. periodicky modulovaného indexu lomu či absorpčního koeficientu) pomocí interference dvou excitačních pulzů dopadajících na vzorek pod určitým úhlem. Změny indexu lomu či absorpce jsou v nejjednodušším přiblížení lineárně závislé na hustotě excitovaných nosičů. Poté je zkoumána účinnost difrakce třetího pulzu na takto připravené mřížce v závislosti na zpoždění po excitaci. K vytvoření mřížky je nutné zajistit jak prostorový překryv dvou excitačních pulzů, tak i jejich vzájemné nulové časové zpoždění. Toho jsme dosahovali pomocí počítačem řízené zpožďovací dráhy. Dále byla použita druhá zpožďovací dráha, pomocí které byl nastavován čas dopadu sondovacího pulzu. Ke zjištění difúzního koeficientu je nutné změřit doznívání difrakční účinnosti mřížky pro několik různých mřížkových konstant (viz kap. 2.6.3). Díky změnám úhlu mezi dvěma excitačními svazky se nám podařilo vytvořit optické mřížky s mřížkovou periodou od 450 nm do 12 μm . Schéma použitého měření je na obr. 1.1.



Obr. 1.1. Schéma experimentálního uspořádání metody přechodné mřížky. DS – dělič svazku, ZD – zpožďovací dráha, V – vzorek, JZ – justovatelné zrcadlo, Č – čočka, BBO – nelineární krystal, F – spektrální filtr, OPZ – optický parametrický zesilovač, D - detektor.

1.2.4. Z-sken

Z-sken umožňuje měřit ultrarychlou nelineární odezvu materiálu. Její nejběžnější varianta se používá k určení velikosti nelineárního indexu lomu a dvoufotonové absorpce. Spočívá v posunu vzorku ve směru šíření fokusovaného laserového svazku pomocí lineární dráhy. Díky změně velikosti intenzity elektrického pole na vzorku v závislosti na jeho poloze vůči ohnisku lze pozorovat změny v propustnosti a z nich následně určit koeficient dvou- či třífotonové absorpce. Pokud je svazek za vzorkem v dalekém poli navíc omezen aperturou, lze kromě těchto změn sledovat i měnící se průměr svazku v důsledku autofokusace (defokusace) vlivem nelineárního indexu lomu. Z tvaru naměřených křivek a jejich závislosti na intenzitě je dále možné určit řád nelinearity (teorie v kap. 2.3.2). K měření byl použit výstup z optického parametrického zesilovače a k detekci křemíková fotodioda a lock-in zesilovač pracující na opakovací frekvenci zesilovače (1 kHz). Schéma experimentu je na obr. 1.2.

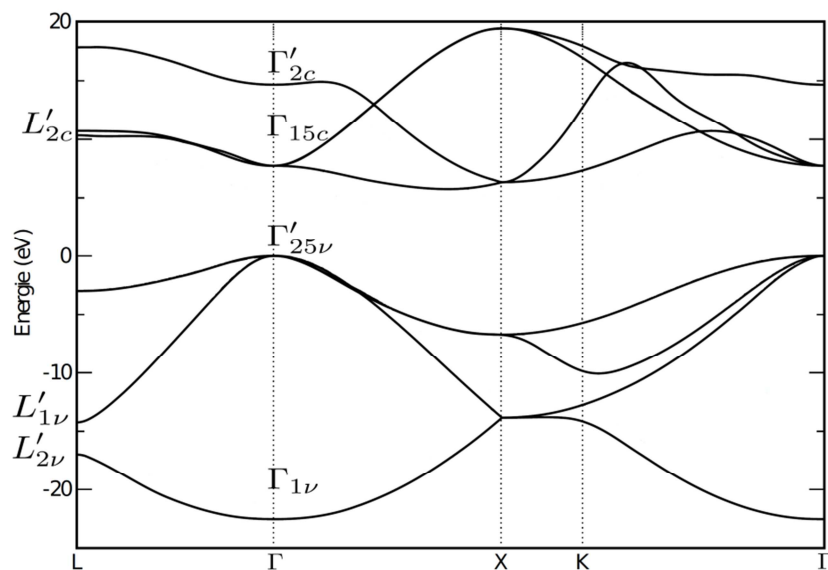


Obr. 1.2. Schéma experimentálního uspořádání pro obě varianty metody z-sken (CA – s clonou z angl. closed aperture, OA – bez clony z angl. open aperture). Vpravo jsou ukázky měření (body) a teoretických křivek v SiO_2 . V – vzorek, D – detektor, Č – čočka, C – clona, z – lineární posuv ve směru šíření svazku.

2. Monokrystalický diamant

2.1. Úvod

Hlavní část této práce je věnována studiu dynamiky fotoexcitovaných nosičů a nelineárních jevů v monokrystalickém diamantu. Diamant byl donedávna využíván v průmyslu hlavně díky svým extrémním mechanickým a tepelným vlastnostem. Díky dvojité plošně centrované kubické mřížce je tento materiál, tvořený kovalentně vázanými uhlíkovými atomy, nejtvrdším materiálem na světě a má také velkou tepelnou vodivost ($20 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [1]. Pohled na diamant jako na polovodič se objevil až v posledních desetiletích [2,3]. Jeho nepřímý zakázaný pás o šířce 5,5 eV (minimum vodivostního pásu je v Brillouinově zóně umístěno ve směru $\langle 100 \rangle$ v 76 % vzdálenosti mezi body Γ a X, viz obr. 2.1) mu dává v oblasti optoelektroniky unikátní spektrální interval propustnosti až do UV oblasti (225 nm). Dále je možné ho dopovat jak donory (N, P) [4], tak i akceptory (B) [5]. Vysoké jsou také maximální publikované hodnoty pohyblivosti nosičů náboje $\mu_e=4500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $\mu_h=3800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, které ho předurčují pro optoelektronické aplikace ve vysokofrekvenčních součástkách [6]. V poslední době je předmětem zkoumání několik bodových defektů v diamantu (N-V centrum dusíkové vakance, Cr, Ni, atd.), které se používají ke stabilní generaci jednotlivých fotonů a také ke kvantově-optickým a spintronickým experimentům [7,8].



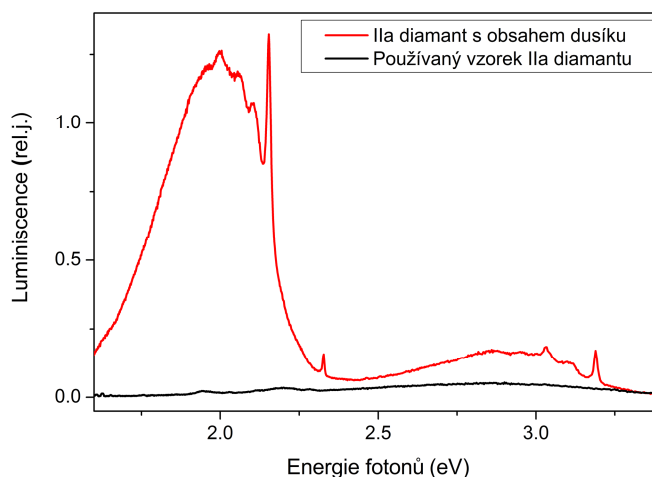
Obr. 2.1. Energetická pásová struktura diamantu, převzato z [9].

Dlouhou dobu byla zdrojem diamantů pouze přírodní naleziště. V 50. letech 20. století byla vyvinuta technologie přípravy umělých diamantů za vysoké teploty a tlaku (HPHT z angl. high pressure high temperature), která v podstatě simuluje podmínky vzniku přírodních diamantů [10]. Druhou dostupnou a levnější možností, jak připravovat diamant na nejrůznějších substrátech, je chemická depozice z plynné fáze (CVD z angl. chemical vapor deposition) [2]. V tomto případě je možné připravit různé krystalické formy (mono-, poly- i nanokrystalický diamant) a zároveň řízeně dopovat jednotlivé vrstvy ve vzorcích borem či fosforem a vytvářet p-n struktury. Diamant se v optoelektronice používá např. jako detektor vysokoenergetických fotonů či částic, zejména kvůli své vysoké radiační odolnosti. Silná hranová luminiscence diamantu v UV oblasti (235 nm) pocházející z rekombinace volných excitonů s optickými fonony již byla také využita, a to pro konstrukci UV LED [11,12]. Velká část této práce byla věnována právě výzkumu rekombinace a difúze excitonů a volných nosičů v monokrystalickém diamantu, tedy procesů, které hrají při konstrukci optoelektronických součástí klíčovou roli. Dále jsme se zaměřili na nelineární jevy spojené s velkou hustotou generovaných nosičů (elektron-děrová kapalina) a na nelineární absorpční procesy.

2.2. Vzorky

Dva vzorky IIA monokrystalického diamantu, které jsme pro výzkum používali, byly komerčně dostupné destičky zakoupené od firmy ElementSix. Vzorky měly rozměry 4,5×4,5×0,5 mm a orientaci ve směru <100>. Tyto vzorky byly připraveny metodou CVD s garantovaným obsahem příměsí méně než 5 ppb dusíku a 1 ppb boru. Dle specifikací výrobce měl jejich povrch hrubost menší než 5 nm a pro některá měření byl zakončen vodíkem či kyslíkem na FZÚ AV ČR. Většina měření však probíhala bez chemické terminace povrchu. K základní charakterizaci luminiscenčních vlastností a určení množství hlubokých příměsí nám posoužila časově integrovaná luminiscence excitovaná He-Cd laserem na vlnové délce 325 nm (3,8 eV), tedy pod energií zakázaného pásu diamantu. Na obr. 2.2 je srovnání luminiscenčního spektra jednoho ze vzorků, které jsme používali v této práci (černá křivka), s jiným IIA diamantem s vyšším obsahem příměsí, zejména dusíku (červená křivka). Zde silná zářivá rekombinace v oblasti 1,6-2,2 eV odpovídá luminiscenci

tzv. N-V centra (atom dusíku+vakance) [13]. V námi zkoumaném vzorku byl přítomný pouze slabý pás luminiscence v oblasti kolem 2,5-3,2 eV, který je často připisován dislokacím [13]. Tato spektra byla získána integrací luminiscence po dobu deseti minut a z porovnání s ostatními materiály plyne, že pozorovaná luminiscence je velmi slabá.

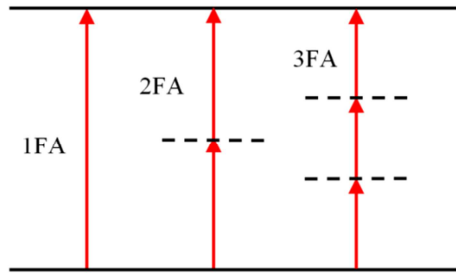


Obr. 2.2. Časově integrovaná luminiscence dvou monokrystalických diamantových vzorků excitovaná kontinuálním laserem (3,8 eV).

2.3. Dvou a třífotonová absorpce v diamantu

2.3.1. Teorie dvou- a třífotonové absorpce

Interakce světla s látkou je v nejjednodušším případě v semiklasickém přiblížení popisována kvantovým dvouhladinovým modelem látky a klasickým elektromagnetickým polem. Řešení Schrödingerovy rovnice pomocí poruchového počtu prvního řádu potom dává tzv. Fermiho zlaté pravidlo určující pravděpodobnost přechodu elektronu ze základního do excitovaného stavu za současné absorpce jednoho fotonu o příslušné energii. Pokud ovšem výpočet rozšíříme o další řády poruchového počtu, výsledkem jsou nelineární absorpční procesy, kdy při excitaci jednoho elektronu jsou absorbovány dva či více fotonů (ilustrace na obr. 2.3).



Obr. 2.3. Ilustrace vícefotonových přechodů v dvouhladinovém kvantovém systému. Přerušovanými přímkami jsou naznačeny virtuální energetické hladiny.

Díky tomu je absorpční koeficient závislý na intenzitě světla a neplatí již jednoduchý Beer-Lambertův zákon pro exponenciální úbytek intenzity světla se vzdáleností uraženou v materiálu. Pro úbytek intenzity při šíření materiálem platí:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3, \quad (2.1)$$

kde α_1 , α_2 a α_3 jsou koeficienty jedno-, dvou- a třífotonové absorpce. Z tohoto vztahu lze snadno separováním proměnných a následnou integrací získat vyjádření $z(I)$, z něž lze v případě přítomnosti pouze jednoho typu vícefotonové absorpce inverzí vypočítat $I(z)$. Pro čistou dvou- a třífotonovou absorpci potom získáme vztahy:

$$I_{2\text{ fot}}(z) = \frac{1}{1/I_0 + \alpha_2 z} \quad (2.2)$$

$$I_{3\text{ fot}}(z) = \frac{1}{\sqrt{1/I_0^2 + 2\alpha_3 z}}, \quad (2.3)$$

ze kterých bude vycházet analýza měření nelineární absorpce v diamantu pomocí metody Z-scan popsaná v následující kapitole.

2.3.2. Analýza měření dvou- a třífotonové absorpce metodou z-sken

Nejběžněji používanou metodou pro určení nelineárního indexu lomu a nelineární absorpce materiálů je tzv. z-sken. Schéma a princip měření jsou podrobně popsány v kap. 1.2.4. Teoreticky byla tato metoda popsána pro případy, kdy vzorek vykazuje nelineární index lomu či dvou a vícefotonovou absorpci a příslušné vztahy lze nalézt v literatuře [14,15]. My jsme se věnovali především nelineární absorpci a

analýzu jsme rozšířili na případ dvou- a třífotonové absorpce přítomné současně v jednom spektrálním intervalu. Popis výsledků měření vychází ze vztahů (2.2) a (2.3). Dále předpokládáme, že intenzita laserového pulzu má v prostoru a čase Gaussovský tvar a odpovídá vztahu:

$$I(r, z, t) = I_0 e^{-\frac{r^2}{\tau_p^2}} \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}}, \quad w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}, \quad z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (2.4)$$

kde r a z jsou válcové souřadnice, λ je vlnová délka světla, w_0 je Gaussovská pološířka v ohnisku svazku a τ_p je časová délka pulzu. V aproximaci tenkého vzorku, kdy tloušťka vzorku je menší než ohnisková hloubka svazku z_0 a šířku svazku uvnitř vzorku lze považovat za nezávislou na souřadnici z , lze intenzita svazku po průchodu vzorkem vyjádřit pomocí vztahů (2.2), (2.3) a (2.4). Integrací přes t , r a θ (radiální úhel) a vydělením celkovou energií v pulzu před průchodem vzorkem získáme normovanou transmitanci $T(z)/T_0$ [14,16], kterou měříme v experimentu:

$$\text{Dvoufotonová absorpce: } T(z)/T_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w^2(z)}{\sqrt{\pi} I_0 \alpha_2 w_0^2} \ln \left| 1 + \frac{I_0 \alpha_2 w_0^2 e^{-t^2}}{w^2(z)} \right| dt \quad (2.5)$$

$$\text{Třífotonová absorpce: } T(z)/T_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w^2(z)}{2\sqrt{2\pi\alpha_3} I_0 w_0^2} \ln \left| \frac{\sqrt{1 + \frac{w^4(z)}{2I_0^2 \alpha_3 w_0^4 e^{-2t^2}} + 1}}{\sqrt{1 + \frac{w^4(z)}{2I_0^2 \alpha_3 w_0^4 e^{-2t^2}} - 1}} \right| dt \quad (2.6)$$

Pokud je ve vzorku v nějaké spektrální oblasti zároveň přítomná jak dvou-, tak třífotonová absorpce, je nutné provést numerický výpočet. Řešení diferenciální rovnice (2.1) má tvar:

$$z(I) = \frac{1}{\alpha_2 I} - \frac{1}{\alpha_2 I_0} + \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2} \left(\ln \left| \frac{(\alpha_3 I_0 + \alpha_2) I}{(\alpha_3 I + \alpha_2) I_0} \right| \right) \quad (2.7)$$

Inverzní funkce nemá v tomto případě analytické vyjádření. Abychom byli schopni spočítat $T(z)/T_0$, museli jsme nejprve numericky invertovat funkci (2.7). Takto získanou intenzitu světla jsme dále zintegrovali opět přes prostorové a časové souřadnice r a t pro každou polohu vzorku z . Získaná křivka byla vydělena energií v pulzu a výsledné křivky byly použity k fitování naměřených dat ve spektrálním

intervalu, kde docházelo k překrývání dvou- a třífotonové absorpce (viz následující kapitola).

2.3.3. Dvou- a třífotonová absorpce a nelineární index lomu monokrystalického diamantu

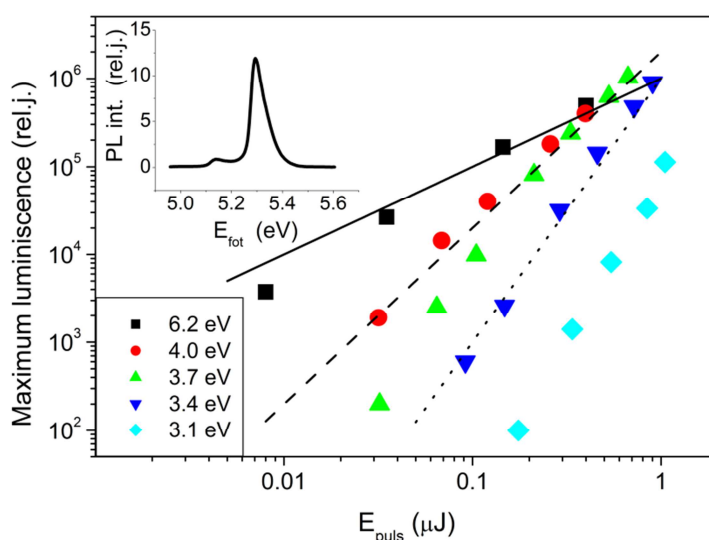
Monokrystalický diamant vykazuje díky velké šířce zakázaného pásu 5,5 eV propustnost v celé viditelné a UV oblasti až do vlnové délky 225 nm. Jelikož má nepřímý zakázaný pás, je kvůli dodržení zachování kvaziimpulzu klasická absorpce doprovázena emisí či absorpcí fononu. Pokud ovšem překročí energie fotonu velikost nejnižšího přímého přechodu (v Γ -bodě 6,8 – 7,3 eV [9,17-19]), není již fonon třeba a pravděpodobnost absorpce výrazně stoupne. Hodnota 7 eV odpovídá vlnové délce světla 177 nm. V této oblasti není jednoduše možné spojitě ladit zdroj světla a navíc má lineární absorpční koeficient velkou hodnotu v řádu 10^4 cm^{-1} [20]. Transmisní měření šířky nejnižšího přímého přechodu v diamantu je tedy v podstatě neproveditelné a v minulosti se pro její stanovení používalo měření reflektivity [20].

Pokud ovšem použijeme dvoufotonovou absorpci, dostaneme se již do oblasti vlnových délek dosažitelných naším laserovým systémem. Naším cílem bylo ladit energii fotonů kolem poloviny přímého zakázaného pásu (3,5 eV, 350 nm) a pomocí měření spektra koeficientu dvoufotonové absorpce určit šířku přímého zakázaného pásu diamantu. Navíc jsme díky možnosti použití vysokých intenzit očekávali třífotonovou absorpci na energiích fotonů pod polovinou šířky přímého zakázaného pásu. Všechna měření dvou- a třífotonové absorpce a nelineárního indexu lomu byla provedena při pokojové teplotě $T = 295 \text{ K}$.

Dvoufotonová absorpce byla již v diamantu pozorována [17,21,22]. Co se týče třífotonové absorpce, ta je v pevných látkách poměrně vzácná a byla zjištěna např. u širokopásových polovodičů jako je ZnO či ZnS [23,24] nebo v křemíku [25]. V diamantu byla pozorována poprvé v rámci této práce [26]. Jak bude ukázáno dále, nejedná se v případě diamantu o přímý třífotonový přechod, přestože jsme pozorovali kubickou intenzitní závislost jak v z-skenu, tak v luminiscenci.

Nejprve jsme využili silné fotoluminiscence excitonů popsané v kapitole 2.5. Díky velké vazebné energii excitonu v diamantu je možné uvažovat, že téměř všechny volné nosiče vyprodukované excitačním pulzem jsou vázány v tomto stavu a

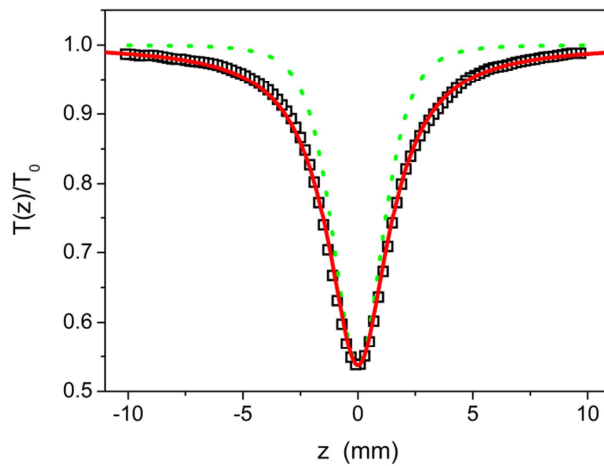
účastní se luminiscence na 5,28 eV (podrobná diskuse v kap. 2.6.2). Její intenzita je tedy přímo úměrná počtu excitovaných nosičů [27]. Toho lze využít pro stanovení řádu nelineární absorpce. Zde je třeba uvést dvě poznámky. Za prvé, při pokojové teplotě jsme nepozorovali žádné změny tvaru excitonového luminiscenčního spektra, díky čemuž můžeme vyloučit ovlivnění její intenzity Augerovou rekombinací při vysokých hustotách nosičů (překročení Mottova přechodu). Za druhé zde předpokládáme, že excitonová luminiscence není výrazně ovlivněna přítomností příměsových stavů uvnitř zakázaného pásu našeho vzorku, které by působily jako záchytná centra pro excitony. Tento předpoklad vychází z faktu, že jsme nepozorovali luminiscenci excitonů vázaných na mělkých příměsích. Výsledky měření spolu s přímkami odpovídajícími jedno-, dvou- a třífotonové absorpci jsou na obr. 2.4, kde je znázorněna závislost intenzity luminiscence volného excitonu na energii excitačního pulzu v log-log škále. Energie excitačních fotonů byla měněna v rozsahu 3,1 – 6,2 eV a z obrázku je patrné, že absorpční proces přechází z dvou- na třífotonový v oblasti kolem 3,7 eV.



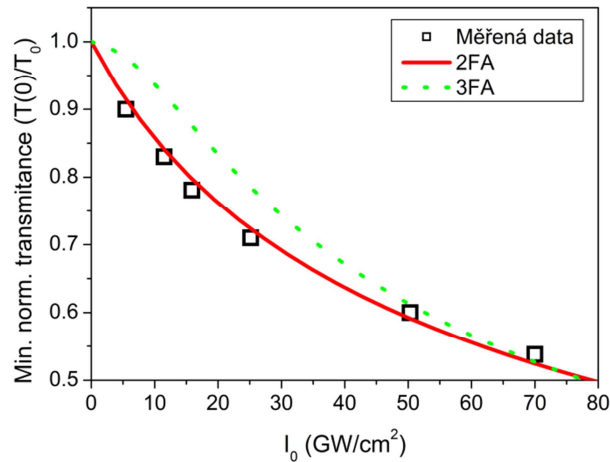
Obr. 2.4. Závislost intenzity luminiscence volného excitonu v monokrystalickém diamantu na excitačním výkonu pro různé energie excitačních fotonů (3,1 – 6,2 eV, $T=295$ K). Přímký vyjadřují lineární (plná), kvadratickou (přerušovaná) a kubickou (tečkovaná) závislost. Vložený obr.: Měřené spektrum luminiscence excitonu v diamantu při pokojové teplotě.

Měření intenzitní závislosti nelineárně excitované luminiscence nám umožnilo studovat řád nelineárního absorpčního procesu na dané energii fotonů.

Abychom byli schopni určit koeficienty dvou- a třífotonové absorpce α_2 a α_3 , použili jsme metodu OA z-sken (viz kap. 1.2.4). Nejprve jsme změřili koeficient dvoufotonové absorpce na energii 4 eV (310 nm). Naměřené výsledky na obr. 2.5 a 2.6. jsou vždy porovnány s fity podle (2.5) (červené křivky) a (2.6) (zelené křivky), aby bylo patrné, jaký typ nelinearity převládá na dané energii fotonů. Gaussovská pološířka svazku v ohnisku byla $w_0=10,2 \mu\text{m}$ a byla při tomto i dalších experimentech určena z parametrů laserového svazku změřených metodou skenovací hrany [28]. Jak je patrné, na této vlnové délce je absorpční proces čistě dvoufotonový, což dokládá také intenzitní závislost minima křivek z-skeny na obr. 2.6. Naměřená hodnota $\alpha_2 = 0,9 \text{ cm/GW}$ odpovídá dříve publikovaným hodnotám $0,75 \text{ cm/GW}$ [21] na 4 eV a $2,2 \text{ cm/GW}$ na 4,96 eV [22].

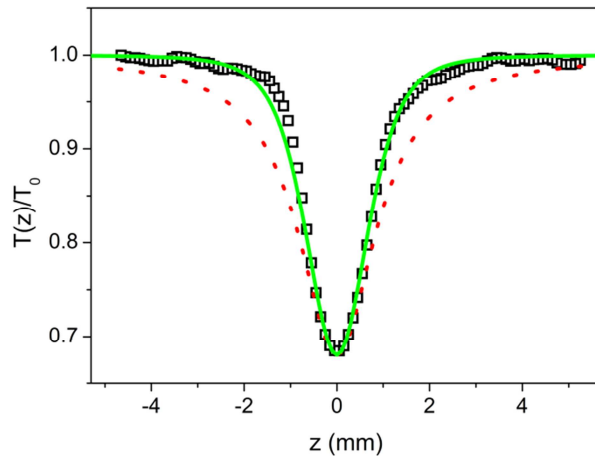


Obr. 2.5. Měření OA z-sken v monokrystalickém diamantu na energii fotonů 4 eV. Parametry fitu: $w_0=10,2 \mu\text{m}$, $I_0=70 \text{ GW/cm}^2$, $\alpha_2=0,9 \text{ cm/GW}$. Křivky byly fitovány pomocí (2.5) (červená) a (2.6) (zelená).

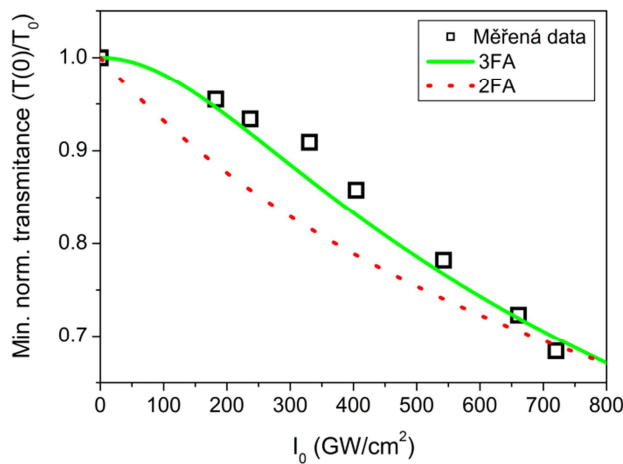


Obr. 2.6. Závislost minima křivek z-skenu na intenzitě dopadajícího světla s energií fotonů 4 eV (viz obr. 2.5.), porovnání s výpočtem dle (2.5) (červená křivka) a (2.6) (zelená křivka).

Dále jsme zkoumali nelineární absorpci na menších energiích fotonů (větších vlnových délkách), kde jsme dříve pozorovali závislost intenzity luminiscence excitonů na třetí mocnině excitační intenzity. Na energii fotonů 3,1 eV (400 nm) odpovídá měřená křivka z-skenu čisté třífotonové absorpci, což potvrzuje opět intenzitní měření (obr. 2.7 a 2.8). Je evidentní, že na této vlnové délce jsme již pod polovinou přímého zakázaného pásu a absorpční proces se mění z přímého dvoufotonového na třífotonový. Mikroskopickou podstatu tohoto procesu budeme diskutovat spolu se spektrální závislostí nelineárních absorpčních koeficientů dále. Naměřená hodnota třífotonového absorpčního koeficientu v diamantu α_3 (3,1 eV) = $2,3 \times 10^{-4}$ cm³/GW² může být porovnána např. s krystaly ZnO a ZnS, kde α_3 nabývá hodnot řádu 10^{-3} cm³/GW² [23]. Ze srovnání je patrné, že třífotonová absorpce v diamantu je slabší a proto je měřitelná pouze za vysokých špičkových intenzit I_0 .

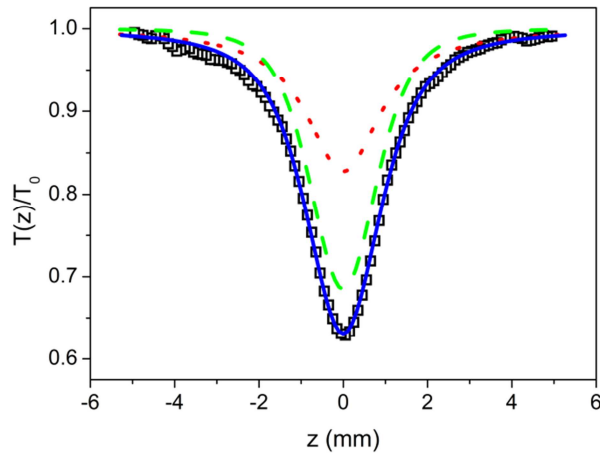


Obr. 2.7. Měření OA z-sken v monokrystalickém diamantu na energii fotonů 3,1 eV. Parametry fitu: $w_0=10 \mu\text{m}$, $I_0=720 \text{ GW/cm}^2$, $\alpha_3=2,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$. Křivky byly fitovány podle vztahů (2.5) (červená) a (2.6) (zelená).



Obr. 2.8. Závislost minima křivek z-skeny na intenzitě dopadajícího světla s energií fotonů 3,1 eV (viz obr. 2.7.), porovnání s výpočtem dle (2.5) (červená křivka) a (2.6) (zelená křivka).

Dále jsme se zaměřili na interval energií kolem 3,4 – 3,7 eV, kde byl v luminiscenci pozorován přechod od dvou- ke třífotonové absorpci. Měření na energii 3,55 eV je na obr. 2.9. Zde je porovnání s analýzou vycházející ze vztahu (2.7) pro současnou přítomnost obou nelineárních absorpčních procesů, tedy jak dvou-, tak třífotonové absorpce. Jak je vidět, skutečně lze měřenou křivku dobře popsat kombinací obou řádů nelineární absorpce.



Obr. 2.9. Měření OA z-sken v monokrystalickém diamantu na energii fotonů 3,55 eV. Parametry fitu: $w_0=10 \mu\text{m}$, $I_0=160 \text{ GW/cm}^2$, $\alpha_2=0,08 \text{ cm/GW}$, $\alpha_3=4,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$. Křivky byly vypočteny podle (2.5) (červená), (2.6) (zelená) a numerické integrace inverzní funkce (2.7) (modrá).

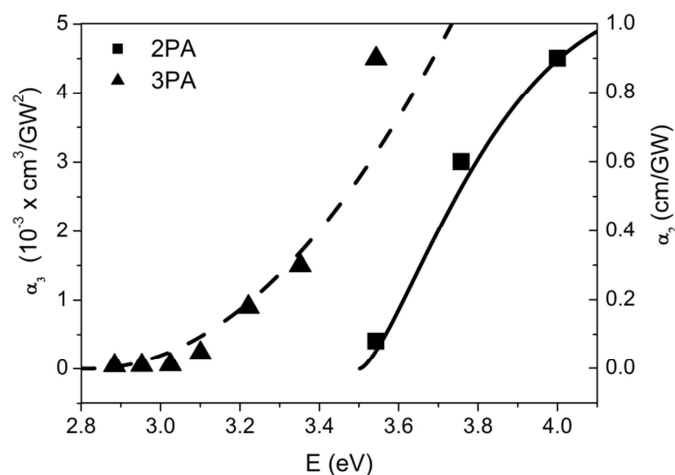
Nakonec jsme z naměřených hodnot sestavili spektra dvou- a třífotonového absorpčního koeficientu. Výsledky jsou zobrazeny na obr. 2.10. V případě dvoufotonové absorpce odpovídá spektrum teorii přímého dvoufotonového přechodu v polovodiči, kdy $\alpha_2^{(d)} \approx ((2\xi - 1) / \xi^5)^{3/2}$, $\xi = \hbar\omega / E_g$ [29]. Plná křivka v obr. 2.10 byla vypočtena podle tohoto vztahu s šířkou přímého zakázaného pásu 6,9 eV.

Naproti tomu spektrum koeficientu třífotonové absorpce neodpovídá přímému třífotonovému přechodu, jelikož nevykazuje náběžnou hranu na energii fotonů $E_g / 3$ kolem 2,3 eV, kterou předpovídá teorie [30-32]. Jak je vidět z obr. 2.10, měřitelné hodnoty α_3 jsme pozorovali až nad 2,7 eV, kde jsme se již pohybovali nad polovinou nepřímého zakázaného pásu. I tvar spektra spíše odpovídá teoretickému tvaru pro nepřímou dvoufotonovou absorpci $\alpha_2 \approx (2\hbar\omega - E_{gi} - \hbar\Omega)^2$ [29] se šířkou zakázaného pásu 5,5 eV. Otázkou tedy zůstává, proč jsme jak v luminiscenci, tak v z-skenu, pozorovali kubickou závislost na intenzitě.

Vysvětlení by mohlo spočívat v intenzitně závislé generaci fononů, která může způsobit výrazný nárůst pravděpodobnosti nepřímého dvoufotonového přechodu. Pravděpodobnost nepřímé dvoufotonové absorpce závisí jednak na druhé mocnině intenzity světla (počtu fotonů), ale také na počtu fononů díky členům

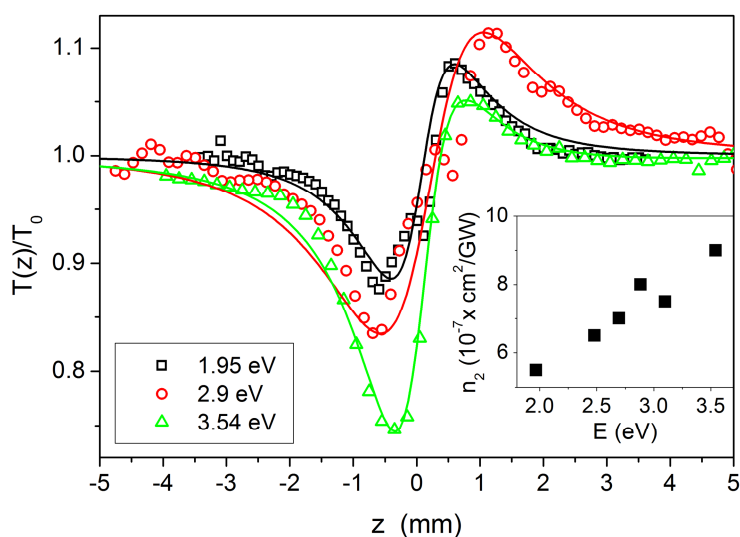
$(n_{ph}+1)$ a n_{ph} pro emisi a absorpci fononu. Pro nárůst pravděpodobnosti absorpce ovšem nelze uvažovat Γ -fonony vytvořené Ramanovým rozptylem, které se nemohou účastnit nepřímého přechodu kvůli zákonu zachování kvaziimpulzu. Zdrojem fononů ovšem může být tzv. dvoufononový Ramanův rozptyl, kdy dochází ke snížení energie rozptýleného fotonu o dvojnásobek energie fononu, přičemž v materiálu dochází ke generaci dvou fononů. Tento proces byl v diamantu pozorován [33] i teoreticky popsán [34] a oproti klasickému Ramanovu rozptylu v něm mohou vznikat i fonony mimo bod Γ v Brillouinově zóně, které se dále mohou zúčastnit absorpčního procesu. Díky tomu se patrně při vysokých intenzitách jeví nelineární absorpce v tomto intervalu vlnových délek jako třífotonová. Díky spektrální závislosti α_3 však můžeme spolehlivě vyloučit původ měřené třífotonové absorpce v diamantu v přímém třífotonovém přechodu.

Existuje ještě další možné vysvětlení spektrálního průběhu třífotonového absorpčního koeficientu. Spočívá v nepřímé dvoufotonové absorpci následované absorpcí na volných nosičích. V tomto případě bychom ovšem měli pozorovat pouze malou odchylku od kvadratické závislosti na intenzitě, jelikož absorpce na volných nosičích je v tomto spektrálním oboru velice slabá [17].



Obr. 2.10. Spektra nelineárních absorpčních koeficientů α_2 (čtverce) a α_3 (trojúhelníky) v monokrystalickém diamantu měřená při pokojové teplotě. Srovnání s teoretickými spektry přímého dvoufotonového přechodu s šířkou zakázaného pásu $E_{gd}=6,9$ eV (plná křivka) a nepřímého dvoufotonového přechodu s $E_{gi}=5,5$ eV (přerušovaná křivka).

Abychom vyloučili ovlivnění měření autofokusací, změřili jsme na několika vlnových délkách také velikost nelineárního indexu lomu n_2 pomocí CA z-skenů (se zavřenou aperturou, viz kap. 1.2.4). Výsledky jsou i s naměřenými hodnotami n_2 na obr. 2.11. V oblasti fotonových energií, kde byla pozorována třífotonová absorpce, měl nelineární index lomu dostatečně nízké hodnoty, abychom mohli vyloučit významný vliv autofokusace na měření nelineární absorpce. Tato skutečnost byla potvrzena i nezávislými měřeními intenzitní závislosti luminiscence pro několik různých velikostí stopy svazku.



Obr. 2.11. Měření CA z-sken v monokrystalickém diamantu na třech různých energiích fotonů (body) s naitovanými křivkami. Vypočtené spektrum nelineárního indexu lomu n_2 je v pravém dolním rohu.

Závěrem lze říci, že se nám podařilo pomocí měření spekter dvou- a třífotonového absorpčního koeficientu stanovit velikost nejnižšího přímého přechodu v diamantu jako 6,9 eV. Naměřené nelineární absorpční koeficienty navíc dále posloužily k odhadu počátečních hustot excitovaných nosičů při měřeních dynamiky excitonů a elektron-děrové kapaliny v diamantu.

2.4. Excitované nosiče náboje v objemových polovodičích

V této kapitole shrneme nejdůležitější teoretické poznatky týkající se excitovaných nosičů náboje v polovodičích. Odvodíme také některé luminiscenční vlastnosti diamantu, které jsme dále experimentálně pozorovali a popíšeme teoreticky dynamiku kondenzace elektron-děrové kapaliny.

2.4.1. Excitony

Důležitou vlastností polovodičů, která se využívá nejen při konstrukci optoelektronických součástek, ale i pro zkoumání základních vlastností elektron-děrových systémů, je přítomnost vázaného stavu díry a elektronu, tzv. excitonu. Tento stav je důsledkem působení Coulombovské interakce mezi excitovaným elektronem a dírou. Schrödingerova rovnice má v tomto případě v aproximaci efektivní hmotnosti tvar:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0|\vec{r}|} \right) \psi(\vec{R}, \vec{r}) = (E - E_g) \psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.8)$$

kde $M = m_e + m_h$ a $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ jsou celková a redukovaná hmotnost excitonu

vycházející z efektivních hmot elektronu m_e a díry m_h , $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h}$ je polohový

vektor těžiště excitonu a $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$ popisuje vzájemný pohyb elektronu a díry. E_g je potom šířka zakázaného pásu. Při jejím řešení lze využít podobnosti s atomem vodíku. Vlnovou funkci $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ je možné napsat jako $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \phi(\vec{r})$ a separovat tak pohyb těžiště excitonu a vzájemný pohyb elektronu a díry. Díky tomu lze vyjádřit energii excitonu a zároveň střední vzdálenost mezi elektronem a dírou, tzv. Bohrov poloměr, jako:

$$E_{FE}(n, \vec{k}) = E_g - \frac{\mu}{\epsilon_r^2 m_0} \frac{Ry}{n^2} + \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2M}, \quad (2.9)$$

$$a_{FE} = \epsilon_r \frac{m_0}{\mu} a_H, \quad (2.10)$$

kde n je přirozené číslo, \vec{k} vlnový vektor popisující pohyb těžiště excitonu, a_H je Bohrovův poloměr atomu vodíku a $Ry=13,6$ eV je tzv. Rydbergova konstanta. V těchto vztazích vystupují navíc oproti atomu vodíku redukovaná hmotnost excitonu μ daná pásovou strukturou polovodiče a relativní permitivita materiálu ϵ_r , která představuje střední stínění Coulombova potenciálu působícího mezi vázanými kvazičásticemi. S použitím těchto konstant lze odhadnout vazebnou energii excitonu v typickém polovodiči ($m_e \approx 0,1 m_0$, $m_h \approx m_0$, $\epsilon_r \approx 10$) jako $E_{FE} \approx 10$ meV. Z toho vyplývá, že u většiny polovodičů lze excitony pozorovat pouze za nízkých teplot. Excitony se dělí podle velikosti Bohrova poloměru na Frenkelův ($a_{FE} < 1$ nm, převládá v iontových krystalech) a Wannierův ($a_{FE} > 1$ nm), přičemž v polovodičích s kovalentními vazbami se vyskytují zejména Wannierovy excitony.

