

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DISERTAČNÍ PRÁCE

Martin Zukerstein

Ultrarychlé vysoce nelineární procesy v diamantu

Katedra chemické fyziky a optiky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2020

Nejprve bych chtěl poděkovat RNDr. Martinu Kozákovi, Ph.D. za jeho inspirativní nápady a především vytrvalou pomoc, bez které bych pravděpodobně nikdy nedosáhl současných výsledků. Také bych chtěl poděkovat mému školiteli doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. za vedení a neskutečnou ochotu při řešení všech problémů i mimo laboratoř. Dále děkuji prof. RNDr. Petru Malému, DrSc. za vstřícné diskuze a vedení, RNDr. Tomáši Chloubovi, Ph.D. a všem dalším kolegům z Katedry chemické fyziky a optiky. V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině a přátelům za podporu po dobu mého studia.

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

V dne.....

.....

Podpis autora

Název práce: Ultrarychlé vysoce nelineární procesy v diamantu

Autor: RNDr. Martin Zukerstein

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.,
Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta,
Univerzita Karlova

Abstrakt: Intenzivní několika-cyklové laserové pulsy dokáží při interakci s transparentní pevnou látkou výrazně ovlivnit její vlastnosti. Tyto procesy odehrávající se na femtosekundových časových škálách můžeme studovat pomocí ultrarychlých spektroskopických metod. Tato disertační práce se zabývá vysoce nelineárními procesy v diamantu. Při interakci s krystalickým diamantem jsme pozorovali silné nelineární rozšíření spektra vlivem automodulace fáze, což nám umožnilo vytvořit jednoduchou metodu pro kompresi pulsů vycházejících z laserového oscilátoru. Současně byla pozorována silně nelineární pětifotonová absorpce, u které jsme zjistili výraznou anizotropii a závislost na polarizačním stavu. Pomocí dvousvazkových experimentů typu excitace a sondování jsme představili studium anharmonických jevů v dynamice koherentních fononů v diamantu a dále jsme vytvořili zcela novou techniku detekce vibrací mříže pomocí vícefotonové absorpce. Rovněž se díky vysokému časovému rozlišení experimentů ukázalo, že sub-pikosekundová dynamika elektronů silně závisí na složení a morfologii polykrystalických diamantových tenkých filmů. Experimentální výsledky této práce poskytují ucelený výzkum interakce diamantu s několika-cyklovými laserovými pulsy a vývoj nových spektroskopických metod.

Klíčová slova: Několika-cyklové laserové pulsy, Nelineární optika, Časově rozlišená laserová spektroskopie, Diamant.

Title: Ultrafast highly nonlinear processes in diamond

Author: RNDr. Martin Zukerstein

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University

Abstract: Intense few-cycle laser pulses can significantly affect the properties of transparent solids during the interaction. These processes take place on femtosecond time scales and they can be studied using ultrafast spectroscopic methods. This dissertation deals with highly nonlinear processes in diamond. In the interaction with a crystalline diamond, we observed a strong nonlinear broadening of the spectrum due to self-phase modulation effect, which allowed us to create a simple technique for compression of pulses from laser oscillator. At the same time, strongly nonlinear five-photon absorption was observed, in which we found a significant anisotropy and dependence on the polarization state. With two-beam pump and probe experiments we present a study of anharmonic phenomena in the dynamics of coherent phonons in diamond, additionally we created a new detection technique of lattice vibrations using multiphoton absorption. Finally, the high time resolution of the experiments revealed that the sub-picosecond electron dynamics strongly depends on the composition and morphology of the polycrystalline diamond thin films. The experimental results of this work provide comprehensive research into the interaction of diamond with few-cycle laser pulses and the development of new spectroscopic methods.

Keywords: Few-cycle laser pulses, Nonlinear optics, Time-resolved laser spectroscopy, Diamond.

Obsah

Předmluva	1
1 Teoretický úvod	3
1.1 Laserové pulsy s délkou několika optických cyklů	3
1.2 Charakterizace ultrakrátkých laserových pulsů	6
1.3 Vybrané nelineární jevy v optickém prostředí	8
1.4 Diamant	11
2 Experimentální detaily	14
2.1 Zkoumané vzorky	14
2.2 Laserový systém	18
2.3 Optika několika-cyklových laserových pulsů	19
3 Komprese pulsů pomocí nelineárního rozšíření spektra	22
3.1 Charakterizace stlačených pulsů	23
3.2 Numerický model	28
3.3 Shrnutí výsledků	31
4 Anizotropie a polarizační závislost rychlosti generace nosičů náboje	33
4.1 Luminiscence excitonu v diamantu	34
4.2 Nelineární generace multi-excitonů	39
4.3 Kalibrace excitované populace nosičů	40
4.4 Anizotropie vícefotonové rychlosti generace	44
4.5 Závislost rychlosti generace na polarizačním stavu	48
4.6 Teoretický model a numerické výpočty	49
4.7 Shrnutí výsledků	54

5	Anharmonické jevy v dynamice koherentních fononů	55
5.1	Excitace koherentních fononů a jejich sondování	56
5.2	Pozorování druhé harmonické frekvence fononových oscilací a dalších postranních píků	61
5.3	Shrnutí výsledků	66
6	Detekce koherentních fononů pomocí vícefotonové absorpce	67
6.1	Popis nové techniky detekce	68
6.2	Počáteční fáze fononových oscilací	72
6.3	Numerický model	74
6.4	Shrnutí výsledků	77
7	Sub-pikosekundová elektronová dynamika diamantových tenkých filmů	78
7.1	Generace ultrakrátkých laserových pulsů na druhé harmonické frekvenci	79
7.2	Přechodná propustnost s časovým rozlišením 15 fs	81
7.3	Mikroskopický model energetických stavů	83
7.4	Shrnutí výsledků	86
	Závěr	88
	Seznam použité literatury	91
	Seznam obrázků	107
	Seznam použitých zkratk	116
	Seznam publikací	119
A.	Přílohy	121
A.1	Provoz laserového systému Rainbow	121
A.2	Provoz zařízení FC Spider	123

Předmluva

Interakce transparentní pevné látky s intenzivními laserovými pulsy je téma, které se v posledních desetiletích stává velice atraktivním. Především díky rozvoji generace fázově stabilizovaných ultrakrátkých několika-cyklových laserových pulsů s extrémními špičkovými intenzitami je možné studovat nové jevy a zkoumat dynamické procesy na femtosekundových časových škálách. Porozumění těmto fyzikálním mechanismům je přitom velmi důležité pro budoucí aplikace v ultrarychlé optice a optoelektronice. Vysoce nelineární procesy v transparentních dielektrikách a širokopásmových polovodičích jsou často využívány pro optické a optoelektronické aplikace, jako jsou například generace vysokých harmonických frekvencí v pevných látkách [1–7], ovládnutí fotoproudu pomocí optického pole [8–10], generace THz spektrálního hřebene [11,12], rekonstrukce atomového potenciálu v krystalu [13] nebo kvantové informační technologie [14].

Pro své unikátní vlastnosti byl zkoumaným materiálem diamant. Jeho velkou výhodou je transparentnost v široké spektrální oblasti, extrémně vysoká tepelná vodivost, vysoký práh optického poškození a relativně vysoký nelineární index lomu.

Tato disertační práce vznikla na Katedře chemické fyziky a optiky (Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova) a zahrnuje výsledky mého čtyřletého doktorského studia diamantových materiálů a jejich interakce s ultrakrátkými laserovými pulsy. Cílem práce bylo detailně prostudovat nelineární procesy odehrávající se po interakci s několika-

cyklovými laserovými pulsy v blízké infračervené oblasti. Nelineární optické vlastnosti diamantu byly zkoumány pomocí již zavedených i nově vyvinutých technik ultrarychlé laserové spektroskopie.

Základní informace o ultrakrátkých laserových pulsech, jejich charakterizaci, vybrané nelineární jevy odehrávající se při interakci pevné látky s intenzivními laserovými pulsy a vlastnosti diamantu jsou stručně popsány v úvodní kapitole 1. Kapitola 2 se věnuje charakterizaci všech použitých diamantových vzorků, popisu laserového systému a použití speciálních optických elementů určených pro práci s ultrakrátkými několika-cyklovými pulsy.

V dalších kapitolách se již budeme věnovat experimentálním výsledkům. V kapitole 3 uvedeme jednoduchou techniku pro kompresi n_f optických pulsů generovaných laserovým oscilátorem v blízké infračervené oblasti [15], kdy jsme pomocí nelineárního rozšíření jejich spektra na téměř jednu oktávu získali po kompenzaci disperze optické pulsy s pouhými 1,7 cykly optického pole s časovou délkou 4,5 fs. Pozorování multi-excitonů [16] a vícefotonové absorpce ultrakrátkých laserových pulsů a její silné závislosti na polarizačním stavu v monokrystalickém diamantu [17] najdeme v kapitole 4.

V dalších dvou kapitolách se věnujeme dynamice koherentních fononů v diamantu. Kapitola 5 je věnována studiu anharmonických jevů vibrací diamantové mříže [18], kde jsme pozorovali kaskádový stimulovaný Ramanův rozptyl a frekvenční pásy související pravděpodobně s rozpadem optického fononu na dva akustické fonony. V kapitole 6 dále představíme novou techniku detekce koherentních optických fononů založenou na vícefotonové absorpci několika-cyklového laserového pulsu [19].

Poslední kapitola 7 je zaměřena na studium femtosekundové elektronové dynamiky v diamantových tenkých polykrystalických membránách [20], kde jsme ukázali, že počáteční procesy po excitaci silně závisí na jejich složení a morfologii. Všechny výsledky jsou následně shrnuty v závěru.