Po excitaci laserovým světlem vzniknou v polovodiči volné nosiče, které po relaxaci do minim pásů formují excitony. Rovnovážný stav mezi volnými nosiči a excitony v tomto systému závisí na teplotě a celkové hustotě nosičů. Tuto rovnováhu lze popsat Boltzmannovou statistikou pomocí tzv. rovnovážné konstanty n^* [35,36]:

$$n^* = \frac{n_{FC}}{n_{FE}} = \frac{g_e g_h}{g_{FE}} \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{FE}}{k_B T}}, \quad (2.11)$$

kde n_{FC} a n_{FE} jsou hustoty volných nosičů a excitonů, g_e , g_h a g_{FE} jsou degenerační faktory pro elektrony, díry a excitony a $m^* = m_e m_h / m_{FE}$. V rovnovážném stavu je možné použít tento vztah pro výpočet hustoty excitonů při dané teplotě a známé celkové hustotě excitovaných nosičů.

Nejtypičtějším projevem přítomnosti excitonů v nepřímém polovodiči je jejich luminiscence. Aby byl v případě nepřímého přechodu dodržen zákon zachování kvazihybnosti, musí se luminiscenčního přechodu účastnit jeden nebo více fononů. Z toho vyplývá, že luminiscenční spektrum excitonu může obsahovat několik pásů odpovídajících různým fononovým replikám. Díky tomu, že energie emitovaných fotonů je snížena oproti energetické hladině excitonu právě o energii emitovaného fononu (fononů), není v nepřímém polovodiči excitonová luminiscence reabsorbována nebo je tato absorpce velmi slabá z důvodu malé populace fononů potřebných ke zpětnému absorpčnímu procesu. Na druhou stranu je kvantově mechanická pravděpodobnost luminiscenčního přechodu o několik řádů menší (typicky o 4 řády) než u přímých polovodičů, což se projevuje mnohem delší zářivou dobou života excitonů. Tvar excitonového luminiscenčního spektra je možné spočítat

z hustoty stavů excitonů vycházející z (2.9) a Maxwell-Boltzmanova rozdělení jejich rychlostí jako [27]:

$$I(h\nu) \cong \left[\hbar\omega - (E_g - E_{FE} - \hbar\Omega) \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - (E_g - E_{FE} - \hbar\Omega)}{k_B T} \right), \quad (2.12)$$

kde $\hbar\omega$ je energie emitovaných fotonů a E_g , E_{FE} a $\hbar\Omega$ jsou energie zakázaného pásu, excitonové hladiny a fononu, který se přechodu účastní. Základními znaky luminiscence excitonů jsou lineární závislost její intenzity na intenzitě excitace a luminiscenční spektrum ve tvaru obráceného Maxwell-Boltzmannova rozdělení. Z tvaru luminiscenčního spektra lze pomocí vztahu (2.12) určit efektivní teplotu excitonů.

2.4.2. Rezonanční nelineární jevy v polovodičích

V této podkapitole se budeme věnovat shrnutí nelineárně optických procesů, které lze v polovodičích pozorovat [27] a které souvisí s vysokou hustotou excitovaných nosičů náboje. Zejména se zaměříme na teoretický popis vzniku a vlastností tzv. elektron-děrové kapaliny (EHL – z anglického electron-hole liquid), jejímž experimentálním studiem jsme se především zabývali.

Obecně lze nelineární optické procesy rozdělit do dvou kategorií podle typu interakce s látkou. První z nich jsou tzv. nerezonanční jevy, které nesouvisí s populací elektronů a děr (nejsou ovlivněny přítomností reálné energetické hladiny). Jedná se zejména o generaci harmonických frekvencí či optickou parametrickou generaci. K aplikaci těchto jevů v praxi se běžně používají dielektrické anizotropní krystaly (BBO, KDP), jejichž zakázaný pás má mnohem větší šířku než jsou energie dopadajících i generovaných fotonů, a které mají velkou hodnotu nelineární susceptibility druhého řádu díky nižší symetrii krystalové mřížky.

Druhá kategorie zahrnuje tzv. rezonanční nelinearity. Tyto přímo souvisí s populací reálné energetické hladiny nebo v případě polovodičů s populacemi ve vodivostním a valenčním pásu. Děje v elektron-děrovém systému obecně závisí na intenzitě excitace a dělí se na jevy slabého, středního a silného buzení. Rozdělení souvisí s hustotou generovaných nosičů a Bohrovým poloměrem excitonu a_{FE} v daném materiálu. Pokud je střední vzdálenost mezi kvazičásticemi větší než a_{FE} (v diamantu 1,57 nm [37]), hovoříme o režimu slabého buzení. Tato podmínka je

splněna pro hustotu generovaných nosičů mnohem menší než hustota při Mottově přechodu $n_{Mott} \sim 1/a_x^3$ ($4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ v diamantu [38]). V takovémto případě se excitony vzájemně neovlivňují a systém se chová lineárně. Pokud se hustota nosičů přiblíží k n_{Mott} , začnou excitony pociťovat stínění Coulombova potenciálu a jejich vazebná energie se díky tomu změní. Díky renormalizaci zakázaného pásu, která působí v opačném směru proti této změně, se energie excitonového přechodu, pozorovaná např. pomocí luminiscence, téměř nemění. Díky větší hustotě je zde ovšem větší pravděpodobnost srážek excitonů a jejich rozptylu a luminiscenční čára se rozšiřuje. Pokud jsou v materiálu vhodné podmínky (poměr efektivních hmotností elektronu a díry), mohou v tomto režimu vznikat biexcitony či excitonové molekuly projevující se luminiscencí na nižších energiích než volný exciton. Oblast kolem Mottova přechodu bývá nazývána oblastí středního buzení.

Jakmile hustota nosičů překoná n_{Mott} (silné buzení), dojde k úplné disociaci excitonů a k vytvoření tzv. elektron-děrového plazmatu (EHP). Tento fázový přechod druhého druhu, kdy elektrony a díry změní fázi ze systému excitonů a volných nosičů na EHP, byl poprvé popsán N. F. Mottem [39]. Pro nosiče již při takto velkých hustotách není energeticky výhodné utvořit vázaný stav. Jejich energie je díky renormalizaci zakázaného pásu snížena a v luminiscenčních spektrech se tedy EHP identifikuje jako náběžná nízkoenergetická hrana přítomná v excitonové luminiscenci, která při vyšších hustotách nosičů přechází v samostatný pás.

2.4.3. Elektron-děrová kapalina

Pokud vyexcitujeme v polovodiči vysokou hustotu nosičů a studovaný vzorek je ochlazený pod kritickou teplotu T_C , lze pozorovat kondenzaci elektron-děrových párů do kapalného stavu, tzv. elektron-děrové kapaliny (EHL). Tento zvláštní stav elektron-děrového systému byl objeven v sedmdesátých letech minulého století a byl důkladně zkoumán hlavně v nepřímých intrinsických polovodičích (křemík, germanium) [40]. Stabilita EHL v diamantu byla předpovězena teoreticky Voukem v roce 1979 [41], ale experimentálně byla potvrzena až v roce 2000 [42]. Od té doby byla EHL v diamantu studována pouze několika skupinami a počet publikací týkající se této problematiky je poměrně malý [38,43-49]. Co se týče dynamiky kondenzačního procesu, která je v diamantu velice rychlá (50-500 ps, viz kap 2.7.2),

existují pouze dvě studie časově-rozlišené fotoluminiscence [38,48]. Zde bylo ovšem časové rozlišení použité rozmítací kamery přibližně 20 ps, což je hodnota srovnatelná s rychlostí kondenzačního procesu. Naším cílem bylo jednak studovat dynamiku kondenzace a rekombinace EHL se sub-pikosekundovým rozlišením a také ovlivňovat kapalinu po jejím vzniku femtosekundovými pulzy.

Základní vlastností kapalin je jejich konstantní hustota při dané teplotě. Nejinak je tomu i v případě EHL. Hustota zkonduovaných nosičů se řádově liší pro různé polovodičové materiály ($n(\text{Ge})=2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n(\text{Si})=3,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ při $T=4,2 \text{ K}$ [48], $n(\text{C})=1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ při $T=13 \text{ K}$). Přítomnost a vlastnosti EHL se dají velice dobře zkoumat pomocí fotoluminiscenční (PL z angl. photoluminescence) spektroskopie [27]. EHL se vyznačuje širokým luminiscenčním pásem posunutým vůči PL volného excitonu do nižších energií. Šířka tohoto pásu odpovídá rozdílu mezi chemickým potenciálem a šířkou renormalizovaného zakázaného pásu. Existence EHL je podmíněna nízkou teplotou $T < T_C$ ($T_C(\text{Ge})=6,5 \text{ K}$, $T_C(\text{Si})=24,5 \text{ K}$, $T_C(\text{C})=160 \text{ K}$), kde kritická teplota T_C je navíc funkcí počáteční hustoty nosičů (obr. 2.12: fázový diagram EHL, EHP a excitonů v diamantu [38,46]). Během kondenzačního procesu se utvoří makroskopické kapky, které byly pozorovány v Si i Ge a jejichž několikamikrometrová velikost byla změřena pomocí rozptylu světla [50].

Nejprve se budeme zabývat luminiscencí EHL. V aproximaci efektivní hmotnosti lze pro tvar luminiscenčního spektra EHL v nepřímém polovodiči odvodit vztah [27]:

$$I_{EHL}(\hbar\omega) \approx |M|^2 \int_0^{\hbar\omega} \sqrt{E} \sqrt{\hbar\omega - E} f_c(E) f_v(\hbar\omega - E) dE, \quad (2.13)$$

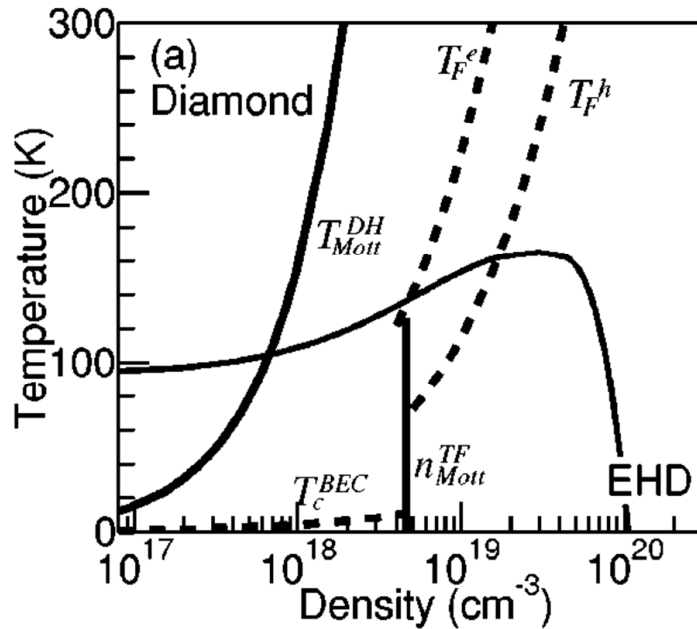
$$\hbar\omega = \hbar\omega + \hbar\Omega - E_g$$

kde $|M|^2$ je kvadrát maticového elementu přechodu a f_c a f_v jsou Fermi-Diracovy obsazovací funkce děr a elektronů ve tvaru $f_c = \left\{ \exp\left[\frac{(E - F_e)}{k_B T}\right] + 1 \right\}^{-1}$. Ze spektrální analýzy naměřené PL lze díky těmto vztahům určit dva základní parametry EHL, jimiž jsou hustota nosičů v kapkách n_0 a jejich vazebná energie Φ .

$$n_0(T) = n_e(T) = n_h(T) = \frac{v_c (2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{E} f_c dE, \quad (2.14)$$

$$\Phi(T) = E'_{FE} - \mu'(T)$$

kde v_c je degenerace minima vodivostního pásu, m_e je efektivní hmotnost elektronu, E'_{FE} je energie optického přechodu excitonu a $\mu'(T) = E'_g + F_e(T) + F_h(T)$ je chemický potenciál.



Obr. 2.12. Fázový diagram EHL v diamantu, převzato z [38]. Široké křivky značí Mottův přechod a byly vypočteny v aproximaci stínění Debye-Hückelova a Thomas-Fermiho typu. Tenká křivka představuje fázový přechod mezi kapalinou (EHL) a plynem (excitony nebo EHP). Přerušované křivky ukazují hranici Bose-Einsteinovy kondenzace a podmínky Fermiho degenerace pro elektrony a díry.

Emisní pás EHL lze v PL spektru jednoznačně identifikovat díky jeho prahovému chování, kdy se objeví při ochlazení vzorku pod kritickou teplotu a při dosažení kritické hustoty excitovaných nosičů. Dalším znakem je stálý tvar emisního pásu EHL, který se změnou intenzity excitace mění pouze svoji velikost. To je důsledkem konstantní hustoty nosičů v kapkách. Jelikož lze luminiscenci EHL poměrně dobře teoreticky popsat, používá se luminiscenční spektroskopie k určení základních parametrů EHL.

2.4.4. Popis kondenzačního procesu EHL pomocí kinetických rovnic

Zatím jsme se zabývali projevy EHL v rovnovážném stavu. V našich experimentech s excitací femtosekundovými pulzy jsme se ovšem pohybovali v silně

nerovnovážném stavu a jedním z cílů této práce bylo právě studium dynamiky kondenzace EHL v diamantu. V nejjednodušším přiblížení je možné popsat utváření elektron-děrových kapek po excitaci silným pulzem pomocí vázaných kinetických rovnic [27,45,51]. V tomto případě se zavádí hustota $f(n,t)$, která odpovídá hustotě kapek s n elektron-děrovými páry v čase t . $f(1,t)$ potom vyjadřuje hustotu excitonů. Přírůstek a úbytek kapek s daným počtem párů lze popsat koeficienty j_n :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(n,t) &= j_{n-1} - j_n, \\ j_n &= g_n f(n,t) - l_{n+1} f(n+1,t) \end{aligned} \quad (2.15)$$

kde $g_n = bn_{FE}n^{2/3}$ je ziskový koeficient popisující záchyt excitonů na povrchu kapek a vyjadřuje přírůstek hustoty kapek s n páry v přiblížení sférického tvaru kapek. Konstanta $b = 4\pi R_0^2 v_{FE}$ odpovídá pravděpodobnosti záchytu v závislosti na velikosti Wigner-Seitzovy buňky EHL $R_0 = (3/4\pi\rho_0)^{1/3}$ a střední kvadratické rychlosti excitonů $v_{FE} = \sqrt{k_B T / 2\pi m_{FE}}$. Naproti tomu působí ztrátový člen $l_n = \alpha_n + n/\tau_n$, kde τ_n popisuje dobu života nosičů a tedy jejich rekombinaci a $\alpha_n = bD_{FE} \exp\left[\left(-\phi + c\sigma n^{-1/3}\right)/k_B T\right] n^{2/3}$ představuje ztrátu vlivem vypaření jednoho elektron-děrového páru z kapky. $D_{FE} = \gamma_{FE} \left(m_{FE} k_B T / 2\pi \hbar^2\right)^{3/2}$ je efektivní hustota stavů excitonu, γ_{FE} je degenerace základního stavu excitonu a člen $c\sigma n^{-1/3}$ vyjadřuje opravu vazební energie nosičů v kapce v důsledku povrchového napětí σ .

Tato sada rovnic musí být doplněna o rovnici kontinuity popisující celkový počet excitovaných nosičů:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(1,t) = G(t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{nf(n,t)}{\tau_n} - 2j_1 - \sum_{n=2}^{\infty} j_n, \quad (2.16)$$

kde $G(t) = G_0 \exp\left(-\left(t-t_0\right)^2 / t_p^2\right)$ je generační člen daný tvarem excitačního pulzu.

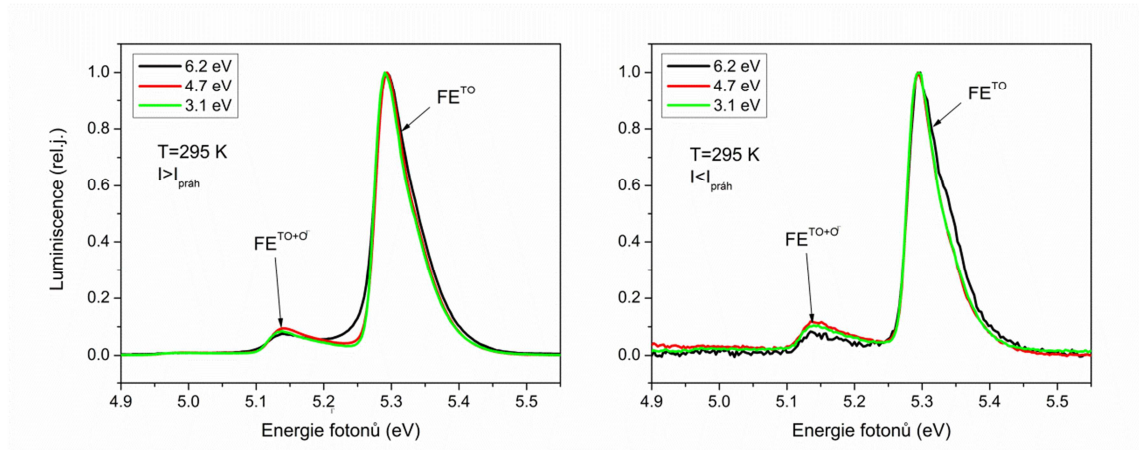
Doba života τ_n se liší podle velikosti n . Pro $n=1$ se jedná o dobu života excitonu, která je v diamantu velmi dlouhá (700-800 ns viz kap. 2.6.2), zatímco pro $n>1$ se uvažuje doba života nosičů v EHL (v diamantu přibližně 1,4 ns, kap. 2.7.1).

Tyto rovnice lze řešit numericky pouze v případě, že hustoty $f(n,t)$ mají pro velká n hodnotu blízkou nule. Pak je možné při implementaci uvažovat kapky s počtem nosičů menším než 10^3 - 10^5 . V případě diamantu je při nízkých teplotách tato podmínka poměrně dobře splněna, protože silná Augerova rekombinace uvnitř kapek

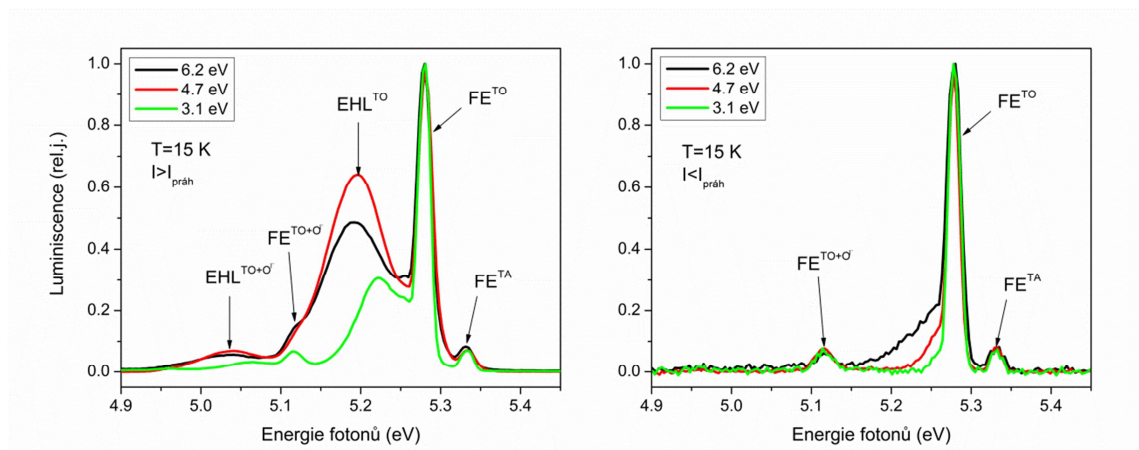
neumožňuje jejich dostatečně dlouhé utváření a jsou tedy poměrně malé. V prezentovaném modelu není uvažována situace sloučení dvou kapek nebo disociace jedné kapky na dvě. Tyto dvě události jsou však při nízkých teplotách velmi málo pravděpodobné, protože pohyb celých kapek obsahující více nosičů je mnohem pomalejší než pohyb jednotlivých excitonů. Tato teorie byla použita pro modelování dynamiky kondenzace EHL při nízkých teplotách.

2.5. Časově integrovaná luminiscence excitonů a elektron-děrové kapaliny

Jako základní nástroj pro studium vlastností excitonů a EHL v diamantu nám posloužila časově integrovaná luminiscence. Díky širokému nepřímému zakázanému pásu diamantu lze u čistých vzorků pozorovat silnou excitonovou luminiscenci v UV oblasti kolem 5,28 eV (235 nm) [42,52]. Vazebná energie volného excitonu 80 meV [37] mu umožňuje zůstat stabilní až do vysokých teplot. Jak bylo ukázáno v kapitole 2.3, lze volné nosiče v diamantu excitovat jak přes nepřímý zakázaný pás (jednofotonově), tak i vícefotonovými přechody pomocí nelineární absorpce. K excitaci byly použity pulzy s energií fotonů 3,1, 4,7 a 6,2 eV (400, 266, a 200 nm) o délce 100 fs a hustota excitovaných nosičů se pohybovala v širokém intervalu 10^{15} - 10^{19} cm⁻³. Srovnání PL spekter za pokojové teploty a při 15 K s nízkou a vysokou intenzitou excitace jsou na obr. 2.13 a 2.14. Nejsilnější maximum pozorovatelné i za pokojové teploty je na 5,28 eV a odpovídá rekombinaci volného excitonu za účasti transversálně optického fononu (FE^{TO} , z angl. free exciton). Další pás rekombinace excitonu se dvěma fonony (transverzálně optickým a Γ -fononem) je patrný na 5,12 eV ($FE^{TO+O\Gamma}$). Při pokojové teplotě je excitonová luminiscence rozšířena díky termálnímu pohybu excitonů (vztah (2.18)).



Obr. 2.13. Spektra časově integrované luminiscence monokrystalického diamantu při teplotě 295 K pro případ vysoké (vlevo, $n_i=10^{17}-10^{18} \text{ cm}^{-3}$) a nízké (vpravo, $n_i=10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$) intenzity excitace. Energie excitačních fotonů byla 6,2 eV (černá), 4,7 eV (červená) a 3,1 eV (zelená).



Obr. 2.14. Spektra časově integrované luminiscence monokrystalického diamantu při teplotě 15 K pro případ vysoké (vlevo, $n_i=10^{17}-10^{18} \text{ cm}^{-3}$) a nízké (vpravo, $n_i=10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$) intenzity excitace.

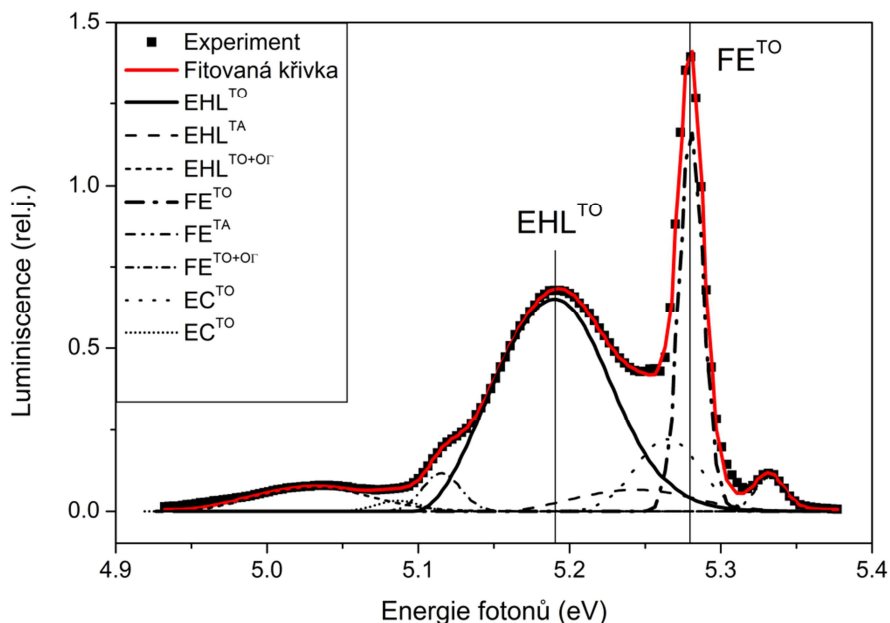
Za nízkých teplot se spektrum excitonu výrazně zúží a oproti spektrům měřeným za pokojové teploty přibude maximum na 5,33 eV (volný exciton s transverzálně akustickým fononem, FE^{TA}), který je při vyšších teplotách ukrytý pod vysokoenergetickým křídlem pásu FE^{TO} . Dále je zde i při nízké hustotě excitace patrné nízkoenergetické křídlo v luminiscenci FE^{TO} , které patrně pochází od částečné kondenzace elektron-děrové kapaliny (EHL) nebo formování biexcitonů a multiexcitonových komplexů [53]. Za pokojové teploty jsme podobné křídlo

pozorovali při excitaci 6,2 eV, kdy odhadovaná hustota nosičů vystoupila na $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Zde jsme se již pohybovali v okolí Mottova přechodu, začalo se zde projevovat stínění Coulombovské interakce a vznikat elektron-děrové plazma. Při nejnižší teplotě 15 K se u vysokých excitačních intenzit objeví dva pásy rekombinace elektron-děrové kapaliny (EHL^{TO} s emisí TO fononu a EHL^{TO+OΓ} s emisí TO+Γ fononů, obr. 2.14 vlevo).

EHL se vyznačuje konstantní hustotou při dané teplotě. Pokud vezmeme v úvahu vztah (2.13) pro tvar emisního spektra EHL, měli bychom při změně intenzity excitace pozorovat pouze změny intenzity PL, ale tvar spektra by se měl zachovat. V diamantu je ovšem situace složitější. Jak je patrné z časově rozlišených měření (kap. 2.7) a teoretických studií [45], velikost kapek je v tomto materiálu výrazně menší než u nejvíce prozkoumaných křemíku a germania. Popis luminiscence EHL vycházející z předpokladu velkého objemu kapaliny tedy v tomto případě nemusí platit. Vliv nanometrových rozměrů kapek na vazebnou energii na jeden e-h pár byl studován teoreticky v germaniu [54]. Uplatní se zde výrazný poměr povrchových/objemových párů a také velké zakřivení povrchu kapek. Díky tomu se vazebná energie na jeden e-h pár zmenší a luminiscence takto malých kapek se posouvá směrem k vyšším energiím. Pozorovaný posun luminiscenčního maxima EHL při nízké hustotě excitace činil přibližně 25 meV a umožnil nám pomocí teorie z [54] a [55] odhadnout velikost kapek při nízké intenzitě excitace. S použitím povrchové energie $E_S = 0,0589 E_x / a_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ [55] a vztahu pro posun základní energie nosičů v nanometrových kapkách $\Delta E = 4\pi R^2 E_S / N$ jsme odhadli jejich velikost na přibližně 2 nm, což při hustotě nosičů v EHL ($n_0 = 1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) odpovídá přibližně 4 elektron-děrovým párům v jedné kapce. Použitý model již pro takto malé rozměry kapek funguje pouze přibližně, jelikož počítá s jejich sférickým tvarem. Při nižších intenzitách excitace za nízkých teplot tedy přestává existovat objemová EHL, ale tvoří se nanometrové kapky či multiexcitonové komplexy s několika e-h páry.

Základní parametry excitonů a EHL v diamantu je možné zjistit porovnáním naměřených spekter s teoretickými vztahy odvozenými v kap. 2.4. Analýzu spekter naměřených v rámci této práce provedl Tomáš Popelář [56]. Na obr. 2.15 uvádím časově integrované spektrum naměřené při 15 K při vysoké intenzitě excitace. Díky velké počáteční hustotě nosičů by měl být potlačen vliv malé velikosti kapek na pozici a tvar luminiscenčních pásů EHL a je možné použít klasickou analýzu uvažující objemovou kapalinu. Fitovaná hodnota hustoty EHL $n_0 = 1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se

příliš neliší od dříve publikovaných výsledků $9,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [42]. Dalšími určenými parametry EHL byla šířka redukovaného zakázaného pásu $E_g = 5,241 \text{ eV}$, vazebná energie $\Phi = 49 \text{ meV}$ a efektivní teplota nosičů $T_{eff} = 140 \text{ K}$. Zajímavým faktem je efektivní teplota excitonů zjištěná z fitu rekombinace FE^{TO} , která byla v tomto případě přibližně 35 K , i když teplota vzorku byla pouze 15 K . Tuto skutečnost lze vysvětlit ohříváním excitonového systému silnou Augerovou rekombinací v EHL [47].

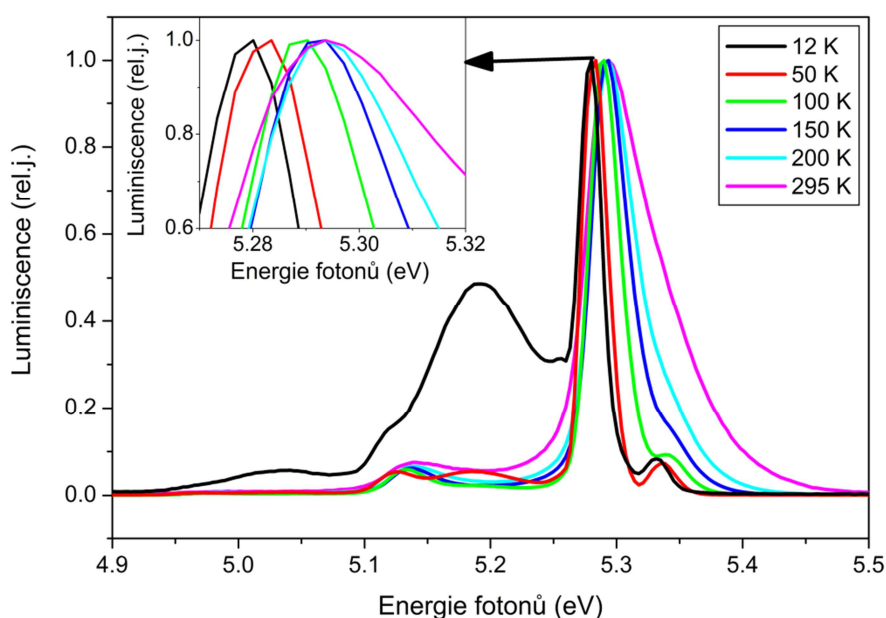


Obr. 2.15. Časově integrovaná luminiscence monokrystalického diamantu po excitaci $6,2 \text{ eV}$ pulzy (5 mJ/cm^2 , $n_i = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, čtverce) při teplotě $T = 15 \text{ K}$. Červená křivka je součtem černých křivek odpovídajících fitům jednotlivých luminiscenčních pásů: EHL – elektron-děrová kapalina, FE – volný exciton, EC – multiexcitonový komplex.

Kromě maxim odpovídajících luminiscenci volného excitonu (FE) a EHL bylo nutné k dosažení úplné shody s experimentem použít při fitování další PL pásy. Jak bylo popsáno výše pro případ malé intenzity excitace, lze tyto pásy přisuzovat existenci multiexcitonových komplexů či kapek EHL nanometrových velikostí (EC^{TO} a $EC^{TO+O\Gamma}$ na obr. 2.15) [53].

Na dalším obrázku (obr. 2.16) je porovnání hranové luminiscence diamantu pro velkou hustotu excitace ($6,2 \text{ eV}$, 5 mJ/cm^2) při různých teplotách. Jak je vidět, luminiscenční pásy EHL jsou na časově integrovaných spektrech patrné jen do 100

K, i když kritická teplota pro kondenzaci je přibližně 160 K. Při vyšších teplotách je pás EHL překryt silnější luminiscencí excitonu. Vysvětlení spočívá jednak v poměru z kondenzovaných/nez kondenzovaných nosičů, který se zvyšující se teplotou při stejné počáteční hustotě nosičů klesá a jednak v dynamice luminiscence. Ta je mnohem rychlejší pro EHL (1,4 ns) než pro excitony (doba života 800 ns), což snižuje relativní podíl mezi časově integrovanou luminiscencí EHL a excitonu (viz kap. 2.7.1). Urychlení rekombinace v přítomnosti EHL je způsobeno Augerovou rekombinací v kapkách s vysokou hustotou nosičů ($C = 1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ [48]). Určování parametrů EHL z fitu spekter bylo tedy možné provést pouze do teploty 50 K, kde vypočtená hustota nosičů EHL klesla na $n_0 = 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.



Obr. 2.16. Časově integrovaná luminiscence excitonů a EHL v monokrystalickém diamantu, excitace 6,2 eV, 5 mJ/cm². Vložený obr.: spektrální posun maxima luminiscence volného excitonu (FE^{T0}).

2.6. Dynamika excitonů v diamantu – rekombinace a difúze

Abychom byli schopni popsat komplexní chování elektron-děrového systému v diamantu, studovali jsme nejprve dynamiku rekombinace volných excitonů a jejich difúzi. Studiu kondenzace a rekombinace EHL bude věnována kapitola 2.7.

2.6.1. Časově rozlišená fotoluminiscence excitonů

Časově rozlišená PL je jedním z možných nástrojů pro studování dynamiky rekombinace excitonů v diamantu. Obecně lze rekombinační procesy v polovodičích při nízké hustotě nosičů rozdělit do několika kategorií (rekombinace volných e-h párů, volné excitony, excitony vázané na příměsích, donor-akceptorové páry, atd.). V případě rekombinace volného excitonu v nepřímém polovodiči popisuje dynamiku jednoexponenciální doznívání s dobou života $\tau_{FE} = (1/\tau_r + 1/\tau_n)^{-1}$ danou kombinací zářivé (τ_r) a nezářivé (τ_n) doby života. Zářivá doba života excitonu je v tomto případě intrinsickou vlastností materiálu, která souvisí s pravděpodobností překryvu vlnové funkce elektronu a díry v excitonovém stavu. Nezářivá doba života je ovlivněna počtem záchytných center (příměsí, defekty mříže, povrch) nebo při vysokých hustotách nosičů Augerovou rekombinací.

Časově rozlišená PL excitonů v diamantu byla v minulosti studována v [57-59]. K excitaci zde byla použita výhradně klasická mezipásová absorpce, což vedlo ke zkreslení naměřených dob života, jak bude ukázáno dále. Dříve naměřené doby doznívání luminiscence excitonů při pokojové teplotě (~20 ns) výrazně nesouhlasí s hodnotou doby zářivé rekombinace excitonu odhadnutou v [58] z kvantové účinnosti luminiscence a změřené doby doznívání jako $\tau_r \sim 2,3 \mu\text{s}$. Tento nesoulad a zároveň pozorovaná teplotní závislost doby života byly vysvětleny kombinací tří jevů: anihilací excitonů, termálně aktivovanou ionizací excitonů a jejich záchytem na mělkých příměsích. Dalším pozorovaným jevem bylo prodloužení doby doznívání luminiscence excitonů při vyšších hustotách nosičů, které bylo vysvětleno saturací mělkých příměsových hladin uvnitř zakázaného pásu [59].

Doznívání luminiscence je ovšem v případě jednofotonové excitace výrazně ovlivněno nejen jmenovanými procesy, ale zejména difúzí nosičů, která je v tomto materiálu velmi rychlá, a dále povrchovou rekombinací [60]. Pokud je k excitaci použit mezipásový přechod (v našem případě 6,2 eV), absorpční koeficient se pohybuje okolo 3000 cm^{-1} . Díky tomu je tloušťka vrstvy vyexcitovaných nosičů ($\approx 3 \mu\text{m}$) mnohem menší než difúzní délka $L_D = \sqrt{\tau D} \approx 30 - 50 \mu\text{m}$ [60] a difúzní pohyb nosičů spolu s rychlou povrchovou rekombinací způsobuje výrazné zrychlení dynamiky luminiscence excitonů.

Difúze nosičů v diamantu byla studována jak optickými [61-65], tak elektrickými metodami [66,67]. Publikované hodnoty difúzního koeficientu a naměřené pohyblivosti nosičů se však výrazně liší, a to v rozmezí 5-50 cm²/s. Jelikož je ambipolární difúzní koeficient jedním ze základních optoelektronických parametrů materiálu a navíc se výrazně promítá do měření dynamiky rekombinace excitonů v diamantu, zaměřili jsme se také na studium difúze.

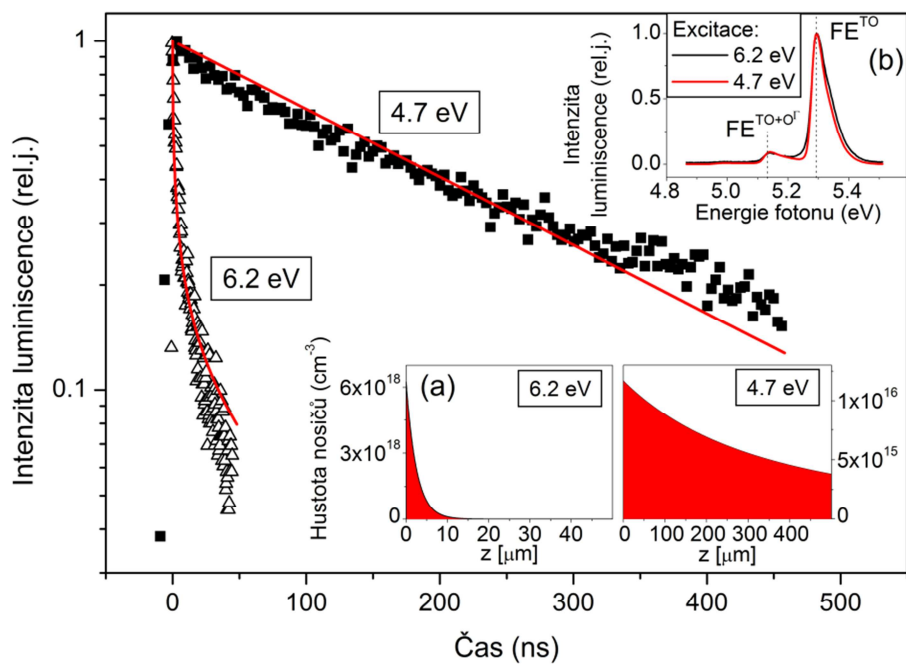
Prvním pozorovaným jevem, který nás upozornil na důležitost povrchové rekombinace v časově rozlišených měřeních, bylo významné prodloužení měřené doby doznívání PL volného excitonu při dvoufotonové excitaci (4,7 eV) oproti excitaci jednofotonovým přechodem (6,2 eV). Zde vzniknou dva hlavní rozdíly, které mohou zpomalení doznívání PL způsobit. Jednak hustota generovaných nosičů je mnohem menší při dvoufotonové excitaci. Vyšší hustota nosičů v případě jednofotonové excitace by mohla způsobit zrychlení dynamiky PL v důsledku nezářivé Augerovy rekombinace. Tuto příčinu zrychlení jsme ovšem vyloučili pozorováním prodlužování doby doznívání PL excitonu s rostoucí intenzitou excitace v souladu s [59]. Druhým rozdílem je profil hustoty excitovaných nosičů náboje. Při dvoufotonové excitaci jsou nosiče rozprostřeny přes celou tloušťku vzorku (500 μm), která je řádově větší než difúzní délka nosičů a ovlivnění času doznívání luminiscence povrchovou rekombinací je v tomto případě mnohem menší. K teoretickému popisu pohybu excitonů jsme použili klasickou jednodimenzionální difúzní rovnici s rekombinačním členem:

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(z,t)}{\partial z^2} - \frac{n(z,t)}{\tau_{FE}}, D \frac{\partial n(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = S n(0,t), \quad (2.17)$$

kde D je difúzní koeficient, $n(z,t)$ je hustota excitonů, τ_{FE} je jejich doba života a S je rychlost povrchové rekombinace [68,69]. Další dvě dimenze výrazně neovlivní určení velikosti D , protože příčný rozměr svazku 70 μm je několikanásobně větší než difúzní délka L_D a rovněž vzdálenost okraje vzorku, kde může také dojít k rychlé povrchové rekombinaci excitonů, je v příčných směrech mnohem větší.

Měření časově rozlišené luminiscence probíhalo pomocí rozmítací kamery, popsané v kap. 1.2.1. Na obr. 2.17 je ukázáno srovnání doznívání luminiscence excitonu v objemovém diamantu pro případ jedno- a dvou-fotonové excitace (6,2 eV, 4,7 eV), kde je patrný dramatický rozdíl v dynamice rekombinace [60]. Křivky byly získány v okolí maxima FE^{TO} (rekombinace volného excitonu s transverzálně optickým fononem), tedy ve spektrálním okně 5,25-5,37 eV a při pokojové teplotě

($T=295$ K). Teoretické křivky byly spočteny jako řešení rovnice (2.17) pro počáteční hustoty zobrazené ve spodní části obr. 2.17 (vložený obr. (a)) s hodnotami $\tau_{FE} = 220$ ns, $D = 40$ cm²/s a $S = 1 \times 10^6$ cm/s. V horní části (vložený obr. (b)) jsou zobrazena normovaná časově integrovaná luminiscenční spektra excitonu pro oba případy excitace. Je patrné, že tvar spektra se nezměnil. Ukázali jsme tedy skutečně významné prodloužení doby dozívání luminiscence volného excitonu z několika ns na přibližně 220 ns způsobené potlačením vlivu povrchové rekombinace při dvoufotonové excitaci.



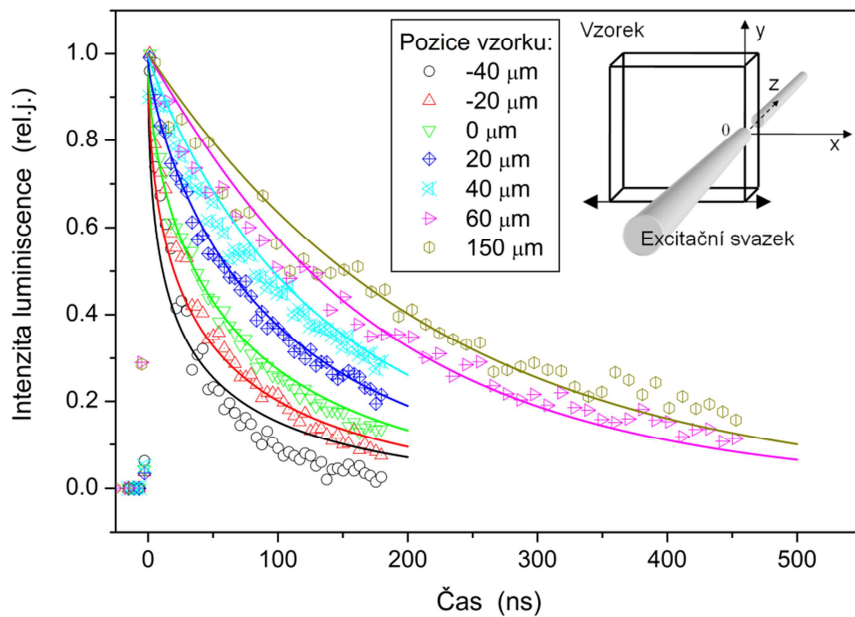
Obr. 2.17. Časově rozlišená luminiscence excitonu v monokrystalickém diamantu při pokojové teplotě ($T=295$ K) pro případ jedno- (6,2 eV, trojúhelníky) a dvoufotonové (4,7 eV, čtverce) excitace, porovnání s výpočtem (červené křivky) pro $\tau_{FE} = 220$ ns, $D = 40$ cm²/s, $S = 1 \times 10^6$ cm/s. (a) Počáteční hustoty volných nosičů náboje použité při řešení rovnice (2.17). (b) Časově integrovaná spektra excitonu.

2.6.2. Nové metody časově rozlišené spektroskopie a jejich použití k měření difúze a povrchové rekombinace excitonů v diamantu

Metoda posuvné hrany vzorku

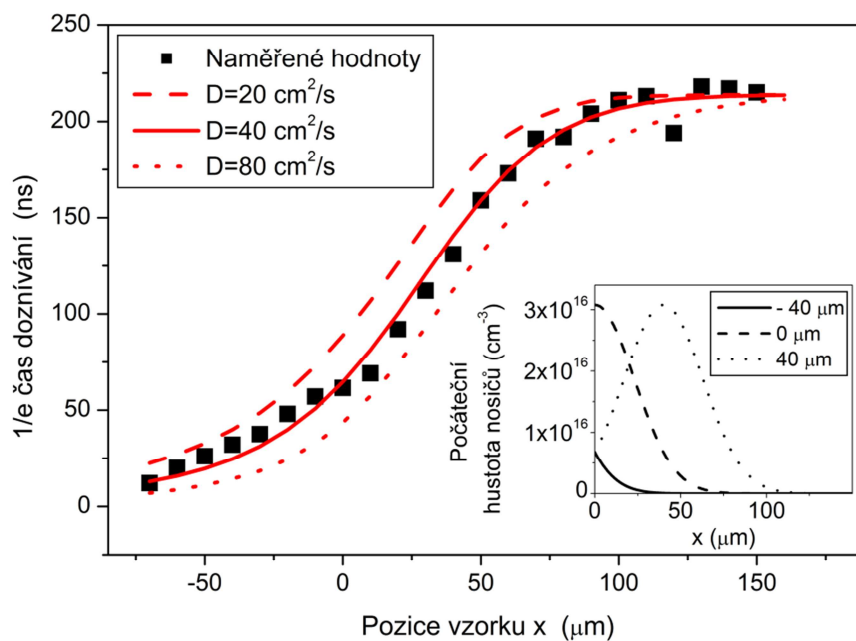
Abychom ověřili správnost použitého modelu a s jistotou vyloučili možnost zrychlení doznívání PL díky Augerově rekombinaci, navrhli jsme následující experiment, který jsme nazvali „metoda posuvné hrany vzorku“. Laserový svazek s energií fotonů 4,13 eV (vlnová délka 300 nm), který excitoval nosiče pomocí dvoufotonového procesu, byl fokusován na vzorek. Polohu vzorku bylo možné měnit v příčném směru díky umístění na mikrometrickém posuvu. Jakmile se excitovaná oblast začala přibližovat bočnímu okraji vzorku, naměřené doznívání PL se začalo zrychlovat. Výsledky měření spolu s výpočty pomocí rovnice (2.17) jsou na obr. 2.18, přičemž v jeho horní části lze nalézt schéma měření (pohyb vzorkem ve směru osy x). Z porovnání výsledků měření s teorií lze říci, že použitý jednoduchý 1D model (2.17) kvalitativně odpovídá skutečnosti a tento experiment potvrdil, že za rapidní zrychlení PL v případě jedofotonové excitace je skutečně zodpovědná difúze spolu s povrchovou rekombinací.

Odchytky vypočtených křivek od výsledků měření mohou být způsobeny dvěma zanedbáními, která jsme udělali. Jednak uvažujeme difúzi pouze v jednom směru kolmém na okraj vzorku. V další kapitole bude ukázáno, že při časově rozlišeném měření PL může hrát významnou roli také rozšiřování profilu hustoty excitovaných nosičů vlivem difúze v příčném směru. Dalším zjednodušením byl fakt, že jsme při našich výpočtech vůbec neuvažovali vliv volných nosičů náboje, jejichž difúzní koeficient a doba života se může od excitonů lišit. Toto zanedbání je v diamantu možné díky velké vazebné energii excitonu (80 meV), která je mnohem větší než tepelná energie při pokojové teplotě. Několik ps po excitaci se tedy naprostá většina nosičů váže do excitonového stavu a poměr (počet excitonů)/(počet volných nosičů) se pro použité hustoty nosičů blíží k 1 (viz vztah (2.11)).



Obr. 2.18. Srovnání časově rozlišené luminiscence excitonů v diamantu při pokojové teplotě (body) při dvoufotonové excitaci (4,13 eV) s křivkami vypočtenými podle (2.17) pro různé polohy středu excitační stopy vůči hraně vzorku s použitím $\tau_{FE} = 220$ ns, $D = 40$ cm²/s, $S = 1 \times 10^6$ cm/s. Vložený obr.: Schéma experimentu.

Z naměřených křivek (obr. 2.18) byly odečteny doby života (pokles PL na 1/e původní hodnoty) a ty byly vyneseny jako funkce posunu x (body na obr. 2.19). Zde jsou také v dolní části zobrazeny počáteční rozložení hustoty nosičů použité ve výpočtu. Tři křivky znázorňují výsledky modelování pro tři různé hodnoty difúzního koeficientu, čímž demonstrujeme přesnost této metody pro měření D . Určení rychlosti povrchové rekombinace $S=1 \times 10^6$ cm/s je nutné brát pouze jako spodní odhad její hodnoty, protože dalším zvyšováním S se již vypočtené dynamiky nezrychlují. V případě tohoto experimentu docházelo ke zrychlování dozívání luminiscence pouze v důsledku různé polohy a tvaru počátečního rozložení hustoty nosičů vůči hraně vzorku, což s jistotou potvrzuje fyzikální původ zrychlení dozívání luminiscence excitonů při jednofotonové excitaci v jejich difúzi a rychlé povrchové rekombinaci.



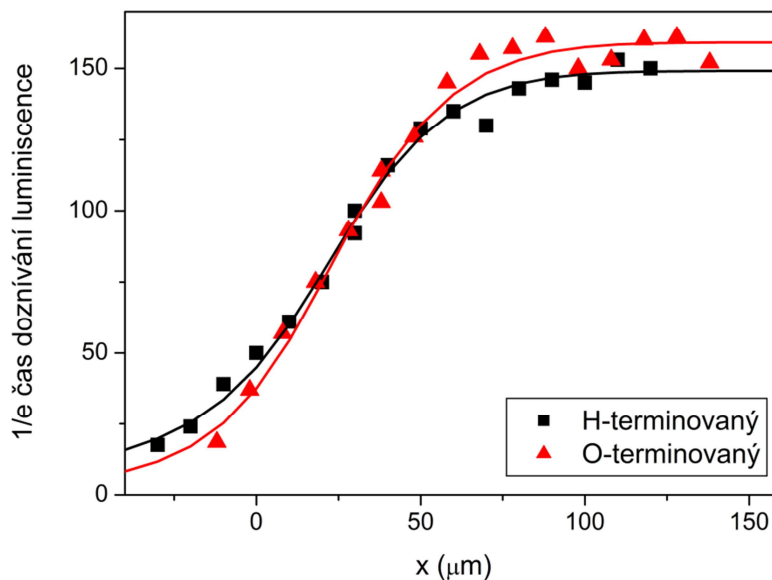
Obr. 2.19. Naměřené doby dozrívání luminiscence excitonu v diamantu (body) při pokojové teplotě v závislosti na poloze hrany vzorku x , srovnání s výpočtem (křivky) se třemi různými hodnotami difúzního koeficientu D , τ_{FE} a S stejné jako na obr. 2.17 a 2.18. Vložený obr.: Počáteční tvar rozložení hustoty nosičů použitý pro výpočet křivek pro tři hodnoty x .

Ve fyzice diamantu hraje významnou roli chemické zakončení jeho povrchu. Základními prvky, které se používají na terminaci jsou vodík a kyslík. Některé povrchové vlastnosti diamantu zakončeného těmito dvěma prvky se zásadně liší, ať už je to smáčivost povrchu či povrchová vodivost, která je mnohem větší pro vodíkem zakončený diamant [70].

Předešlý experiment lze využít ke zjištění, jestli chemická terminace povrchu ovlivňuje také rychlost povrchové rekombinace excitonů. Toto měření nebylo vzhledem k úplnému zanedbání povrchové rekombinace v minulosti nikdy publikováno. Zopakovali jsme tedy předešlý experiment se stejným vzorkem, který byl nejprve pokryt vodíkem a následně byl v kyslíkové plasmě jeho povrch zakončen kyslíkem. Chemické úpravy povrchu vzorku probíhaly na FZÚ AVČR ve spolupráci s RNDr. Bohuslavem Rezkem, Ph.D a RNDr. Alexem Kromkou, CSc.

Na obr. 2.20 je srovnání výsledků tohoto experimentu provedeného s vodíkovým a kyslíkovým zakončením povrchu diamantu. Jak je z výsledků patrné,

při vodíkové terminaci se rychlost rekombinace nepatrně snížila. Tento rozdíl je ovšem na hranici rozlišení dané metody, která primárně sloužila jako důkaz vlivu difúze a povrchové rekombinace na dynamiku excitonů v diamantu. Lze tedy říci, že rychlost povrchové rekombinace excitonů není významně ovlivněna vodíkem či kyslíkem terminovaným povrchem, z čehož můžeme usoudit, že hlavní příčinou rekombinace jsou povrchové stavy vznikající v důsledku porušení periodicity krystalové mřížky několik atomových rovin pod povrchem vzorku. Nezanedbatelnou roli mohou hrát také povrchové defekty, které vznikají při řezání, broušení a leštění povrchu diamantu.



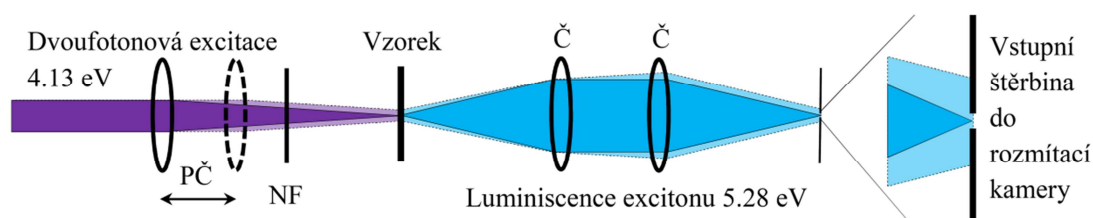
Obr. 2.20. Srovnání měření rychlosti povrchové rekombinace pro vodíkem (černé symboly) a kyslíkem (červené symboly) terminovaný diamant. Křivky byly vypočteny pomocí rovnice (2.17) s hodnotami $D=40 \text{ cm}^2/\text{s}$ a $S_O=1 \times 10^6 \text{ cm/s}$ a $S_H=1 \times 10^5 \text{ cm/s}$.

Metoda proměnné stopy excitačního svazku

Na obr. 2.19 a 2.20 si lze povšimnout různých maximálních dob doznívání luminiscence v oblasti, kdy byl povrch vzorku již daleko od excitované oblasti a povrchová rekombinace tedy nemohla způsobit zrychlení pozorované dynamiky. Tento nesoulad lze vysvětlit opět pomocí difúze nosičů. Ve zpracování předešlé metody jsme předpokládali, že vliv difúze v rovině vzorku ve směru kolmém na

blízkou hranu vzorku nehraje významnou roli, jelikož zbylé okraje vzorku jsou v tomto směru v mnohem větší vzdálenosti než je difúzní délka a nosiče k nim nedoputují a nemohou zde rekombinovat. Při časově rozlišených měřeních s malými průměry svazku je však nutné uvažovat i další jev, ovlivňující měřené dynamiky. Pokud má obraz excitované oblasti na vstupu do monochromátoru podobnou velikost jako je šířka vstupní štěrbin, laterální rozmývání profilu nosičů vlivem difúze způsobí zrychlení pozorovaného doznívání PL, protože část luminiscence v delších časech je „ořezána“ okraji štěrbin.

Navrhli jsme proto druhý experiment („metoda proměnné stopy excitačního svazku“), který měl jednak sloužit k ověření tohoto faktu a navíc ho lze využít pro měření velikosti difúzního koeficientu a doby života excitonů v polovodičích bez ovlivnění povrchovou rekombinací. V tomto experimentu byla měřena časově rozlišená fotoluminiscence excitonů s různými velikostmi stopy excitačního svazku (dvoufotonová excitace, 4,13 eV). Schéma experimentu je na obr. 2.21. Velikost excitační stopy na vzorku jsme měnili v rozmezí 15-160 μm (Gaussovská pološířka w_0) pomocí posunu excitační čočky, přičemž konstantní intenzita světla na vzorku byla nastavena použitím neutrálních optických filtrů.



Obr. 2.21. Schéma měření metodou proměnné stopy excitačního svazku. PČ-posuvná čočka, NF-neutrální filtr, Č-čočka.

Teoreticky je možné popsat výsledky měření pomocí řešení 2D difúzní rovnice (2.17) s počáteční podmínkou Gaussovského rozložení nosičů. Toto řešení má tvar:

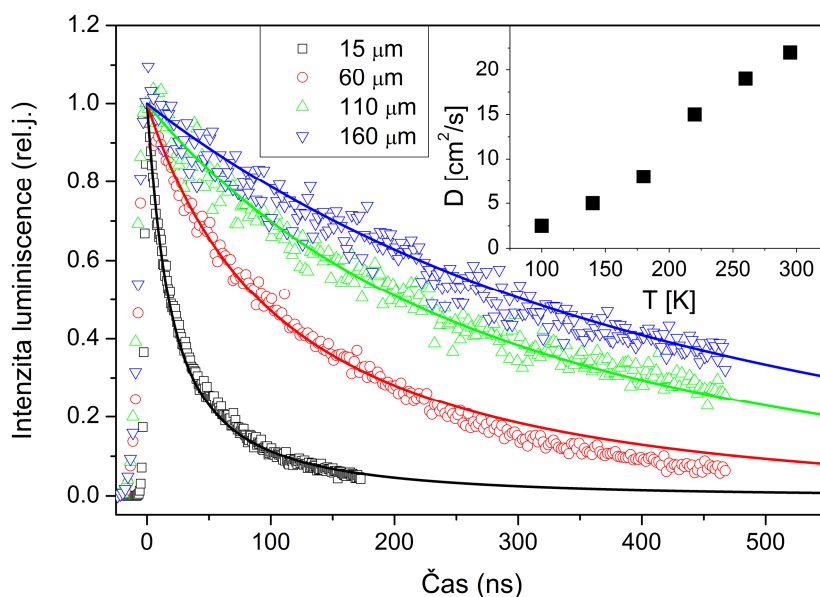
$$n(r, t) = n(0, 0) \frac{w_0^2 \exp\left(-\frac{r^2}{A}\right)}{4A} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{FE}}\right),$$

$$A = 4D \left(t + \frac{w_0^2}{16D} \right), \quad (2.18)$$

kde w_0 je Gaussovská pološířka excitačního svazku a r je radiální vzdálenost od středu svazku. Luminiscence v čase t je přímo úměrná celkovému počtu excitonů v daném čase ve sledované oblasti na vzorku a lze ji vyjádřit jako:

$$I_{PL}(t) \approx \int_{-x_0}^{x_0} \int_{-y_0}^{y_0} n_{FE}(r,t) dx dy; n_{FE}(r,t) = \frac{n^*}{2} + n(r,t) - \sqrt{\left(\frac{n^*}{2}\right)^2 + n^* n(r,t)}, \quad (2.19)$$

přičemž $n^*(T = 300K) = n_{FC}^2 / n_{FE} = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ je rovnovážná konstanta popisující poměr mezi počtem volných nosičů a excitonů v diamantu při pokojové teplotě [35,36] (viz kap 2.4.1) a x_0 a y_0 jsou vzdálenosti hran vstupních štěrbin rozmítací kamery od osy svazku tvořeného sebranou excitonovou luminiscencí. Pro počáteční hustotu nosičů, kterou jsme odhadli na $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, lze položit $n_{FE} \approx n$ a do integrálu (2.19) dosadit hustotu z (2.18). Výsledky měření při pokojové teplotě porovnané s výpočty jsou na obr. 2.22. Je vidět, že doba doznívání PL je v tomto případě velmi silně ovlivněna velikostí excitační stopy, což vysvětluje také pozorování různých dob života na obr. 2.19 a 2.20, kde se rozměry použitých svazků mohly nepatrně lišit. Z fitování křivek naměřených při pokojové teplotě pro různé pološířky svazku jsme stanovili velikost difúzního koeficientu $D = 22 \text{ cm}^2/\text{s}$ a dobu života excitonu $\tau_{FE} = 800 \text{ ns}$. Vložený obr. v obr. 2.22 ukazuje difúzní koeficienty naměřené touto metodou při různých teplotách vzorku. Při měření byla použita zobrazovací soustava se zvětšením 1,66 a šířky vstupních štěrbin spektrografu a rozmítací kamery $30 \mu\text{m}$.



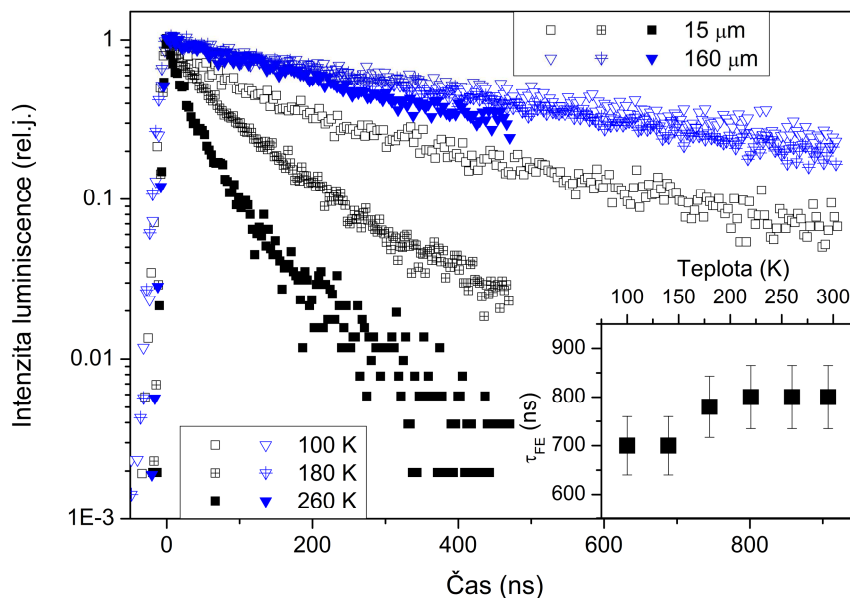
Obr. 2.22. Změna dynamiky dozrívání luminiscence excitonu v monokrystalickém diamantu při pokojové teplotě (295 K) v závislosti na změně velikosti excitační stopy (symboly) s fity podle vztahu (2.19) (křivky). Vložený obr.: teplotní závislost difúzního koeficientu získaná fitováním dozrívání měřených touto metodou.

Naměřená dozrívání PL při různých teplotách s velikostí excitační stopy 15 a 160 μm jsou na obr. 2.23, kde je vidět rostoucí vliv difúze se zvyšující se teplotou. Zajímavým faktem je, že doba života excitonu stanovená z měření pomocí fitování vztahy (2.18) a (2.19) je téměř teplotně nezávislá a pohybuje se v rozmezí 700 – 800 ns (viz vložený obr. v obr. 2.23). Toto zjištění se výrazně liší od dříve publikovaných výsledků získaných pomocí jednofotonové excitace [57,58]. Navíc tato doba řádově odpovídá zářivé době života excitonu v diamantu $\tau_r \sim 2,3 \mu\text{s}$ odhadnuté z experimentu [58].

Teoretické výpočty zářivé doby života excitonu v nepřímém polovodiči byly provedeny pro případ křemíku v [71], kde byla nalezena závislost na teplotě ve tvaru $\tau_{FE} \approx \tanh(\theta/2T)$, kde θ je Debyeova teplota (v diamantu 1900 K [72]) a T je teplota vzorku. Vzhledem k vysoké hodnotě θ v diamantu je teoretická zářivá doba života excitonu ve zkoumané oblasti teplot 100-300 K téměř teplotně nezávislá, čemuž odpovídají i námi naměřené doby dozrívání PL. Při nižších teplotách pod 100 K je rekombinace nosičů ovlivněna kondenzací elektron-děrové kapaliny a následnou

Augerovou rekombinací. Jakmile ovšem klesne hustota nosičů pod mez potřebnou ke kondenzaci EHL, pozorovaná exponenciální doba doznívání luminiscence je opět ~ 800 ns i při teplotách pod 100 K.

Při charakterizaci vzorku pomocí časově-integrované PL (obr. 2.2.) jsme pozorovali pouze velice slabou luminiscenci ze stavů uvnitř zakázaného pásu. Z těchto skutečností plyne, že hodnota 700-800 ns by skutečně mohla odpovídat intrinsické zářivé době života excitonu v diamantu, která představuje základní fyzikální limit pro rekombinaci nosičů v tomto materiálu. Definitivní vyloučení vlivu nezářivé rekombinace by ovšem přineslo pouze současné měření doby doznívání a kvantové účinnosti PL excitonu. Bohužel je měření kvantové účinnosti v UV oblasti kolem 235 nm velice složité.



Obr. 2.23. Doznívání luminiscence excitonu (excitace 4,13 eV) při různých teplotách vzorku s velikostí excitační stopy 15 a 160 μm . Vložený obr.: doby života excitonu naměřené touto metodou.

Hodnoty difúzního koeficientu D obdržené metodami posuvné hrany vzorku a proměnné stopy excitačního svazku se liší (40 cm^2/s proti 22 cm^2/s při pokojové teplotě). Jak jsme již diskutovali a experimentálně demonstrovali na obr. 2.19, přesnost určení D není v případě prvního experimentu příliš vysoká. Abychom ověřili správnost naměřené teplotní závislosti D a prostudovali také jeho závislost na hustotě excitovaných nosičů, použili jsme klasickou optickou metodu pro měření

ambipolárního difúzního koeficientu – indukovanou mřížku. Teoretický popis experimentu spolu s naměřenými výsledky jsou v následujících dvou kapitolách.

2.6.3. Teorie třífotonově excitované indukované mřížky

Podrobný popis experimentálního uspořádání laserem indukované mřížky lze nalézt v kap. 1.2.3. Důsledkem interference dvou koherentních pulzů, které dopadají na vzorek pod úhlem θ , je periodicky modulovaná intenzita světla v rovině vzorku, která při klasické excitaci přes zakázaný pás (jednofotonová absorpce) vytvoří kosinově modulovaný profil hustoty excitovaných nosičů náboje s periodou $\Lambda = \lambda / 2 \sin(\theta / 2)$. Díky tomu je periodický také index lomu a absorpční koeficient, což při dopadu sondovacího pulzu způsobuje jeho částečnou difrakci na takto vytvořené mřížce.

Vzhledem k velké šířce zakázaného pásu diamantu a také kvůli předchozím zjištěním o rychlé povrchové rekombinaci jsme excitovali vzorek třífotonově s energií fotonu 3,1 eV ($\lambda=400$ nm, viz kap 2.3.3). Jelikož jsme ukázali (kap. 2.3.3), že při této excitaci závisí hustota nosičů na třetí mocnině excitačního výkonu, bude mít v tomto případě modulace hustoty nosičů jako funkce souřadnice x tvar:

$$n(x, 0) = \frac{8\alpha_3 I_0^3 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{3t^2}{\tau_p}} dt}{3\hbar\omega} (1 + \cos(2\pi x / \Lambda))^3 \quad (2.20)$$

Zde α_3 je koeficient třífotonové absorpce, τ_p je délka excitačního pulzu a $\hbar\omega$ je energie excitačních fotonů. V této aproximaci je délka excitačního pulzu mnohem kratší než zkoumaná dynamika přechodné difrakce (100 fs vs. 5-500 ps) a proto lze považovat hustotu nosičů v čase Δt ($\tau_p < \Delta t < 5\tau_p$) po odeznění pulzu za počáteční.

Rozdíl mezi jedno- a třífotonově excitovanou mřížkou je kromě tvaru modulované hustoty nosičů také v tloušťce excitované oblasti. Zatímco v jednofotonovém případě je tloušťka mřížky několik μm a lze ji považovat za tenkou [73], při třífotonové excitaci je tloušťka excitované oblasti daná tloušťkou vzorku 500 μm . Díky tomu již nelze tuto mřížku považovat za tenkou a pro difragovaný svazek musí být splněna Braggova podmínka difrakce $\lambda_{dif} = 2\Lambda \sin(\vartheta)$, kde λ_{dif} je vlnová délka difragovaného svazku a ϑ je úhel difrakce. Klasická teorie popisující difrakci na přechodné mřížce s kosinovou modulací [73] umožňuje popsat

měření v případě jednofotonově excitované mřížky. Abychom se ujistili, že lze tuto teorii použít i pro třífotonovou excitaci, provedli jsme analýzu prezentovanou v této kapitole.

V případě kosinové modulace hustoty nosičů a malých difrakčních účinností (do 1%) je účinnost difrakce přímo úměrná druhé mocnině hloubky modulace kosinové mřížky. Řešení difúzní rovnice s počáteční podmínkou $n(x,0)=(1+\cos(2\pi x/\Lambda))$ si v čase zachovává kosinový tvar. Z vypočtené změny hloubky modulace mřížky lze odvodit vztah:

$$\frac{1}{2\tau_D} = \frac{1}{\tau} + \frac{4\pi^2 D}{\Lambda^2}, \quad (2.21)$$

kde τ je doba života nosičů, τ_D je změřená exponenciální doba doznívání difragovaného svazku a D je difúzní koeficient. Z tohoto vztahu vyplývá, že naměřená doba doznívání difragovaného svazku závisí na době života nosičů, velikosti difúzního koeficientu a také na periodě přechodné mřížky Λ . Právě závislosti na Λ se využívá k určení D a τ . Měří se dynamiky pro různé hodnoty Λ a výsledné časy se fitují pomocí rovnice (2.21).

Při třífotonové excitaci je ovšem situace odlišná. Počáteční rozložení hustoty nosičů je popsáno rovnicí (2.20) a její profil se s časem mění. Abychom byli schopni vyjádřit časový vývoj účinnosti difrakce sondovacího pulzu v tomto případě a porovnat ji s experimentem, je nutné provést tři základní výpočetní kroky:

- 1) Řešit numericky difúzní rovnici (2.17) s počáteční hustotou nosičů danou vztahem (2.20) a použít výsledný časový vývoj hustoty nosičů k modulaci absorpčního koeficientu a indexu lomu na vzorku.
- 2) Pomocí skalární teorie difrakce vypočítat vzdálené pole difragovaného Gaussovského svazku.
- 3) V oblasti Braggova úhlu integrovat intenzitu světla a výsledek vydělit výkonem ve svazku před vzorkem.

K uskutečnění těchto tří kroků jsme použili následující aproximace. Difúzní rovnice byla řešena metodou konečných diferencí. Abychom vypočítali vzdálené pole při difrakci na tlusté mřížce, použili jsme aproximaci součtu $m=d/\Delta z$ tenkých mřížek, kde d je tloušťka vzorku a Δz je tloušťka jedné mřížky, která již lze považovat za tenkou ($\Delta z \leq \lambda$). Tato aproximace platí dobře pro celkové účinnosti

difrakce menší než ~ 1 %. V našem případě se maximální experimentální účinnost difrakce pohybovala kolem 0,5 %.

Nejprve jsme z pole Gaussovského svazku dopadajícího na vzorek pod Braggovým úhlem θ vypočetli pomocí skalární teorie difrakce vzdálené pole [74]. Modulaci indexu lomu a absorpce jsme uvažovali lineárně závislou na hustotě nosičů $n(x,t)$ z řešení (2.17). Vztah pro elektrické pole Gaussovského svazku po průchodu tenkou mřížkou můžeme vyjádřit jako:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{mod}}(x, y, z) &= (1 - \Delta\alpha(x,t)z'/2) \times \\
 &\times \left(E_0 \frac{w_0}{w(z')} \exp\left(-\frac{x'^2 + y'^2}{w^2(z')}\right) \exp\left(-ik\Delta n(x,t)z' - ikz' - ik\frac{x'^2 + y'^2}{2R(z')} + i\zeta(z')\right) + c.c. \right) \\
 x' &= x \cos \theta - z \sin \theta \\
 y' &= y \\
 z' &= x \sin \theta + z \cos \theta \\
 (2.22)
 \end{aligned}$$

kde w_0 je Gaussovská pološířka v ohnisku svazku, z_0 je ohnisková hloubka svazku, $w(z') = w_0 \sqrt{1 + (z'/z_0)^2}$, $R(z') = z' \left(1 + (z_0/z')^2\right)$, $\zeta(z') = \arctan(z'/z_0)$, $k = 2\pi/\lambda$ a θ je Braggův úhel. Nyní jsme pomocí Huygens-Fresnelova integrálu vypočetli pole ve velké vzdálenosti z od mřížky:

$$E_{\text{far}}(x, y, z) = \sum_{m=0}^{d/\Delta z} \left(-\frac{i}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{mod}}(\tilde{x}, \tilde{y}, m\Delta z) \frac{e^{-ikr}}{r} \cos \vartheta d\tilde{x}d\tilde{y} \right), \quad (2.23)$$

kde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - m\Delta z)^2}$, $\cos \vartheta = (z - m\Delta z)/r$ a Δz je výpočetní krok (tloušťka jedné tenké mřížky v naší aproximaci). V případě čisté modulace indexu lomu lze uvažovat pro ovlivnění fáze svazku difragovaného na tenké mřížce působením ostatních uvažovaných tenkých mřížek jako konstantní (nezávislé na x), protože se šíří pod nenulovým Braggovým úhlem. Proto není v tomto případě výsledná účinnost difrakce ovlivněna přítomností ostatních tenkých mřížek. Pokud uvažujeme modulaci absorpce, je do výsledné intenzity elektrického pole nutné započítat průměrnou absorpci na všech mřížkách, která se dá vyjádřit jako:

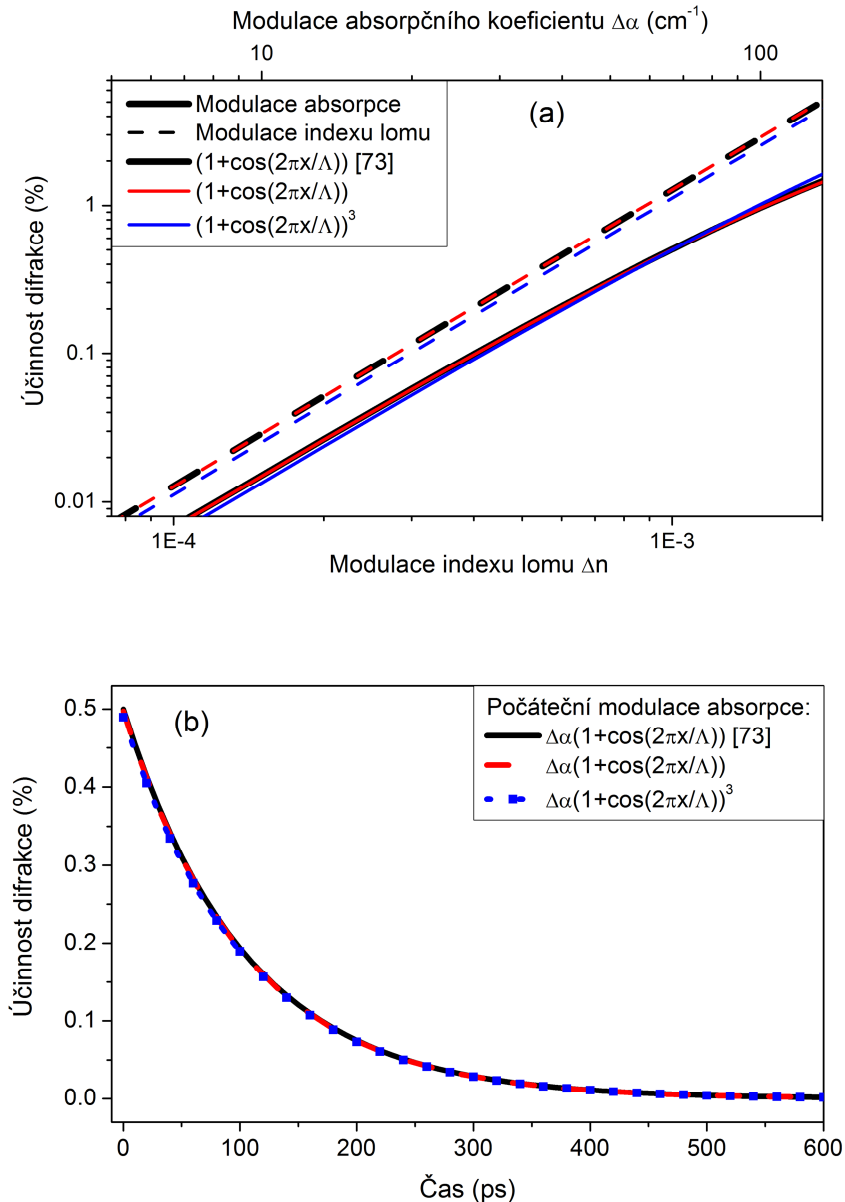
$$\bar{\alpha} = \frac{\int_0^{\Lambda} \Delta\alpha(x) dx}{\Lambda} \quad (2.24)$$

Nakonec můžeme spočítat účinnost difrakce v čase jako podíl výkonu v difragovaném svazku a celkového výkonu Gaussovského svazku:

$$\eta = \frac{\int_S |E_{far}(x, y, z)|^2 dS}{\int_S |E(x, y, 0)|^2 dS} \quad (2.25)$$

Výsledky výpočtů jsou znázorněny na obr. 2.24 (a) a (b). V části (a) je porovnání našeho výpočtu závislosti účinnosti difrakce na hloubce modulace pro klasickou mřížku s kosinovou modulací (červené křivky) s výpočtem pomocí analytické teorie [73] (černé křivky). Díky shodě s analytickou teorií v případě jednofotonově excitované mřížky můžeme říci, že provedené numerické výpočty odpovídají velice dobře realitě. Vypočtená závislost pro případ třífotonově excitované mřížky je na obr. 2.24 (a) srovnána s klasickou mřížkou (modré křivky). Jak je vidět, v obou případech jak indexové, tak absorpční mřížky, lze považovat účinnost difrakce za kvadratickou funkci hloubky modulace, pokud účinnost difrakce nepřekročí přibližně 1%.

Jak jsme již předeslali v úvodu kapitoly, třífotonově excitovaná mřížka se liší od klasické také v časovém vývoji profilu modulace hustoty nosičů. Zatímco v klasickém případě je tvar stále kosinový a mění se pouze hloubka modulace, u třífotonově excitované mřížky se s časem mění i tvar modulace. Na obr. 2.24 (b) jsme proto ukázali vypočtené dynamiky difragovaného svazku pro případ klasické mřížky (opět náš výpočet v porovnání s [73]) a výpočet pro třífotonově excitovanou mřížku. Tento výpočet byl proveden pro absorpční mřížku s počáteční účinností difrakce 0,5 %. Jak si lze povšimnout, výsledná dynamika se příliš neliší od výpočtů pro jednofotonově excitovanou mřížku. To si lze vysvětlit protichůdným působením dvou jevů. Difúze nosičů po excitaci bude zřejmě rychlejší než u klasické mřížky, jelikož maxima funkce $(1+\cos(2\pi x/\lambda))^3$ jsou užší a gradient hustoty nosičů větší. Proti tomu působí měnící se účinnost difrakce, která je naopak větší pro čistě kosinovou modulaci. Ve výsledku se tyto dva efekty mohou téměř vyrovnat a vypočtená dynamika má opět téměř dokonale exponenciální tvar.



Obr. 2.24. (a) Účinnost difrakce na tlusté mřížce vypočtená pro modulaci indexu lomu (přerušované křivky) a absorpce (plné křivky), srovnání dříve publikované teorie (černá) a našich výpočtů (červená) pro klasickou mřížku a třífotonově excitovanou mřížku (modrá). Parametry použité při výpočtu: $d=100\ \mu m$, $\Lambda=5\ \mu m$, $\lambda_{diff}=1400\ nm$, $\theta=8,05^\circ$, $w_0=50\ \mu m$, $D=30\ cm^2/s$. (b) Srovnání časového vývoje účinnosti difrakce pro klasickou (černá a červená) a třífotonově excitovanou (modrá) mřížku se stejnou počáteční účinností 0,5%.