1 Teoretický úvod

Ultrarychlá a nelineární optika jsou vědní obory založené na dnes již zcela běžných zařízeních – laserech. Jejich vývoj v posledních desetiletích umožnil generovat laserové záření ve velice intenzivních ultrakrátkých pulsech. V 90. letech minulého století se ukázalo, že vhodným kandidátem pro generaci ultrakrátkých pulsů je aktivní prostředí ze safíru dopovaného ionty titanu – Ti:safír nebo také $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$. V roce 1990 se podařilo sestrojít laser, který měl automaticky synchronizované podélné módy v rezonátoru [21], což bylo o rok později vysvětleno pomocí ultrarychlé autofokusace laserového svazku v Ti:safírovém krystalu [22], dnes tento princip známe spíše pod pojmem synchronizace módů pomocí nelineárního Kerrova jevu (z ang. Kerr-lens mode-locking). A konečně díky kompenzaci disperze přímo uvnitř rezonátoru a dalšímu vývoji v této oblasti můžeme dnes pracovat s fázově stabilními širokospektrálními laserovými pulsy s délkou pouhých několika optických cyklů v blízké infračervené oblasti.

1.1 Laserové pulsy s délkou několika optických cyklů

Elektrické pole ultrakrátkého laserového pulsu lze zjednodušeně matematicky popsat jako součin periodické funkce s úhlovou frekvencí ω_0 a časově proměnné obálky $A(t)$:

$$E(t) = A(t) \cos(\omega_0 t + \varphi_{\text{CEP}}), \quad (1)$$

kde φ_{CEP} je fáze mezi nosnou vlnou a obálkovou funkcí $A(t)$. Pro jednoduchost uvažujme obálkovou funkci v gaussovském tvaru:

$$A(t) = A_0 e^{-2\ln 2 \left(\frac{t}{\tau_{\text{FWHM}}}\right)^2} \quad (2)$$

s maximální amplitudou A_0 a šířkou v polovině maxima τ_{FWHM} . V reálném ultrakrátkém laserovém pulsu najdeme mnoho vln na různých úhlových frekvencích, jejich amplituda elektrického pole v časové doméně $E(t)$ a spektrální komplexní amplituda $\tilde{A}(\omega)$ jsou svázány skrze Fourierovu transformaci:

$$\tilde{A}(\omega) = \mathcal{FT}[E(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3)$$

a dále:

$$E(t) = \mathcal{FT}^{-1}[\tilde{A}(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{A}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (4)$$

přičemž amplitudu elektrického pole ve frekvenční doméně získáme jako $E(\omega) = 2|\tilde{A}(\omega)|$, jelikož spektrální komplexní amplituda $\tilde{A}(\omega)$ je sudá funkce zahrnující i záporné frekvence. Z Helmholtzovy rovnice pro popis šíření obálky pulsu vyplývá, že po uražení vzdálenosti z v optickém prostředí s indexem lomu $n(\omega)$ má elektrické pole tvar:

$$E(t, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{A}(\omega) e^{i\omega \left(t - n(\omega) \frac{z}{c}\right)} d\omega, \quad (5)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Výraz se zjednoduší, zavedeme-li podle [23] spektrální fázi:

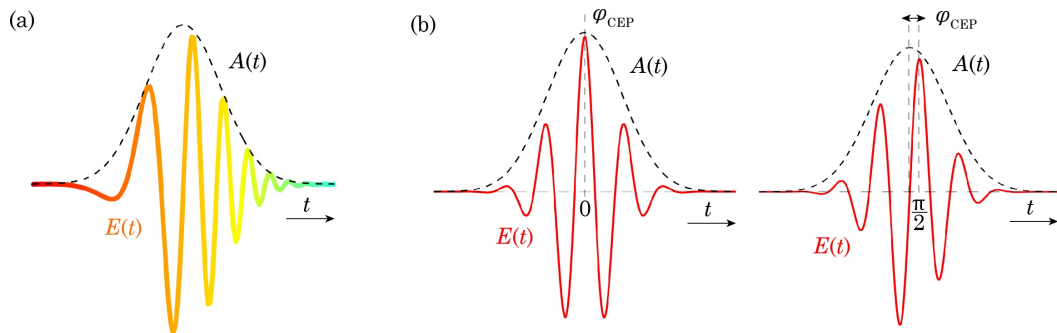
$$\varphi(\omega, z) = \omega n(\omega) \frac{z}{c}. \quad (6)$$

Pro dané spektrum pulsu lze určit minimální možnou časovou délku laserového pulsu, která je dána opět pouze Fourierovou transformací (ang. Fourier-transform-limited pulse). Ideální puls bychom získali, kdyby byla spektrální fáze čistě lineární funkcí, což ale v reálném systému není možné splnit dokonale. Časová délka pulsu, případně jeho špičková intenzita, je však při studiu ultrarychlých nelineárních procesů naprosto stěžejní. Úprava spektra a spektrální fáze pulsu tak hraje v těchto procesech klíčovou roli. V praxi se při popisu spektrální fáze

setkáme spíše s jednotlivými členy Taylorova rozvoje v okolí střední úhlové frekvence ω_0 :

$$\varphi(\omega, z) = \varphi(\omega_0, z) + \varphi'(\omega_0, z)(\omega - \omega_0) + 1/2 \varphi''(\omega_0, z)(\omega - \omega_0)^2 + 1/6 \varphi'''(\omega_0, z)(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (7)$$

Člen $\varphi(\omega_0, z)$ je pouze hodnota fáze na střední úhlové frekvenci. První derivace spektrální fáze $\varphi'(\omega_0, z)$ má význam časového zpoždění – GD (z ang. group delay), nemá vliv na délku nebo tvar pulsu v časové doméně. Naproti tomu druhá derivace spektrální fáze $\varphi''(\omega_0, z)$ popisuje disperzi grupových rychlostí – GDD (z ang. group delay dispersion). Její nenulová hodnota způsobuje, že se různé spektrální komponenty šíří disperzním prostředím různě rychle, což vnáší do pulsu tzv. čerp (ang. chirp), a tím se i prodlužuje časová délka pulsu (viz Obr. 1. (a)). Disperzi třetího řádu – TOD (z ang. third order dispersion) popisuje třetí derivace spektrální fáze $\varphi'''(\omega_0, z)$, kvůli které mohou vzniknout vedlejší časově posunutá maxima vedle hlavního pulsu, a dále vyšší řády disperze jsou přiřazeny k dalším členům Taylorova rozvoje (7). Bez kompenzace disperze se nelze k ideální délce pulsů (fourierovský limit) přiblížit. Kompenzace disperze pomocí optických elementů bude popsána v kapitole 2.3.



Obr. 1. (a) Optický puls s kladnou hodnotou GDD. (b) Optické pulsy s $\varphi_{\text{CEP}} = 0$ a $\varphi_{\text{CEP}} = \pi/2$.

U několika-cyklových laserových pulsů může do ultrarychlých a silně nelineárních procesů vstupovat ještě jeden faktor – fáze mezi nosnou vlnou a obálkou pulsu (viz Obr. 1. (b)). Některé jevy skutečně závisí nejenom na intenzitní obálce pulsu, ale také přímo na elektrickém poli uvnitř jeho obálky. Tuto fázi nosné vlny v maximu obálkové funkce

pulsu – CEP (z. ang. carrier-envelope phase) můžeme podle [23] aproximovat vztahem:

$$\varphi_{\text{CEP}} = \varphi(\omega_0, z) - \varphi'(\omega_0, z)\omega_0. \quad (8)$$

Možné metody stabilizace a měření stability φ_{CEP} budou popsány v kapitole 2.2.

1.2 Charakterizace ultrakrátkých laserových pulsů

Měření časové závislosti intenzity optického pulsu může být velice komplikované. Techniku měření je potřeba volit na základě předpokládané délky pulsu. Pro charakterizaci ultrakrátkých (< 100 fs) laserových pulsů jsou přístroje založené na elektronice, jako jsou osciloskop, fotodioda nebo rozmítací kamera, naprosto nedostačující a je nutné použít čistě optické korelační metody.

Jednou možností je velice jednoduchá, ne však příliš robustní, metoda intenzitní autokorelace [24] založená na generaci druhé harmonické frekvence v nelineárním krystalu dvou replik pulsu o intenzitách elektrického pole E_1 a E_2 s proměnným časovým zpožděním. Pomalý detektor pak měří pouze intenzitu $I_{2\omega}$ druhé harmonické frekvence v závislosti na časovém zpoždění τ :

$$I_{\text{IA}}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |E_1(t)E_2(t - \tau)|^2 dt. \quad (9)$$

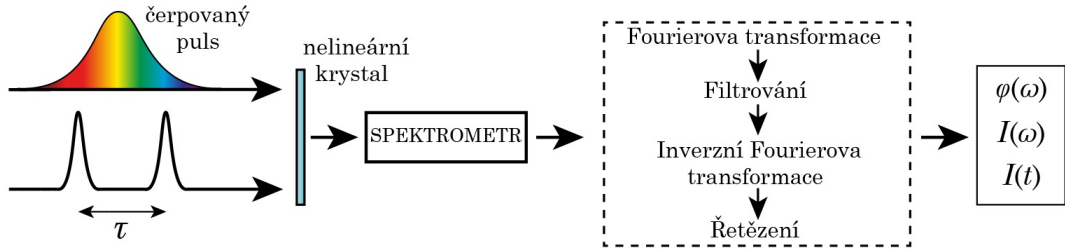
Metoda intenzitní autokorelace má jednu velkou nevýhodu – musíme předem znát tvar měřeného pulsu. Širokospektrální několika-cyklové pulsy ovlivněné disperzí vyšších řádů však mohou mít průběh intenzitní obálky poměrně komplikovaný.