Provedené výpočty ukazují, že výsledky naměřené pomocí třífotonové excitace lze zpracovat klasickou metodou pomocí rovnice (2.21). V silně excitovaných polovodičích se ovšem vyskytuje ještě další komplikace, která

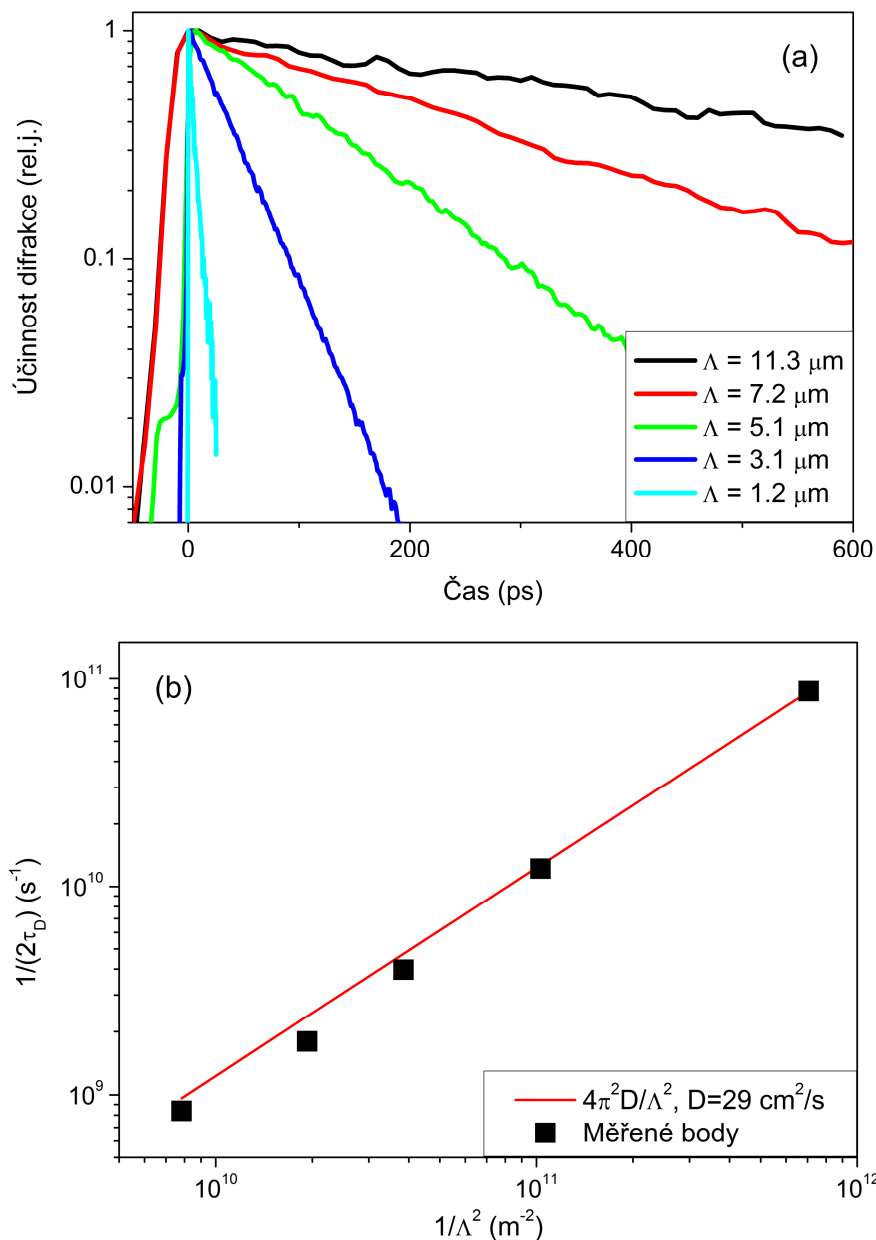
ovlivňuje ambipolární difúzi nosičů. Je jí závislost difúzního koeficientu na hustotě nosičů [75-77]. Tu jsme do našich výpočtů zahrnuli v úvodním kroku, kde jsme řešili místo klasické difúzní rovnice (2.17) její obecnější tvar:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(n(x,t)) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right] - \frac{n(x,t)}{\tau_R}, \quad (2.26)$$

kde difúzní koeficient D je funkcí okamžité hustoty nosičů $n(x,t)$. Řešení této rovnice jsme použili k dalším krokům výpočtu účinnosti difrakce. Srovnání teoretické a naměřené závislosti difúzního koeficientu na hustotě nosičů je prezentováno v následující podkapitole.

2.6.4. Výsledky měření difúzního koeficientu pomocí indukované mřížky

Třífotonovou excitaci přechodné mřížky v diamantu jsme provedli pomocí dvou pulzů s energií fotonů 3,1 eV. Sondovací pulzy v IČ oblasti (0,9 eV) byly generovány v optickém parametrickém generátoru. Jak jsme ukázali v předchozí kapitole, lze pomocí měření dynamiky difragovaného svazku pro několik různých velikostí mřížkové konstanty určit difúzní koeficient a dobu života nosičů ve vzorku. Výsledky měření při pokojové teplotě pro mřížkové konstanty $\Lambda=1,2-11,3 \mu\text{m}$ jsou na obr. 2.25 (a). Zde je vidět zpomalení měřené dynamiky pro zvětšující se periodu mřížky. Na obr. 2.25 (b) jsou potom vyneseny hodnoty poloviny reciproké doby doznívání účinnosti difrakce $1/2\tau_D$ v závislosti na kvadrátu převrácené hodnoty mřížkové periody $1/\Lambda^2$. Fitováním naměřených bodů lineární závislostí jsme získali hodnotu difúzního koeficientu $D=29 \text{ cm}^2/\text{s}$ pro počáteční hustotu excitovaných nosičů $n_i=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Doba života nosičů je ovšem mnohem delší než pozorované dynamiky účinnosti difrakce (700-800 ns, viz kap 2.6.2) a proto ji není možné tímto měřením určit. Je tedy vidět, že měření difúze a rekombinace nosičů v diamantu pomocí časově rozlišené luminiscence excitonů a pomocí indukované mřížky se navzájem doplňují.



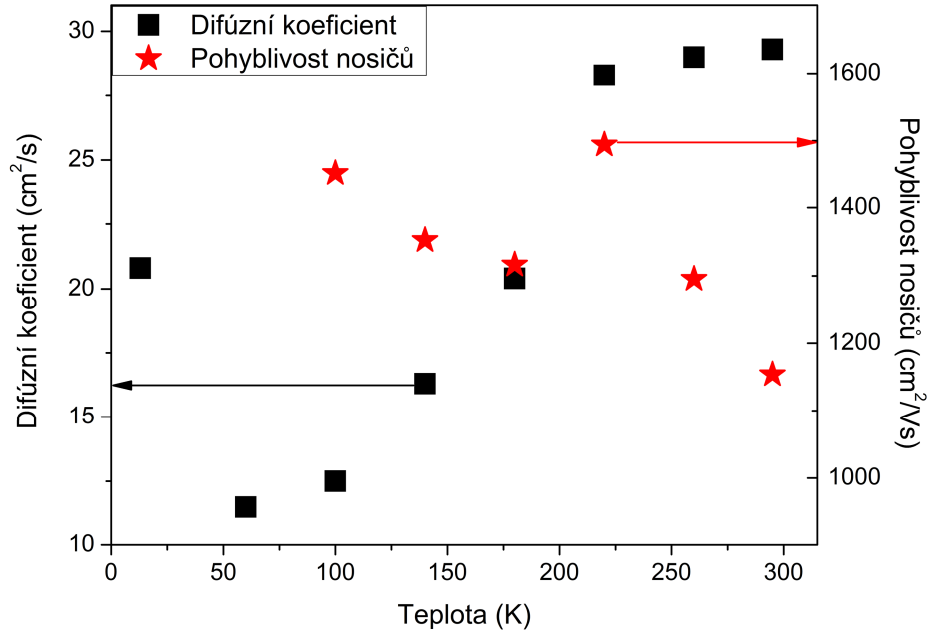
Obr. 2.25. (a) Dynamika účinnosti difrakce (excitace 3,1 eV, sondování 0,9 eV) v monokrystalickém diamantu pro různé velikosti periody mřížky při pokojové teplotě ($T=295$ K) a počáteční hustotě nosičů $n_i=6 \times 10^{16}$ cm⁻³. (b) Změřené hodnoty reciproké doby dozívání účinnosti difrakce v závislosti na převrácené hodnotě periody mřížky (body) s lineárním fitem (červená přímka).

Metodu indukované mřížky jsme použili také pro měření difúzního koeficientu při různých teplotách vzorku. Výsledná závislost difúzního koeficientu a pohyblivosti nosičů na teplotě je na obr. 2.26. Pohyblivost jsme vypočetli z naměřených difúzních koeficientů pomocí Einsteinova vztahu $\mu=De/k_B T$. Opět jsme

pozorovali pokles difúzního koeficientu s klesající teplotou. Pro nejnižší teploty 60 K a 13 K jsme ovšem zaznamenali opětovný růst difúze ve vzorku.

Existují dvě příčiny, které to mohou způsobovat. Jednak je to kondenzace nosičů do elektron-děrové kapaliny, která se při těchto teplotách odehrává (kap. 2.4.3). Jelikož po kondenzaci dochází k silné Augerově rekombinaci, efektivní teplota nosičů se zvyšuje a díky tomu se mohou pohybovat rychleji. Pro použitou hustotu nosičů je kritická teplota pro kondenzaci přibližně 70-90 K (viz obr. 2.12).

Druhou možnou příčinou je formování teplotní mřížky a následná tepelná difúze při nejnižších teplotách. Abychom odhadli nárůst teploty vzorku po excitaci, je nutné spočítat hustotu energie předané krystalové mříži během chladnutí nosičů. Každý excitovaný elektron-děrový pár má přebytek energie nad zakázaným pásem $3 \times 3,1 - 5,5 = 3,8$ eV. Po vynásobení hustotou nosičů získáme hustotu absorbované tepelné energie 36 mJ/cm^3 . Nárůst teploty vzorku je dále závislý na tepelné kapacitě diamantu, která je silnou funkcí teploty a do 300 K ji lze s malou chybou aproximovat pomocí Debyeovy teorie jako $c \approx (T/T_D)^3$. Se snižující se teplotou klesá tepelná kapacita k nule a proto je nárůst teploty vzorku a formování tepelné mřížky mnohem silnější při nízkých teplotách. Odhadli jsme, že nárůst teploty při počáteční teplotě mříže 15 K je přibližně 20 K, zatímco při 100 K je to méně než 0,1 K. S velkou pravděpodobností lze tedy říct, že při nejnižších teplotách jsme pozorovali tepelnou difúzi. Koeficient popisující difúzi tepla lze vyjádřit jako $\alpha = k/\rho c$, kde k je tepelná vodivost, ρ hustota a c měrná tepelná kapacita. Vysoká naměřená hodnota difúzního koeficientu při teplotě 15 K může být způsobena různou teplotní závislostí k a c v oblasti nízkých teplot [78,79].



Obr. 2.26. Závislosti ambipolárního difúzního koeficientu (čtverce) a ambipolární pohyblivosti (hvězdy) nosičů v monokrystalickém diamantu na teplotě vzorku, měření pomocí třífotonově excitované přechodné mřížky.

Kromě závislosti difúzního koeficientu na teplotě jsme pozorovali také poměrně silnou závislost D na hustotě nosičů. Na obr. 2.27 jsou měřené dynamiky účinnosti difrakce při pokojové teplotě ($T=295$ K) pro nejmenší mřížkovou periodu $A=1,2 \mu\text{m}$ s počátečními hustotami nosičů $n_i=7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí $D = 15 - 35 \text{ cm}^2/\text{s}$.

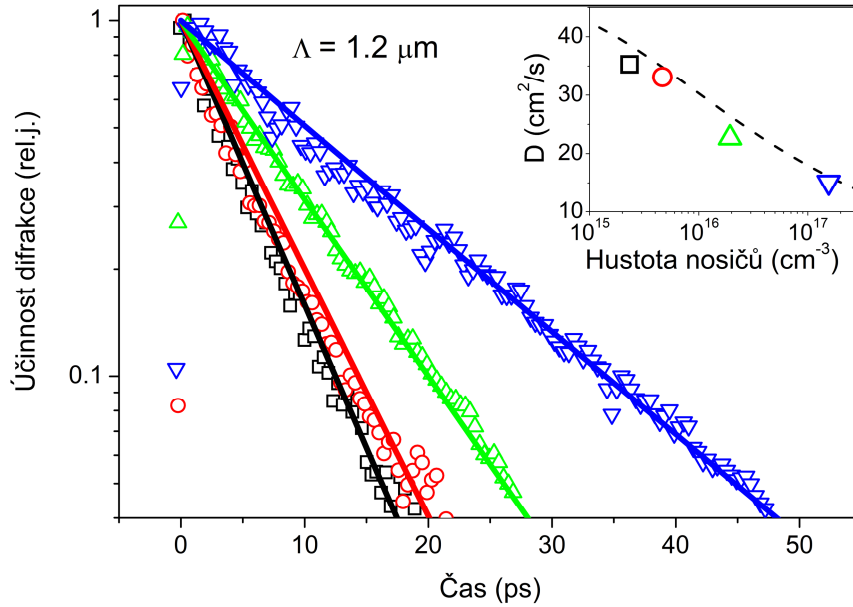
Podobný jev byl již v diamantu pozorován pomocí měření fotovodivosti a přechodné mřížky [65,80]. Pohyblivost nosičů je v případě vyšších hustot omezena vzájemným rozptylem mezi nosiči. Pro kvantitativní popis lze použít upravenou teorii rozptylu na ionizovaných příměsích. Výsledkem je následující vztah pro ambipolární pohyblivost nosičů:

$$\mu_{eh} = \frac{aT^{3/2}}{n \left\{ \ln \left[1 + (bT^2 n^{-2/3}) \right] \right\}} \left[\text{cm}^2 / \text{Vs} \right], \quad (2.27)$$

kde $a=4,1 \times 10^{15}$ a $b=5 \times 10^5$ jsou konstantny obdržené fitováním experimentálních dat, n je hustota nosičů v cm^{-3} a T je teplota nosičů (v tepelné rovnováze s krystalovou mříží). Pro nízké hustoty nosičů ($n < 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) uvažujeme pohyblivost nosičů μ_0 , která závisí pouze na teplotě. Dominantním rozptylovým mechanismem v diamantu by je rozptyl na akustických fononech, z nějž vyplývá

závislost $\mu_0 \sim T^{3/2}$. Výsledná závislost difúzního koeficientu na hustotě nosičů byla získána pomocí Einsteinovy relace:

$$D = \frac{k_B T}{e} (\mu_0^{-1} + \mu_{eh}^{-1})^{-1} \quad (2.28)$$



Obr. 2.27. Dynamika účinnosti difrakce v diamantu na mřížce s periodou $\Lambda=1,2 \mu\text{m}$ při pokojové teplotě pro různé počáteční hustoty nosičů $n_i=7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ - $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Vložený obr.: Použitá závislost difúzního koeficientu na hustotě excitovaných nosičů (2.27) (přerušovaná křivka) porovnaná s hodnotami difúzního koeficientu získanými klasickým zpracováním pomocí (2.21) pro příslušnou průměrnou hustotu nosičů (body).

Křivky na obr. 2.27 byly získány řešením rovnice (2.26) a následným výpočtem dynamiky účinnosti difrakce pomocí teorie prezentované v předešlé kapitole. Ukázalo se, že i v případě hustotně závislého difúzního koeficientu je s velkou přesností možné použít klasickou metodu zpracování dat založenou na rovnici (2.21), tedy že obdržené dynamiky jsou opět exponenciální, a obdržená hodnota difúzního koeficientu odpovídá průměrné hustotě nosičů ve vzorku $n_a = \left(\int_0^\Lambda n(x,0) dx \right) / \Lambda \doteq 0,31 \times n_i$. Na vloženém obr. v obr. 2.27 je křivkou znázorněná závislost difúzního koeficientu na hustotě nosičů použitá při řešení rovnice (2.26) a body odpovídají difúzním koeficientům získaným pomocí rovnice (2.21) pro příslušnou hodnotu n_a . Je vidět, že odchylka bodů od křivky je malá a

v optických měřeních založených na vytvoření gradientu hustoty excitovaných nosičů (kap. 2.6.2) lze s dobrou přesností uvažovat konstantní hodnotu difúzního koeficientu.

V úvodu kap. 2.6 jsme se zmiňovali o naměřené závislosti doby doznívání PL excitonu na intenzitě excitace (při jednofotonové excitaci) z [59], kde bylo pozorováno prodloužení doby doznívání se zvyšující se počáteční hustotou nosičů. Toto prodloužení lze jednoduše vysvětlit právě závislostí difúzního koeficientu na hustotě nosičů, kdy při vyšších hustotách klesá velikost D , nosiče se kvůli vzájemnému rozptylu pohybují pomaleji směrem k povrchu vzorku a díky tomu se měřená dynamika PL prodlužuje.

2.7. Dynamika elektron-děrové kapaliny

Jedním z cílů této práce bylo studovat proces kondenzace elektron-děrových párů do kapalného stavu EHL pomocí femtosekundových laserových pulzů. V této kapitole se budeme věnovat právě této problematice. Díky zjištěním plynoucím z měření metodou excitace a sondování jsme byli dále schopni vůbec poprvé dosáhnout v diamantu ultrarychlého vypaření EHL. Pokud je nám známo, podobné měření nebylo publikováno ani v křemíku či germaniu, kde byly vlastnosti EHL důkladně prozkoumány. Pomocí tohoto jevu jsme dokázali, že fázový přechod mezi EHL a plynem excitonů a volných nosičů je skutečně přechodem prvního druhu.

2.7.1. Časově rozlišená luminiscence elektron-děrové kapaliny

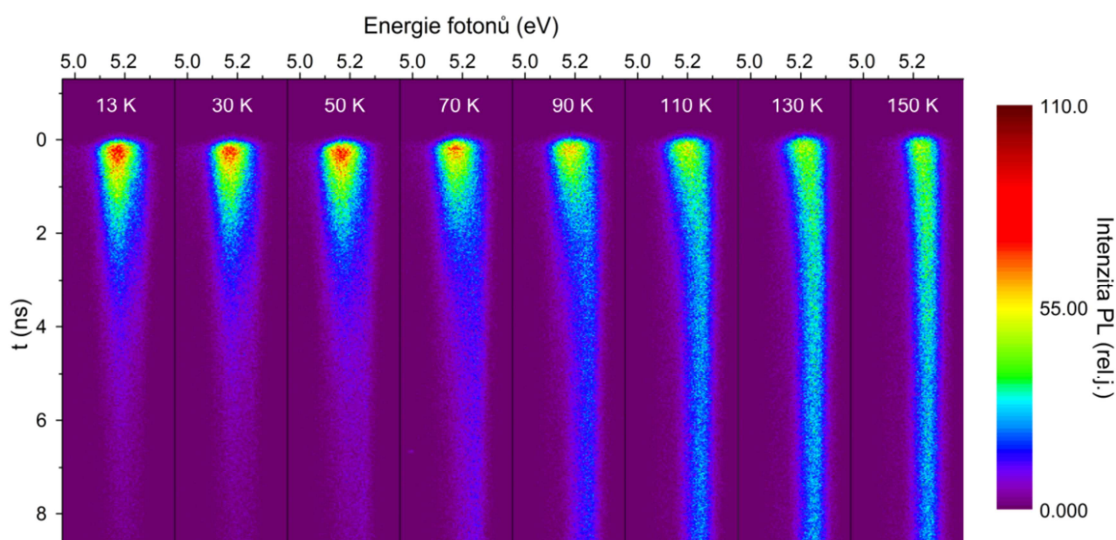
Časově rozlišená PL pásu EHL byla v minulosti studována skupinou prof. Gonokami a výsledky byly publikovány pouze ve dvou pracech [38,48]. Zde byla počáteční dynamika EHL při různých teplotách vzorku srovnána s dynamikou náběhu luminiscence volného excitonu, který se v diamantu utvoří velmi rychle po excitaci (jednotky ps) a z tohoto srovnání byly zjištěny kondenzační časy při různých excitačních intenzitách a teplotách vzorku. Dále bylo zjištěno urychlení doznívání PL EHL v porovnání s PL volných excitonů. Naměřená krátká doba života EHL ~ 1 ns byla přisouzena Augerově rekombinaci díky velké hustotě nosičů uvnitř kapek.

Tomuto vysvětlení nasvědčuje také vyšší efektivní teplota nosičů vycházející z fitu časově integrovaných spekter EHL (~150 K) a excitonů (viz obr. 2.15), která je důsledkem ohřívání systému nosičů Augerovým procesem.

My jsme časově rozlišenou PL použili zejména pro zkoumání dynamiky rekombinace EHL, jelikož časové rozlišení rozmítací kamery (70 ps v single-sweep a 20 ps v single-shot módu) nám neumožnilo studovat kondenzační proces při jednofotonové excitaci s dostatečnou přesností. Pro jeho studium jsme tedy použili metodu excitace a sondování (viz kap. 2.7.2). V případě dvoufotonové excitace se kondenzace díky nižší počáteční hustotě nosičů zpomalila z 50 ps na řádově stovky ps, což umožnilo použití rozmítací kamery. Dále jsme studovali podíl excitonů a EHL při různých teplotách vzorku. Naměřená data doplnila informace o fázové rovnováze EHL a excitonů a prokázala ovlivnění časově integrovaných spekter odlišnou dynamikou jejich rekombinačních procesů.

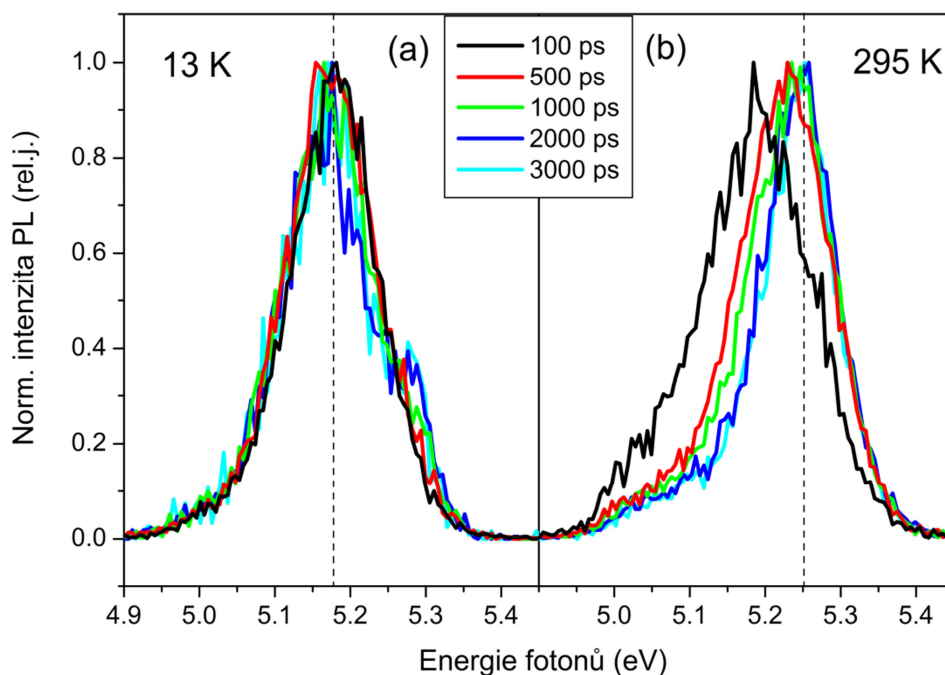
Na obr. 2.28 jsou měření PL z rozmítací kamery pro teploty vzorku 13-150 K. Vzorek byl excitován jednofotonově (6,2 eV) a intenzita excitace byla 5 mJ/cm². Naměřené doznívání může být také v tomto případě ovlivněno difúzí a povrchovou rekombinací, jelikož difúzní délka EHL je srovnatelná s tloušťkou excitované oblasti. Naměřená doba doznívání PL EHL při teplotě 13 K byla určena z jednoexponenciálního fitu jako 1,4 ns. Z této hodnoty a hodnoty vypočtené hustoty nosičů v kapalině $n_0=1,15\times 10^{20}$ cm⁻³ lze koeficient Augerovy rekombinace odhadnout jako $C=1/(n_0^2\tau_{EHL})=5\times 10^{-32}$ cm⁶/s, což je v souladu s dříve publikovanou hodnotou $C=1\times 10^{-31}$ cm⁶/s [48].

Z obr. 2.28 lze získat představu o časovém vývoji nerovnovážného stavu elektron-děrového systému. Jak je vidět, se zvyšující se teplotou roste poměr excitonové PL (5,28 eV) vůči EHL (5,17 eV). Z předchozích kapitol víme, že excitony žijí v diamantu mnohem déle než EHL a kvůli tomu v časově integrovaných spektrech převáží při teplotách nad 50 K jejich PL nad pásem EHL.



Obr. 2.28. Časově rozlišená fotoluminiscence excitonů a elektron-děrové kapaliny v diamantu při různých teplotách vzorku (13-150 K). Excitace 6,2 eV, 100 fs, 5 mJ/cm².

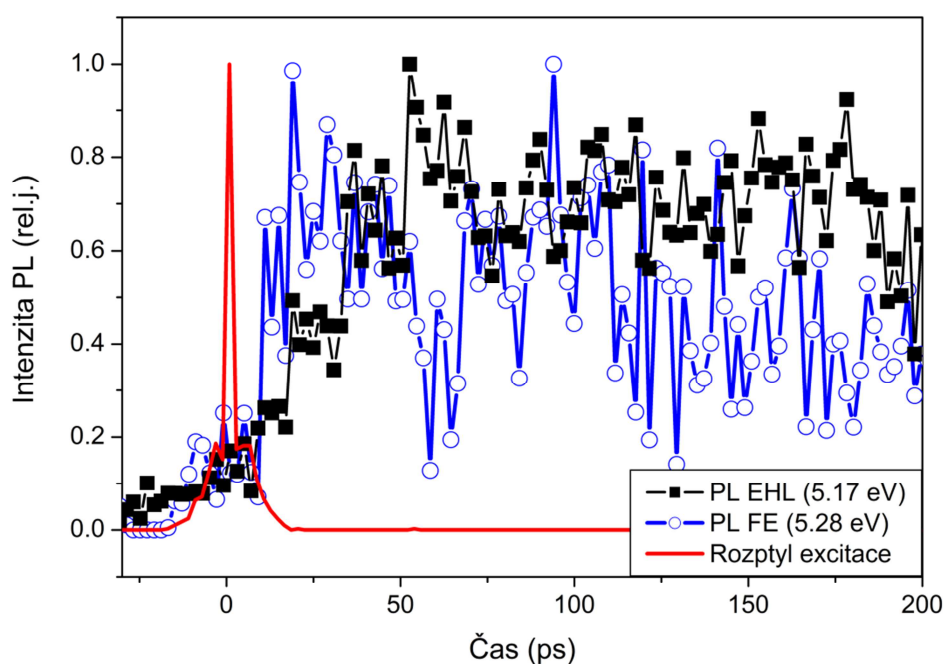
Bohužel spektrální rozlišení rozmítací kamery neumožnilo s uspokojivou přesností fitovat časově rozlišená spektra podle vztahu (2.13) a získat tak časový vývoj parametrů EHL. Z porovnání PL spekter v různých časech při nízké (13 K) a vysoké (295 K) teplotě však lze vyčíst rozdílné chování EHL a EHP (elektron-děrové plazma). Změřená normovaná časově-rozlišená spektra jsou na obr. 2.29. Jelikož v případě rekombinace EHL se nemění hustota nosičů v kapkách, ale pouze klesá celkový počet nosičů v EHL, zůstává tvar spektra stejný a mění se pouze jeho intenzita (obr. 2.29 (a)). Při jednofotonové excitaci, kdy počáteční hustota nosičů byla $n_i=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, jsme nepozorovali posun spektra vlivem povrchového napětí v nanometrových kapkách diskutovaný v kap. 2.5, který se projevil pouze při nízkých intenzitách excitace. Při teplotě nad T_C , kdy již ke kondenzaci nedochází a elektrony a díry tvoří EHP, se mění hustota nosičů v plazmatu kontinuálně (spolu s ní i energie renormalizovaného zakázaného pásu) a díky tomu se také posouvá maximum pásu PL směrem k vyšším energiím (obr. 2.29 (b)).



Obr. 2.29. Časově rozlišená PL spektra EHL a EHP v diamantu při teplotách 13 K (vlevo) a 295 K (vpravo). Přerušované čáry naznačují posun maxima PL v čase 3000 ps. Excitace 6,2 eV, 100 fs, 10 mJ/cm².

Abychom byli schopni alespoň částečně studovat kondenzaci EHL pomocí rozmítací kamery, potřebovali jsme získat co nejlepší časové rozlišení, které je dáno několika parametry. Jednak je to konečná šířka fotokatody, která emituje elektrony. Dalším limitujícím faktorem je rozlišení CCD kamery použité k detekci rozmítnutých elektronů dopadajících na fosforescenční stínítko. Dále se zde uplatňují omezení daná např. Coulombovskou interakcí mezi fotoelektrony, šířkou fokusovaného svazku elektronů, atd. Tyto jevy ovšem způsobují v nejmenším použitelném časovém okně 1 ns rozšíření odezvy funkce systému na přibližně 2 ps. V režimu „single-sweep“ ovlivňuje výsledky nejvíce tzv. elektronický „jitter“ (časový posun mezi sepnutím kamery předchozím pulzem a spuštěním rozmítacího napětí). Jelikož v každém měření sčítáme signál od mnoha pulzů s různými časovými posuny, vidíme ve výsledku na časové ose odezvou funkci o šířce 70 ps. Existuje však možnost, jak tento elektronický šum potlačit a zlepšit časové rozlišení na úroveň deseti ps. Toho je možné dosáhnout v módu „single-shot“, kdy se zpracovávají měření z jednotlivých pulzů a následně se pomocí referenčního signálu posouvají na stejné místo v čase a sčítají. Jako reference nám posloužil rozptýl

excitačního pulzu, který se svými 100 fs představoval pro rozmítací kameru δ -funkci v čase. Zpracování měření touto metodou ovšem vyžaduje mnohem větší výpočetní čas, jelikož se ukládají jednotlivá měření s polohami zachycených fotonů na CCD čipu rozmítací kamery a ta se následně zpracovávají. Kvůli tomu je možné v jednom měření zachytit pouze 1000 pulzů, což výrazně snížilo poměr signál/šum oproti měřením získaným v klasickém kontinuálním photon counting (čítání fotonů) modu (obr. 2.28 a 2.29), kdy se sčítají signály řádově 10^5 - 10^6 pulzů. Na obr. 2.30 jsou zobrazeny křivky získané touto metodou pro náběhy PL excitonu a EHL. Abychom potlačili šum, změřili jsme 12×1000 pulzů. Rozptýlený excitační pulz znázorněný červenou křivkou má FWHM menší než časová vzdálenost tří sousedních pixelů rozmítací kamery. Časové rozlišení lze odhadnout z postranních křídel na přibližně 20 ps. Z tohoto obrázku je patrné, že kondenzace EHL je pomalejší než formování excitonu a dá se odhadnout na 50 ps.



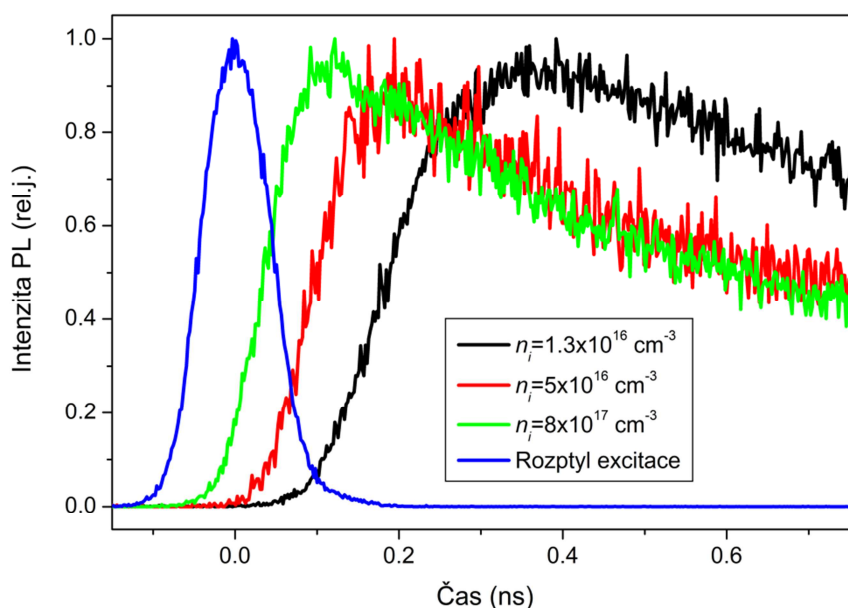
Obr. 2.30. Náběhy luminiscence EHL (5,17 eV, černá) a excitonu (5,28 eV, modrá) v diamantu při teplotě 15 K a excitaci 6,2 eV, 5 mJ/cm² měřené rozmítací kamerou s korekcí na elektronický jitter. Rozptýlený excitační pulz je znázorněn červenou křivkou.

Nyní přejdeme k měření PL po excitaci dvoufotonovým procesem, kdy je počáteční hustota nosičů mnohem menší. Díky většímu objemu, ve kterém jsou nosiče vygenerovány (celá tloušťka vzorku), má výsledný luminiscenční signál

srovnatelnou velikost jako v případě jednofotonové excitace. Navíc lze nyní studovat i dynamiku kondenzace, která se v důsledku nižší hustoty nosičů výrazně zpomalí. Na obr. 2.31 je náběh PL pásu EHL po dvoufotonové excitaci (4,7 eV) pro různé počáteční hustoty nosičů ($1,3 \times 10^{16}$ - $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Zde je vidět, že kondenzace EHL se zpomaluje s klesající hustotou nosičů až na ~400 ps (dosažení maxima PL signálu). Hustoty nosičů byly spočteny pomocí známé hodnoty dvoufotonového absorpčního koeficientu a změřených parametrů excitačního pulzu podle vztahu:

$$n_i = -\frac{dI}{dz} \frac{\tau_p}{2\hbar\omega} = \frac{\alpha_2 I_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2t^2}{\tau_p^2}} dt}{2\hbar\omega}, \quad (2.29)$$

kde uvažujeme Gaussovský pulz délky τ_p s energií fotonů $\hbar\omega$. Ve špičkové intenzitě I_0 jsou již započteny Fresnelovské ztráty způsobené odrazem na přední straně vzorku.



Obr. 2.31. Časově rozlišená luminiscence pásu EHL (černá, červená a zelená křivka) v diamantu při teplotě 15 K pro různé počáteční hustoty nosičů (excitace 4,7 eV). Rozlišení rozmítací kamery v režimu single sweep je demonstrováno měřeným rozptylem excitačního pulzu (modrá křivka).

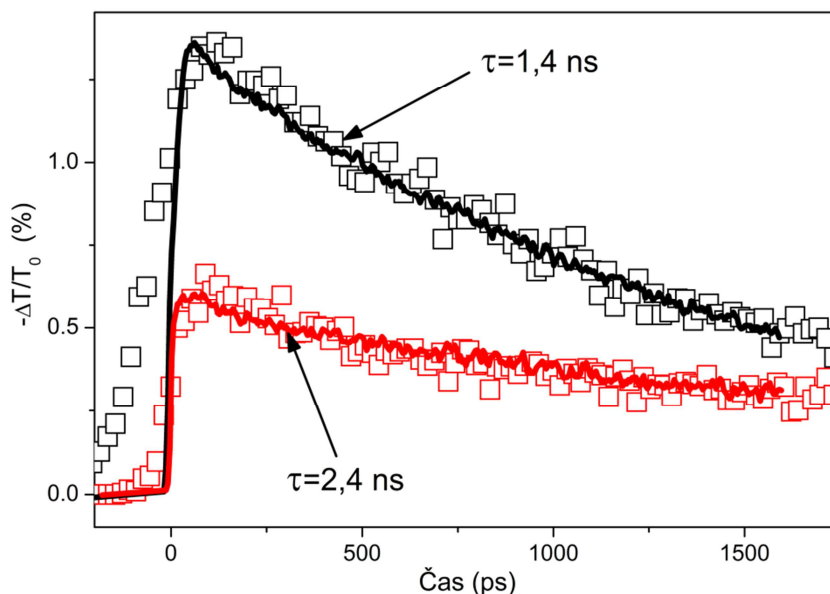
Časově rozlišená PL nám posloužila zejména ke studiu rekombinace EHL v diamantu. Jelikož byly kondenzační doby v případě vyšších počátečních hustot nosičů srovnatelné s časovým rozlišením rozmítací kamery, použili jsme k jeho zkoumání metodu excitace a sondování, která nám umožnila pozorovat kondenzační

proces se subpikosekundovým časovým rozlišením a po přidání třetího (kontrolního) pulzu také sledovat vypaření EHL.

2.7.2. Kondenzace elektron-děrové kapaliny měřená metodou excitace a sondování

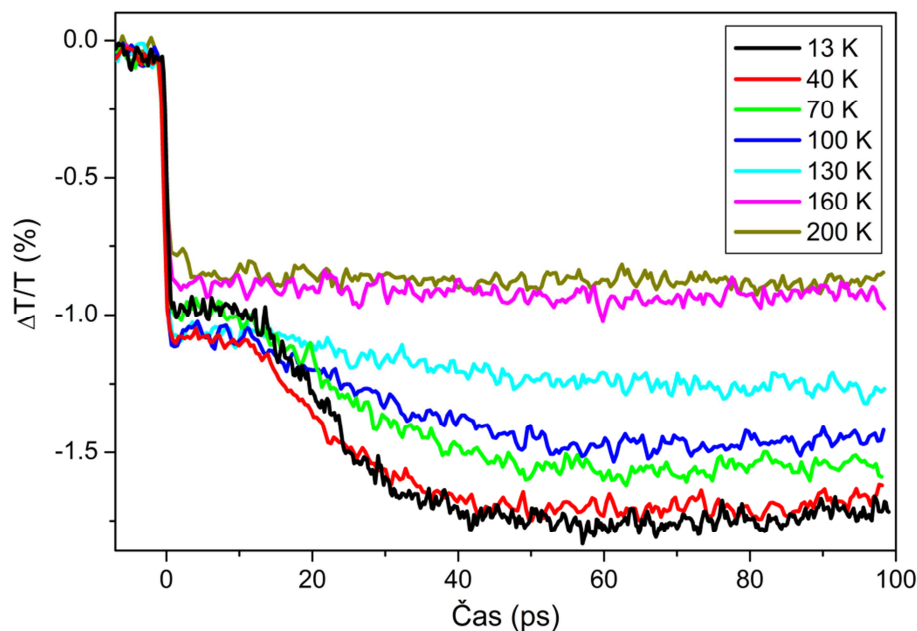
K měření jsme použili experimentální uspořádání popsané v kap. 1.2.2. Měřili jsme časový vývoj změn transmise sondovacího pulzu [81]. Časová vzdálenost mezi excitačním a sondovacím pulzem byla nastavována počítačem řízenou zpožďovací dráhou. K excitaci jsme opět používali jak jednofotonový (6,2 eV), tak dvoufotonový (4,7 eV) přechod (délka pulzů 100 fs). Sondování probíhalo prostřednictvím infračervených pulzů generovaných v optickém parametrickém zesilovači (0,48-1,55 eV). Infračervené pulzy byly použity z důvodu velké hustoty nosičů v EHL a díky předpokladu silné absorpce na volných nosičích v okolí plazmové frekvence. Velikost plazmové frekvence v EHL $\omega_p \approx 5 \times 10^{14}$ rad/s (0,33 eV, $\lambda_p = 3,7$ μm) jsme odhadli pomocí známé hustoty nosičů $n_0 = 1,15 \times 10^{20}$ cm^{-3} a efektivních hmotností elektronů a děr, které lze nalézt v několika zdrojích [9,41].

Rekombinace volných nosičů náboje v diamantu byla již v minulosti metodou excitace a sondování zkoumána [17,63,64]. Ke studiu dynamiky EHL byla ovšem tato metoda použita poprvé v rámci této práce. Nejprve tedy bylo důležité zjistit, jakým způsobem se EHL projeví v naměřených křivkách. Proto jsme přechodné transmisní změny měřili při různých teplotách vzorku (pod i nad kritickou teplotou pro kondenzaci) a porovnali dynamiku s časově rozlišenou PL, kde lze příspěvek excitonů a EHL oddělit spektrálně. Výsledky měření s excitací 6,2 eV (sondování 0,48 eV) jsou na obr. 2.32, kde je srovnání PL excitonu (5,28 eV) při teplotě 295 K a EHL (5,17 eV) při teplotě 13 K s měřeními metodou excitace a sondování. Křivky časově rozlišené PL byly normovány na velikost signálu změny transmise. Jak je vidět ze shodných dynamik rekombinace, signál při nízkých teplotách můžeme skutečně spojit s přítomností EHL. Navíc je jasně patrný přibližně dvojnásobný nárůst signálu přechodné absorpce $-\Delta T/T_0$ a urychlení dynamiky rekombinace v přítomnosti EHL.