Mnohem přesnější výsledky nám poskytují časově-frekvenční metody. Z této kategorie je pravděpodobně nejznámější spektrálně rozlišené optické hradlování – FROG (z ang. frequency-resolved optical gating). Tato technika [25] je velmi podobná intenzitní autokorelaci

popsané výše, ovšem pro každé časové zpoždění se neměří pouze intenzita, ale i spektrum druhé harmonické frekvence:

$$I_{\text{FROG}}(\tau, \omega) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_1(t)E_2(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (10)$$

Ze spektrogramu lze pak pomocí matematických algoritmů získat informaci o intenzitě i fázi měřeného pulsu. V případě, že bychom znali charakteristiky referenčního pulsu, lze jej použít místo jedné repliky neznámého pulsu. Pro tuto modifikaci se používá pojem vzájemně korelovaný FROG – XFROG (z ang. cross-correlation frequency-resolved optical gating).



Obr. 2. Zjednodušený princip činnosti SPIDERu včetně softwarových kroků. Lze získat informace o spektrální fázi $\varphi(\omega)$, spektrální intenzitě $I(\omega)$ a časovém průběhu intenzity $I(t)$.

Často používanou technikou pro přímou rekonstrukci elektrického pole pomocí spektrometrické interferometrie je SPIDER (z ang. spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction). Jedná se o velice robustní techniku [26] využívající tři repliky pulsu s neznámým elektrickým polem $E(\omega)$, přičemž jeden z nich je definovaně čerpán v disperzním optickém skleněném bloku. Všechny tři pulsy se s proměnným zpožděním τ potkávají v nelineárním krystalu a softwarově se zpracovává výsledný interferogram ve tvaru:

$$I_{\text{SPIDER}}(\tau, \omega) \propto |E(\omega) + E(\omega - \Omega_S)e^{i\omega\tau}|^2, \quad (11)$$

kde Ω_S je tzv. spektrální smyčka (ang. spectral shear). Tato technika je velice robustní, ovšem má také své limity. Spektrum pulsu nesmí přesahovat jednu oktávu – tj. spektrum druhé harmonické frekvence se nesmí překrývat s původním spektrem, vzhledem k citlivosti

spektrometrů a generaci druhé harmonické frekvence je designovaná pro konkrétní spektrální oblast a vyžaduje relativně vysoký výkon laseru. Zjednodušený diagram principu činnosti SPIDERu nalezneme na Obr. 2.

Existují i další pokročilé techniky pro charakterizaci a souběžnou manipulaci ultrakrátkých pulsů, například multifotonové interferenční fázové skenování – MIIPS (z. ang. multiphoton intrapulse interference phase scan) využívající adaptivní optiky [27].

1.3 Vybrané nelineární jevy v optickém prostředí

Pouhý jeden rok trvalo vědcům demonstrovat generaci druhé harmonické frekvence od objevení laseru [28]. Nelineární optické jevy jsou dnes již nedílnou součástí každého složitějšího femtosekundového laserového systému. V této kapitole se budeme věnovat pouze vybraným jevům, které přímo souvisí s experimenty v této práci – autofokusaci a automodulaci fáze, vícefotonové absorpci a Ramanově rozptylu.

Autofokusace a automodulace fáze jsou dva související nelineární jevy třetího řádu vycházející z optického Kerrova jevu [29]. Pokud uvažujeme okamžitou odezvu nelineární polarizace na budící záření (nerezonanční interakce), je index lomu optického materiálu funkcí intenzity procházejícího světla I :

$$n(I) = n_0 + n_2 I = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{4\varepsilon_0 c n_0^2} I, \quad (12)$$

kde n_0 a n_2 jsou lineární a nelineární index lomu, $\chi^{(3)}$ je susceptibilita třetího řádu optického materiálu a ε_0 a c jsou permitivita a rychlost světla ve vakuu. Je zřejmé, že gaussovské rozložení intenzity v prostoru má při $n_2 > 0$ za důsledek zvýšení indexu lomu kopírujícího profil svazku. V daném optickém prostředí tedy příchozí svazek přechodně vytvoří čočku, která jej fokusuje – proto autofokusace. Uvážíme-li zároveň gaussovský profil intenzity ultrakrátkého pulsu v čase ve tvaru:

$$I(t) = I_0 e^{-4\ln 2 \left(\frac{t}{\tau_{\text{FWHM}}}\right)^2} \quad (13)$$

s maximální amplitudou intenzity I_0 , získáme podle rovnice (12) časově závislý index lomu. Pro jednoduchost budeme uvažovat, že během šíření v nelineárním prostředí se obálka pulzu nezmění. V tom případě lze napsat vztah pro okamžitou fázi pulsu o střední vlnové délce ve vakuu λ_0 šířícího se prostředím délky L jako:

$$\varphi(t) = \omega_0 t - \frac{2\pi L}{\lambda_0} n(I, t) \quad (14)$$

a současně při použití rovnice (13) úhlovou frekvenci:

$$\begin{aligned} \omega(t) &= \frac{d\varphi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\pi L}{\lambda_0} \frac{dn(I, t)}{dt} \\ &= \omega_0 + \frac{16(\ln 2)\pi L n_2 I_0}{\lambda_0 \tau_{\text{FWHM}}^2} t e^{-4\ln 2 \left(\frac{t}{\tau_{\text{FWHM}}}\right)^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Náběžná hrana optického pulsu posouvá frekvence k nižším hodnotám (červený posuv), naopak sestupná hrana frekvence zvyšuje (modrý posuv). Čím je puls kratší (strmější hrany), tím dojde k většímu rozšíření jeho spektra (viz Obr. 3. (a)). Z rovnice (15) také vidíme, že v pulsu díky tomuto jevu (nikoliv disperzi) vzniká čerp. Experimentální detaily rozšiřování spektra vlivem automodulace fáze v diamantu najdeme v kapitole 3.

Zaměřme se nyní na další nelineární jev – vícefotonovou absorpci [30]. Jedná se o proces, při kterém je na excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu polovodiče (případně dielektrika) zapotřebí více fotonů současně. Poprvé byla dvoufotonová absorpce pozorována v roce 1961 v krystalu fluoridu vápenatého dopovaného europiem [31]. Závislost vícefotonové absorpce na intenzitě I je zjevná z rovnice:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 - \dots, \quad (16)$$

ve které α , β , a γ jsou koeficienty lineární, dvoufotonové a třífotonové absorpce. Tato práce je zaměřena na diamant, což je polovodič s širokým zakázaným pásem, ve kterém pozorujeme dokonce silně nelineární pětifotonovou absorpci několika-cyklového laserového pulsu v blízké infračervené oblasti. Pokud je elektrické pole optického pulsu stále

relativně slabé vzhledem k polím uvnitř atomů, lze díky poruchové teorii v kvantově mechanických výpočtech [30] vyjádřit rychlost přechodu pětifotonové absorpce (pravděpodobnost přechodu za jednotku času) jako:

$$R_{\text{qg}}^{(5)} = \left| \sum_{\text{mnop}} \frac{\mu_{\text{qp}}\mu_{\text{po}}\mu_{\text{on}}\mu_{\text{nm}}\mu_{\text{mg}}A^5}{\hbar^5(\omega_{\text{pg}} - 4\omega) \cdots (\omega_{\text{mg}} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{\text{qg}} - 5\omega), \quad (17)$$

kde μ_{ij} a ω_{ij} jsou interakční energie a úhlové frekvence přechodu mezi hladinami i a j při interakci s optickým polem o amplitudě elektrického pole A a úhlové frekvenci ω . ρ_f má význam hustoty koncových stavů a \hbar je redukovaná Planckova konstanta.

Při interakci látky se silnějším elektrickým polem už poruchová teorie vícefotonové absorpce přestává platit. Přechod mezi vícefotonovým režimem (poruchovým) a režimem silného pole (kvantové tunelování) nejlépe popisuje Keldyshova teorie v pevných látkách [32], která poměřuje energii zakázaného pásu polovodiče E_g a ponderomotorickou energii U_p (střední kinetická energie) kvazičástice v oscilujícím optickém poli o amplitudě A_0 . Podle [32] lze definovat bezrozměrný Keldyshův parametr jako:

$$\gamma_K = \sqrt{\frac{E_g}{4U_p}} = \frac{\omega}{|eA_0|} \sqrt{m^*E_g}, \quad (18)$$

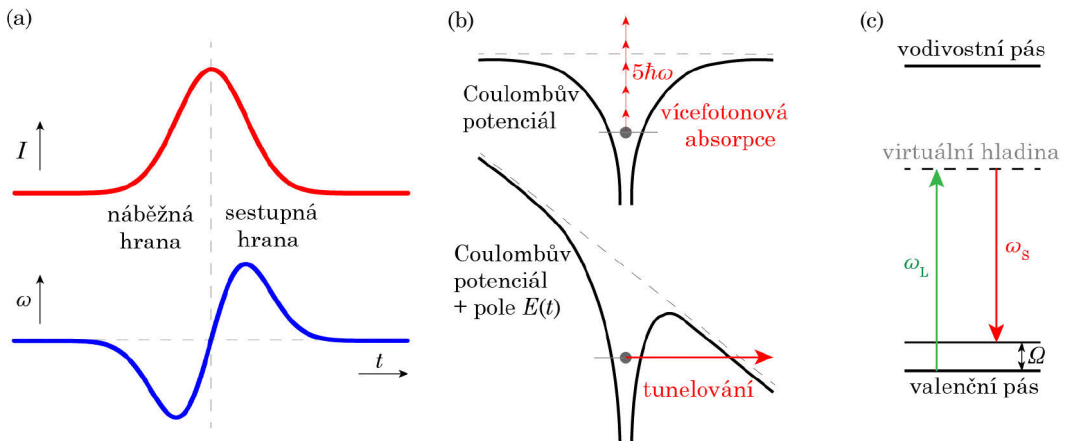
ve kterém má e význam elementárního náboje elektronu a $m^* = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$ je redukovaná efektivní hmotnost elektron-děrového páru s efektivními hmotnostmi elektronu m_e a díry m_h . Pokud je hodnota Keldyshova parametru $\gamma_K \gg 1$, nachází se systém stále ve vícefotonovém (poruchovém) režimu. Režim silného pole (tunelování) nastává pro hodnoty parametru $\gamma_K \ll 1$ (viz Obr. 3. (b)). Experimentální detaily vícefotonové absorpce v diamantu budou popsány v kapitole 4.

Kromě okamžité odezvy, se kterou je spojena automodulace fáze a nelineární absorpce, můžeme také pozorovat jevy spojené s koherentní excitací vibrací mříže (fononů) pomocí stimulovaného Ramanova rozptylu – SRS (z ang. stimulated Raman scattering) [33–35], který souvisí s

nelineární susceptibilitou třetího řádu $\chi^{(3)}$. Stokesovu složku nelineární polarizace lze psát jako:

$$P_{\text{NL}}(\omega_S) = 6\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega_S = \omega_S + \omega_L - \omega_L)|A_L|^2A_S e^{ik_S z}, \quad (19)$$

kde ω_S a A_S , resp. ω_L a A_L jsou úhlová frekvence a amplituda elektrického pole Stokesovy složky, resp. laseru, k_S je vlnový vektor Stokesovy složky, z je prostorová souřadnice a ε_0 je permitivita vakua. Podobně je možné zavést anti-Stokesovu složku. SRS si můžeme představit jako proces, při kterém se látka excituje ze základního do vyššího virtuálního stavu a následně relaxuje na excitovanou vibrační hladinu za přítomnosti dvou fotonů o frekvencích ω_L a ω_S . Pokud je vibrační frekvence Ω rovna právě rozdílu frekvencí ω_L a ω_S , je pravděpodobnost této interakce zesílena (viz Obr. 3. (c)). Excitace koherentních fononů a jejich detekce bude dále prakticky popsána v kapitole 5.



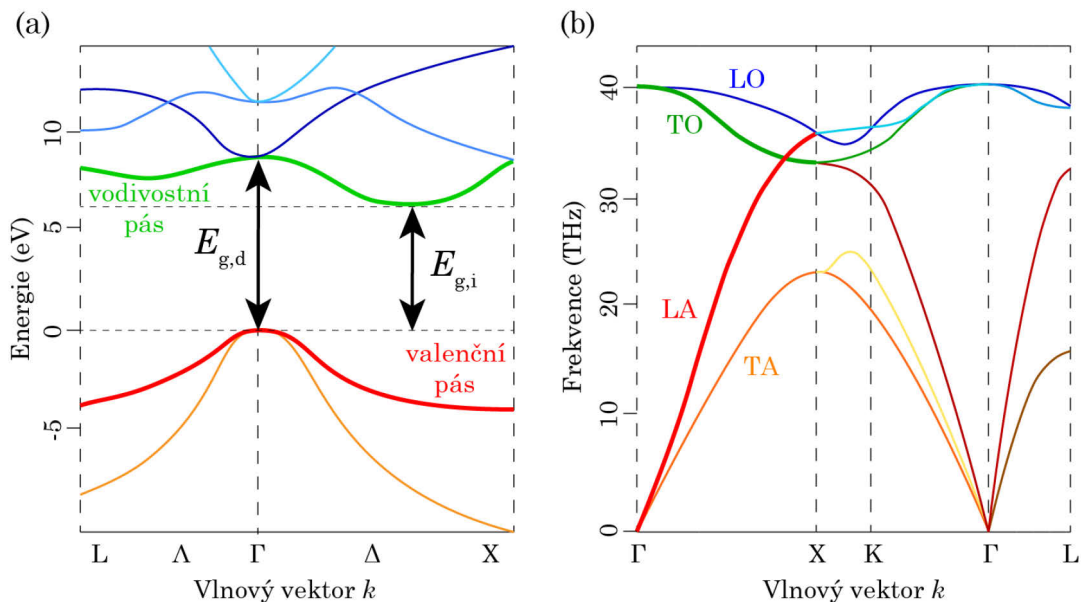
Obr. 3. (a) Časová závislost intenzity gaussovského pulsu (nahore) a úhlové frekvence (dole) vlivem automodulace fáze. (b) Pětifotonová absorpce v atomech v poruchovém režimu (nahore) a kvantové tunelování v režimu silného pole (dole). (c) Energetické schéma SRS.

1.4 Diamant

Studovaným materiálem v této práci je diamant. Jeho unikátní optické a mechanické vlastnosti nám umožňují zkoumat silně nelineární procesy při interakci tohoto materiálu se světlem. Diamant se skládá z atomů uhlíku poskládaných do plošně centrované kubické krystalové

mřížky. Díky silným kovalentním vazbám mezi sousedícími atomy je diamant nejtvrdším známým přírodním materiálem s největší hodnotou tepelné vodivosti [36] a velkým prahem optického poškození, což je pro pozorování silně nelineárních procesů nepostradatelné.

Diamant má vysokou hodnotu indexu lomu $n_0 = 2,4$ a také nelineárního indexu lomu $n_2 = 1,3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ [37]. Je transparentní v širokém spektrálním oboru ($50 \mu\text{m} - 225 \text{ nm}$). Jedná se o nepřímý polovodič s širokým zakázaným pásem $E_{g,i} = 5,47 \text{ eV}$, hodnota přímého přechodu situovaného v okolí bodu Γ Brillouinovy zóny činí $E_{g,d} = 7,3 - 7,4 \text{ eV}$ [38]. Pásovou strukturu a disperzi fononů diamantu najdeme na Obr. 4.



Obr. 4. (a) Pásová struktura diamantu s vyznačenými hodnotami přímého a nepřímého zakázaného pásu. (b) Disperze fononů v diamantu, vyznačeny jsou transversální optický (TO) a akustický (TA) fonon a longitudinální optický (LO) a akustický (LA) fonon. Obrázky byly upraveny z [39,40].

Přírodní diamanty většinou kvůli ceně a velkému množství defektů a nečistot nejsou vhodné pro laboratorní měření a aplikace v optoelektronice. Existuje několik technik výroby syntetických diamantů. Nejznámější je pravděpodobně výroba za vysokého tlaku a

vysoké teploty – HPHT (z ang. high pressure, high temperature), která prakticky simuluje vznik diamantů v přírodě, což se ale také odráží na jejich kvalitě. To platí i pro detonační nanodiamanty vytvořené explozí výbušniny obsahující uhlík. Vysoce kvalitní syntetické diamanty lze připravit chemickou depozicí z plynné fáze – CVD (z. ang. chemical vapor deposition) [41].

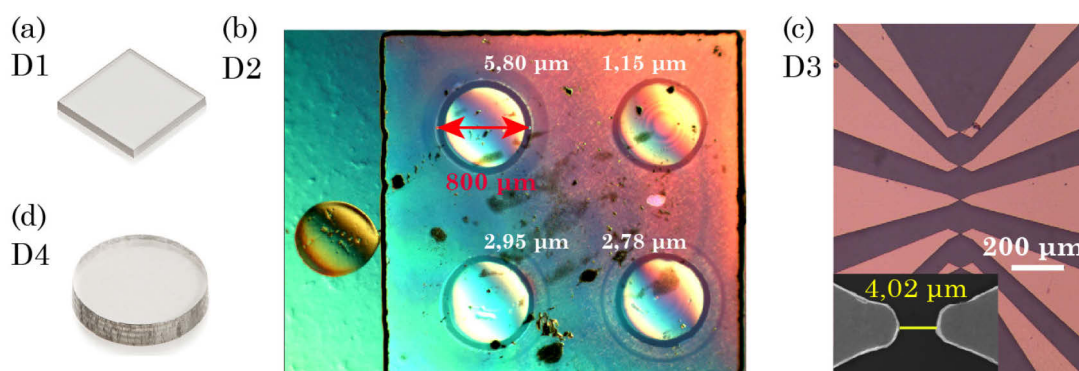
2 Experimentální detaily

V této kapitole se budeme věnovat popisu zkoumaných vzorků, používaného laserového systému a speciálním optickým elementům určeným pro širokospektrální pulsy. Práce s několika-cyklovými širokospektrálními optickými pulsy s sebou přináší mnoho komplikací způsobených nutností kompenzace disperze nejenom uvnitř samotného oscilátoru, ale také v experimentech na optickém stole.

2.1 Zkoumané vzorky

- Prvním studovaným vzorkem (označení D1) je komerčně dostupný Ila monokrystalický CVD diamant (Element Six, De Beers Group) elektronické jakosti o rozměrech $4,5 \times 4,5 \times 0,5$ mm s velmi malou koncentrací defektů a nečistot (< 5 ppb dusíku, < 1 ppb boru, $< 0,03$ ppb barevných center dusíku a vakance – NV (z ang. nitrogen-vacancy)). Přední stěna má krystalografickou orientaci $\langle 100 \rangle$ s hrubostí povrchu menší než 5 nm na ploše 1 mm^2 a boční hrana $\langle 110 \rangle$ (viz Obr. 5. (a)).
- Druhým vzorkem (označení D2) je kvalitou a vlastnostmi totožný s předchozím – monokrystalický CVD diamant (Element Six, De Beers Group). Byl rozřezán na plátky a ztenčen na $15 \text{ }\mu\text{m}$ (Diamond Materials Company, Freiburg, Německo). Do ztenčené oblasti byla elektrochemicky vyleptána čtyři okénka o průměru $800 \text{ }\mu\text{m}$ s různými finálními tloušťkami: $5,80 \text{ }\mu\text{m}$, $2,95 \text{ }\mu\text{m}$, $2,78 \text{ }\mu\text{m}$ a $1,15 \text{ }\mu\text{m}$ (viz Obr. 5. (b)).

- Třetí vzorek (označení D3) je identický s prvním vzorkem D1 (Element Six, De Beers Group), avšak s elektrickými kontakty na jeho povrchu. Povrch diamantu byl nejprve vyčištěn acetonem a isopropanolem v ultrazvukové lázni (každá po 5 min) a následně v kyslíkovém plazmovém čističi po dobu 20 s (příkon 100 W). Zlaté kontakty o tloušťce 150 nm a mezerou 4 μm mezi nimi byly připraveny na povrchu diamantu pomocí optické litografické masky a naprašování (Fyzikální ústav Akademie věd České republiky).