Obr. 2.32. Srovnání dynamiky rekombinace nosičů v diamantu měřené metodami excitace (6,2 eV) a sondování (0,48 eV, křivky) a časově rozlišenou PL (symboly) pro teploty 13 K (černá, PL EHL na 5,17 eV) a 295 K (červená, PL excitonu na 5,28 eV).

Použití femtosekundových pulzů nám umožnilo studovat kondenzační proces (formování kapek EHL) na kratší časové škále s dostatečným rozlišením. Zaměřili jsme se na prvních 100 ps po excitaci, protože výsledky časově rozlišené PL naznačily, že v tomto čase by při jednofotonové excitaci již měla být kondenzace ukončena a elektron-děrový systém by měl dosáhnout kvazirovnováhy mezi EHL a plynem excitonů a volných nosičů. Obr. 2.33 ukazuje přechodné transmisní změny krátce po excitaci 6,2 eV pro různé teploty vzorku. Hodnota absorpčního koeficientu v oblasti vysoko nad šířkou zakázaného pásu není přesně známa. Jeho velikost jsme odhadli z publikovaných teoretických výpočtů [82] a experimentálních dat [48] na $\alpha(6,2 \text{ eV})=3300 \text{ cm}^{-1}$. Plošná hustota energie excitačního pulzu byla 5 mJ/cm^2 , z čehož lze počáteční hustotu nosičů odhadnout jako $n_i=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.



Obr. 2.33. Přechodné změny transmise v monokrystalickém diamantu pro různé teploty vzorku (13-200 K). Excitace 6,2 eV, 5 mJ/cm², sondování 0,48 eV.

Z naměřených křivek (obr. 2.33) je možné odečíst čas, který je potřebný ke kondenzaci EHL. Tento čas závisí na teplotě vzorku a na počáteční hustotě vyexcitovaných nosičů náboje. Z časově rozlišené PL bylo v minulosti zjištěno, že se kondenzační proces zrychluje při vyšších teplotách PL [48]. Naše měření však tento fakt nepotvrdila, naopak pozorované dynamiky kondenzace se měnily v rozmezí 50-80 ps a s rostoucí teplotou se mírně zpomalovaly. Vysvětlení tohoto faktu může spočívat ve špatném rozlišení PL EHL a excitonu při vyšších teplotách, které mohlo způsobit odchylku v [48] (viz obr. 2.28).

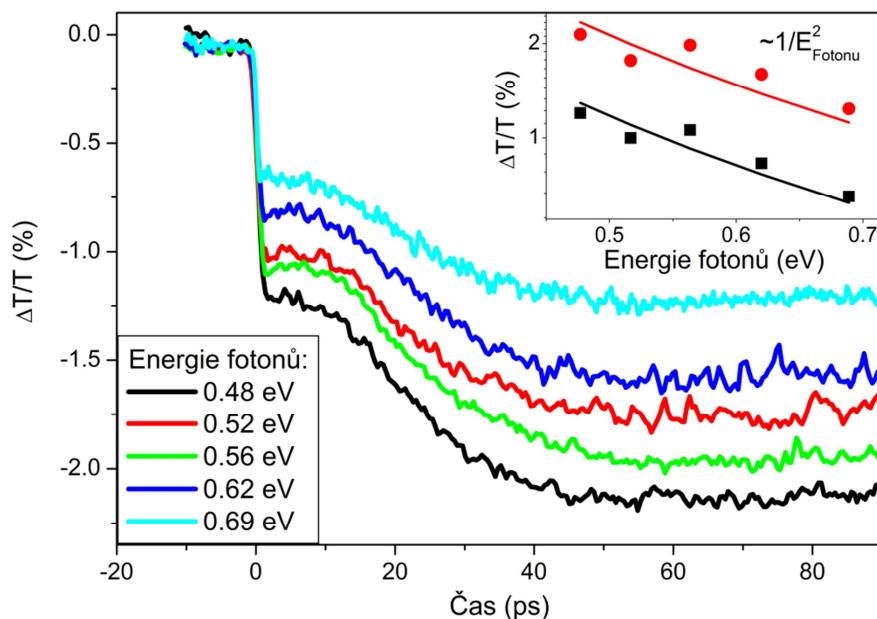
Rychlý pokles transmise okamžitě po excitaci je způsoben absorpcí na volných nosičích. Tu můžeme popsat pomocí klasického Drudeho modelu:

$$\sigma_{e-h} = \frac{\gamma \omega_p^2}{n(\gamma^2 + \omega^2) c n_{ref}}, \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon m^*}, \quad \gamma = \frac{1}{\tau_s}, \quad (2.30)$$

kde n je hustota nosičů, τ_s je střední doba mezi srážkami nosičů náboje, ω_p je plazmová frekvence, m^* je redukovaná hmotnost elektronu a díry a n_{ref} je index lomu. σ_{e-h} je účinný průřez absorpce na jeden elektron-děrový pár. Tento vztah ovšem přímo nevysvětluje pomalý pokles transmise v důsledku kondenzace EHL, jelikož celková hustota nosičů se během tohoto procesu nezmění. Pouze dojde k přerozdělení homogenní počáteční hustoty mezi husté kapky a řídký okolní plyn excitonů a volných nosičů.

Existuje několik možných příčin, které mohou způsobovat pozorovaný pokles transmise. První z nich je rozptyl světla na kapkách EHL, který byl již dříve pozorován např. v Ge [83]. Střední velikost kapek je ovšem v diamantu mnohem menší než v Ge, kde mohou mít až mikrometrovou velikost. Teoretické modely dokonce ukazují, že průměrná kapka v diamantu může při nízkých teplotách obsahovat pouze několik elektron-děrových párů [45] v souladu s naším odhadem provedeným na základě vlivu povrchové energie na energetickou polohu PL pásu EHL (viz. kap. 2.5). Jelikož účinnost Rayleighova rozptylu závisí na vysoké mocnině velikosti rozptylujících částic (d^6), lze usoudit, že rozptyl nebude dominantním mechanismem v pozorovaném poklesu transmise. Při měření excitace a sondování jsme se navíc pokoušeli experimentálně určit účinnost rozptylu sondovacího svazku. Sběrnou čočku fokusující sondovací svazek na detektor spolu s detektorem jsme přesunuli mimo sondovací svazek a měřili jsme jeho rozptyl na povrchu vzorku. Žádné zvýšení účinnosti rozptylu v přítomnosti EHL však nebylo pozorováno.

Rayleighova rozptyl na kapkách EHL má kromě silné závislosti na velikosti kapek také specifickou závislosti na čtvrté mocnině vlnové délky [84]. Změřili jsme proto dynamiku kondenzace EHL při teplotě 13 K pro různé energie fotonů sondovacího pulzu v rozsahu 0,48-0,69 eV (obr. 2.34). Velikost obou částí signálu (jak rychlého, tak pomalejšího připisovaného EHL) se mění přibližně s kvadrátem energie fotonů (viz vložený obr. v obr. 2.34) v souladu s (2.30). Z toho lze usuzovat, že dominantním mechanismem ovlivňujícím transmisí v přítomnosti EHL není rozptyl, ale absorpce na volných nosičích. Jelikož se celková hustota nosičů během kondenzace nemění, předpokládáme, že se v důsledku zvýšené hustoty nosičů v kapkách (nad hustotou Mottova přechodu) změní některé parametry v rovnici (2.30) a to způsobí změnu absorpce a měřené transmise.



Obr. 2.34. Přechodné změny transmise v diamantu při teplotě 15 K pro různé energie fotonů sondování (0,48-0,69 eV), excitace 6,2 eV. Vložený obr.: závislost rychlé (černé body) a pomalé (červené body) části signálu na energii fotonů sondování doplněná kvadratickými fity (křivky).

Celkovou změnu transmise po excitaci a kondenzaci EHL lze napsat jako $-\Delta T/T_0 \approx n_{EHL}\sigma_{EHL} + n_{e-h}\sigma_{e-h}$, kde σ_{EHL} (σ_{e-h}) jsou účinné průřezy absorpce nosičů v kapkách (v okolním plynu excitonů) a n_{EHL} (n_{e-h}) jsou příslušné hustoty nosičů. Toto vyjádření může být posléze přepsáno do tvaru $-\Delta T/T_0 \approx n_{EHL}(\sigma_{EHL} - \sigma_{e-h}) + n\sigma_{e-h}$, kde $n = n_{EHL} + n_{e-h}$ je celková hustota nosičů. Jak je z předešlého vztahu patrné, velikost signálu způsobeného přítomností EHL závisí lineárně na množství zkondenzovaných nosičů a na rozdílu účinných absorpčních průřezů nosičů v EHL a volných nosičů.

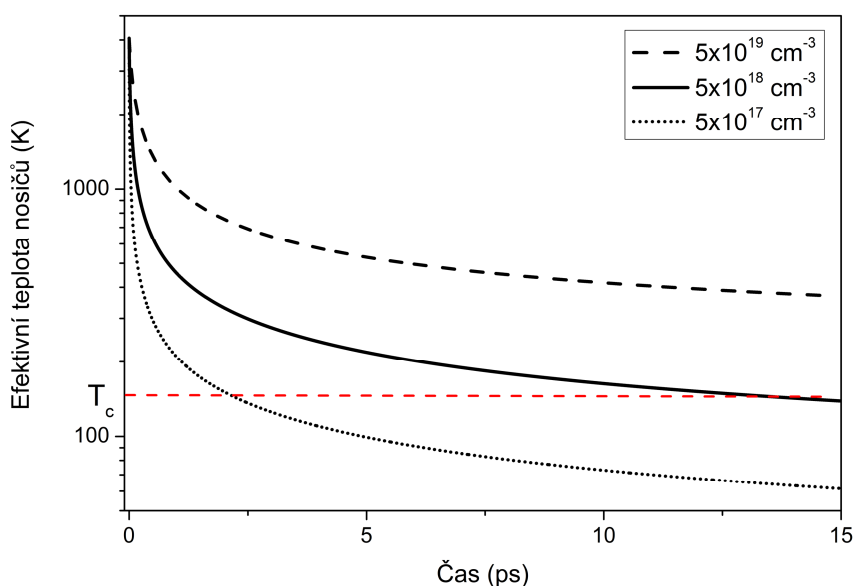
Rozdíl $\sigma_{EHL} - \sigma_{e-h}$ mohou způsobit dvě různé příčiny. Jednak lze díky vysoké hustotě nosičů v kapkách a renormalizaci zakázaného pásu očekávat změnu efektivních hmot elektronů a děr. Teoretické výpočty [85] předpovídají nárůst efektivních hmotností, což by způsobilo naopak pokles absorpce podle (2.30). Proto předpokládáme, že hlavní příčinou nárůstu absorpce v EHL je pokles rozptylového času τ_s v Drudeho modelu absorpce na volných nosičích (2.30) [86,87]. Fyzikálně tento čas odpovídá době, po kterou se nosiče pohybují vzorkem mezi jednotlivými rozptyly. Abychom se pokusili alespoň odhadnout velikost změny absorpce způsobené tímto mechanismem, provedli jsme následující úvahu.

Z absolutní hodnoty signálu přechodných změn transmise na energii fotonů 0,48 eV a z hustoty nosičů $n_i=5\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ můžeme odhadnout změnu absorpčního koeficientu ihned po excitaci jako $\Delta\alpha\approx 30 \text{ cm}^{-1}$, čemuž odpovídá změna účinného průřezu $\sigma_{e-h}=6\times 10^{-18} \text{ cm}^2$. S použitím této hodnoty můžeme pomocí rovnice (2.30) vyčíslit Drudeho rozptylový čas jako $\tau_{se-h}\approx 40 \text{ fs}$. V nejjednodušším přiblížení lze uvažovat střední volnou dobu mezi srážkami nosičů náboje lineárně závislou na jejich vzájemné vzdálenosti $l=1/n^3$. Díky přibližně dvacetinásobnému nárůstu hustoty nosičů v EHL vychází $\tau_{EHL}\approx 20 \text{ fs}$, z čehož plyne $\sigma_{EHL}=16\times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Pokud budeme uvažovat, že při nízké teplotě (v našem případě 15 K) zkondenzují téměř všechny nosiče, výsledný poměr mezi rychlou a pomalou složkou signálu by měl být 1:2,66. Tato hodnota přibližně odpovídá experimentálním výsledkům ($\sim 1:2$). Přesto, že tento odhad zanedbává jevy spojené s kvantovou povahou EHL, jeho kvalitativní shoda s experimentem svědčí o oprávněnosti spojení nárůstu absorpce v přítomnosti EHL se zvýšeným rozptylem nosič-nosič uvnitř kapek.

Na obr. 2.33 a 2.34 je po rychlém počátečním poklesu transmise patrné plato dlouhé přibližně 10 ps. Prvním z možných vysvětlení tohoto jevu je vliv rychlé povrchové rekombinace okamžitě po excitaci, který jsme již popsali pro luminiscenci excitonů. Tato rekombinace by působila proti kondenzaci EHL a mohla by způsobit počáteční plato, což by se ovšem muselo projevit i při teplotách nad T_C . Zde se již EHL netvoří a díky rychle rekombinujícím nosičům na povrchu vzorku bychom museli pozorovat pokles signálu okamžitě po excitaci (fialová a hnědá křivka na obr. 2.33). Navíc jsme podobné plato pozorovali i při vypařování EHL třetím pulzem (následující kapitola), který dopadl na vzorek 100 ps po excitaci, kdy by již tato rychlá 10 ps povrchová rekombinace musela být ukončena.

Jelikož je hustota vyexcitovaných nosičů poměrně vysoká a každý elektron-děrový pár má po excitaci 6,2 eV přebytečnou energii $\sim 0,7 \text{ eV}$ (energie fotonu je větší než zakázaný pás diamantu), může být pozorovaná prodleva před začátkem kondenzace EHL způsobena zpomalením chladnutí nosičů při takto vysokých hustotách (fononové úzké hrdlo [88,89]). Toto vysvětlení je v souladu se změřenou dobou života optického fononu v diamantu 7 ps [90]. Termalizace nosičů s okolní mříží nastává v objemových polovodičích velice rychle v řádu jednotek fs-ps. Její rychlost je ovšem závislá na rozdílu teplot mezi rezervoárem nosičů a mříží a se zmenšujícím se teplotním rozdílem se zpomaluje i chladnutí nosičů. Dále rychlost chladnutí nosičů závisí na jejich hustotě. V našem případě lze kondenzaci pozorovat

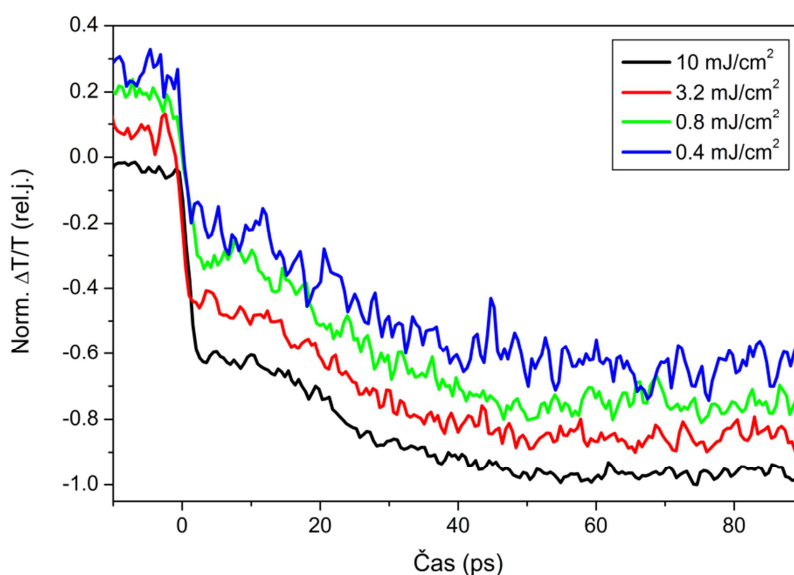
až po poklesu teploty nosičů pod kritickou teplotu T_C . Abychom ověřili uvedenou interpretaci pozorované prodlevy před začátkem kondenzace EHL, použili jsme teorii z [88] k řádovému odhadu doby potřebné k zchlazení nosičů pod kritickou teplotu kondenzace. Použitý model uvažuje generaci elektron-děrových párů s kinetickou energií odpovídající rozdílu mezi energií excitačních fotonů a šířkou zakázaného pásu, které dále relaxují za vzniku optických fononů. Výsledky výpočtů jsou na obr. 2.35, kde je časový vývoj teploty elektron-děrového systému pro tři různé počáteční hustoty nosičů. Horizontální přímka naznačuje T_C a je patrné, že pro hustotu nosičů použitou v experimentu ($n_i=5\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) by se doba potřebná ke zchlazení nosičů pod tuto teplotu skutečně mohla pohybovat kolem pozorovaných 10 ps. Tento předpoklad je v souladu s [38], kde byla zkoumána teplota excitonů z jejich spekter v různých časech po excitaci a v čase 12 ps měly excitony efektivní teplotu stále $T_{eff}=100 \text{ K}$, přičemž teplota vzorku byla 15 K.



Obr. 2.35. Teoreticky vypočtený časový vývoj efektivní teploty nosičů náboje (podle [88]) v diamantu po excitaci 6.2 eV pulzem vypočtený pro počáteční hustoty nosičů $n_i=5\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (krátce přerušovaná), $n_i=5\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (plná) a $n_i=5\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (přerušovaná) při počáteční teplotě vzorku 15 K. Červená přerušovaná přímka naznačuje kritickou teplotu pro kondenzaci EHL.

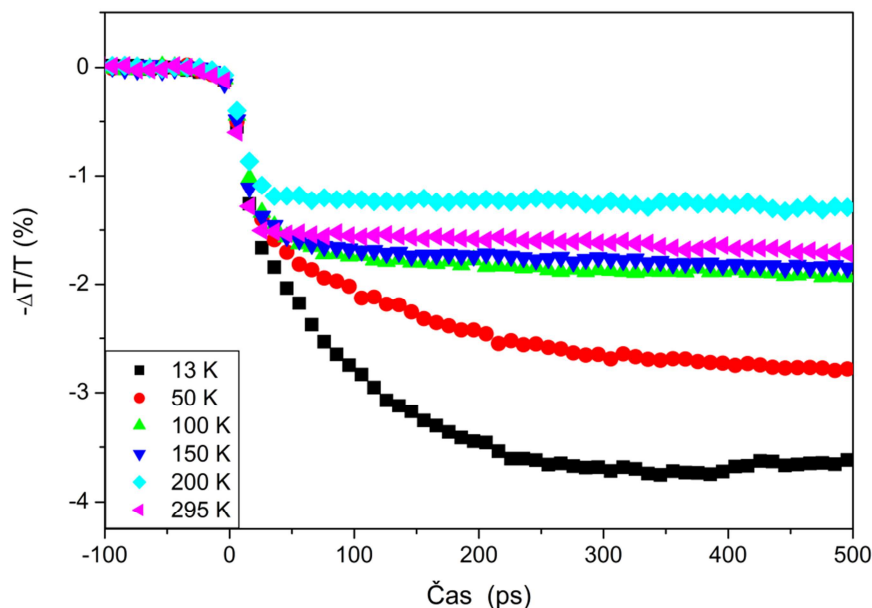
Kinetický model kondenzace EHL (kap. 2.4.4) předpovídá zrychlení její dynamiky s rostoucí počáteční hustotou nosičů. Změřili jsme tedy závislost dynamiky kondenzace na intenzitě excitace. V případě jednofotonové excitace (6,2

eV) jsme nepozorovali žádné výrazné zpomalení kondenzace při nižších počátečních hustotách. Na obr. 2.36 jsou změřené křivky pro počáteční hustoty nosičů $n_i=4\times 10^{17}$ - 1×10^{19} cm^{-3} a mírné zpomalení je patrné pouze pro nejnižší hustotu (modrá křivka). Použitý teoretický model popisuje elektron-děrový systém pomocí kinetických rovnic a zcela zanedbává chladnutí nosičů krátce po excitaci diskutované v předešlém odstavci. Domníváme se, že prodloužení doby chladnutí nosičů pro zvyšující intenzitu excitace působí proti zrychlování dynamiky kondenzace, která se pro hustoty nad $\sim 5\times 10^{17}$ cm^{-3} již nezrychluje.



Obr. 2.36. Přechodné změny transmise (0,48 eV) v diamantu při teplotě 15 K pro různé hustoty excitace (6,2 eV). Počáteční hustota nosičů $n_i=4\times 10^{17}$ - 1×10^{19} cm^{-3} . Křivky byly vertikálně posunuty.

S použitím jednofotonové excitace nebylo možné více snížit počáteční hustotu nosičů, jelikož poměr signál/šum potom klesl pod měřitelnou úroveň ($\sim 10^{-6}$). Abychom byli schopni detekovat transmisní změny při vytvoření menších hustot nosičů, bylo potřeba zvětšit oblast interakce sondovacího svazku uvnitř vzorku. Při použití dvoufotonové excitace (4,7 eV) jsou nosiče rozprostřeny přes celou šířku vzorku a dochází k významnému prodloužení oblasti, kde dochází k absorpci sondovacího pulzu. To nám umožnilo studovat hustoty $\sim 100\times$ nižší než v případě jednofotonové excitace. Na obr. 2.37 je měření přechodných změn transmise po excitaci pulzy 4,7 eV při různých teplotách vzorku.

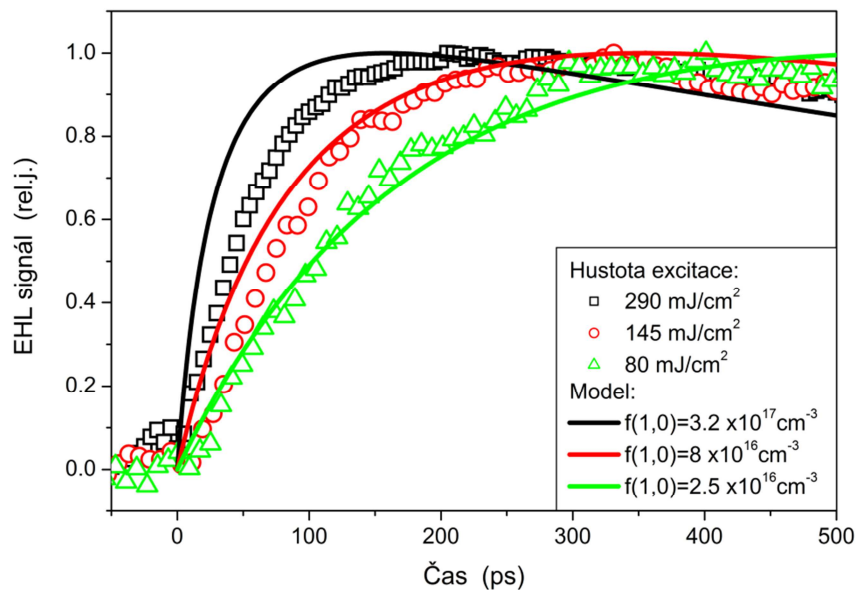


Obr. 2.37. Přechodné změny transmise (0,48 eV) v diamantu po dvoufotonové excitaci (4,7 eV) měřené při různých teplotách vzorku, $n_i=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Z posledního obrázku je jasně patrné, jak se prodlouží dynamika kondenzace při dvoufotonové excitaci. Zatímco v případě excitace přes zakázaný pás (jednofotonově) se měřené kondenzační časy pohybovaly v rozmezí 50-80 ps, nyní trvá pomalý pokles transmise přibližně 300 ps při 13 K a až 500 ps při 50 K. Další výraznou změnou je velikost kritické teploty pro kondenzaci T_C . Pokud se vrátíme k fázovému diagramu EHL (obr. 2.12), je z křivky fázového přechodu kapalina-plyn (klesající se zmenšující se hustotou nosičů) tato změna patrná. Pro $n_i=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ je možné z této křivky kritickou teplotu odhadnout na přibližně 95 K a z obr. 2.37 je skutečně vidět, že od teploty 100 K výše již nedocházelo ke kondenzaci EHL.

Abychom potvrdili závislost rychlosti kondenzace EHL na počáteční hustotě nosičů pozorovanou pomocí časově rozlišené PL, měřili jsme přechodné změny transmise při teplotě 13 K s různými intenzitami excitace (opět 4,7 eV). Na obr. 2.38 jsou výsledky, od nichž byl ještě odečten signál absorpce na volných nosičích přítomný i při teplotách nad T_C , abychom dostali signál úměrný pouze množství EHL. Naměřené výsledky byly porovnány s modelem vázaných kinetických rovnic popsaným v kap. 2.4.4. Jak je vidět z kvalitativní shody teorie s experimentem, při nižších hustotách nosičů odpovídá použitý model poměrně dobře skutečnosti, jelikož na takto dlouhých kondenzačních časech se již počáteční chladnutí nosičů nijak zásadně neprojeví. Hustotu nosičů jsme měnili v rozmezí $2,5 \times 10^{16}$ - $3,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Největšími zanedbáními, která pravděpodobně zapříčiňují odchylky použitého modelu od experimentálních výsledků, jsou přiblížení sférickosti kapek a zanedbání počátečního chladnutí nosičů. V případě křemíku či germania je aproximace kulového tvaru kapek EHL na místě, protože se zde vytváří až mikrometry velké kapky s dobami života několik mikrosekund [40]. V diamantu se ovšem díky nanosekundové době života EHL vyskytují spíše shluky o velikosti jednotek až desítek elektron-děrových párů a do modelu by bylo potřeba zahrnout opravu velikosti povrchu kapky pro nesférický tvar.



Obr. 2.38. Signál EHL odečtený z měření přechodných změn transmise ($0,48\text{ eV}$) v diamantu při teplotě vzorku 13 K , excitace $4,7\text{ eV}$. Počáteční hustoty nosičů byly odhadnuty na $2,5 \times 10^{16}$ - $3,2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$.

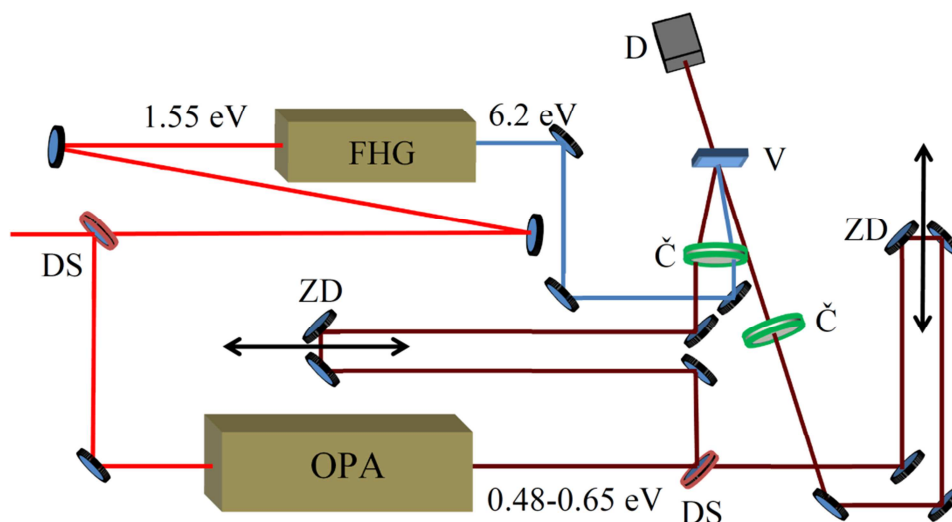
Závěrem lze říci, že metoda excitace a sondování v transmisním uspořádání splnila naše očekávání a umožnila nám studovat kondenzaci EHL v diamantu při různých excitačních podmínkách a teplotách vzorku.

Další experimentální výzvou, která dosud nebyla realizována, bylo ovlivnit EHL po jejím vzniku a tyto změny opět sledovat pomocí sondovacího svazku. Tento experiment spolu s dosaženými výsledky jsou prezentovány v následující kapitole.

2.7.3. Vypařování EHL pomocí třetího pulzu

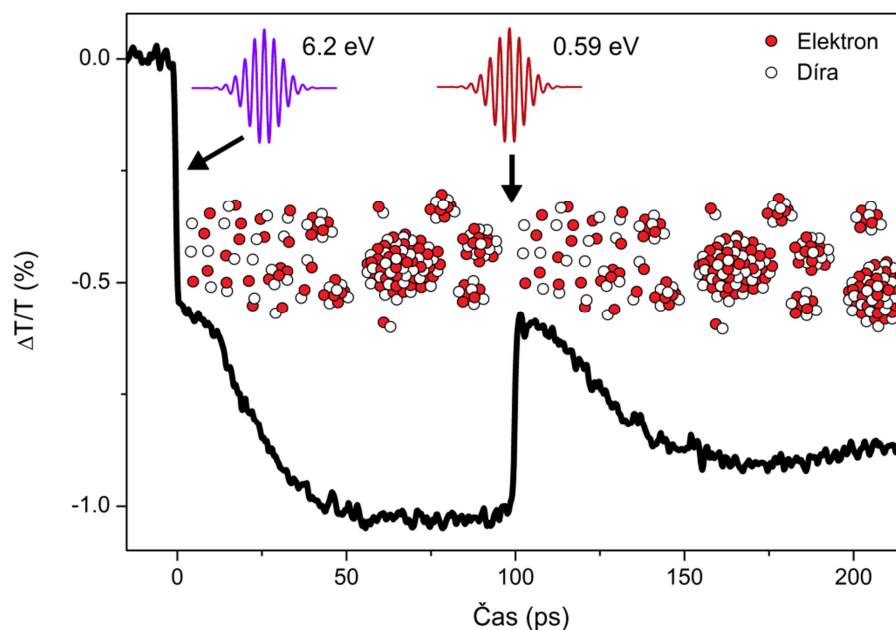
Vlastnosti EHL v diamantu je možné ovlivnit jednak mechanickým napětím ve vzorku, které potlačuje vytváření EHL [91], či její vytváření naopak podpořit dodatečným dopadem slabého laserového pulzu [92]. Jak jsme ukázali na obr. 2.32-2.34 a v související analýze, dochází v přítomnosti EHL k růstu absorpce na volných nosičích, pravděpodobně vlivem silnějšího rozptylu mezi nosiči v hustých kapkách. Položme si tedy otázku, co se stane, pokud budeme zvyšovat intenzitu sondovacího svazku, který je v EHL absorbován? Nutně musí docházet ke zvyšování teploty nosičů a jakmile energie absorbovaná jedním elektron-děrovým párem překročí vazebnou energii EHL ($\Phi=49$ meV), lze očekávat disociaci kapek neboli jejich vypaření. Tuto myšlenku se nám podařilo realizovat v laboratoři a poprvé experimentálně demonstrovat vypařování EHL femtosekundovým laserovým pulzem [93]. Experiment posloužil také jako další důkaz, že pomalý nárůst absorpce pozorovaný v měření přechodných transmisních změn lze skutečně přisoudit přítomnosti EHL. Navíc prokazuje, že fázový přechod mezi EHL a plynem excitonů a volných elektronů a děr je přechodem prvního druhu.

Vlastní experiment byl proveden přidáním třetího pulzu k uspořádání metody excitace a sondování [93]. Schéma je na obr. 2.39. Samotné provedení experimentu bylo poměrně složité, jelikož je třeba dosáhnout prostorového překryvu tří svazků (z nichž dva jsou v IČ oblasti se složitou možností vizualizace) v oblasti velké ~ 50 μm uvnitř kryostatu. Nejlépe se nám osvědčilo nastavení překryvu pomocí poměrně silného signálu absorpce na volných nosičích. Zpoždění třetího pulzu, určeného k vypaření EHL, bylo možné nezávisle měnit pomocí druhé počítačem řízené optické zpožďovací dráhy a jeho energii jsme měnili pomocí neutrálních optických filtrů.



Obr. 2.39. Schéma experimentálního uspořádání metody excitace a sondování při použití třetího pulzu určeného k vypaření EHL. Č – čočka, DS – dělič svazku, ZD – zpožďovací dráha, V – vzorek, D – detektor.

Na obr. 2.40 jsou výsledky měření excitace a sondování spolu se schematickým znázorněním celého procesu od excitace přes kondenzaci a vypaření kapek (100 ps po excitaci) až po následnou re-kondenzaci EHL. Teplota vzorku byla při všech těchto měřeních 13 K. K excitaci jsme použili pulzy 6,2 eV a sondovací a třetí „ohřívací“ pulz měly energii fotonů 0,59 eV (viz schéma na obr. 2.39). Plošná hustota energie excitace $\sim 5 \text{ mJ/cm}^2$ byla zvolena stejně jako v případě klasické metody excitace a sondování. Sondovací a „ohřívací“ pulz měly hustoty výkonu 0,2, respektive 24 mJ/cm^2 . Jak je vidět, změna transmise po vypaření EHL se vrátila na hodnotu ihned po excitaci, tedy před tím, než došlo ke kondenzaci EHL. Díky tomu předpokládáme, že jsme v tomto případě vypařili všechnu kapalinu ve sledované oblasti vzorku. Hustota excitovaných nosičů se ovšem vypařením EHL nezmění a volné nosiče začínají po krátkém chladnutí opět kondenzovat, což se projevilo dalším poklesem transmise.



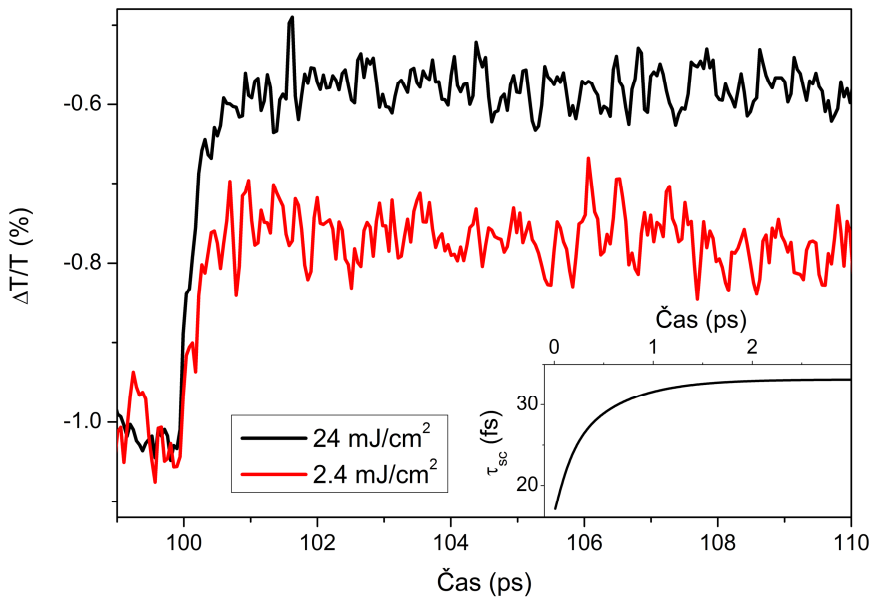
Obr. 2.40. Signál přechodných změn transmise (černá křivka) v diamantu po excitaci 6,2 eV (5 mJ/cm^2), sondování 0,59 eV, $T=13 \text{ K}$. V čase 100 ps dopadl na vzorek třetí pulz (0,59 eV, 24 mJ/cm^2). Horní část: schématické znázornění procesů kondenzace, vypaření a re-kondenzace EHL.

Proces vypaření EHL femtosekundovým pulzem jsme dále zkoumali, jednak abychom potvrdili fyzikální mechanismus odpovídající za tento jev a v neposlední řadě abychom se pokusili určit experimentálně velikost vazebné energie na jeden e-h pár. Nejprve jsme se zaměřili na měření samotného vypaření v menším časovém okně s fs časovým rozlišením. Výsledky pro dvě různé intenzity „vypařovacího“ pulzu, jmenovitě 24 a $2,4 \text{ mJ/cm}^2$, jsou na obr. 2.41. Zde je patrný rychlý nárůst signálu doplněný o pomalejší, přibližně 1 ps dlouhý chvost. Vypaření EHL tedy probíhá velice rychle a pravděpodobně se skutečně odehrává pouze během absorpce silného pulzu ($\sim 100 \text{ fs}$) a není ovlivněno postupným ohřátím mříže, což dokazuje také stejná dynamika pozorované znovu-kondenzace (100-170 ps). Pomalejší složku signálu si vysvětlujeme samotnou podstatou zvýšení absorpce, tedy zvýšeným rozptylem nosič-nosič v EHL. Jakmile je energie absorbována a dochází k fázovému přechodu kapalina-plyn, může elektronům a dírám trvat ještě krátkou dobu, než opustí region kapky a jejich hustota se stane homogenní. Díky tomu se hustota v kapkách a spolu s ní i účinnost rozptylu nosičů a velikost absorpčního koeficientu zmenšují postupně a v přechodné transmissi vidíme pozvolný 1 ps nárůst signálu.

Tuto skutečnost jsme se pokusili kvantifikovat pomocí časového vývoje veličiny τ_s vyjadřující rozptylový čas v Drudeho modelu (2.30), který odráží prostorové rozložení hustoty nosičů v kapkách po absorpci silného IČ pulzu (vložený obr. v obr. 2.41). Rozptylový čas lze vypočítat z naměřeného časového průběhu absorpčního koeficientu jako:

$$\tau_{sc}(t) = \frac{2(\Delta\alpha(t))c}{\omega_p^2 + \sqrt{\omega_p^4 - 4(\Delta\alpha(t))^2 c^2 \omega^2}} \quad (2.31)$$

kde $\omega_p = \sqrt{ne^2 / \epsilon m^*}$ je plazmová frekvence, c je rychlost světla ve vakuu a $\Delta\alpha(t)$ je naměřený vývoj absorpčního koeficientu.

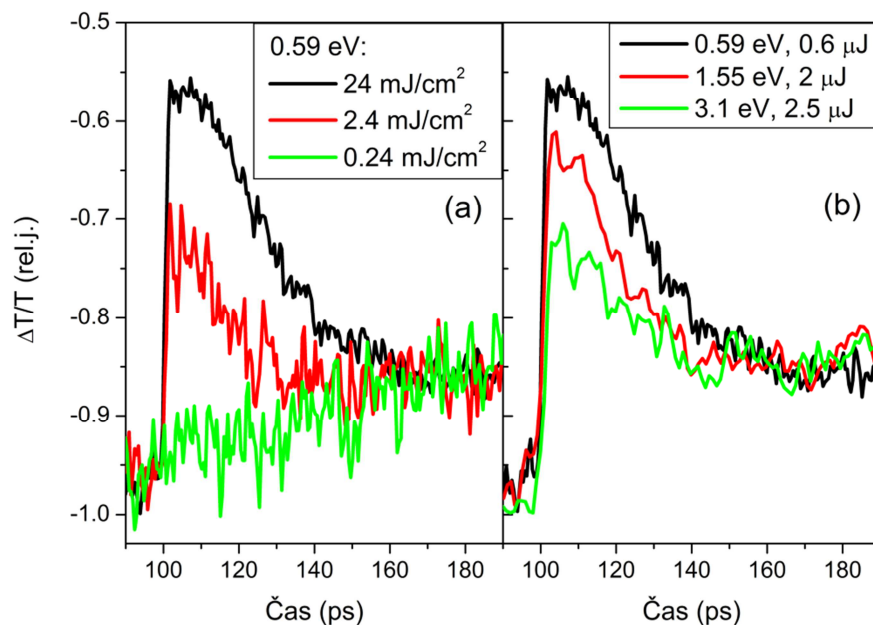


Obr. 2.41. Vypaření EHL v diamantu sledované pomocí časově rozlišených změn transmise při teplotě $T=13$ K. Excitace 6,2 eV, 5 mJ/cm^2 , vypařovací pulz 0,59 eV, 24 respektive $2,4 \text{ mJ/cm}^2$. Vložený obr.: vypočtený časový vývoj Drudeho rozptylového času τ_s .

Jak je z předešlého obrázku patrné, při zmenšení plošné hustoty energie „ohřívacího“ pulzu pod 5 mJ/cm^2 již nedochází k odpaření veškeré EHL, ale pouze její části. Změřili jsme tedy křivky podobné obr. 2.40 pro různé plošné hustoty energie pulzu stimulujícího vypaření EHL (obr. 2.42 (a)) a pokusili jsme se ze zjištěných dat přibližně určit hodnotu vazebné energie EHL.

Pro plošnou hustotu energie $2,4 \text{ mJ/cm}^2$ se odpařila zhruba polovina veškeré EHL (amplituda signálu příslušného EHL klesla na polovinu maximální hodnoty).

Počáteční hustota nosičů byla odhadnuta na $n_i=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Při nízkých teplotách lze přibližně předpokládat, že po kondenzaci EHL jsou téměř všechny nosiče v kapkách a pouze velice malé procento v okolním plynu. Důkazem toho je fakt, že po kondenzaci by hustota okolního elektron-děrového plynu měla klesnout pod kritickou hustotu Mottova přechodu a měla by být tedy patrná excitonová luminiscence z tohoto plynu. Ta byla ovšem při 13 K velice slabá (viz obr. 2.28). Tento fakt nás opravňuje předpokládat, že jsme odpařili přibližně polovinu všech nosičů. Z velikosti signálu přechodné transmise víme, že v přítomnosti kapaliny je absorbováno přibližně 0,5% sondovacího svazku (0,59 eV). Předpokládejme stejnou absorpci i v případě silného pulzu, tedy $\Delta\alpha(0,59 \text{ eV}) = -\ln(0,995)/L = 16 \text{ cm}^{-1}$. Zde $L=3 \text{ }\mu\text{m}$ je hloubka vniku excitačního záření. Ze známého absorpčního koeficientu, intenzity vypařovacího pulzu a odhadnuté počáteční hustoty nosičů můžeme vypočítat energii absorbovanou jedním elektron-děrovým párem jako $E = I\Delta\alpha/n_i = 40 \pm 20 \text{ meV}$. Tato energie by vzhledem k odpaření poloviny EHL měla odpovídat polovině vazebné energie EHL. Přesnost výpočtu je vzhledem k nepřesnosti vstupních dat poměrně malá, ale i přes to odpovídá spočtená vazebná energie $\Phi=80 \text{ meV}$ poměrně dobře hodnotě $\Phi=49 \text{ meV}$ určené z fitování luminiscenčního spektra EHL (viz kap. 2.5).



Obr. 2.42. Přechodné změny transmise v diamantu po excitaci 6,2 eV a vypaření EHL pulzem (0,59 eV) s různou plošnou hustotou energie (a) a s různou energií fotonů (b), teplota $T=13 \text{ K}$.

Obr. 2.42 (b) ukazuje pro doplnění vypaření EHL pulzy s různou energií fotonů v rozmezí 0,59-3,1 eV. Jak je vidět, i přes přibližně čtyřnásobné zvýšení energie v pulzu 3,1 eV oproti 0,59 eV se v tomto případě již signál nevrátil na hodnotu okamžitě po excitaci, což znamená, že se neodpařila všechna kapalina. Tento fakt je důsledkem závislosti velikosti absorpce na volných nosičích na kvadrátu vlnové délky. Při zvětšování energie fotonů tedy účinnost absorpce „ohřívacího“ pulzu v kapkách klesá.

2.8. Závěr výzkumu monokrystalického diamantu

V kapitole 2 jsme se podrobně věnovali studiu nelineárních optických jevů a dynamiky fotoexcitovaných nosičů v monokrystalickém IIa diamantu.

Nejprve jsme pomocí silných femtosekundových pulzů zkoumali nelineární absorpci a index lomu tohoto materiálu. V této oblasti se nám podařilo poprvé v diamantu pozorovat třífotonovou absorpci a změřit spektrální závislosti koeficientů dvou- a třífotonové absorpce ($\alpha_2=0,9$ cm/GW na energii fotonů 4 eV (310 nm), $\alpha_3=2,3\times 10^{-4}$ cm³/GW² na 3,1 eV (400 nm)). Z výsledků jsme určili šířku nejnižšího přímého přechodu v diamantu jako 6,9 eV.

Dále jsme se věnovali studiu časově integrované a časově rozlišené fotoluminiscence excitonů a elektron-děrové kapaliny. Z časově integrované luminiscence jsme určili hustotu nosičů v elektron-děrové kapalině ($n_0=1,15\times 10^{20}$ cm⁻³) a její vazebnou energii na jeden elektron-děrový pár ($\Phi=49$ meV). Časově rozlišená měření přinesla nové poznatky o dynamice a fázové rovnováze mezi excitony a elektron-děrovými kapkami při různých teplotách vzorku. Také jsme pozorovali dramatické prodloužení doby dozívání luminiscence excitonů při dvoufotonové excitaci. Difúze společně s rychlou povrchovou rekombinací byly určeny jako hlavní příčiny pozorovaného rychlejšího dozívání luminiscence excitonů při klasické jednofotonové excitaci (20 ns vs. 700-800 ns při dvoufotonové excitaci).

Transport a dynamiku rekombinace excitonů jsme zkoumali pomocí tří různých metod. Byly navrženy dvě nové optické metody („metoda posuvné hrany vzorku“ a „metoda proměnné stopy excitačního svazku“), které jsou založeny na měření dvoufotonově excitované časově rozlišené luminiscence a které lze použít pro

studium difúze a rychlosti povrchové rekombinace excitovaných nosičů v polovodičových vzorcích. Naměřené hodnoty difúzního koeficientu při pokojové teplotě jsou $D=40 \text{ cm}^2/\text{s}$ („metoda posuvné hrany vzorku“) a $D=22 \text{ cm}^2/\text{s}$ („metoda proměnné stopy excitačního svazku“). Rozdíl je způsoben jednak zjištěnou závislostí D na hustotě nosičů a také malým rozlišením první z těchto dvou metod. Ta však posloužila ke změření rychlosti povrchové rekombinace excitonů v diamantu ($S=1 \times 10^6 \text{ cm/s}$). Hlavní výhodou navržených metod oproti přechodné mřížce používané ke studiu difúze je jednoduchost jejich experimentálního uspořádání.

Pro ověření výsledků získaných těmito dvěma metodami jsme měřili difúzi a dobu života nosičů také klasickou optickou metodou přechodné mřížky, která byla excitovaná třífotonovou absorpcí. Abychom správně interpretovali získaná data, provedli jsme také teoretickou analýzu difrakce na tlusté mřížce s obecným počátečním rozložením nosičů náboje. Touto metodou jsme změřili závislost ambipolárního difúzního koeficientu v diamantu na teplotě a hustotě nosičů. Naměřené hodnoty difúzního koeficientu při pokojové teplotě se pohybují v rozmezí $D=15\text{-}35 \text{ cm}^2/\text{s}$. Zjistili jsme, že hodnota difúzního koeficientu klesá s klesající teplotou a s rostoucí hustotou nosičů.

Dalším studovaným jevem byla dynamika kondenzace elektron-děrové kapaliny v diamantu pomocí metody excitace a sondování. Zde jsme zjistili, že doba potřebná pro vytvoření fázové rovnováhy (kondenzaci kapek) se pohybuje od 50 ps do 500 ps a závisí na počáteční hustotě nosičů. Rekombinace elektron-děrové kapaliny v diamantu je v důsledku velké hustoty nosičů v kapkách a silného Augerova procesu velmi rychlá (1,4 ns). Také se nám podařilo vypařit elektron-děrové kapky třetím pulzem a tento jev spolu s následnou rekondenzací kapaliny pozorovat pomocí přechodné absorpce se sub-pikosekundovým časovým rozlišením.

Všechna tato pozorování umožňují vytvoření komplexního obrazu o nelineárně optických procesech odehrávajících se v diamantu a přinesly spoustu nových poznatků z oblasti dynamiky excitonů a elektron-děrové kapaliny. Výsledky popsané v této kapitole byly publikovány v impaktovaných časopisech [26,60,81,93].

3. Polovodičové nanokrystaly

3.1. Úvod

Klasické objemové polovodiče se vyznačují periodickou strukturou, která se v krystalu opakuje po mnoho meziatomových vzdáleností. Nanokrystalem nazýváme částici, v níž je tato krystalická struktura zachována, ale jejíž rozměry jsou omezeny na několik nanometrů. Díky tomu se významně změní optické vlastnosti (od pásové struktury polovodiče směrem k diskretním hladinám) a tyto změny mohou mít uplatnění v široké škále optoelektronických aplikací jako jsou zdroje a detektory záření, senzory či jednofotonové zdroje pro kvantovou optiku.

Přechod od pásů dovolených a zakázaných energií v objemových polovodičích k systému diskretních energetických hladin v nanokrystalech je důsledkem řešení Schrödingerovy rovnice pro částici zachycenou ve 3D potenciálové kvantové jámě. Pokud budeme uvažovat případ, kdy má kvantová jáma kulový tvar a potenciálová bariéra nekonečnou velikost, lze vlastní stavy Hamiltoniánu a jim příslušné energie nalézt ve tvaru:

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ E_{nl} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{B_{nl}}{R} \right)^2 \end{aligned} \quad , \quad (3.1)$$

kde Y_{lm} je sférická a u_{nl} radiální část vlnové funkce, R je poloměr kvantové jámy a B_{nl} je n -tý kořen sférické Besselovy funkce l -tého řádu. Z tohoto řešení lze získat kvalitativní představu o fyzikálním původu diskretních hladin. Nejsou v něm však zahrnuty parametry materiálu. V praxi existují dvě základní přiblížení, ve kterých se Schrödingerova rovnice řeší. Tyto případy se dělí podle relativní velikosti Bohrova poloměru excitonu vůči velikosti nanokrystalu.

Pro nejmenší nanokrystaly, kdy je $R \ll a_{FE}$ hovoříme o režimu silného kvantování. R musí být současně alespoň několikrát větší než meziatomová vzdálenost, abychom mohli vůbec uvažovat krystalickou strukturu nanočástice. Základní stav excitonu lze v tomto případě vyjádřit jako [94]:

$$E_{1s,1s} = E_g + \pi^2 \left(\frac{a_{FE}}{R} \right)^2 E_{FE} - 1,786 \left(\frac{a_{FE}}{R} \right) E_{FE} - 0,248 E_{FE} \quad , \quad (3.2)$$

kde poslední dva členy představují Coulombickou a korelační energii elektron-děrového páru.

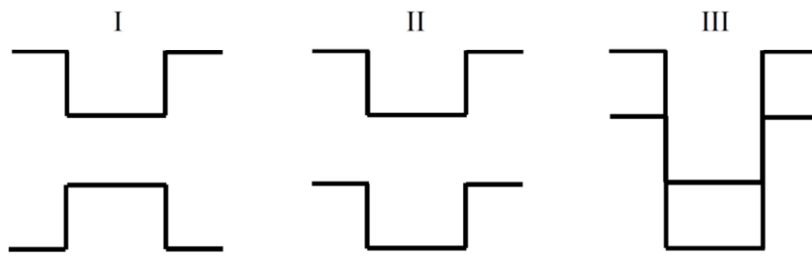
Režim slabého kvantování se uplatňuje v nanokrystalech, kde $R \gg a_{FE}$ (typicky několikrát). V tomto případě hraje již kvantově rozměrový jev menší vliv než Coulombická interakce mezi elektronem a dírou a způsobuje kvantování kinetické energie excitonu. Energie lze tedy vyjádřit s použitím (3.1):

$$E_{nl} = E_g - \frac{E_{FE}}{n_{FE}^2} + \frac{\hbar^2 B_{nl}^2}{2m_{FE} R^2} \quad (3.3)$$

Velký význam hrají v případě nanokrystalických materiálů také povrchové atomy a s nimi spojené povrchové stavy. Tyto stavy vznikají v důsledku porušení symetrie krystalové mřížky na rozhraní nanokrystal-matrice. Díky řádově většímu podílu mezi povrchovými a vnitřními atomy hrají tyto stavy v nanokrystalech mnohem důležitější roli než v objemových materiálech a mnohdy určují jejich optické vlastnosti. Záchyt nosičů náboje na těchto stavech ovlivňuje dynamiku jejich rekombinace, která byla v rámci této práce také studována. Navíc lze vlastnosti povrchových stavů měnit pomocí adsorpce nejrůznějších látek či pasivace volných chemických vazeb [95,96]. Díky tomu jsou jednou z možných aplikací nanokrystalů také chemické senzory a detektory různých látek [97].

Neoddělitelnou součástí nanostruktury je matrice, ve které je nanokrystal umístěn. Podle vzájemné polohy Fermiho hladin a rozdílu šířek zakázaných pásů lze vytvořit tři různé typy heterostruktur (obr. 3.1). Typem I se rozumí nanokrystaly tvořící potenciálovou jámu jak pro elektrony, tak pro díry. Typ II se liší v tom, že pro jeden druh nosičů vytváří potenciálovou bariéru. Konečně v typu III je energetická struktura podobná typu II, s tím rozdílem, že pokud tvoří potenciálovou jámu pro elektrony, je energie této jámy níže než energie děr v okolním materiálu. Je tedy vidět, že volbou vhodného materiálu matrice lze velice výrazně ovlivnit energetickou strukturu a tím i optické vlastnosti zkoumaných nanočástic.

Typ heterostruktury:



Obr. 3.1. Pásová struktura tří typů polovodičových heterostruktur.

V rámci této práce jsme se zabývali výzkumem dvou různých typů polovodičových nanokrystalů. Jsou jimi samonosné membrány tvořené nanokrystalami diamantu a supermřížky nanokrystalů křemíku v SiO_2 . Tyto materiály mají odlišné vlastnosti a každý z nich se hodí pro jiné aplikace. Pozorovali jsme v nich nelineární optické jevy a studovali ultrarychlou dynamiku nosičů náboje.

3.2. Nanokrystalický diamant

3.2.1. Úvod

Nanokrystalický diamant je díky svým fyzikálním vlastnostem a možnosti depozice na nejrůznější substráty slibným kandidátem pro optoelektronické a mechanické aplikace. Studium nelineárních optických jevů v nanokrystalickém diamantu navazuje na předchozí výzkum dynamiky nosičů náboje a fotoindukovaných změn optických vlastností v tomto materiálu prováděný již řadu let na naší katedře [95,96]. Během tohoto výzkumu byla zjištěna výrazná citlivost luminiscence diamantových nanokrystalů na okolní vlivy [98,99] nebo adsorbáty a vodní vrstvou indukované změny indexu lomu [100]. Byla také pozorována generace druhé harmonické frekvence [101], která je v centrosymetrických krystalech v dipólové aproximaci zakázána.

V této kapitole jsme se zaměřili právě na studium fyzikálního původu generace druhé harmonické frekvence v nanokrystalickém diamantu, která by mohla sloužit k optické charakterizaci diamantových nanokrystalů a jejich povrchu. Dále jsme z měření účinnosti generace třetí harmonické frekvence určili velikost nelineární susceptibility třetího řádu v tomto materiálu. K výzkumu těchto nerezonančních nelineárně-optických jevů jsme opět používali femtosekundové laserové pulzy, které mají výhodu v podobě vysokých špičkových intenzit.

3.2.2. Vzorky

Zkoumané vzorky nanokrystalického diamantu (NCD) byly připraveny na FZÚ AV ČR RNDr. Alexem Kromkou, CSc. metodou MPECVD (z angl. microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) na křemíkovém substrátu orientovaném ve směru $\langle 100 \rangle$. Substrát byl nejprve mechanicky pokryt vrstvou nanokrystalů se střední velikostí 5 nm. Růst potom probíhal za teploty 600 – 850 °C ze směsi metanu s vodíkem (1:99) při tlaku 30 – 35 mbar. Výkon mikrovlnného záření byl 1300 – 1500 W. Substrát byl následně odstraněn pomocí fotolitografie a leptání KOH. Výsledný tenký film měl tloušťku kolem 1 μm a náhodně orientovaná

nanokrystalická zrna se střední velikostí 50-200 nm. Měli jsme k dispozici vzorky s různou povrchovou terminací (H a O), různou hrubostí povrchu a tloušťkou.

3.2.3. Generace harmonických frekvencí

Nelineární jevy v nanokrystalickém diamantu zkoumané v rámci této práce představovala zejména generace druhé (SHG) a třetí harmonické (THG) frekvence. Tyto jevy jsou typickým příkladem nerezonančních optických nelinearit, tzn. neúčastní se jich reálné energetické hladiny. Nelineární vlastnosti materiálu jsou popsány tenzorem nelineární susceptibilitity vycházejícím ze závislosti polarizace materiálu na vyšších mocninách intenzity elektrického pole:

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \quad (3.4)$$

Susceptibilita $\chi^{(n)}$ je tenzorem n-tého řádu, pro jehož složky lze díky symetriím v systému odvodit vztahy, které výrazně sníží počet složek s nenulovou hodnotou. Pro popis generace vyšších harmonických se využívá tzv. rovnic vázaných vln odvozených z vlnové rovnice za předpokladu závislosti polarizace na elektrickém poli podle (3.4). Z těchto vztahů lze získat vztahy mezi nelineární susceptibilitou a účinností generace [102]:

$$\chi^{(2)} = \frac{\varepsilon_0 c \sqrt{n_\omega^2 n_{2\omega}} \lambda}{\pi l} \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_\omega^2}} \left| \frac{\Delta k l / 2}{\sin(\Delta k l / 2)} \right|$$

$$\chi^{(3)} = \frac{2 \varepsilon_0 c \sqrt{n_\omega^3 n_{3\omega}} \lambda}{3 \pi l} \sqrt{\frac{I_{3\omega}}{I_\omega^3}} \left| \frac{\Delta k l / 2}{\sin(\Delta k l / 2)} \right|, \quad (3.5)$$

kde n_ω , $n_{2\omega}$ a $n_{3\omega}$ jsou indexy lomu prostředí na základní, druhé a třetí harmonické frekvenci, λ je vlnová délka budícího záření, l je tloušťka vzorku a I_ω je intenzita světla na frekvenci ω . Δk vyjadřuje rozdíl vlnových vektorů základní a generované vlny.

Diamant, jakožto materiál krystalizující ve dvojité FCC (z angl. face centered cube – kubické plošně centrované) krystalické mřížce, má střed symetrie. Díky tomu jsou v dipólové aproximaci všechny složky tenzoru $\chi^{(2)}$ pro objemový diamant nulové a SHG je v dipólovém přiblížení zakázaná. Naproti tomu složky $\chi^{(3)}$ mají i

v centrosymetrických materiálech nenulovou hodnotu a jejich velikost je možné určit z měření účinnosti generace třetí harmonické frekvence.

V našich nanokrystalických vzorcích jsme pozorovali slabý signál na dvojnásobné frekvenci než bylo budící záření (SHG) [101]. Věnovali jsme se tedy podrobnému zkoumání tohoto jevu, který je v objemovém diamantu v dipólové aproximaci zakázaný. Existuje několik možných vysvětlení, proč by mohlo ve vzorcích NCD ke generaci docházet. Prvním z nich je přítomnost sp^2 fáze uhlíku (grafitická fáze) na povrchu zrn, která může obsahovat různé shluky uhlíkových řetězců. Podíl diamantové (sp^3) a nediamantové (sp^2) fáze v našich vzorcích byl studován pomocí Ramanova rozptylu [99].

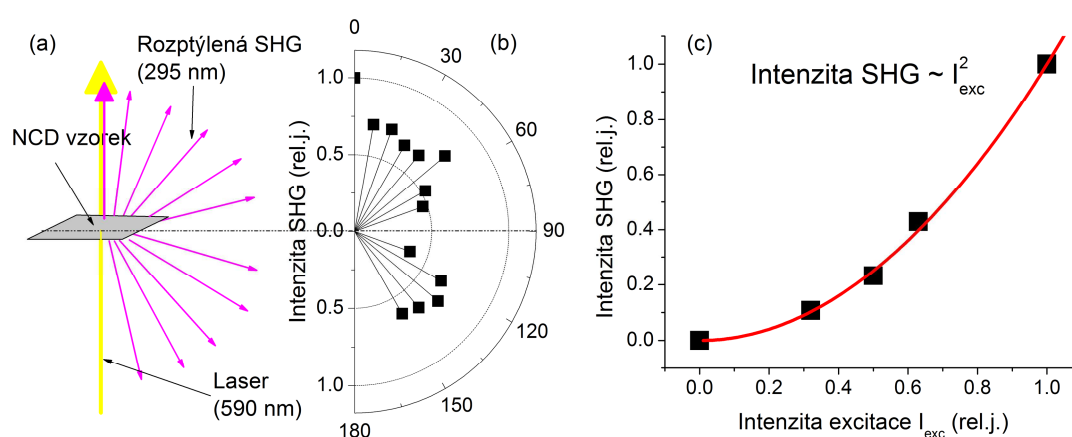
V minulosti byla také popsána generace druhé harmonické frekvence z čistého povrchu materiálu se středem symetrie [103]. $\chi^{(2)}$ na tenké povrchové vrstvě již není nulová díky porušení symetrie krystalové mřížky, což umožňuje SHG. Tato vrstva je natolik tenká (několik atomových rovin), že jsou podmínky sfázování automaticky splněny (Δkl je malé) a výhodou této generace je tedy možnost ladit vlnové délky SHG přes celou spektrální oblast propustnosti vzorku bez změny geometrie, která je nutná v případě klasického úhlového ladění. Nevýhodou je ovšem slabá účinnost způsobená právě krátkou interakční oblastí. Navíc to, že symetrie je na povrchu sejmuta jen částečně, způsobuje výraznou závislost účinnosti generace na úhlu dopadu a polarizaci světla.

Generace druhé harmonické frekvence

V souhlasu s teoretickým vztahem (3.5) jsme pozorovali závislost intenzity SHG vlny generované v NCD (4,2 eV, 295 nm) na druhé mocnině intenzity pulzu na vlnové délce 590 nm (100 fs, 2,1 eV, viz obr. 3.2 (c)). Abychom byli schopni zjistit fyzikální původ SHG, zkoumali jsme jednak prostorovou závislost její intenzity (viz obr. 3.2 (a) a (b)) a dále polarizaci generované vlny. K tomu bylo použito sběrné soustavy tvořené dvěma čočkami a spektrografem se CCD kamerou. Při polarizačních měřeních byl do sběrné soustavy umístěn polarizátor. Celá tato soustava byla umístěna na otočném ramenu a bylo možné měnit úhel, pod kterým jsme ozářenou oblast na vzorku sledovali. Na obr. 3.2 (b) je naměřený prostorový

diagram generované SHG, který ukazuje všesměrovost a pouze slabé zvýšení intenzity SHG ve směru šíření laserového svazku.

Teoretický popis procesu povrchové generace v nanokrystalickém diamantu je vzhledem k její výrazné závislosti na polarizaci a úhlu dopadu velmi obtížný. Velikost zrn ~ 100 nm již nesplňuje podmínku $L \ll \lambda$ pro Rayleighovo rozptýlení světla a navíc ve výsledném prostorovém rozložení generovaného světla hraje roli i interference uvnitř vzorku, pozorovaná např. v [95,96]. Vzhledem k pozorované všesměrovosti SHG v NCD však můžeme s jistotou vyloučit koherentní povrchovou generaci jako jediný zdroj SHG v těchto vzorcích.

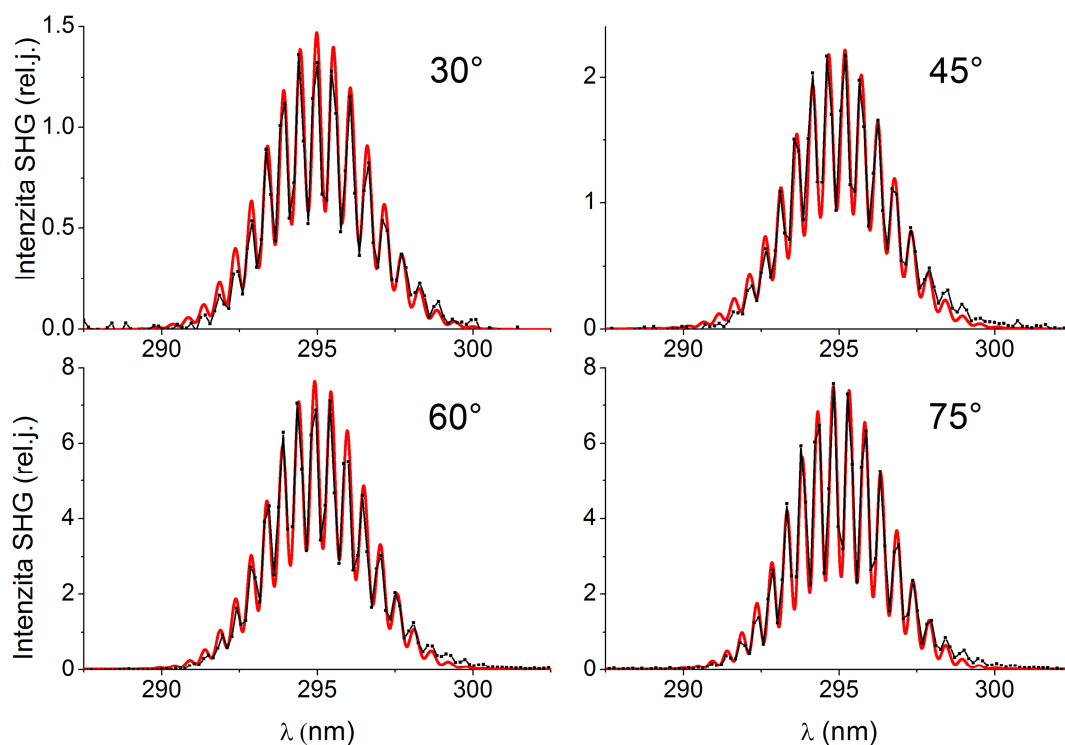


Obr. 3.2. (a) Schéma měření prostorové závislosti intenzity SHG. (b) Naměřený prostorový diagram generované SHG ze vzorku nanokrystalického diamantu. Původní vlna 590 nm, SHG 295 nm. (c) Závislost intenzity SHG ve směru šíření laserového svazku na jeho intenzitě.

Při charakterizaci polarizace generované SHG bylo zjištěno, že ve směru šíření laserového svazku je poměr polarizace rovnoběžné s vlnou na základní frekvenci a polarizace kolmé přibližně 3,5:1, zatímco při sběru signálu SHG pod úhlem 45° klesl tento poměr na 2,5:1. Vzhledem k tomu, že polarizace SHG je větší ve směru šíření laserového svazku, můžeme předpokládat, že část signálu je koherentně generována na povrchu nanokrystalických zrn, zatímco zbytek pozorované intenzity SHG má zřejmě původ v nediamantové fázi přítomné ve vzorcích NCD [104] či vzniká v důsledku rozptýlení generované druhé harmonické frekvence. Roli mohou hrát také defekty mřížky, které porušují její symetrii a mohou umožňovat generaci z objemu NCD.

Abychom ověřili možnost generovat druhou harmonickou frekvenci z čistého povrchu diamantu, změřili jsme ve stejném experimentálním uspořádání účinnost SHG v monokrystalickém vzorku (IIa diamant). Měření probíhala jak v odraženém, tak v propuštěném světle, a zároveň byla studována pro různé úhly dopadu na povrch (vzorek byl umístěn na otočném držáku). V souladu s teoretickou předpovědí [103] byla účinnost SHG téměř nulová pro lineární polarizaci kolmou na rovinu dopadu svazku a pro opačnou polarizaci byla výrazně závislá na úhlu dopadu. V případě monokrystalického diamantu byla generovaná povrchová SHG vysoce směrová, tzn. intenzita světla na druhé harmonické frekvenci rozptýlená mimo směr šíření původního svazku byla minimálně o tři řády menší než ve směru šíření svazku. Navíc byly pulzy na druhé harmonické frekvenci lineárně polarizované, a to rovnoběžně s budícím zářením. Na obr. 3.3 je ukázka měření v propustném směru v závislosti na úhlu otočení vzorku.

Interferenční obrazce na obr. 3.3 vznikly díky tomu, že femtosekundové pulzy na druhé harmonické frekvenci byly generovány na předním i zadním rozhraní monokrystalického vzorku. Díky disperzi grupových rychlostí se pulz na základní frekvenci šíří vzorkem rychleji než pulz SHG generovaný na předním rozhraní a tím vzniklo mezi dvěma SHG pulzy časové zpoždění závislé na otočení vzorku (optická dráha se měnila s úhlem natočení vzorku). Fitované křivky byly vypočteny jako Fourierova transformace pole dvou femtosekundových pulzů s časovým zpožděním daným natočením vzorku a jeho tloušťkou (533 fs při 75°). Aby mohlo dojít k vytvoření takového interferenčního obrazce, je nutnou podmínkou koherence interferujících SHG vln. Toto měření tedy kromě směrovosti a polarizace povrchové SHG potvrdilo také její koherenci.



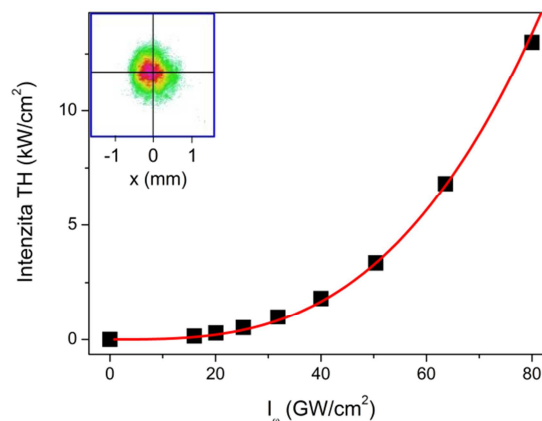
Obr. 3.3. Naměřená spektra SHG (černá) generovaná při průchodu vzorkem monokrystalického diamantu pod různým úhlem dopadu. Tloušťka vzorku byla 340 μm . Fitované křivky (červená) byly získány jako Fourierova transformace pole dvou po sobě jdoucích femtosekundových pulzů s různým zpožděním daným úhlem dopadu.

Jedním z cílů našeho výzkumu NCD bylo prozkoumat závislost účinnosti SHG na povrchové terminaci vzorků diamantových nanokrystalů. Pokud by se ukázala tato metoda citlivou, bylo by možné ji využívat při charakterizaci vzorků po jejich přípravě. K dispozici jsme měli tři vzorky; bez chemického zakončení povrchu, vodíkem a kyslíkem terminované povrchy. Výsledná účinnost SHG byla téměř nezávislá na druhu terminace (změny účinnosti byly menší než 10 %, přičemž podobné změny jsme pozorovali i mezi jednotlivými vzorky bez chemické terminace). Tento výsledek znamená, že povrchová část SHG vzniká zřejmě hlavně v několika atomových rovinách pod povrchem diamantových zrn, kde je porušena symetrie krystalové mřížky, a že atomy umístěné přímo na povrchu účinnost generace příliš neovlivňují. Generované SHG pulzy jsou dále silně rozptylovány díky velkému indexu lomu diamantu ($n=2,4$). Určení nelineární susceptibility druhého řádu ze

vztahu (3.5) není v případě nanokrystalického diamantu možné, protože tento vztah byl odvozen za předpokladu koherentní generace ve směru šíření původní vlny.

Generace třetí harmonické frekvence

Pro THG je situace odlišná. Symetrie krystalu v tomto případě nevyklučuje objemový příspěvek a tudíž je možné z měření účinnosti přímo určit velikost nelineární susceptibility $\chi^{(3)}$. Podmínka sfázování je v tomto případě poměrně dobře splněna díky malé tloušťce vzorku ($\sim 1 \mu\text{m}$, $\Delta kl/2 \sim 0,6$). Naměřená závislost intenzity THG (400 nm, 3,1 eV) na I_ω^3 (100 fs, 1200 nm, 1,03 eV) je na obr. 3.4. Celkový výkon světla na frekvenci 3ω byl vypočten z měřených spekter díky absolutní výkonové kalibraci měřicí soustavy spektrografu a CCD pomocí kalibrační lampy Oriol. V levém horním rohu obr. 3.4 je potom prostorová závislost generovaného světla na třetí harmonické frekvenci měřená komerční CCD kamerou Beamstar, která kopíruje tvar pole původního laserového pulzu na vlnové délce 1200 nm. Pro blokování základní frekvence jsme použili kombinaci barevných a interferenčních filtrů. Výsledná velikost nelineární susceptibility 3. řádu vypočtená z tohoto měření pomocí vztahu (3.5) je $\chi^{(3)} \approx 2 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2 = 1,4 \times 10^{-13} \text{ esu}$. Tato hodnota souhlasí s publikovanými hodnotami pro monokrystalický diamant $\chi^{(3)} = 0,46 \times 10^{-13} \text{ esu}$ [105] a $\chi^{(3)} = 1,5 \times 10^{-13} \text{ esu}$ [102], což potvrzuje náš předpoklad, že generace třetí harmonické frekvence probíhá převážně v objemu nanokrystalů.



Obr. 3.4. Závislost intenzity generované třetí harmonické frekvence na vlnové délce 400 nm na intenzitě původního pulzu (1200 nm). Vložený obr.: Prostorové rozložení generované třetí harmonické.

3.2.4. Závěr

Nanokrystalický diamant představuje materiál s potenciálem v průmyslu, medicíně, biologii a v dalších vědních oborech. Nejvýznamnější vlastnosti, které ho předurčují pro využití těchto oblastech, jsou vysoká tepelná vodivost, tvrdost, biokompatibilita a chemická inertnost. K vývoji nových aplikací je ovšem nutné znát detailně také jeho optické vlastnosti.

V této kapitole jsme se věnovali zkoumání původu SHG a THG v diamantových nanokrystalických membránách [104]. Pomocí SHG z povrchu monokrystalického diamantu jsme prokázali, že čistě povrchová SHG je koherentní a šíří se ve směru laserového svazku.

Zjistili jsme, že druhá harmonická frekvence v NCD vzniká zejména na povrchu nanokrystalických zrn, přičemž je dále rozptylována v důsledku velkého indexu lomu diamantu. Část záření na druhé harmonické frekvenci se zřejmě generuje také v nediamantové fázi přítomné v NCD vzorcích. Dále jsme pozorovali, že intenzita SHG v NCD vzorcích není závislá na chemické terminaci povrchu (O- a H-terminovaný povrch). U THG jsme zjistili, že podle očekávání vzniká v objemu nanokrystalů a pomocí měření účinnosti THG jsme změřili velikost nelineární susceptibility 3. řádu v NCD ($\chi^{(3)} \approx 2 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2 = 1,4 \times 10^{-13} \text{ esu}$).

3.3. Křemíkové nanokrystaly

3.3.1. Úvod

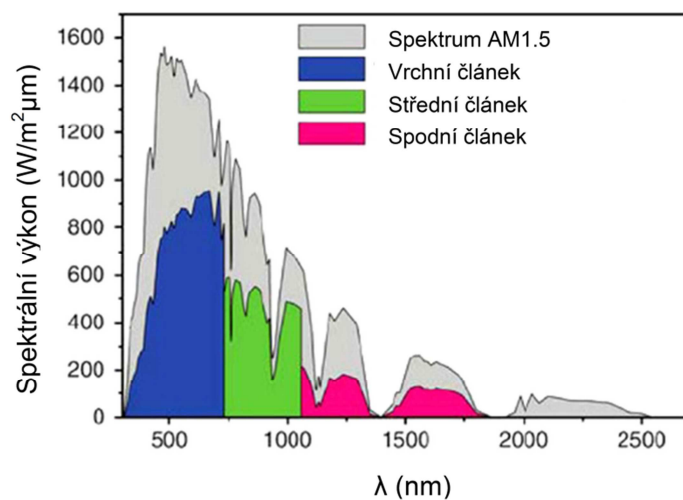
Monokrystalický křemík je nejdůležitějším polovodičovým materiálem používaným k výrobě integrovaných obvodů a procesorů, které slouží jako základ informačních technologií. Díky nepřímé pásové struktuře má ovšem jednu nevýhodu oproti polovodičům s přímým zakázaným pásem – dlouhou dobu života nosičů a s tím spojenou velmi slabou emisí světla. Tuto skutečnost je možné obejít přípravou křemíkových krystalů nanometrových velikostí.

Výzkum optických vlastností křemíkových nanokrystalů (Si NK) odstartoval přibližně před 20 lety objevem jejich účinné fotoluminiscence [106]. Jelikož současná elektronika naráží na hranice dané kvantovou fyzikou a není již možné dále zmenšovat velikost součástek v mikroprocesorech, je cílem tohoto výzkumu především umožnit použití křemíku jako zdroje světla integrovaného na optický čip. Použitím fotonů k přenosu informace namísto elektronů by se jednak zrychlilo putování signálu a navíc by v případě použití světla nedocházelo ke ztrátám v podobě Joulova tepla. I přes dlouholetý výzkum v této oblasti jsou stále zásadní nejasnosti v elementárních elektronických rekombinačních procesech v Si NK a není přesně jasné, jaká je struktura energetických stavů nanokrystalů křemíku. Výzkum ztěžuje skutečnost, že nanokrystaly mají nenulovou šířku rozdělení velikostí, což způsobuje nehomogenní rozšíření energetických poloh studovaných stavů a s tím související rozšíření luminiscenčních a absorpčních spekter. Navíc k optickým vlastnostem Si NK významně přispívají povrchové stavy, jejichž množství a energetická struktura souvisí s chemií povrchu NK.

Aby bylo možné zkonstruovat funkční laser na bázi křemíku, je nutnou podmínkou přítomnost optického zisku. Ten byl již v Si NK pozorován [107-109], ale experimenty s femtosekundovým časovým rozlišením ukázaly, že po velice krátké době (\sim ps) nosiče relaxují do nižších energetických stavů a zisk se ztrácí [110]. Výzkumem v této oblasti se na naší katedře v minulosti zabýval RNDr. Karel Žídek, Ph.D.

Díky modrému posuvu absorpční hrany oproti objemovému křemíku jsou další možnou aplikací Si NK tzv. tandemové solární články. Mono- či

polykrystalický křemík, který se dnes běžně k výrobě slunečních panelů používá, má zakázaný pás o šířce 1,12 eV. Maximální teoretická účinnost křemíkových solárních článků tvořených jedním p-n přechodem je ~30% [111]. Během konverze světla na elektrický proud hraje roli několik ztrátových mechanismů. Jsou jimi nulová absorpce části spektra pod energií zakázaného pásu křemíku (19% energie slunečního světla), ztráty způsobené zářením černého tělesa (~7%) a relaxační ztráty způsobené přebytkem energie nosičů excitovaných nad zakázaný pás (33%), které tuto energii ztratí ve formě tepla předaného mříži. Poslední z těchto tří ztrát je možné vykompenzovat použitím několika vrstev s různou šířkou zakázaného pásu (vytvořením tzv. tandemového článku), kde lze při použití pouze dvou přechodů zvýšit maximální teoretickou účinnost až na 45% [112] (princip na obr. 3.5).



Obr. 3.5. Princip tandemového solárního článku tvořeného třemi p-n přechody vyrobené z materiálů s rozdílnou šířkou zakázaného pásu. Sluneční spektrum (šedá) se absorbuje postupně od nejvyšších energií fotonů v materiálu s širokým zakázaným pásem (modrá) po nízkoenergetické fotony v materiálu s úzkým zakázaným pásem (červená).

Cílem našeho výzkumu bylo studovat ultrarychlou dynamiku nosičů náboje ve vzorcích Si NK připravených v rámci projektu NASCEnT (silicon nanodots for solar cell tandem, projekt 7. rámcového programu EU) zabývajícím se právě možným využitím Si NK v tandemových solárních člancích. Dále jsme se věnovali zkoumání nelineárních jevů spojených s nezářivou rekombinací nosičů. Pozorovali jsme, že intenzitní závislost dynamiky přechodné absorpce se mění při ladění vlnové

délky sondovacího svazku. Tyto změny byly vysvětleny různým fyzikálním původem přechodné absorpce při sondování pod a nad energií absorpční hrany.

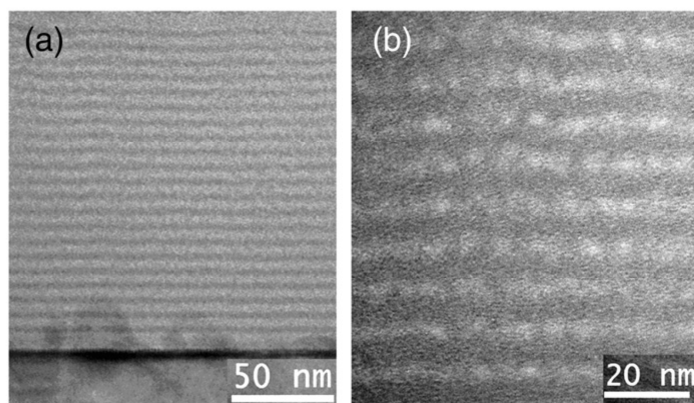
Co se týče aplikovatelnosti křemíkových nanokrystalů v solárních článcích, je kromě účinné absorpce světla nutný také transport excitovaných nosičů k elektrodám. Optické měření transportu (difúze) nosičů jsme provedli pomocí difrakce na přechodné mřížce (viz kap. 1.2.3).