Obr. 5. (a) Monokrystalický diamant D1, (b) ztenčený monokrystalický diamant D2, (c) monokrystalický diamant D3 se zlatými kontakty (snímek ze světelného mikroskopu, vlevo dole snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu – SEM) a (d) polykrystalický diamant D4. Obrázky byly získány od výrobců (Element Six, De Beers Group, Diamond Materials Company a Fyzikální ústav Akademie věd České republiky).

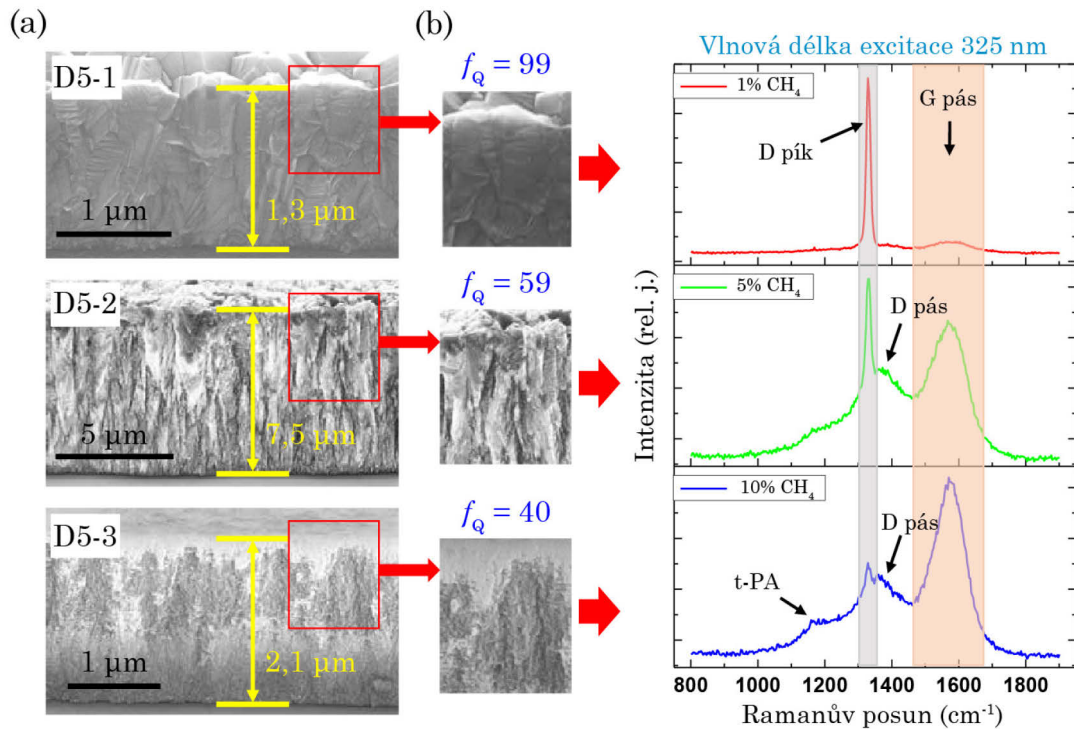
- Čtvrtým vzorkem (označení D4) je polykrystalický CVD diamant (Element Six, De Beers Group) kruhového tvaru o průměru 10 mm a tloušťce 0,5 mm. Hrubost povrchu je menší než 15 nm na ploše 1 mm^2 . Náhodně orientovaná zrna mají podélný tvar s delším rozměrem kolmým na kruhový povrch s průměrnou délkou přibližně 50 μm (podélná struktura vychází z nukleačního povrchu ve směru růstu). Vysoká koncentrace defektů způsobuje relativně vysoké napětí uvnitř krystalu a silný rozptyl viditelného světla (viz Obr. 5. (c)).

- Pátým vzorkem (označení D5-1 až D5-3) rozumíme sadu tří CVD polykrystalických diamantových tenkých filmů s různou morfologií a složením. Polykrystalický diamant může obsahovat nejenom objemová diamantová zrna (sp^3 hybridizace) ale rovněž nediamantové karbonové útvary (sp^2 a sp^1 hybridizace) nacházející se na površích zrn v různém poměru. Morfologii, velikost zrn a poměr sp^3 a sp^2 fáze lze kontrolovat postupem přípravy vzorků (Fyzikální ústav Akademie věd České republiky). Diamantové membrány byly připraveny metodou žhavicí CVD – HFCVD (z ang. hot filament CVD) na křemíkové substráty orientované ve směru $\langle 100 \rangle$. Po čištění ultrazvukem v acetonu a v čistém isopropanolu byly substráty mechanicky nukleovány suspenzí diamantového prášku na vodní bázi s průměrnou velikostí zrn nanokrystalů 10 nm (Sigma-Aldrich). Při depozici byla použita standardní plynná směs CH_4 / H_2 ve třech různých poměrech (1%, 5% a 10% $CH_4:H_2$) s celkovým tlakem plynu 3 kPa a teplotou substrátu v rozmezí 600 – 700 °C. Následně byly pro vytvoření transparentních diamantových okének odstraněny části křemíkového substrátu leptáním směsí kyselin $HF + HNO_3 + CH_3COOH$ v poměru 50:3:8. SEM snímky průřezů tenkých filmů najdeme na Obr. 6. (a) včetně jejich tloušťek. Vzorek D5-1 obsahuje velmi malé množství karbonové sp^2 fáze a obsahuje zrna o průměrné velikosti 400 nm. Vzorek D5-2 již není tak kvalitní, jeho zrna mají rozměry < 100 nm, a vzorek D5-3 je nejméně kvalitní vzorek (horší transparentnost) s velikostí zrn < 10 nm a velkým množstvím defektů a nediamantové sp^2 fáze. Pro přesnější charakterizaci složení a kvality vzorků byla změřena Ramanova spektra (InVia, Renishaw) při použití He-Cd laseru s excitační vlnovou délkou 325 nm. Spektra všech tří vzorků vykazují charakteristický pík krystalického diamantu (D pík) na vlnočtu 1332 cm^{-1} (frekvence optického fononu 40 THz) a široký pás (G pás) na 1575 cm^{-1} reprezentující nediamantové karbonové vazby (sp^2 fáze). Vzorky D5-2 a D5-3 deponované při vyšších koncentracích CH_4 (5% a 10%) mají v Ramanově spektru další charakteristický široký pás (D pás) přibližně na 1365 cm^{-1} . U vzorku D4-3 byla navíc prokázána

přítomnost trans-polyacetylenových (t-PA) skupin lokalizovaných především na hranicích zrn [42]. Pro lepší popis kvality vzorků je výhodné zavést tzv. faktor f_Q , popisující kvalitu těchto vzorků na základě poměrů diamantové a nediamantové fáze:

$$f_Q = \frac{75S_D}{75S_D + \Sigma_{ND}S_{ND}} \times 100, \quad (20)$$

ve kterém má S_D význam plochy pod D píkem v Ramanově spektru reprezentující krystalický diamant a $\Sigma_{ND}S_{ND}$ je plocha pod celým Ramanovým spektrem [43]. Faktor kvality f_Q se dramaticky snižuje s rostoucí koncentrací CH_4 použité při přípravě diamantových filmů. Ramanova spektra včetně faktoru kvality vzorků najdeme na Obr. 6. (b).



Obr. 6. (a) SEM snímky průřezů včetně vyznačených tloušťek filmů a (b) odpovídající Ramanova spektra vzorků D5-1 až D5-3 připravených při různých poměrech koncentrací $\text{CH}_4:\text{H}_2$ (1%, 5% a 10%) včetně faktoru kvality f_Q definovaného rovnicí (20). SEM obrázky včetně Ramanových spekter byly získány od výrobců (Fyzikální ústav Akademie věd České republiky). Publikováno v [20].

2.2 Laserový systém

Laboratoře oddělení Katedry chemické fyziky a optiky disponují od roku 2017 novým laserovým systémem Rainbow CEP4 PRO (Spectra-Physics, MKS Instruments) včetně zařízení pro charakterizaci laserových pulsů FC Spider (APE Angewandte Physik & Elektronik GmbH). Laserový systém se skládá z Ti:safírového oscilátoru s kompenzací disperze uvnitř rezonátoru a modulu CEP4 pro fázovou stabilizaci. Bez použití modulu CEP4 dosahuje laser výkonu $P_{\text{out}} > 500$ mW s opakovací frekvencí $f_{\text{rep}} = 75$ MHz (energie v pulsu $E_{\text{pulse}} = 6,6$ nJ) a jeho spektrum je široké > 300 nm na úrovni -10 dB s centrální vlnovou délkou 780 nm. Po kompenzaci disperze laser generuje pulsy o délce $\tau_{\text{FWHM}} = 6,5$ fs představující šířku v polovině maxima – FWHM (z ang. full width at half maximum). Pro měření byla použita technika SPIDER (viz kapitola 1.2). Praktické rady k provozu laserového systému Rainbow a zařízení pro charakterizaci pulsů FC Spider najdeme v přílohách A.1 a A.2.

Za oscilátorem Rainbow se nachází přidružený modul CEP4 pro fázovou stabilizaci. Stabilní pulsy se získají odečtením offset frekvence $f_{\text{CEO}} - \text{CEO}$ (z ang. carrier envelope offset) od frekvenčního hřebene v akusto-optickém fázovém modulátoru – AOFS (z ang. acousto-optic phase shifter). Frekvence f_{CEO} se měří pomocí monolitického in-loop interferometru, přičemž rozšíření spektra na více než jednu oktávu je realizováno pomocí automodulace fáze a frekvenčního směšování v periodicky pólovaném lithium niobátu – PPLN (z ang. periodically poled lithium niobate).