3.3.2. Vzorky

Zkoumané vzorky Si NK v SiO₂ matrici byly připraveny na institutu IMTEK na Univerzitě ve Freiburgu v rámci projektu NASCEnT. Jedná se o supermřížky tvořené 40 vrstvami SiO_xN_y/SiO₂ [113]. Vzorky byly po depozici žíhány v dusíkové atmosféře při teplotě 1100 °C, což vedlo k vytvoření nanokrystalů v oblastech obohacených křemíkem (viz obr. 3.6). Dalším důsledkem tohoto procesu je pasivace křivých vazeb které představují nezářivá rekombinační centra na povrchu nanokrystalů [114]. Velikost nanokrystalů je dána šířkou vrstvy SiO_xN_y (2,5-5 nm, viz tab. 3.1), přičemž stechiometrický koeficient byl ve všech použitých vzorcích $x=0,93$. Takto byly vytvořeny tři dvojice vzorků, z nichž polovina byla následně žíhána ve vodíkové atmosféře, opět kvůli pasivaci povrchových vazeb [114].

Tab. 3.1.

Vzorek	A	AH2	B	BH2	C	CH2
Velikost NK	2,5 nm	2,5 nm	3,5 nm	3,5 nm	5 nm	5 nm
Žíhání v H ₂	ne	ano	ne	ano	ne	ano

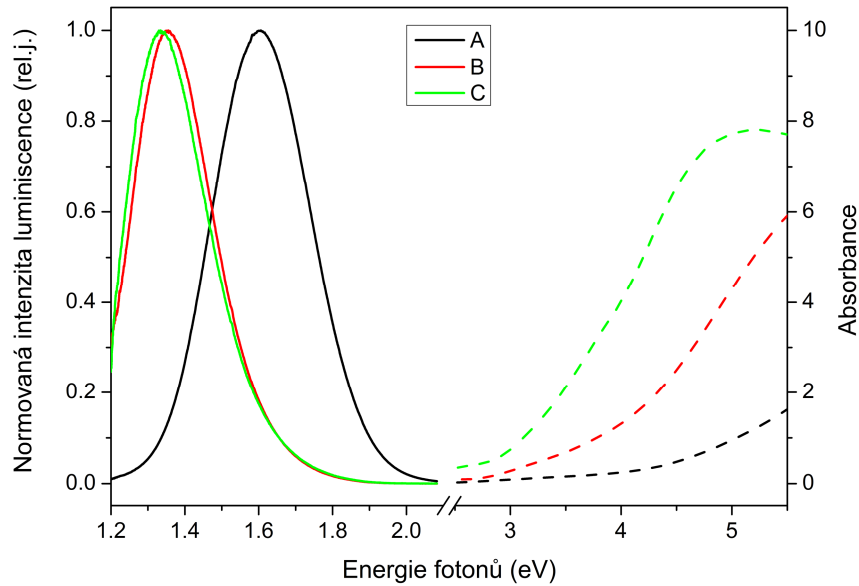


Obr. 3.6. (a) TEM a (b) EFTEM snímky vzorků supermřížek Si nanokrystalů v SiO_2 matrici (převzato z [115]).

3.3.3. Základní optická charakterizace

K optické charakterizaci vzorků Si NK jsme použili transmisní a fotoluminiscenční spektroskopii. Naměřená spektra PL a absorpance vzorků A, B a C jsou na obr. 3.7. Zde je vidět červený posuv se zvětšující se velikostí nanokrystalů v souladu se vztahem (3.3). Spektra luminiscence i transmise byla měřena pomocí mřížkového spektrografu a CCD detektoru (Andor DV420A). Luminiscence byla excitována kontinuálním HeCd laserem (2,8 eV). Jako zdroj bílého světla při transmisních měřeních sloužila halogenová žárovka se stabilizovaným zdrojem.

Zjistili jsme, že intenzita luminiscence vzorků s příponou H2, které navíc prošly žíháním ve vodíkové atmosféře, se zvýšila až 5-krát, zatímco tvar spektra se s žíháním téměř nezměnil. To si vysvětlujeme vodíkovou pasivací povrchových vazeb, které vytvářejí stavy uvnitř zakázaného pásu a působí jako nezářivá rekombinační centra. Absorbance v jednotlivých dvojicích vzorků A-AH2, B-BH2 a C-CH2 byla téměř identická, což znamená, že žíhání by nemělo způsobovat změnu velikosti nanokrystalů a struktury jejich energetických stavů nad energií absorpční hrany.



Obr. 3.7. Absorbance (vpravo) a PL spektra (vlevo) studovaných vzorků A, B a C. Měřeno při pokojové teplotě, kontinuální excitace PL (2,8 eV, 442 nm).

Pomocí časově rozlišené luminiscence jsme zjistili, že doznívání této červené až infračervené PL má charakter „napnuté“ exponenciály $\exp(-t/\tau)^\beta$ s dobami života 10-100 μs . Tato funkce je typická pro křemíkové nanostruktury. Její fyzikální původ není přesně znám, ale předpokládá se, že je toto doznívání důsledkem difúze nosičů mezi lokalizovanými stavy jednoho NK či mezi jednotlivými NK [27].

Z měření kvantové účinnosti PL provedené ve vzorcích doc. RNDr. Janem Valentou, Ph.D. [116] vyplývá trend zvyšující se kvantové účinnosti PL s klesající velikostí nanokrystalů a s pasivací v H_2 atmosféře. Ve vzorku C byla při excitaci 3,1 eV kvantová účinnost PL pouze 1 %, zatímco u vzorku AH2 byla 45 %. Z toho lze usoudit, že ve vzorcích s většími nanokrystalami hraje nezářivá rekombinace (povrch, defekty uvnitř nanokrystalů) výraznější roli.

3.3.4. Nelineární jevy v dynamice přechodné absorpce

Předpokladem pro využití Si NK v solárních článcích a v optoelektronice je podrobná znalost dynamiky excitovaných nosičů náboje a energetické struktury studovaných vzorků. Jednou z metod vhodnou pro studium ultrarychlé dynamiky nosičů náboje je metoda excitace a sondování. Pomocí této metody jsme pozorovali

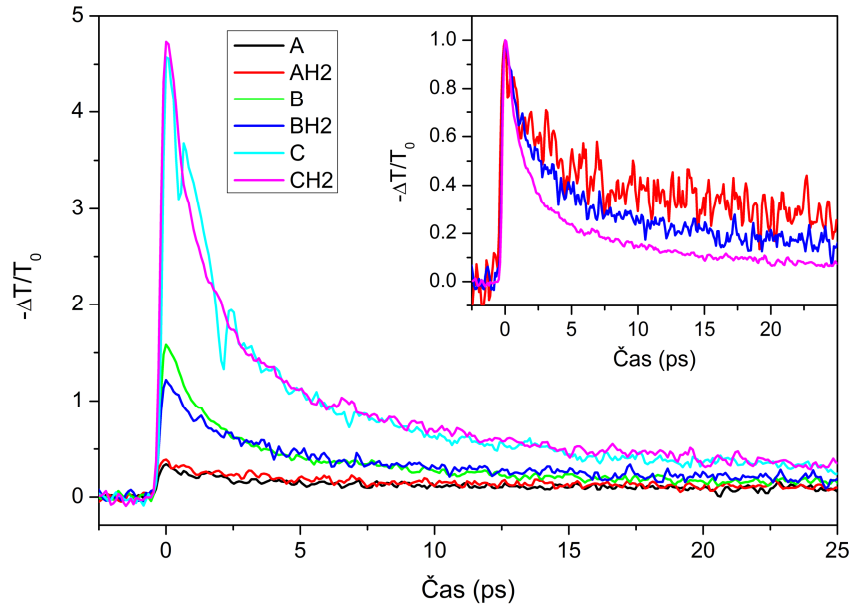
změny nelineárního chování dynamiky přechodné absorpce při změně energie fotonů sondovacích pulzů.

Pikosekundová dynamika nosičů náboje v křemíkových nanokrystalech měřená pomocí časově rozlišené PL a metodou excitace a sondování byla v posledních letech publikována v řadě prací [117-122]. Byla pozorována silná závislost doby doznívání přechodné absorpce na počáteční hustotě nosičů, která se nejčastěji spojuje s Augerovou rekombinací v případě excitace více než jednoho elektron-děrového páru na nanokrystal [123]. Pohled na mikroskopický původ nezářivé rekombinace v Si NK však není jednotný, jelikož v některých vzorcích Si nanostruktur (Si nanodrátky, porézní křemík) byla pozorována závislost odpovídající lépe tzv. bimolekulární rekombinaci [124,125]. Někteří autoři popisují pozorovanou dynamiku jako dvojexponenciální s různou závislostí jednotlivých složek na intenzitě excitace [119]. Naším cílem bylo s pomocí přechodné absorpce studovat toto nelineární chování v supermřížkách Si NK v SiO₂ pro širokou škálu hustot excitovaných nosičů.

Signál přechodné absorpce bývá obecně připisován pouze dynamice nosičů náboje, které po excitaci laserovým pulzem relaxují do základního stavu. Výsledky našich měření ovšem naznačují, že kromě tohoto signálu lze v polovodičích s nepřímým zakázaným pásem pozorovat na energiích fotonů vyšších než je šířka zakázaného pásu také signál spojený pravděpodobně s nerovnovážnou populací fononů. Tuto interpretaci naměřených výsledků jsme podložili nezávislými měřeními, která nám poskytla nepřímé důkazy o vlivu fononů na přechodnou absorpci.

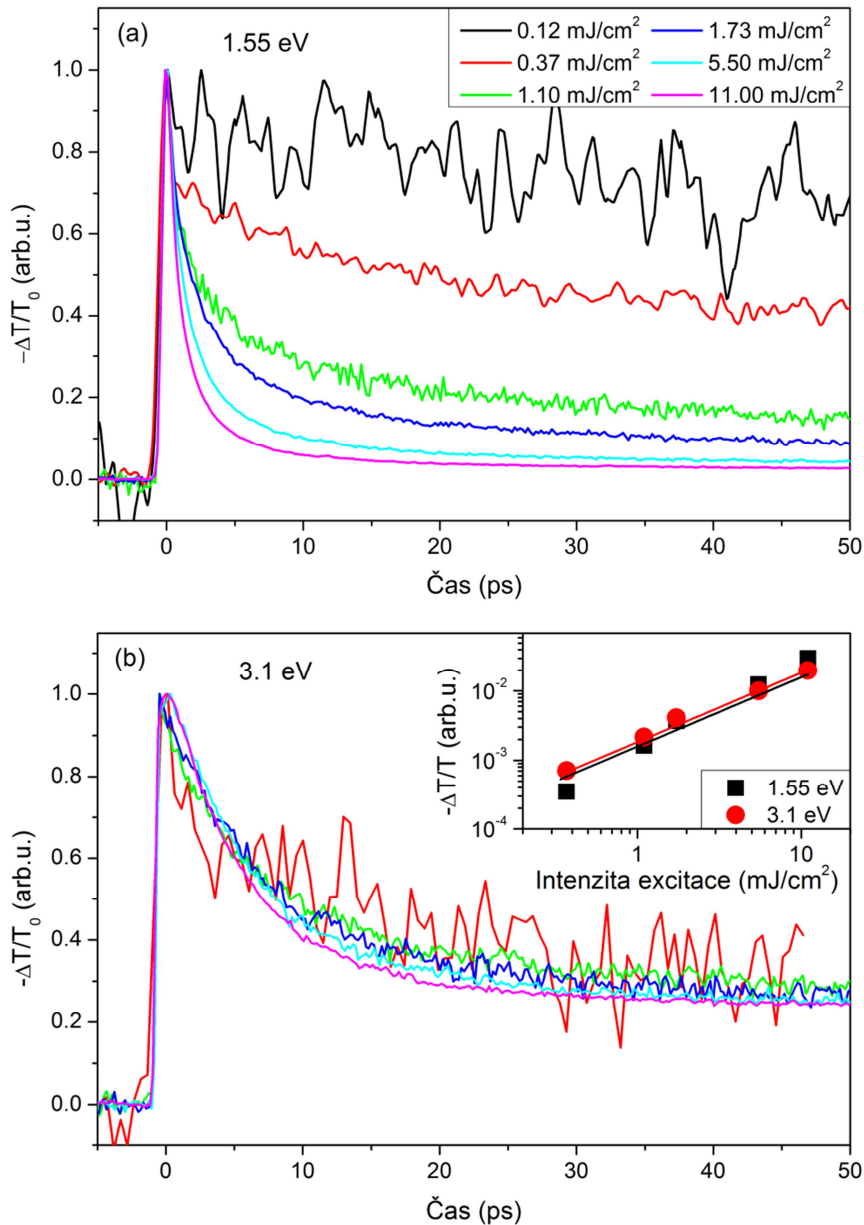
Nejprve jsme se věnovali porovnání pikosekundové dynamiky přechodné absorpce vzorků s různou střední velikostí NK (obr. 3.8). Energie femtosekundových excitačních a sondovacích fotonů byla 3,1 eV, respektive 0,95 eV. Měření probíhala při pokojové teplotě a se stejnou intenzitou excitace (13 mJ/cm²). U všech vzorků jsme pozorovali nárůst absorpce způsobený absorpcí na excitovaných nosičích. Jak je vidět, amplituda i dynamika přechodné absorpce vzorků lišících se pouze žíháním v H₂ jsou stejné. Naproti tomu dynamika ve vzorcích s různou velikostí NK se liší. Tyto rozdíly vznikají jako důsledek různě silné absorpce excitačního pulzu v jednotlivých vzorcích (viz obr. 3.7), což vede k různým hodnotám hustoty excitovaných nosičů. Ve vzorcích s vyšší hustotou excitovaných nosičů se silněji projeví Augerova rekombinace a proto se pozorované dynamiky zrychlí (čas poklesu

signálu na $1/e$ maximální hodnoty se změnil z 2,5 ps ve vzorku CH2 proti 7 ps ve vzorku AH2).



Obr. 3.8. Přechodná absorpce v křemíkových nanokrystalech. Excitace 3,1 eV, sondování 0,95 eV, srovnání pro všechny vzorky při stejné hustotě výkonu excitačního svazku (13 mJ/cm^2). Vložený obr.: dynamika přechodné absorpce ve vzorcích AH2, BH2 a CH2 normovaná na maximum signálu.

Následně jsme se věnovali měření závislosti dynamiky přechodné absorpce v jednotlivých vzorcích na intenzitě excitace. U všech jsme pozorovali zrychlování dynamiky s rostoucí intenzitou excitace při sondování energií fotonů pod absorpční hranou, zatímco nad energií absorpční hrany si měřené křivky zachovávaly tvar (měnila se pouze jejich amplituda). Nejsilnější signál byl naměřen u vzorků C a CH2, a proto budeme naměřené trendy ilustrovat na vzorku C. Na obr. 3.9 jsou změřené dynamiky přechodné absorpce při excitaci 3,1 eV a sondování 1,55 eV (a) a 3,1 eV (b). Intenzitu excitace jsme měnili v širokém intervalu $0,11\text{-}11 \text{ mJ/cm}^2$, což odpovídalo excitaci průměrně 1-100 nosičů v jednom NK. Je zde vidět dramatický rozdíl v chování dynamiky pro různé energie sondovacích fotonů. Zatímco na 1,55 eV se křivky výrazně zrychlují vlivem silné nezářivé rekombinace nosičů při vysokých hustotách až k 1,5 ps dohasínání, na energii 3,1 eV se dynamiky s rostoucí intenzitou excitace téměř nemění a zachovávají si dvojexponenciální tvar ($\tau_1=7 \text{ ps}$, $\tau_2>150 \text{ ps}$). Maximum signálu škáluje v obou případech lineárně s intenzitou excitace (viz vložený obr. v obr. 3.9 (b)).



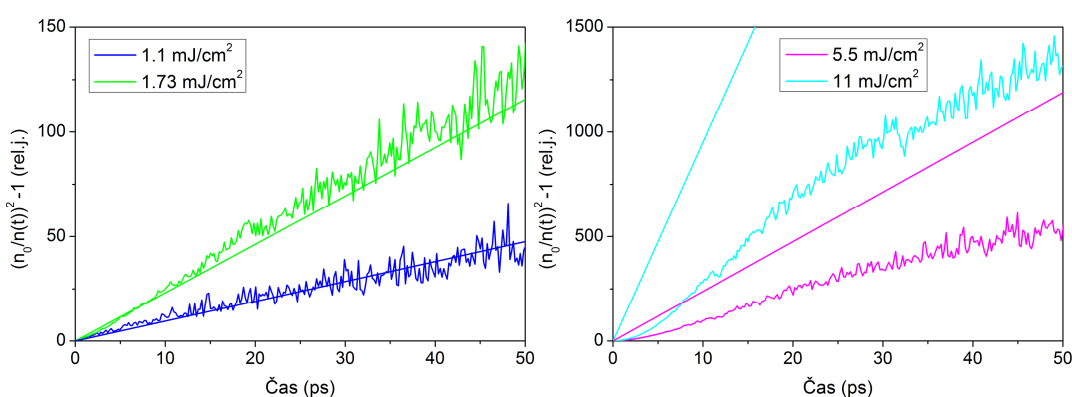
Obr. 3.9. Závislost přechodné absorpce na intenzitě excitace (3,1 eV) ve vzorku C, sondování 1,55 eV (a) a 3,1 eV (b). Křivky byly normovány na maximum signálu. Vložený obr. (b): závislost maxima signálu přechodné absorpce na intenzitě excitace pro sondování 1,55 eV (čtverce) a 3,1 eV (kruhy).

Intenzitní závislost dynamiky na 1,55 eV při nižších intenzitách excitace (< 2 mJ/cm²) odpovídá přibližně Augerovu procesu:

$$n(t) = 1 / \sqrt{2Ct + 1/n_0^2}, \quad (3.6)$$

kde C je koeficient Augerovy rekombinace a n_0 je počáteční hustota nosičů po excitaci. Při nejvyšších intenzitách jsou ovšem naměřené křivky výrazně pomalejší

než by odpovídalo čisté Augerově rekombinaci. Tento fakt demonstrujeme na obr. 3.10, kde jsou vyneseny naměřené křivky upravené do podoby $(n_0/n(t))^2-1$, které jsou v případě Augerovy rekombinace lineární. Vlevo jsou naměřené dynamiky při plošné hustotě excitace 1.1 a 1.73 mJ/cm², z jejichž fitu pomocí vztahu (3.6) jsme získali hodnotu Augerova koeficientu $C=1,3\times 10^{-29}$ cm⁶/s. V porovnání s objemovým křemíkem ($C=2\times 10^{-30}$ cm⁶/s [126]) je tato hodnota vyšší v důsledku zesílení Coulombické interakce díky lokalizaci elektronů a děr uvnitř nanokrystalu. Napravo jsou potom dynamiky pro dvě nejvyšší intenzity excitace, kde je již patrný výrazný odklon od teoretického tvaru pro čistou Augerovu rekombinaci.



Obr. 3.10. Naměřené dynamiky přechodné absorpce (excitace 3.1 eV, sondování 1.55 eV) pro různé intenzity excitace. Přímky byly vypočteny podle vztahu (3.6).

Abychom vysvětlili pozorování různé intenzitní závislosti dynamiky přechodné absorpce pro sondování 1,55 a 3,1 eV, musíme se zabývat fyzikální podstatou pozorovaného nárůstu absorpce po excitaci světelným pulzem. Zatímco pro sondování 1,55 eV můžeme signál připsat absorpci na excitovaných nosičích a jeho velikost tedy odpovídá časovému vývoji hustoty nosičů, signál na 3,1 eV má zřejmě odlišný původ. Hlavní rozdíl mezi fotony s energií 1,55 a 3,1 eV je ve velikosti lineární absorpce (bez přítomnosti excitačního pulzu). Na obr. 3.7 si můžeme všimnout, že 1,55 eV je daleko pod absorpční hranou vzorku C, kdežto světlo na energii 3,1 eV je již absorbováno.

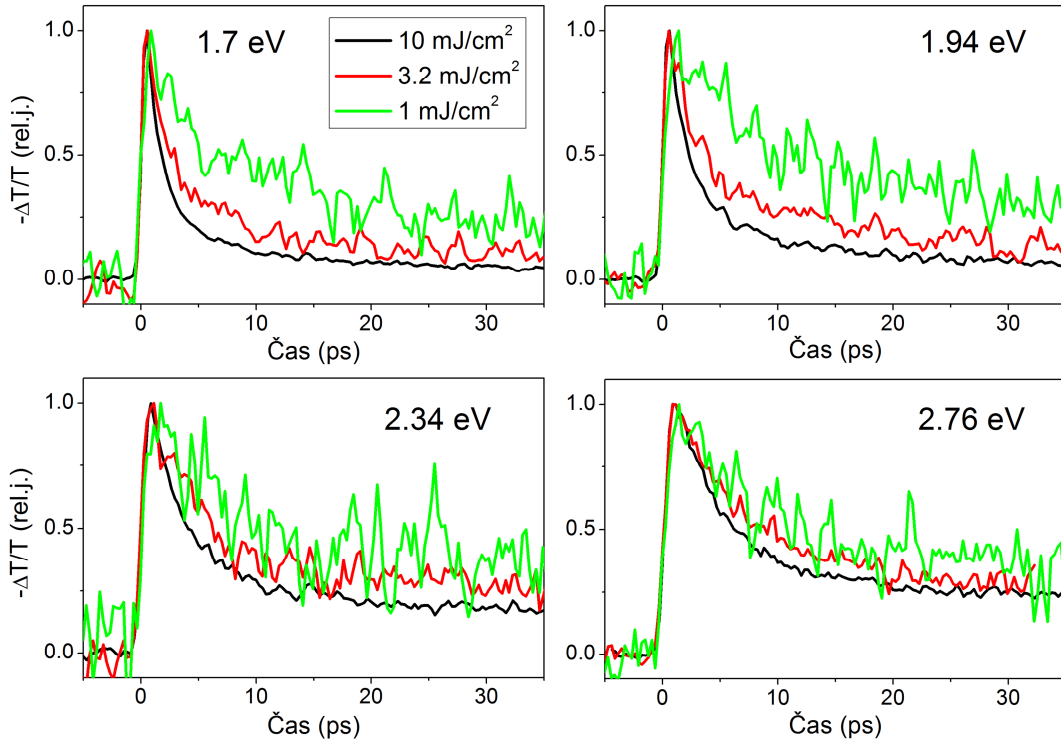
Důsledkem nepřímé pásové struktury křemíku a zákona zachování kvazihybnosti je, že při absorpci fotonu v tomto materiálu musí být zároveň absorbován nebo emitován fonon. Přechod od pásové struktury objemového polovodiče k diskretním energetickým hladinám nanokrystalu je jak teoreticky, tak

experimentálně poměrně málo prostudován. U nepřímých polovodičů se očekává, že při zmenšení struktury pod určitou mez se díky rozmazání vlnové funkce v k -prostoru objeví možnost tzv. kvazipřímých přechodů. Výsledky teoretických výpočtů [127,128] ukazují, že v Si NK je tato mez ~ 2 -3 nm a ve větších NK je již nutné nepřímou pásovou strukturu uvažovat.

Možné vysvětlení naměřené nezávislosti tvaru dynamiky přechodné absorpce na energii 3,1 eV na intenzitě excitace souvisí s nerovnovážnou populací fononů. Pokud vezmeme v potaz nepřímou strukturu energetických stavů Si NK ve vzorku C (střední velikost NK ~ 5 nm), generují se při excitaci kromě elektron-děrových párů také fonony. Tyto fonony se spolu s optickými fonony vzniklými během následného chladnutí nosičů dále nepružně rozptylují za vzniku akustických fononů. Ty s vhodným k -vektorem se poté mohou účastnit absorpčních přechodů a zvyšovat pravděpodobnost nepřímé absorpce pro sondovací pulzy s energií fotonů nad absorpční hranou Si NK. Doby života optického fononu (v bodě Γ) v monokrystalickém křemíku je možné odhadnout ze šířky Ramanovy čáry jako ~ 1 ps [129]. V Si NK byly ovšem pomocí časově rozlišeného antistokesova Ramanova rozptylu změřeny doby života fononů v řádech ns [130]. Jelikož fonony jsou bosony, jejich populace v daném stavu není kvantově-mechanicky omezena a při vysokých intenzitách excitace by se tedy dynamika jejich rozptylu neměla zrychlovat.

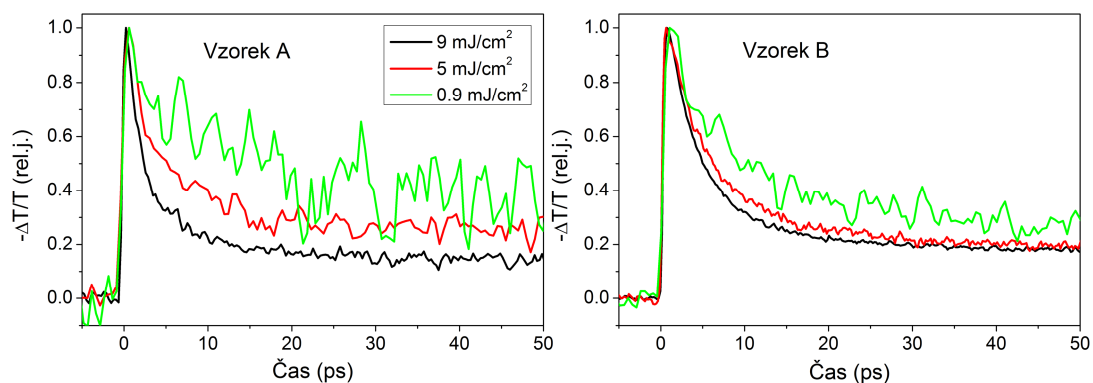
Uvedené interpretaci mísení dvou různých původů přechodné absorpce při ladění energie fotonů sondování odpovídá i spektrální závislost každé z těchto dvou složek. Zatímco účinný průřez absorpce na volných nosičích v nejjednodušším přiblížení Drudeho modelu závisí přibližně na E_{fot}^{-2} (klesá se zvyšující se energií fotonů), fononové zesílení nepřímé absorpce lze pozorovat pouze pro energie fotonů nad absorpční hranou.

Abychom experimentálně potvrdili tuto interpretaci, provedli jsme několik doplňujících experimentů. Jednak jsme měřili intenzitní závislosti dynamiky přechodné absorpce ve vzorku C pro energie sondování mezi 1,55 eV a 3,1 eV (viz obr. 3.11). Zde se potvrdilo postupné přecházení od silně intenzitně závislého signálu pro nízké energie sondovacích fotonů na signál téměř nezávislé na intenzitě excitace pro energie fotonů překračující absorpční hranu ($\sim 2,2$ eV).



Obr. 3.11. Měření dynamiky přechodné absorpce při excitaci 3,1 eV pro různé intenzity excitace (1-10 mJ/cm²), sondování 1,7 eV-2,76 eV. Křivky byly normovány na maximum signálu.

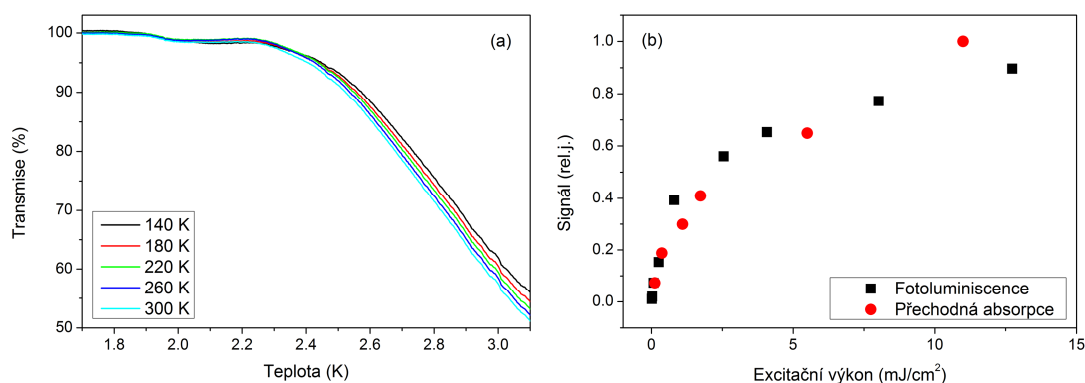
Dále jsme k ověření vlivu fononů na přechodnou absorpci použili vzorky A a B, které mají díky menším velikostem NK (2,5 a 3,5 nm) absorpční hranu posunutou do vyšších energií. Na těchto vzorcích jsme měřili s excitací nad absorpční hranu (4,1 eV) a sondováním 3,1 eV (obr. 3.12). V případě vzorku A je absorpce v oblasti 3,1 eV velmi slabá a proto převládne vliv absorpce na excitovaných nosičích (nelineární signál). U vzorku B je světlo na 3,1 eV již částečně absorbováno a dochází k mísení signálu způsobeného absorpcí na excitovaných nosičích s fononovým zesílením nepřímé absorpce.



Obr. 3.12. Závislost dynamiky přechodné absorpce na intenzitě excitace ve vzorcích A a B, excitace 4,1 eV, sondování 3,1 eV. Křivky byly normovány na maximum signálu.

Vzhledem k tomu, že jedinou změnou při přípravě vzorků A, B a C byla tloušťka křemíkem obohacené vrstvy a tedy velikost výsledných NK, prokázalo toto měření, že nezávislost měřené dynamiky na intenzitě excitace pro 3,1 eV ve vzorku C skutečně souvisí s polohou absorpční hrany danou právě střední velikostí NK.

Jako další podpůrný argument pro vliv fononů vytvořených při pulzní excitaci na přechodnou absorpci jsme použili teplotní závislost transmisních spekter vzorku C. Jak je známo, v objemovém křemíku dochází při růstu teploty k zúžení šířky zakázaného pásu. Důsledkem je růst absorpčního koeficientu v okolí absorpční hrany [131]. Existují dva fyzikální důvody ke změně šířky zakázaného pásu s teplotou. Prvním z nich je změna velikosti mřížkové konstanty v důsledku tepelné roztažnosti křemíku. Meziatomová vzdálenost ovlivňuje energie stavů ve valenčním a vodivostním pásu, což vede ke zúžení zakázaného pásu s rostoucí teplotou. Druhým důvodem je právě narůstající populace fononů, které se mohou účastnit absorpčního procesu a zvýšit tak pravděpodobnost absorpce. Naměřená transmisní spektra vzorku C v teplotním intervalu 120-295 K jsou na obr. 3.13 (a). Pozorovali jsme skutečně červený posun absorpční hrany s rostoucí teplotou vzorku.

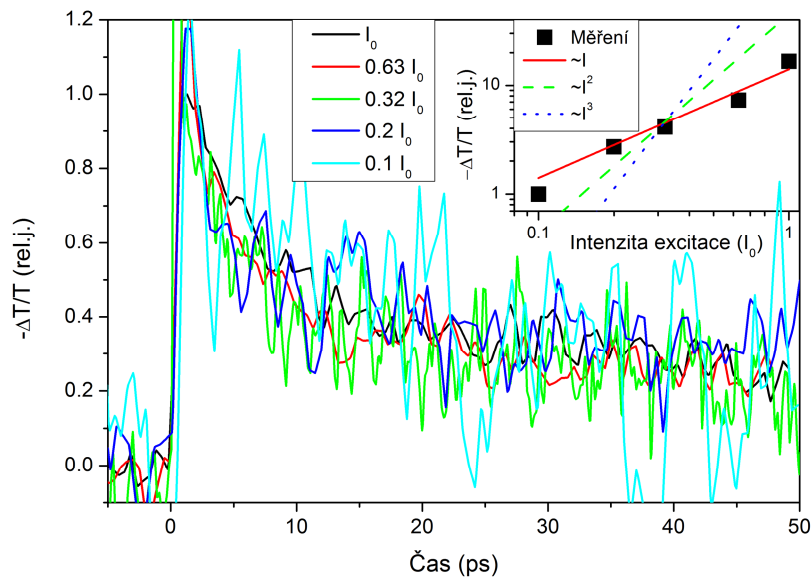


Obr. 3.13. (a) Transmisní spektra vzorku C při různých teplotách. (b) Porovnání závislosti intenzity časově integrované luminiscence (čtverce) a velikosti signálu přechodné absorpce v čase $t=50$ ps (sondování 1,55 eV, kruhy) na intenzitě excitace.

Dále jsme porovnali výsledky metody excitace a sondování s časově integrovanou pulzně excitovanou PL ve vzorku C (obr. 3.13 (b)). Při intenzitách excitace překračujících 1 mJ/cm^2 jsme pozorovali saturaci jak amplitudy dlouhé složky přechodné absorpce na 1,55 eV, tak i intenzity PL. Z toho plyne, že nezářivá rekombinace způsobující zrychlování ps složky přechodné absorpce při vysokých excitačních intenzitách snižuje počet nosičů účastnících se luminiscenčního procesu. Při stejných excitačních podmínkách jsme ovšem pozorovali intenzitně nezávislý signál se sondováním 3,1 eV (obr 3.9 (b)).

Abychom dále ověřili vliv fononů na přechodnou absorpci nad energií absorpční hrany, pokusili jsme se pomocí Ramanova rozptylu generovat ve vzorku C optické fonony bez toho, aby došlo k excitaci nosičů náboje. Generované fonony se nacházejí v bodě Γ Brillouinovy zóny a nemohou se tudíž účastnit nepřímého absorpčního přechodu. Po jejich rozptylu za vzniku akustických fononů s různou velikostí k -vektoru je však pozorování přechodné absorpce v principu možné. Abychom zabránili excitaci elektron-děrových párů, použili jsme pulzy s energií fotonů 0,81 eV (absorpční hrana ve vzorku C je $\sim 2,2$ eV). K sondování jsme opět použili pulzy na 3,1 eV. Při velmi silné excitaci (1-10 μJ v pulzu) jsme pozorovali signál přechodné absorpce se stejnou dynamikou jako v případě degenerovaného měření na 3,1 eV, jehož dynamika se neměnila a velikost závisela lineárně na intenzitě excitace (viz obr. 3.14). V čase 0 ps, kdy byly ve vzorku zároveň přítomny jak excitační, tak sondovací pulz, se v signálu objevilo silné maximum odpovídající okamžité vícefotonové absorpci. Abychom mohli porovnat dynamiku přechodné

absorpce, normovali jsme naměřené křivky zobrazené na obr. 3.14 na velikost signálu v čase 2 ps po excitaci.



Obr. 3.14. Dynamika přechodné absorpce ve vzorku C pro různé intenzity excitace (0,81 eV), sondování 3,1 eV. Křivky byly normovány na signál v čase 2 ps. Vložený obr.: závislost velikosti přechodné absorpce v čase 2 ps na intenzitě excitace porovnaná s lineární (červená), kvadratickou (zelená) a kubickou (modrá) závislostí.

Díky měření časově integrované luminiscence Si NK excitované pulzy na 0,81 eV jsme ovšem zjistili, že dochází ke slabé vícefotonové excitaci nosičů. Pro dvou- či třífotonovou excitaci Si NK bychom ovšem očekávali nelineární závislost signálu absorpce na excitovaných nosičích na intenzitě excitace. Jak ukazuje vložený obr. v obr. 3.14, pozorovaná závislost byla lineární, což odpovídá spíše původu signálu přechodné absorpce na 3,1 eV v generaci fononů pomocí Ramanova rozptylu, která by měla být lineárně závislá na intenzitě excitačních IČ pulzů.

Jediná možná alternativa k vysvětlení původu signálu fononovým zesílením nepřímé absorpce by byl záchyt nosičů na lokalizovaných (povrchových) stavech uvnitř zakázaného pásu nebo v energetických stavech v SiO₂ v bezprostřední blízkosti nanokrystalu. Zde by nosiče dále nezářivě rekombinovaly. Tyto nosiče by již nemusely přispívat k přechodné absorpci na 1,55 eV, ale absorpce na 3,1 eV by stále mohla být ovlivněna. Tyto stavy by navíc bylo možné excitovat IČ pulzy s energií menší než je šířka zakázaného pásu Si NK. Tato představa má ovšem dva zásadní protiargumenty. Prvním z nich je původ rychlé, ~7 ps složky přechodné absorpce na 3,1 eV. Vzhledem k tomu, že podobná počáteční dynamika nebyla

pozorována v žádné části spektra časově rozlišené luminiscence, musela by tato rychlá složka vznikat v důsledku nezářivé rekombinace nosičů. V případě procesu Augerova typu bychom ovšem i zde museli pozorovat změny dynamiky se změnou intenzity excitace (populace záchytných center). Druhým zásadním problémem je to, že jsme nepozorovali saturaci tohoto signálu až do hustot odpovídajících ~100 nosičům v jednom NK, což by znamenalo extrémně vysokou hustotu past'ových stavů v našich vzorcích ($n_{past} > 10^{23-24} \text{ cm}^{-3}$).

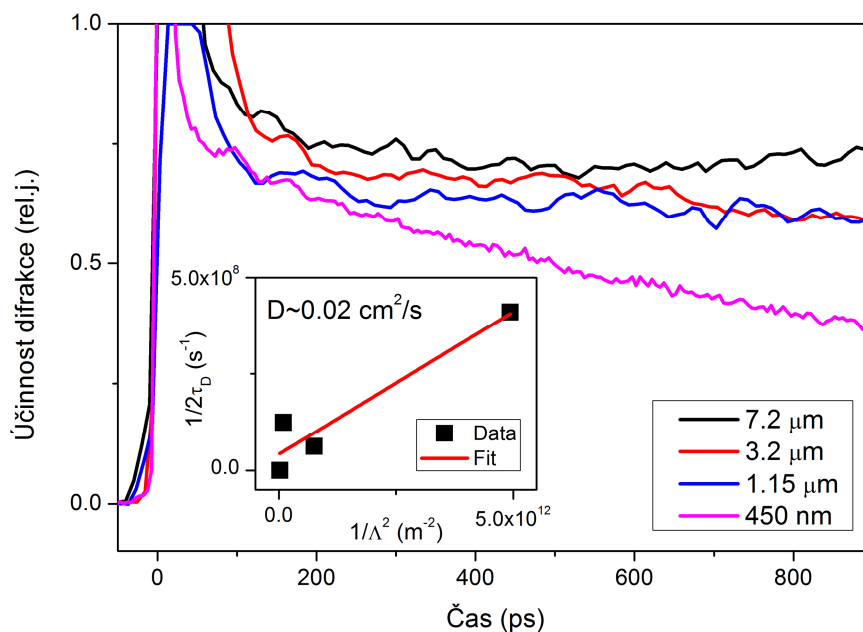
Systematickým studiem přechodné absorpce, transmise a luminiscence Si NK jsme tedy dospěli k závěru, že signál přechodné absorpce s energií fotonů sondování nad absorpční hranou NK pochází s největší pravděpodobností od nerovnovážné populace fononů a měřené křivky patrně odpovídají dynamice fononů v Si NK. Definitivní potvrzení této hypotézy je výzvou pro budoucí experimentální i teoretické studium.

3.3.5. Difúze nosičů v křemíkových nanokrystalech

Pro aplikaci Si NK v tandemových solárních článcích je nutný účinný transport vygenerovaných nosičů náboje k elektrodám. V solárních článcích je důležitým směrem pro transport nosičů směr kolmý k rovině vzorku. Vzdálenost povrchů sousedních Si NK v tomto směru a v rovině vzorku jsou však v námi zkoumaných supermřížkách srovnatelné (~2 nm) a proto očekáváme také podobnou hodnotu difúzního koeficientu v těchto dvou směrech. Teoretické studie ukazují, že pro vzdálenost 2 nm by pravděpodobnost tunelování nosičů do sousedních NK již měla být poměrně malá [132]. Kromě toho byla ve vzorcích Si NK v SiO₂ matici pomocí terahertzové časově rozlišené spektroskopie změřena difúzní délka pouze $L_D=20-150$ nm [133], přičemž ve vzorcích s procentuálním zastoupením křemíku 31 % (srovnatelné s našimi vzorky) se difúzní délka pohybovala kolem 20 nm. Také elektrická měření v těchto strukturách ukazují účinný transport až pro vysoké hodnoty přiloženého elektrického pole [134]. Tato fakta nám napovídají, že lze patrně očekávat nízkou hodnotu ambipolárního difúzního koeficientu D .

Ke zkoumání laterální difúze nosičů v Si NK jsme použili metodu přechodné mřížky (kap. 1.2.3). Dva excitační pulzy (opakovací frekvence 1 kHz, 100 fs) s energií fotonů 3,1 eV (400 nm) se protínaly na vzorku, přičemž periodu vytvořené

mřížky jsme měnili v rozmezí $\Lambda=450$ nm-7,2 μ m. K sondování byly použity IČ pulzy s energií fotonů 0,95 eV. Na obr. 3.15 je srovnání dynamiky difrakce ve vzorku C pro čtyři různé velikosti mřížkové konstanty. Soustředili jsme se na dynamiku pomalé složky signálu (0-900 ns), jelikož v rychlé složce převládla nezářivá rekombinace popsaná v předchozí kapitole, jejíž dynamika se v případě mřížky pouze zkrátila na polovinu dynamiky měřené pomocí přechodné absorpce. Toto zkrácení je důsledkem závislosti účinnosti difrakce na Δn^2 . Pikosekundová dynamika ovšem nezávisela na periodě mřížky Λ a tudíž nebyla ovlivněna difúzí nosičů. Na vloženém obr. v obr. 3.15 jsou naměřené reciproké doby dozívání difragovaného svazku v závislosti na převrácené hodnotě kvadrátu mřížkové periody (vztah 2.21).



Obr. 3.15. Dynamika difragovaného svazku (0,95 eV) na mřížce vytvořené pulzy 3,1 eV ve vzorku C ($T=295$ K). Vložený obr.: srovnání naměřených reciprokých dob dozívání mřížky (body) v závislosti na převrácené hodnotě kvadrátu mřížkové konstanty s fitem podle vztahu (2.21) (přímka) s výslednou hodnotou difúzního koeficientu $D=0,02$ cm^2/s .

Změřená hodnota difúzního koeficientu ve vzorku C je $D=0,02$ cm^2/s . V porovnání s krystalickým křemíkem je tato hodnota o tři řády menší [75] a tudíž v takto připravených vzorcích je transport nosičů náboje na vzdálenostech srovnatelných s nejmenší periodou vytvořené mřížky ($\Lambda=450$ nm) neúčinný. Navíc je naměřená hodnota D pouze horním odhadem ambipolárního difúzního koeficientu

pro nosiče náboje. Při takto malých hodnotách difúzního koeficientu se totiž při měření projevuje také difúze tepla díky tepelné mřížce, která vznikne po excitaci a termalizaci nosičů náboje. Tepelná difúze v našich vzorcích je dána malou tepelnou vodivostí SiO₂, která přibližně odpovídá naměřenému D [135]. Vlivu difúze tepla na měření přechodné mřížky odpovídá také porovnání naměřeného difúzního koeficientu v několika vzorcích s různou střední vzdáleností mezi NK. Pro vzorky A, B i C jsme obdrželi stejnou velikost difúzního koeficientu, přestože by se tyto vzorky měly lišit pravděpodobností tunelování mezi sousedními NK a tudíž i velikostí ambipolárního difúzního koeficientu. Můžeme tedy říci, že ve všech studovaných vzorcích je ambipolární difúzní koeficient $D \leq 0,02 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Měřením difúze nosičů v supermřížkách Si NK v SiO₂ jsme prokázali, že kromě účinné absorpce světla v těchto strukturách je k jejich možnému využití v solárních článcích zapotřebí zvýšit pohyblivost nosičů náboje. Toho je v principu možné dosáhnout pomocí zvýšení hustoty NK, modifikací jejich tvaru (nanodrátky apod.) či dopováním těchto struktur fosforem či bórem.

3.3.6. Závěr

Měřili jsme ultrarychlou dynamiku přechodné absorpce v supermřížkách Si NK v SiO₂, kde bylo pozorováno nelineární chování dynamiky spojené s nezářivou rekombinací nosičů pro energie fotonů sondování pod absorpční hranou, zatímco pro vyšší energie fotonů se měřené dynamiky neměnily. Navrhli jsme vysvětlení tohoto jevu pomocí rozdílného původu přechodné absorpce. Pro energie fotonů sondování pod absorpční hranou vzorků odpovídá měřený signál absorpci na excitovaných nosičích. Při zvýšení energie fotonů nad absorpční hranu převládne vliv fononového zesílení nepřímé absorpce. Dále jsme studovali difúzi nosičů v těchto vzorcích. Zde jsme změřili ambipolární difúzní koeficient jako $D \leq 0,02 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Závěr

Polovodičová fyzika patří k neustále se rozvíjejícím oborům v oblasti materiálového výzkumu. Objevují se stále složitější struktury a aplikace, pro jejichž návrh je nutné přesně znát základní optické vlastnosti polovodičových materiálů. V rámci disertační práce jsme se zabývali studiem nelineárně optických jevů a ultrarychlé dynamiky excitovaných nosičů náboje ve třech různých polovodičových materiálech. Obdržené výsledky mohou být využity v konstrukci optoelektronických součástí (účinnější diamantová LED apod.).

Stěžejní částí práce bylo studium monokrystalického diamantu. Zde se nám podařilo změřit nelineární absorpční koeficienty dvou- a tří-fotonové absorpce a nelineární index lomu. Z jejich spektra jsme určili velikost nejnižšího přímého přechodu v diamantu jako 6,9 eV.

Dále jsme zkoumali dynamiku excitonů a elektron-děrové kapaliny pomocí několika různých metod časově rozlišené optické spektroskopie. Pomocí časově integrované luminiscence jsme zjistili hustotu nosičů v elektron-děrové kapalině při nízké teplotě a vazebnou energii na jeden e-h pár jako $n_0=1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, resp. $\Phi=49 \text{ meV}$. Pomocí metody excitace a sondování jsme změřili dobu potřebnou pro kondenzaci elektron-děrových kapek, která se v diamantu pohybuje od 50 do 500 ps v závislosti na teplotě a hustotě nosičů (s rostoucí hustotou nosičů a klesající teplotou se doba kondenzace zrychluje). Experimentálně jsme také demonstrovali vypaření elektron-děrových kapek pomocí femtosekundových pulzů.

Difúze a doba života excitonů v diamantu byly studovány při různých teplotách vzorku a ve velkém rozsahu hustot excitovaných nosičů pomocí přechodné mřížky a dvou nově navržených optických metod založených na měření dvoufotonově excitované časově rozlišené luminiscence. Důležitými poznatky z této oblasti jsou silná závislost ambipolárního difúzního koeficientu na teplotě a hustotě nosičů ($D=2,5-40 \text{ cm}^2/\text{s}$) a také experimentální ověření přítomnosti rychlé povrchové rekombinace, která dříve nebyla brána v potaz a díky níž byly v minulosti naměřené doby života excitonů mnohem kratší než ukazují naše výsledky (700-800 ns v teplotním rozsahu 100-295 K). Jelikož jsme k excitaci přechodné mřížky používali třífotonovou absorpci, provedli jsme teoretickou analýzu dynamiky účinnosti difrakce na takto vytvořené mřížce. Z této analýzy vyplývá, že v případě třífotonové

excitace se dynamika difragovaného svazku téměř neliší od klasické jednofotonově excitované mřížky.

Dalšími dvěma studovanými materiály byly nanokrystaly diamantu a křemíku. V prvním z nich jsme zkoumali především nerezonanční nelineárně optické jevy (generaci druhé a třetí harmonické frekvence) a jejich původ. Z měření účinnosti generace třetí harmonické frekvence v NCD jsme určili $\chi^{(3)} \approx 2 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2 = 1,4 \times 10^{-13}$ esu. Povrchovou generaci druhé harmonické frekvence jsme demonstrovali také na vzorku monokrystalického diamantu.

V supermřížkách nanokrystalického křemíku v SiO_2 jsme se zaměřili na zkoumání nelineárních jevů v přechodné absorpci, kde jsme pozorovali různou závislost dynamiky na intenzitě excitace pro energie fotonů sondování pod a nad energií absorpční hrany. Na energiích fotonů pod absorpční hranou jsme pozorovali absorpci na excitovaných nosičích, jejíž pikosekundová dynamika se zrychlovala s rostoucí intenzitou excitace v důsledku nezářivé Augerovy rekombinace. Lineární chování přechodné absorpce pro vyšší energie fotonů jsme vysvětlili možným zvýšením pravděpodobnosti nepřímé absorpce v důsledku generace fononů během excitace a následného chladnutí nosičů. Dále jsme měřili difúzi nosičů v těchto vzorcích ($D \leq 0,02 \text{ cm}^2/\text{s}$) pomocí přechodné mřížky.

Mnoho z výsledků prezentovaných v této práci bylo publikováno v mezinárodních vědeckých časopisech (souhrn publikací autora lze nalézt v příloze práce).

Ačkoliv získané výsledky přinesly množství nových poznatků o nelineárně-optických vlastnostech studovaných materiálů, existuje v této oblasti fyziky stále velké množství otevřených otázek a neprozkoumaných témat. Zaměření budoucího výzkumu v oblasti diamantu tak může zahrnovat např. podrobnější studium vlivu chemické terminace povrchu na povrchovou rekombinaci excitonů, studium vlivu dopování na jejich dobu života a difúzi či ovlivňování luminiscenčních vlastností nepřímých excitonů pomocí nelineárně optických jevů (fonony generované Ramanovým rozptylem atd.). V případě křemíkových nanokrystalů je možné výsledky získané v této práci dále rozšířit např. použitím terahertzové spektroskopie, která by přinesla další poznatky o vodivosti ve zkoumaných strukturách či o jiné, neoptické metody, které umožňují lépe charakterizovat energetickou strukturu materiálu (např. STM – z angl. scanning tunnelling microscopy, apod.).

Summary

Semiconductor physics belongs to continuously growing fields of material research. The investigation of basic optical properties of semiconductor materials is important for the design of more complex structures and applications. This thesis is devoted to investigation of nonlinear optical effects and ultrafast carrier dynamics in three different semiconductors. Obtained results can be used in construction of optoelectronic devices (diamond LED etc.).

The main part of the thesis consists of study of monocrystalline diamond. Here we measured the two- and three-photon absorption coefficient and nonlinear refractive index. From the spectrum of two-photon absorption we found the width of the first direct transition in diamond to be 6.9 eV.

Further we studied the dynamics of excitons and electron-hole liquid using techniques of time-resolved laser spectroscopy. Using time-integrated photoluminescence we determined the carrier density within electron-hole droplets and the electron-hole liquid work function as $n_0=1.15\times 10^{20}$ cm⁻³ and $\Phi=49$ meV, respectively. Femtosecond pump and probe technique was used for measurement of the condensation time of electron-hole liquid in diamond. We found it to be 50-500 ps in dependence on the carrier density and sample temperature (faster condensation observed at lower temperatures and higher densities). We also demonstrated experimentally the electron-hole liquid evaporation stimulated by femtosecond laser pulse.

Diffusion and lifetime of excitons were studied in a wide range of carrier densities and sample temperatures using laser induced transient grating and two new optical techniques based on two-photon excited time-resolved photoluminescence. The diffusion coefficient was found to be strongly dependent on the sample temperature and carrier density ($D=2.5-40$ cm²/s). The presence of fast surface recombination was verified experimentally. Exciton lifetime, which was not influenced by surface recombination, was found to be 700-800 ns in temperature range 100-295 K. In transient grating experiment we used three-photon excitation. Therefore we developed the theory of diffraction efficiency dynamics at three-photon excited grating.

The two studied nano-materials were diamond and silicon nanocrystals. In diamond nanocrystals we investigated the physical origin of the second and third harmonic generation ($\chi^{(3)} \approx 2 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2 = 1,4 \times 10^{-13} \text{ esu}$). The surface second harmonic generation was demonstrated also in monocrystalline diamond.

In silicon nanocrystals we observed different dependence of transient absorption dynamics on the excitation intensity for photon energies below and above absorption edge. At energies below the absorption edge, the picosecond dynamics speeded up with increasing pump fluence as a consequence of nonradiative Auger recombination. The linear behavior at photon energies above the absorption edge was explained by the enhancement of the indirect absorption process by nonequilibrium phonons generated during excitation and subsequent hot carrier relaxation. The transient grating was used for measurement of ambipolar diffusion coefficient in these samples ($D \leq 0.02 \text{ cm}^2/\text{s}$).

Although the results presented in this thesis brought new information about nonlinear optical properties of investigated materials, there are still many opened questions in this field of physics. Thus the future research of diamond can be focused on the influence of surface chemical termination on the surface recombination of excitons, change of their lifetime and diffusion coefficient by doping or influence of the indirect excitonic luminescence by nonlinear optical effects (phonons generated by Raman scattering, etc.). In the case of silicon nanocrystals, the research can be extended by using the terahertz spectroscopy which allows to characterize the conductivity of the samples or by the STM (scanning tunnelling microscopy) which is useful for direct measurement of density of states.

Publikace autora

1) Obsahující část výsledků uvedených v disertační práci:

F. Trojánek, K. Žídek, B. Dzurňák, M. Kozák, P. Malý, *Nonlinear optical properties of nanocrystalline diamond*, Optics Express 18 (2010), 1349.

M. Kozák, F. Trojánek, B. Rezek, A. Kromka, P. Malý, *Optical harmonic generation in nanocrystalline diamond*, Physica E 44 (2012), 1300-1303.

M. Kozák, F. Trojánek, B. Dzurňák, P. Malý, *Two- and three-photon absorption in chemical vapor deposition diamond*, Journal of the Optical Society of America B 29 (2012), 1141-1145.

M. Kozák, F. Trojánek, P. Malý, *Large prolongation of free-exciton photoluminescence decay in diamond by two-photon excitation*, Optics Letters 37 (2012), 2049-2051.

M. Kozák, F. Trojánek, T. Popelář, P. Malý, *Dynamics of electron-hole liquid condensation in CVD diamond studied by femtosecond pump and probe spectroscopy*, Diamond and Related Materials 34 (2013), 13-18.

M. Kozák, F. Trojánek, T. Popelář, P. Malý, *Control of condensation and evaporation of electron-hole liquid in diamond by femtosecond laser pulses*, Physica Status Solidi-Rapid Research Letters 7 (2013), 278-281.

M. Kozák, F. Trojánek, P. Malý, *Optical study of carrier diffusion and recombination in CVD diamond*, přijato k publikaci v Physica Status Solidi A (31.5.2013).

2) Publikace obsahující část výsledků získaných během tříměsíčního výzkumného pobytu v norském Bergenu na University of Bergen, téma - interakce femtosekundových laserových pulzů s Rydbergovými stavy atomů lithia:

J. Preclíková, M. Kozák, D. Fregenal, Ø. Frette, B. Hamre, B. T. Hjertaker, J. P. Hansen, L. Kocbach, *Excitation of Rydberg wave packets with chirped laser pulses*, Physical Review A 86 (2012), 063418.

M. Kozák, J. Preclíková, D. Fregenal, J. P. Hansen, *State-selective Rydberg excitation with femtosecond pulses*, Physical Review A 87 (2013), 043421.

Seznam použitých zkratk

BBO – beta-boritan barnatý

CA (closed aperture) – se zavřenou aperturou

CCD (charge coupled device) – čip sestávající z obvodu s vázanými náboji

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

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

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

FCC (face centered cube) – kubická plošně centrovaná

FE (free exciton) – volný exciton

FWHM (full width at half maximum) – plná šířka v polovině maxima

HPHT (high-pressure high-temperature) – metoda přípravy diamantu za vysoké teploty a tlaku

IČ – infračervený

KDP – dihydrogenfosforečnan draselný

LED (light emitting diode) – světlo emitující dioda

MPECVD (microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition) – depozice z plynné fáze stimulovaná mikrovltným výbojem v plazmě

NCD (nanocrystalline diamond) – nanokrystalický diamant

N-V (nitrogen-vacancy) – dusíková vakance v diamantu

OA (open aperture) – s otevřenou aperturou

PL (photoluminescence) – fotoluminiscence

SHG (second harmonic generation) – generace druhé harmonické frekvence

Si NK – křemíkové nanokrystaly

STM (scanning tunnelling microscopy) – skenovací tunelovací mikroskopie

TA (transverzal acoustic phonon) – transverzálně akustický fonon

THG (third harmonic generation) – generace třetí harmonické frekvence

TO (transverzal optical phonon) – transverzálně optický fonon

UV (ultraviolet) – ultrafialový

Citovaná literatura

- [1] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Lecher, P. Koidl, *Thermal conductivity of CVD diamond films: high-precision, temperature-resolved measurements*, *Diamond and Related Materials*, 5 (1996), 688.
- [2] S. Koizumi, C. E. Nebel, M. Nesladek, *Physics and Applications of CVD Diamond*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008.
- [3] C. E. Nebel, *From gemstone to semiconductor*, *Nature Materials* 2 (2003), 431-432.
- [4] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, *Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films*, *Applied Physics Letters* 71 (1997), 1065.
- [5] K. Nishimura, K. Das, J. T. Glass, *Material and electrical characterization of polycrystalline boron doped diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition*, *Journal of Applied Physics* 69 (1991), 3142.
- [6] C. J. H. Wort, R. S. Balmer, *Diamond as an electronic material*, *Materials Today* 11 (2008), 22-28.
- [7] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Single defect centres in diamond: A review*, *Physica Status Solidi A* 203 (2006), 3207.
- [8] R. Hanson, F. M. Mendoza, R. J. Epstein, D. D. Awschalom, *Polarization and readout of coupled single spins in diamond*, *Physical Review Letters* 97 (2006), 087601.
- [9] H. Löfås, A. Grigoriev, J. Isberg, R. Ahuja, *Effective masses and electronic structure of diamond including electron correlation effects in first principles calculations using the GW-approximation*, *AIP Advances* 1 (2011), 032139.
- [10] F. P. Bundy, *Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus*, *Science* 28 (1962), 1057-1058.
- [11] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Ultraviolet Emission from a Diamond p-n junction*, *Science* 292 (2001), 1899.
- [12] T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki, *Enhancement in emission efficiency of diamond deep-ultraviolet light emitting*

- diode*, Applied Physics Letters 99 (2011), 061110.
- [13] A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond*, Springer, Berlin, 2001.
- [14] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*, IEEE Journal of quantum electronics 26 (1990), 760.
- [15] M. Kozák, *Časově rozlišená laserová spektroskopie nanomateriálů*, Diplomová práce (2009), Univerzita Karlova v Praze, MFF.
- [16] D. S. Correa, L. De Boni, L. Misoguti, I. Cohanoschi, F. E. Hernandez, C. R. Mendonca, *Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption*, Optics Communications 277 (2007), 440-445.
- [17] T. Roth, R. Laenen, *Absorption of free carriers in diamond determined from the visible to the mid-infrared by femtosecond two-photon absorption spectroscopy*, Optics Communications 189 (2001), 289-296.
- [18] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou, D. Fuchs, *Origin and temperature dependence of the first direct gap of diamond*, Physical Review B 46 (1992), 4483–4494.
- [19] R. A. Roberts, W. C. Walker, *Optical Study of the Electronic Structure of Diamond*, Physical Review 161 (1967), 730-735.
- [20] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Intrinsic Edge Absorption in Diamond*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 277 (1964), 312-329.
- [21] J. I. Dadap, G. B. Focht, D. H. Reitze, M. C. Downer, *Two-photon absorption in diamond and its application to ultraviolet femtosecond pulse-width measurement*, Optics Letters 16 (1991), 499-501.
- [22] S. V. Gagarskii, K. V. Prikhodko, *Measuring the parameters of femtosecond pulses in a wide spectral range on the basis of the multiphoton-absorption effect in a natural diamond crystal*, Journal of Optical Technology 75 (2008), 139–143.
- [23] J. He, Y. Qu, H. Li, J. Mi, and W. Ji, *Three-photon absorption in ZnO and ZnS crystals*, Optics Express 13 (2005), 9235–9247.
- [24] M. G. Vivas, T. Shih, T. Voss, E. Mazur, C. R. Mendonca, *Nonlinear spectra*

- of ZnO: reverse saturable, two- and three-photon absorption*, Optics Express 18 (2010), 9628–9633.
- [25] S. Pearl, N. Rotenberg, H. M. van Driel, *Three photon absorption in silicon for 2300–3300 nm*, Applied Physics Letters 93 (2008), 131102.
- [26] M. Kozák, F. Trojánek, B. Dzurňák, P. Malý, *Two- and three-photon absorption in chemical vapor deposition diamond*, Journal of the Optical Society of America B B 29 (2012), 1141-1145.
- [27] I. Pelant, J. Valenta, *Luminiscenční spektroskopie: I. Objemové krystalické polovodiče*, Academia, Praha, 2006.
- [28] M. Kozák, *Studium vlastností gaussovských laserových svazků*, Bakalářská práce (2007), Univerzita Karlova v Praze, MFF.
- [29] I. M. Catalano, A. Cingolani, R. Cingolani, M. Lepore, *Interband two-photon absorption mechanisms in direct and indirect gap materials*, Physica Scripta 37 (1988), 579-582.
- [30] H. S. Brandi, C. B. de Araujo, *Multiphoton absorption coefficients in solids: a universal curve*, Journal of Physics C 16 (1983), 5929–5936.
- [31] C. M. Cirloganu, P. D. Olszak, L. A. Padilha, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Three-photon absorption spectra of zinc blende semiconductors: theory and experiment*, Optics Letters 33 (2008), 2626–2628.
- [32] B. S. Wherrett, *Scaling rules for multiphoton interband absorption in semiconductors*, Journal of the Optical Society of America B 1 (1984), 67–72.
- [33] G. L. Eesley, M. D. Levenson, *Coherent, nonlinear two-phonon Raman spectra of diamond*, Optics Letters 3 (1978), 178-180.
- [34] R. Tubino, J. L. Birman, *Theory of two-phonon Raman spectrum of diamond*, Physical Review B 15 (1977), 5843.
- [35] D. Labrie, T. Timusk, *Direct determination of the equilibrium constant of the exciton-carrier gas in germanium*, Solid-State Communications 53 (1985), 327-330.
- [36] P. L. Gourleye, J. P. Wolfe, *Experimental determination of equilibrium constants for excitonic systems in stressed, ultrapure silicon*, Physical Review B 25 (1982), 6338-6348.

- [37] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, *Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from Natural and Synthetic Aluminum-Doped Diamond*, Physical Review 140 (1965), A352-A368.
- [38] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami, *Creation of supercooled exciton gas and transformation to electron-hole droplets in diamond*, Physical Review B 68 (2003), 081202.
- [39] N. F. Mott, *Metal-insulator transition*, Review of Modern Physics 40 (1968), 677.
- [40] L. M. Smith, L. P. Wolfe, *Time-resolved study of electron-hole plasmas near the liquid-gas critical point in Si: Evidence for a second condensed phase*, Physical Review B 51 (1995), 7521-7543.
- [41] M. A. Vouk, *Conditions necessary for the formation of the electron-hole liquid in diamond and calculation of its parameters*, Journal of Physics C: Solid State Physics 12 (1979), 2305-2312.
- [42] K. Thonke, R. Schliesing, N. Teofilov, H. Zacharias, R. Sauer, A.M. Zaitsev, *Electron-hole drops in synthetic diamond*, Diamond and Related Materials 9 (2000), 428-431.
- [43] R. Sauer, N. Teofilov, K. Thonke, *Exciton condensation in diamond*, Diamond and Related Materials 13 (2004), 691-699.
- [44] M. G. Donato, G. Messina, G. Verona Rinati, S. Almaviva, G. Faggio, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, S. Santangelo, P. Tripodi, C. Verona, *Exciton condensation in homoepitaxial chemical vapor deposition diamond*, Journal of Applied Physics 106 (2009), 053528.
- [45] J. H. Jiang, M. W. Wu, M. Nagai, M. Kuwata-Gonokami, *Formation and decay of electron-hole droplets in diamond*, Physical Review B 71 (2005), 035215.
- [46] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami, *Phase diagram of the quantum degenerate electron-hole system in diamond*, Physica Status Solidi B 238 (2003), 509-512.
- [47] N. Naka, T. Kitamura, J. Omachi, M. Kuwata-Gonokami, *Low-temperature excitons produced by two-photon excitation in high-purity diamond crystals*, Physica Status Solidi B 245 (2008), 2676.

- [48] R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami, *Formation of a High Tc Electron-Hole Liquid in Diamond*, Physical Review Letters 88 (2002), 057404.
- [49] N. Teofilov, R. Schliesing, K. Thonke, H. Zacharias, R. Sauer, H. Kanda, *Optical high excitation of diamond: phase diagram of excitons, electron-hole liquid and electron-hole plasma*, Diamond and Related Materials 12 (2003), 636.
- [50] M. Voos, K. L. Shaklee, J. M. Worlock, *Measurement of the Spatial Distribution of Electron-Hole Drops in Ge*, Physical Review Letters 33 (1974), 1161–1164.
- [51] H. Haug, F. F. Abraham, *Numerical studies of the formation and decay of electron-hole plasma clusters in highly excited direct-gap semiconductors*, Physical Review B 23 (1981), 2960.
- [52] P. J. Dean, I. H. Jones, *Recombination Radiation from Diamond*, Physical Review 133 (1964), A1698.
- [53] K. Murayama, Y. Sakamoto, T. Fujisaki, S. Yamasaki, H. Okushi, *Free-exciton luminescence spectrum broadening due to excitonic complex in diamond*, Diamond and Related Materials 16 (2007), 958-961.
- [54] J.H. Rose, L.M. Sander, H.B. Shore, R. Pfeiffer, *Ground state energy of small electron-hole drops*, Solid State Communications 29 (1979), 389-393.
- [55] H. Büttner, E. Gerlach, *Surface energy and curvature energy of electron-hole droplets*, Journal of Physics C: Solid State Physics 6 (1973), L433-L436.
- [56] T. Popelář, *Dynamika fotoexcitovaných nosičů v diamantu*, Diplomová práce (2012), Univerzita Karlova v Praze, MFF.
- [57] K. Takiyama, M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita, T. Oda, *Photoluminescence and decay kinetics of indirect free excitons in diamonds under the near-resonant laser excitation*, Solid State Communications 99 (1996), 793-797.
- [58] A. Fujii, K. Takiyama, R. Maki, T. Fujita, *Lifetime and quantum efficiency of luminescence due to indirect excitons in a diamond*, Journal of Luminescence 94-95 (2001), 355-357.
- [59] N. Naka, J. Omachi, H. Sumiya, K. Tamasaku, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, *Density-dependent exciton kinetics in synthetic diamond crystals*,

- Physical Review B 80 (2009), 035201.
- [60] M. Kozák, F. Trojánek, P. Malý, *Large prolongation of free-exciton photoluminescence decay in diamond by two-photon excitation*, Optics Letters 37 (2012), 2049-2051.
- [61] T. Malinauskas, K. Jarašiūnas, E. Ivakin, N. Tranchant, M. Nesládek, *Determination of carrier diffusion coefficient and lifetime in single crystalline CVD diamonds by light-induced transient grating technique*, Physica Status Solidi A 207 (2010), 2058-2063.
- [62] T. Malinauskas, K. Jarasiunas, E. Ivakin, V. Ralchenko, A. Gontar, S. Ivakhnenko, *Optical evaluation of carrier lifetime and diffusion length in synthetic diamonds*, Diamond and Related Materials 17 (2008), 1212-1215.
- [63] P. Ščajev, V. Gudelis, E. Ivakin, K. Jarašiūnas, *Nonequilibrium carrier dynamics in bulk HPHT diamond at two-photon carrier generation*, Physica Status Solidi A 208 (2011), 2067-2072.
- [64] P. Ščajev, V. Gudelis, K. Jarašiūnas, I. Kisialiou, E. Ivakin, M. Nesládek, K. Haenen, *Carrier recombination and diffusivity in microcrystalline CVD-grown and single-crystalline HPHT diamonds*, Physica Status Solidi A 209 (2012), 1744-1749.
- [65] P. Ščajev, T. Malinauskas, L. Lubys, E. Ivakin, M. Nesládek, K. Haenen, K. Jarašiūnas, *Optical monitoring of nonequilibrium carrier diffusion in single crystalline CVD and HPHT diamonds under high optical excitation*, Physica Status Solidi-Rapid Research Letters 5 (2011), 193-195.
- [66] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, *High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond*, Science 297 (2002), 1670.
- [67] M. Nesládek, A. Bogdan, W. Deferme, N. Tranchant, P. Bergonzo, *Charge transport in high mobility single crystal diamond*, Diamond and Related Materials 17 (2008), 1235-1240.
- [68] S. R. Dhariwal, D. R. Mehrotra, *On the recombination and diffusion limited surface recombination velocities*, Solid-State Electronics 31 (1988), 1355-1361.

- [69] G. J. Rees, *Surface recombination velocity-a useful concept?*, Solid-State Electronics 28 (1985), 517-519.
- [70] M. I. Landstrass, K. V. Ravi, *Resistivity of chemical vapor deposited diamond films*, Applied Physics Letters 55 (1989), 975.
- [71] H. Schlangenotto, H. Maeder, W. Gerlach, *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon*, Physica Status Solidi A 21 (1974), 357.
- [72] R. Blanchard, Y. P. Varshni, *Lattice Dynamics of Diamond*, Physical Review 159 (1967), 599.
- [73] H. J. Eichler, P. Gunter, D. W. Pohl, *Laser-induced dynamic gratings*, Springer, Berlín, 1986.
- [74] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [75] M. Rosling, H. Bleichner, P. Jonsson, E. Nordlander, *The ambipolar diffusion coefficient in silicon: Dependence on excess-carrier concentration and temperature*, Journal of Applied Physics 76 (1994), 2855.
- [76] J. F. Young, H. M. van Driel, *Ambipolar diffusion of high-density electrons and holes in Ge, Si, and GaAs: Many-body effects*, Physical Review B 26 (1982), 2147.
- [77] D. B. M. Klaassen, *A unified mobility model for device simulation-I. Model equations and concentration dependence*, Solid-State Electronics 35 (1992), 953-959.
- [78] C. V. Raman, *The heat capacity of diamond between 0 and 1000 K*, Proceedings of Indian Academy of Science A46 (1957), 323-332.
- [79] R. Berman, F. E. Simon, J. M. Ziman, *The thermal conductivity of diamond at low temperatures*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences 220 (1953), 171-183.
- [80] L. S. Pan, D. R. Kania, P. Pianetta, J. W. Ager, M. I. Landstrass, S. Han, *Temperature dependent mobility in single-crystal and chemical vapor-deposited diamond*, Journal of Applied Physics 73 (1993), 2888.
- [81] M. Kozák, F. Trojánek, T. Popelář, P. Malý, *Dynamics of electron-hole liquid*

- condensation in CVD diamond studied by femtosecond pump and probe spectroscopy*, *Diamond and Related Materials* 34 (2013), 13-18.
- [82] S. Brodersen, D. Lukas, W. Schattke, *Calculation of the dielectric function in a local representation*, *Physical Review B* 66 (2002), 085111.
- [83] M. A. Washington, J. M. Worlock, M. Voos, *Measurement of electron-hole drop size in doped germanium by light scattering*, *Solid State Communications* 33 (1980), 549-551.
- [84] J. H. Rose, H. B. Shore, T. M. Rice, *Infrared absorption and scattering by electron-hole droplets in Ge*, *Physical Review B* 17 (1978), 752.
- [85] T. K. Ng, K. S. Singwi, *Effective interactions for self-energy. II. Application on electron and electron-hole liquids*, *Physical Review B* 34 (1986), 7743.
- [86] M. Combescot, R. Combescot, *Conductivity relaxation time due to electron-hole collisions in optically excited semiconductors*, *Physical Review B* 35 (1987), 7986.
- [87] J. F. Young, T. Gong, P. M. Fauchet, P. J. Kelly, *Carrier-carrier scattering rates within nonequilibrium optically injected semiconductor plasmas*, *Physical Review B*, 50 (1994), 2208.
- [88] H. M. van Driel, *Influence of hot phonons on energy relaxation of high-density carriers in germanium*, *Physical Review B* 19 (1979), 5928.
- [89] E. J. Yoffa, *Screening of hot-carrier relaxation in highly photoexcited semiconductors*, *Physical Review B* 23 (1981), 1909.
- [90] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, H. Petek, *Coherent optical phonons in diamond*, *Applied Physics Letters* 89 (2006), 231916.
- [91] N. Naka, J. Omachi, M. Kuwata-Gonokami, *Suppressed formation of electron-hole droplets in diamond under a strain field*, *Physical Review B* 76 (2007), 193202.
- [92] J. Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, *Formation control of electron-hole droplets in diamond by a weak pulse injection*, *Journal of Physics: Conference Series* 148 (2009), 012051.
- [93] M. Kozák, F. Trojánek, T. Popelář, P. Malý, *Control of condensation and evaporation of electron-hole liquid in diamond by femtosecond laser pulses*,

- Physica Status Solidi-Rapid Research Letters 7 (2013), 278-281.
- [94] I. Pelant, J. Valenta, *Luminiscenční spektroskopie: II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*, Academia, Praha, 2010.
- [95] B. Dzurňák, *Studium polovodičů metodami časově rozlišené laserové spektroskopie: Luminiscenční spektroskopie nanokrystalického diamantu*, Disertační práce (2012), Univerzita Karlova v Praze, MFF.
- [96] J. Preclíková, *Interakce ultrakrátkých laserových pulsů s polovodičovými nanostrukturami*, Disertační práce (2010), Univerzita Karlova v Praze, MFF.
- [97] P. T. Snee, R. C. Somers, G. Nair, J. P. Zimmer, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, *A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor*, Journal of the American Chemical Society 128 (2006), 13320.
- [98] J. Preclíková, F. Trojánek, B. Dzurňák, P. Malý, A. Kromka, B. Rezek, *Light-assisted adsorption processes in nanocrystalline diamond membranes studied by femtosecond laser spectroscopy*, Diamond and Related Materials 19 (2010), 918.
- [99] B. Dzurňák, F. Trojánek, J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, P. Malý, *Ultrafast photoluminescence spectroscopy of H- and O-terminated nanocrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials 20 (2011), 1155.
- [100] J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, P. Malý, *Laser-induced refractive index changes in nanocrystalline diamond membranes*, Optics Letters 35 (2010), 577.
- [101] F. Trojánek, K. Žídek, B. Dzurňák, M. Kozák, P. Malý, *Nonlinear optical properties of nanocrystalline diamond*, Optics Express 18 (2010), 1349.
- [102] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press, New York, 2002.
- [103] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, C. H. Lee, *Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry*, Physical Review 174 (1968), 813.
- [104] M. Kozák, F. Trojánek, B. Rezek, A. Kromka, P. Malý, *Optical harmonic generation in nanocrystalline diamond*, Physica E 44 (2012), 1300-1303.
- [105] M. D. Levenson, N. Bloembergen, *Dispersion of the nonlinear optical*

- susceptibility tensor in centrosymmetric media*, Physical Review B 10 (1974), 4447.
- [106] A. G. Cullis, L. T. Canham, *Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon*, Nature 353 (1991), 335-338.
- [107] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franco, F. Priolo, *Optical gain in silicon nanocrystals*, Nature 408 (2000), 440-444.
- [108] P. M. Fauchet, J. Ruan, H. Chen, L. Pavesi, L. Dal Negro, M. Cazzanelli, R. G. Elliman, N. Smith, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Optical gain in different silicon nanocrystal systems*, Optical materials 27 (2005), 745-749.
- [109] K. Luterová, I. Pelant, I. Mikulskas, R. Tomasiunas, D. Muller, J.-J. Grob, J.-L. Rehspringer, B. Hönerlage, *Stimulated emission in blue-emitting Si+ implanted SiO₂ films?*, Journal of Applied Physics 91 (2002), 2896.
- [110] K. Židek, *Nelineární optické vlastnosti křemíkových nanostruktur*, Disertační práce (2010), Univerzita Karlova v Praze, MFF.
- [111] C. H. Henry, *Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells*, Journal of Applied Physics 51 (1980), 4494.
- [112] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, C. Miazza, *Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006), 2952.
- [113] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, *Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach*, Applied Physics Letters 80 (2002), 661.
- [114] D. Hiller, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, *P(b0) centers at the Si-nanocrystal/SiO₂ interface as the dominant photoluminescence quenching defect*, Journal of Applied Physics 107 (2010), 084309.
- [115] A. M. Hartel, D. Hiller, S. Gutsch, P. Löper, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, M. Zacharias, *Formation of size-controlled silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition grown SiO_xN_y/SiO₂ superlattices*, Thin Solid Films 520 (2011), 121.
- [116] Osobní sdělení, J. Valenta, *Photoluminescence quantum yield measurement on new series of PECVD samples*, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Katedra chemické fyziky a optiky, Praha, 2011.

- [117] C. Cimpean, V. Groenewegen, V. Kuntermann, A. Sommer, C. Kryschi, *Ultrafast exciton relaxation dynamics in silicon quantum dots*, *Laser and Photonics Reviews* 3 (2009), 138.
- [118] W. de Boer, H. Zhang, T. Gregorkiewicz, *Optical spectroscopy of carrier relaxation processes in Si nanocrystals*, *Materials Science and Engineering B* 159-160 (2009), 190.
- [119] V. I. Klimov, Ch. J. Schwarz, D. W. McBranch, C. W. White, *Initial carrier relaxation dynamics in ion-implanted Si nanocrystals: Femtosecond transient absorption study*, *Applied Physics Letters* 73 (1998), 2603.
- [120] E. Lioudakis, A. Othonos, A. G. Nassiopoulou, Ch. B. Lioutas, N. Frangis, *Influence of grain size on ultrafast carrier dynamics in thin nanocrystalline silicon films*, *Applied Physics Letters* 90 (2007), 191114.
- [121] E. Lioudakis, A. Othonos, A. G. Nassiopoulou, *Ultrafast transient photoinduced absorption in silicon nanocrystals: Coupling of oxygen-related states to quantized sublevels*, *Applied Physics Letters* 90 (2007), 171103.
- [122] A. Othonos, E. Lioudakis, A. G. Nassiopoulou, *Surface-Related States in Oxidized Silicon Nanocrystals Enhance Carrier Relaxation and Inhibit Auger Recombination*, *Nanoscale Research Letters* 3 (2008), 315.
- [123] M. T. Trinh, R. Limpens, T. Gregorkiewicz, *Experimental Investigations and Modeling of Auger Recombination in Silicon Nanocrystals*, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 5963.
- [124] H. Htoon, J. A. Hollingsworth, R. Dickerson, V. I. Klimov, *Effect of Zero- to One-Dimensional Transformation on Multiparticle Auger Recombination in Semiconductor Quantum Rods*, *Physical Review Letters* 91 (2003), 227401.
- [125] P. Malý, F. Trojánek, J. Kudrna, A. Hospodková, S. Banáš, V. Kohlová, J. Valenta, I. Pelant, *Picosecond and millisecond dynamics of photoexcited carriers in porous silicon*, *Physical Review B* 54 (1996), 7929.
- [126] S. Wang, D. Macdonald, *Temperature dependence of Auger recombination in highly injected crystalline silicon*, *Journal of Applied Physics* 112 (2012), 113708.
- [127] P. Hapala, K. Kůsová, I. Pelant, P. Jelínek, *Theoretical analysis of electronic band structure of 2-to-3-nm Si nanocrystals*, *Physical Review B* 87 (2013),

195420.

- [128] V. Kocevski, O. Eriksson, J. Ruzs, *Transition between direct and indirect band gap in silicon nanocrystals*, Physical Review B 87 (2013), 245401.
- [129] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, B. Lax, *Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon*, Physical Review B 1 (1970), 638.
- [130] M. van der Voort, G. D. J. Smit, A. V. Akimov, J. I. Dijkhuis, N. A. Feoktistov, A. A. Kaplyanskii, A. B. Pevtsov, *Decay of nonequilibrium phonons in nanocrystalline silicon*, Physica B 263-264 (1999), 473.
- [131] G. G. Macfarlane, T. P. Mclean, J. E. Quarrington, V. Roberts, *Exciton and phonon effects in the absorption spectra of germanium and silicon*, Journal of Physical Chemistry of Solids 8 (1959), 388.
- [132] V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, A. Meldrum, *Electron Tunneling in Ensembles of Silicon Nanocrystals*, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 74 (2010), 1080.
- [133] L. V. Titova, T. L. Cocker, D. G. Cooke, X. Wang, A. Meldrum, F. A. Hegmann, *Ultrafast percolative transport dynamics in silicon nanocrystal films*, Physical Review B 83 (2011), 085403.
- [134] S. Gutsch, J. Laube, A. M. Hartel, D. Hiller, N. Zakharov, P. Werner, M. Zacharias, *Charge transport in Si nanocrystal/SiO₂ superlattices*, Journal of Applied Physics 113 (2013), 133703.
- [135] A. Ryo, Y. Takashi, T. Naoyuki, B. Tetsuya, M. Amika, S. Yasushi, S. Yuzo, *Thermal diffusivity measurement of SiO₂ thin films using pico second thermoreflectance method*, Thermophys Prop 27 (2006), 164.