Výstupní výkon svazku s fázově stabilizovanými pulsy dosahuje hodnot $P_{\text{CEP}} > 170$ mW. V ideálních podmínkách výrobce zaručuje stabilitu fáze < 60 mrad za 12 h bez náhlých skoků. Ovšem stabilita fáze velmi silně závisí na okolních podmínkách – změna vlhkosti vzduchu o přibližně 6% má za důsledek posunu CEP o 2π [44]. Stabilita fáze byla měřena v podmínkách laboratoře oddělení v rámci studentského fakultního grantu [45]. Byl navržen a sestaven $f-2f$ interferometr, spektrum

laserových pulsů bylo rozšířeno na více než jednu oktávu pomocí automodulace fáze v monokrystalickém diamantu D1. Bylo zjištěno, že CEP se nezmění o více než 2π za 1 h. V této disertační práci byly veškeré experimenty prováděny bez přidruženého CEP4 modulu, pro studium silně nelineárních procesů byl většinou zapotřebí maximální možný výkon laseru a studované jevy nebyly závislé na CEP. Podrobný postup pro fázovou stabilizaci najdeme v manuálu výrobce.

2.3 Optika několika-cyklových laserových pulsů

Při stavbě experimentálních uspořádání se neobejdeme bez optických elementů, jako jsou zrcadla, čočky, fázové destičky, polarizátory, děliče svazku, spektrální a neutrální filtry a podobně. Manipulace s několika-cyklovými laserovými pulsy je však mnohem komplikovanější a vyžaduje speciální optické elementy s nízkou disperzí a především funkčností v širokém spektrálním oboru kopírující laserové spektrum. Tyto požadavky prakticky vylučují používání čoček – pro fokusaci, kolimaci a jako teleskop je nutné využít zrcadla. Všechny optické elementy musí být na tenkém filmu (s nízkou GDD).

Pro základní spektrum (650 – 950 nm) laseru Rainbow jsou vhodná stříbrná zrcadla (nejlépe určená pro ultrakrátké pulsy) dosahující odrazivosti $> 99\%$ v celém spektrálním rozsahu laseru. Pro pulsy na druhé harmonické frekvenci jsou vhodnější hliníková zrcadla, stejně tak pro rozšířené spektrum vlivem automodulace fáze (viz kapitola 3). K fokusaci a kolimaci svazku používáme mimoosa parabolická zrcadla, u kterých je vždy nutné zbavit se astigmatismu vertikálním a horizontálním polohováním zrcadla a současným zobrazováním ohniska kamerou (pozn.: některé neutrální filtry mají tvar klínu, ovlivňují tedy směr svazku, a tím i zobrazení ohniska parabolickým zrcadlem).

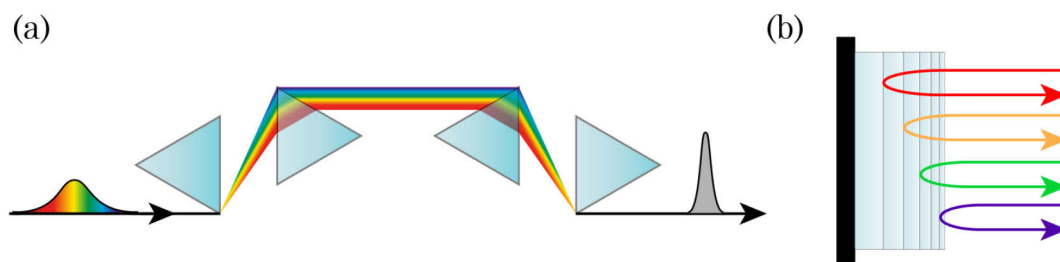
Fázové destičky, polarizátory a děliče svazku musí být určeny pro ultrakrátké pulsy a požadované spektrum. Pro kontrolu nad polarizačním stavem a intenzitou je výhodné použít širokospektrální půlvlnnou

destičku (případně čtvrtvlnnou) a speciální polarizátor z tenkých filmů pod Brewsterovými úhly. Jako atenuátor můžeme samozřejmě zvolit i neutrální (proměnný) filtr. Použití spektrálních filtrů se silně nedoporučuje – jakékoliv filtrování laserového spektra povede k časovému prodloužení pulsů.

Přestože jsou optické elementy zmíněné v předešlém odstavci určeny pro ultrakrátké pulsy, mají všechny (dokonce i vzduch) kladnou hodnotu GDD. Pro zavedení záporné GDD do experimentu slouží mřížkový nebo hranolový (viz Obr. 7. (a)) kompresor. Tyto sestavy bývají často součástí laserových systémů pro zesilování pulsů [46] – CPA (z ang. chirped pulse amplification). Z hlediska manipulace a nastavení existuje i mnohem méně komplikovaná kompenzační zrcadla (někdy též čerpaná zrcadla). Ta fungují na stejném principu jako dielektrická zrcadla s mnoha tenkými vrstvami ($1/4$ vlnové délky) transparentního materiálu, u čerpaných zrcadel se ale tloušťka vrstev lineárně zvětšuje směrem od povrchu, který je pokrytý antireflexní vrstvou. Různé spektrální složky se tedy odrážejí z různé hloubky čerpaného zrcadla (viz Obr. 7. (b)). Zrcadla jsou většinou určena ke kompenzaci disperze druhého řádu, ovšem jejich GDD jako funkce vlnové délky je zvlněná, proto zrcadla vždy tvoří pár (každý kus je jiný) k optimální kompenzaci disperze (hladké funkci GDD). Násobné odrazy od zrcadel vnášejí do odražených pulsů disperzi vyšších řádů, což mírně ovlivňuje jejich minimální dosažitelnou délku. Nevýhodou těchto zrcadel je, že jsou designovaná na konkrétní spektrum a mají konkrétní hodnotu záporné GDD. Pro jemné ladění disperze se používají skleněné nebo křemenné klíny, které se mohou vůči sobě zasouvat a vysouvat na posuvné dráze a přitom není ovlivněn směr svazku. Hodnoty GDD jednotlivých optických elementů byly měřeny v rámci bakalářské práce [47] technikou SPIDER.

Kompenzace několika-cyklových pulsů v oblasti vzorku není vždy přímočarý proces. Technika SPIDER sice dokáže puls charakterizovat, ale uvnitř přístroje FC Spider a nikoli v místě vzorku. Ultrakrátký několika-cyklový laserový puls o délce 6,5 fs se totiž při šíření vzduchem natáhne

na přibližně 11 fs. Touto technikou lze tedy pulsy v požadovaném místě kompenzovat pouze orientačně. Pokud budeme chtít mít pulsy nejkratší v místě povrchu vzorku (případně studujeme-li tenký vzorek do 50 μm), můžeme místo vzorku dočasně umístit ultratenký (20 μm) nelineární krystal β -barium borátu – BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) pro generaci druhé harmonické frekvence. Maximální signál druhé harmonické frekvence zaručuje maximální špičkovou intenzitu pulsů základního svazku, a tedy ideální kompenzaci. Pokud bychom chtěli mít ideálně kompenzované pulsy uvnitř objemového diamantu, můžeme například pozorovat nelineární rozšíření spektra za vzorkem (viz kapitola 3) nebo maximální intenzitu luminiscence excitonu v diamantu (viz kapitola 4). Kompenzace pulsů na druhé harmonické frekvenci bude popsána v kapitole 7.1.



Obr. 7. (a) Hranolový kompresor, (b) kompenzační (čerpané) zrcadlo.

3 Komprese pulsů pomocí nelineárního rozšíření spektra

V této kapitole představíme velice jednoduchou techniku pro kompresi 6,5 fs pulsů nelineárním rozšířením spektra v diamantu na délku 4,5 fs odpovídající pouhým 1,7 cyklům optického pole v blízké infračervené oblasti (publikováno v Zukerstein et al., 2018) [15].

Ultrakrátké několika-cyklové laserové pulsy se stabilizovanou CEP jsou dnes široce používány ve femto- a attosekundové fyzice pro ovládání elektronové dynamiky s extrémním časovým rozlišením [48–50]. Existuje spousta technik pro generaci širokospektrálních pulsů v různých spektrálních oblastech. Jednou z nich je například zesilování typicky 20 – 30 fs dlouhých laserových pulsů a následné rozšíření jejich spektra ve vlákních s dutým jádrem (ang. hollow-core fibers), čímž je možné po kompenzaci disperze získat několika-cyklové pulsy vhodné například pro generaci vysokých harmonických frekvencí, procesy řízené optickým polem v pevných látkách a další oblasti attosekundové fyziky [51–56]. Energie pulsů potřebné k rozšíření spektra tímto způsobem se pohybují v řádech μJ a vyšší.

Další možností pro získání ultrakrátkých pulsů (dokonce kratších než jedna perioda pole – pod 1 fs) je generace superkontinua a následná syntéza polí koherentním kombinováním komprimovaných pulsů s různými středními vlnovými délkami [57,58].

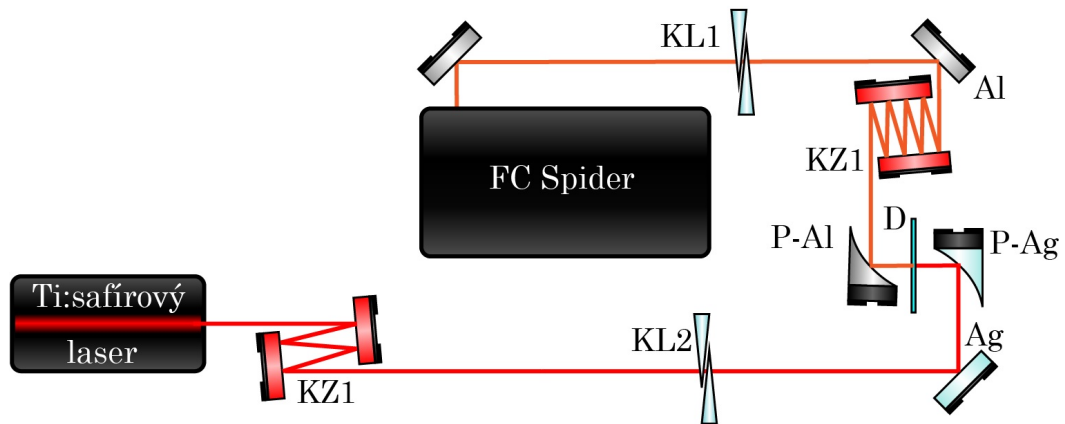
Rozšíření spektra a následná komprese je obtížnější u pulsů s malou energií. Jako výstup z laserového oscilátoru bylo dosaženo generace 4,5 fs pulsů z energií 1,25 nJ [59]. V silně nelineárních fotonických vláknech s perfektní kontrolou nad disperzí a navázáním bylo rovněž dosaženo rozšíření spektra pulsů na jednu oktávu [60–62].

Ve srovnání s rozšířením spektra ve fotonickém vlákne naše technika komprese v diamantové destičce nabízí mnohem jednodušší nastavení, které není citlivé na drobné nestability laserového svazku, nevyžaduje speciální dovednosti štěpení vláken na milimetrové délky a přesné navázání silně fokusovaného svazku do fotonické struktury. Diamant je navíc oproti jiným materiálům výhodný v tom, že díky jeho širokému zakázanému pásu má velkou hodnotu nelineárního indexu lomu n_2 , což vede k relativně nízké GDD a disperzi vyšších řádů ve spektrální oblasti 500 – 1000 nm.

3.1 Charakterizace stlačených pulsů

Laserový svazek z Ti:safírového oscilátoru byl fokusován stříbrným mimoosým parabolickým zrcadlem o ohniskové vzdálenosti 15 mm do monokrystalického diamantu D1. Změřená hodnota $1/e^2$ poloměru stopy svazku v ohnisku činila $w_0 = 2,6 \mu\text{m}$ a maximální střední výkon dosažený při experimentu dosahoval $P_{\text{max}} = 420 \text{ mW}$ odpovídající energii v pulzu $E_{\text{max}} = 5,6 \text{ nJ}$. Nebyla pozorována žádná degradace ani optické ničení vzorku při experimentu. Optické zničení bylo pozorováno pouze, když se ohnisko laserového svazku přiblížilo k povrchu vzorku, kde je mnohem menší práh poškození. Laserové pulsy byly kompenzovány čerpovanými zrcadly a skleněnými BK7 klíny. Polarizace laserového svazku byla lineární podél $\langle 110 \rangle$ krystalografického směru diamantového vzorku. Po fokusaci do vzorku byl svazek opět kolimován hliníkovým parabolickým zrcadlem o stejné ohniskové vzdálenosti a jeho disperze kompenzována širokospektrálními čerpovanými zrcadly (DCM-7, Laser Quantum) navrženými pro spektrální oblast 600 – 1200 nm se zápornou hodnotou

GDD odpovídající -120 fs^2 při odrazu od páru zrcadel a párem klínů z křemenného skla. Schéma experimentálního uspořádání najdeme na Obr. 8.

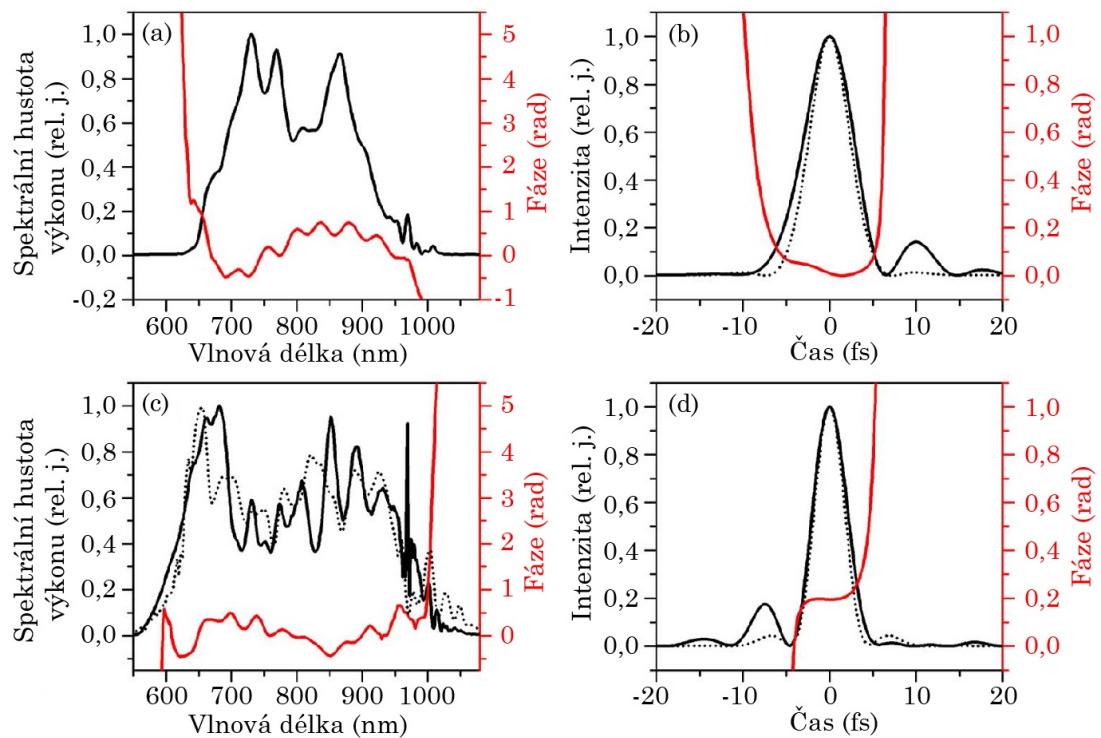


Obr. 8. Schéma experimentálního uspořádání pro kompresi pulsů s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014 a DCM7, Ag a Al – stříbrná a hliníková zrcadla, P-Ag a P-Al – mimoosá stříbrná a hliníková parabolická zrcadla 15 mm, KL1 a KL2 – křemenné a BK7 klíny, D – diamant D1.

Pulsy byly charakterizovány technikou SPIDER. Spektrum a spektrální fázi původních nerozšířených pulsů generovaných oscilátorem Rainbow po kompenzaci disperze najdeme na Obr. 9. (a), jejich časový průběh intenzitní obálky a fáze na Obr. 9. (b). Šířka spektra původního svazku na hladině -10 dB činí 310 nm v rozmezí $660 - 970 \text{ nm}$ a časová délka pulsu je $\tau_{\text{FWHM}} = 6,5 \text{ fs}$ s hodnotou fourierovského limitu $5,4 \text{ fs}$ (tečkovaná křivka na Obr. 9. (b)).

Po rozšíření spektra v diamantové destičce dosahuje spektrum téměř jedné oktávy ve viditelné a blízké infračervené oblasti s rozmezím vlnových délek $580 - 1000 \text{ nm}$ (viz Obr. 9. (c)). Po kompenzaci disperze mají upravené pulsy fourierovský limit $3,9 \text{ fs}$ a energii v pulsu 3 nJ . Pokles energie je způsoben především Fresnelovými ztrátami na předním a zadním povrchu diamantu a také z důvodu vícefotonové absorpce. Změřený pokles transmise v nelineárním vs. lineárním režimu činil 15% . Kvůli disperzi vyšších řádů diamantu a čerpovaných zrcadel nebylo

možné provést dokonalou kompenzaci, a přiblížit se tak s časovou délkou fourierovskému limitu nejkratší možné délky pulsu. Minimální změřená délka pulsu po nelineárním rozšíření spektra byla $1,15 \times$ větší než fourierovský limit a měla hodnotu $\tau_{\text{FWHM,NL}} = 4,5$ fs, což odpovídá faktoru komprese 1,44 (viz Obr. 9. (d)). Disperze vyšších řádu a rovněž příspěvek nelineární fáze získané během průchodu vzorkem mohou být zodpovědné za různý intenzitní profil pulsu v čase (různá vedlejší maxima na Obr. 9. (b) a (d)). K úplné kompenzaci všech řádů disperze by mohla v budoucnu sloužit technika MIIPS (viz kapitola 1.2), ovšem transmise tohoto uspořádání bývá $< 70\%$.



Obr. 9. (a) a (c) Změřená spektra (černé křivky) a spektrální fáze (červené křivky) pulsů (a) před a (c) po nelineárním rozšíření spektra a následné kompenzaci disperze. Černá tečkovaná křivka v (c) odpovídá numerickému řešení 1D nelineární Schrödingerovy rovnice s okamžitou odezvou nelineární polarizace třetího řádu (viz kapitola 3.2). (b) a (d) Časové profily intenzitní obálky (černé křivky) a časové fáze (červené křivky) pulsů (b) před a (d) po nelineárním rozšíření spektra a kompenzaci disperze. Černé tečkované křivky mají význam fourierovského limitu intenzitních obálek. Publikováno v [15].

Několik nelineárních jevů během interakce ultrakrátkého pulsu s diamantem přispívá k rozšíření jeho spektra. Jedním z nich je okamžitá odezva nelineární polarizace. Ze symetrie diamantové mříže vyplývá, že první nenulový člen nelineární polarizace má tvar:

$$P_{\text{NL}}(\omega) = \varepsilon_0 A(\omega) |A(\omega)|^2 \chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega), \quad (21)$$

kde $A(\omega)$ je amplituda elektrického pole ve frekvenční doméně a $\chi^{(3)}(\omega)$ je nelineární susceptibilita třetího řádu. Odezva nelineární polarizace je zodpovědná za intenzitně závislý index lomu v rovnici (12), což vede k automodulaci fáze pulsu procházejícího nelineárním prostředím (viz kapitola 1.3), a tím i k rozšiřování spektra (rovnice (15)). Současně s automodulací fáze a disperzí grupových rychlostí je možné pozorovat změnu tvaru pulsu (ang. self-steepening) [63,64], což se projevuje asymetrickým rozložením spektra pulsu s vyššími spektrálními intenzitami na menších frekvencích. Vzhledem k tomu, že zmíněnou asymetrii při experimentu nepozorujeme, nejedná se pravděpodobně o hlavní mechanismus rozšiřování spektra.

Dalším možným nelineárním procesem vedoucím k rozšíření spektra může být stimulovaný Ramanův rozptyl, který je popsán v kapitole 1.3. Nelineární susceptibilitu lze v časové doméně podle [65] psát jako:

$$P_{\text{NL}}(t) \simeq \gamma_R A \int_{-\infty}^t |A|^2 R_f(t - \tau) d\tau, \quad (22)$$

kde γ_R materiálová konstanta popisující sílu Ramanovy interakce a

$$R_f(t) = \frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{\tau_1 \tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \sin(t/\tau_1) \quad (23)$$

s časovými konstantami $\tau_1 = 25$ fs (perioda TO fononu v diamantu) a $\tau_2 = 5,8$ ps (doba rozfázování koherentních TO fononů) [66]. Rozšíření spektra vlivem SRS může být v některých systémech dominantním mechanismem. Při maximálních výkonech navíc pozorujeme v diamantu rovněž kaskádový SRS (viz kapitola 5.2).

K rozšíření spektra rovněž může dojít vlivem excitovaných nosičů náboje vícefotonovou absorpcí popsanou v kapitole 1.3. Při maximálním dosaženém výkonu v experimentu pozorujeme pokles transmise vlivem

vícefotonové absorpce o 15%, což odpovídá špičkové hustotě nosičů náboje $n_{\text{eh}} = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Tato hodnota hustoty nosičů vede k plazmové frekvenci $\omega_p = \sqrt{(n_{\text{eh}} e^2)/(\epsilon m^*)} = 1,2 \times 10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, kde $m^* = 0,3m_0$ je redukovaná hmotnost elektron-děrového páru, m_0 je hmotnost elektronu a ϵ je dielektrická funkce diamantu. Vzhledem k tomu, že frekvence laserových pulsů ω je přibližně $20 \times$ větší než plazmová frekvence ω_p , má změna reálné části komplexního indexu lomu podle Drudeho modelu hodnotu $\Delta n \simeq \sqrt{\epsilon} - \sqrt{\epsilon - \omega_p^2/\omega^2} \simeq 5 \times 10^{-4}$. Prostorové rozložení hustoty excitovaných nosičů náboje je dáno intenzitním profilem gaussovského svazku a řádem vícefotonové absorpce (pozorujeme pětifotonovou absorpci). Pokud provedeme integraci změny indexu lomu Δn podél směru šíření svazku, dostaneme, že výsledná změna nelineární fáze vlivem excitovaných nosičů náboje je zanedbatelná (přibližně $50 \times$ menší) oproti změně fáze vyvolané nelineárním indexem lomu (automodulace fáze).

Kontrola elektronických procesů na attosekundových časových škálách vyžaduje u několika-cyklových pulsů stabilizovanou CEP. Maximální výkon laserových oscilátorů ovšem bývá po fázové stabilizaci mnohem menší kvůli tomu, že část výkonu se využije na měření CEO frekvence v reálném čase pomocí nelineárního interferometru. Maximální dosažený výkon laserového systému Rainbow CEP4 PRO se stabilní CEP je 185 mW. Tento výkon však není dostatečný pro uspokojivé rozšíření spektra – minimální dosažená délka pulsu se stabilizovanou CEP činí 5,6 fs. Velkou nevýhodou našeho uspořádání je velmi krátká interakční délka způsobená velkou sbíhavostí a rozbíhavostí Gaussovského svazku, což nepříznivě ovlivňuje celkový posuv nelineární fáze φ_{NL} . Mnohem výhodnější by bylo využít diamantové vlnovody s velmi malou plochou průřezu, které by pomohly šířit pulsy s poloměrem svazku srovnatelným s vlnovou délkou na větší vzdálenosti, a prodloužit tak interakční délku. Díky dostupným technologiím výroby diamantových fotonických struktur [67] a možnosti úpravy disperze vlnovodu k optimalizaci spektrální fáze

prošlého pulsu je možné získat laserové pulsy s méně než dvěma optickými cykly s počátečním výkonem < 50 mW a časové délce 6,5 fs.

3.2 Numerický model

Aby bylo možné lépe popsat výsledky experimentálních měření a objasnit hlavní mechanismus rozšíření spektra několika-cyklových pulsů při interakci s monokrystalickým diamantem, provedli jsme numerickou simulaci pomocí 1D nelineární Schrödingerovy rovnice. Využili jsme kód vyvinutý pro generaci superkontinua ve fotonických vláknech [68] s rovnicí pro komplexní obálkovou funkci elektrického pole $A(z, t)$ ve tvaru:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\alpha}{2}A - \sum_{k \geq 2} \frac{i^{k+1}}{k!} \beta_k \frac{\partial^k A}{\partial T^k} \\ = i\gamma \left(1 + i\tau_{\text{shock}} \frac{\partial}{\partial T} \right) A \int_{-\infty}^{+\infty} R(T') |A(z, T - T')|^2 dT', \end{aligned} \quad (24)$$

kde levá část rovnice řeší lineární propagaci pulsu s hodnotou lineárního absorpčního koeficientu $\alpha = 0$ dB \cdot m $^{-1}$ a disperzními koeficienty pro diamant $\beta_k = \{0,18 \text{ ps}^2\text{m}^{-1}; 8,5 \times 10^{-5} \text{ ps}^3\text{m}^{-1}; 1,39 \times 10^{-8} \text{ ps}^4\text{m}^{-1}; 8,2 \times 10^{-12} \text{ ps}^5\text{m}^{-1}; 3,65 \times 10^{-15} \text{ ps}^6\text{m}^{-1}; 2,3 \times 10^{-17} \text{ ps}^7\text{m}^{-1}; 4,5 \times 10^{-19} \text{ ps}^8\text{m}^{-1}\}$, které jsou dány Taylorovým rozvojem propagační konstanty $\beta(\omega)$ do 7. řádu. Pravá strana rovnice (24) je zodpovědná za nelineární jevy (automodulace fáze, změna tvaru pulsu – self-steepening, stimulovaný Ramanův rozptyl), kde $\gamma = \frac{\omega_0 n_2(\omega_0)}{c\pi w_{\text{eff}}^2}$ je nelineární koeficient s efektivní hodnotou $1/e^2$ poloměru svazku $w_{\text{eff}} = 3,9$ μm a nelineárním indexem lomu diamantu n_2 na střední úhlové frekvenci ω_0 . Časová konstanta $\tau_{\text{shock}} = 1/\omega_0$ a $R(t) = (1 - f_R)\delta(t) + f_R \frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{\tau_1 \tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \sin(t/\tau_1)\theta(t)$ je odezvoivá funkce Ramanova rozptylu s frakcí f_R zpožděné Ramanovy odezvy, $\delta(t)$ je Diracova δ -funkce a $\theta(t)$ je Heavisideova funkce. Časové konstanty τ_1 a τ_2 jsou uvedeny v rovnici (23).

V 1D modelu je efektivní plocha průřezu fotonického vlákna nahrazena efektivní hodnotou plochy laserového svazku $S_{\text{eff}} = \pi w_{\text{eff}}^2$ získaná porovnáním nelineární fáze na ose svazku nedivergentního svazku z numerické simulace a Gaussovského svazku z experimentu. To odpovídá změně poloměru svazku ve směru šíření, která není započítána do numerického modelu. Atomodulace fáze, která je zodpovědná za rozšiřování spektra, závisí na nelineárním fázovém posuvu získaného během průchodu pulsu o intenzitě $I(z)$ prostředím o délce L :

$$\varphi_{\text{NL}} \simeq (2\pi/\lambda)n_2 \int_0^L I(z)dz. \quad (25)$$

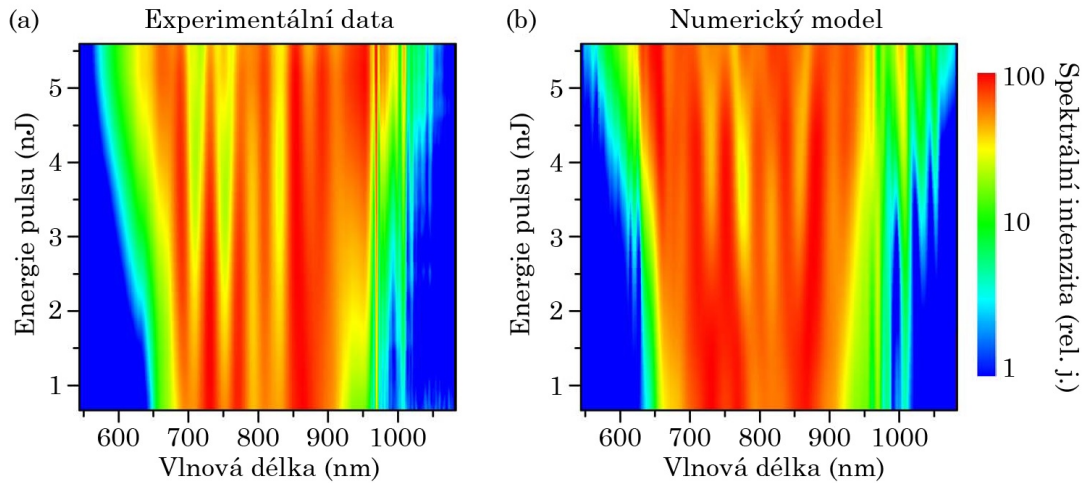
Budeme-li uvažovat, že autofokusace je relativně slabá, a výrazně tedy neovlivní příčný profil svazku v okolí jeho ohniska, můžeme určit efektivní poloměr svazku w_{eff} pro 1D model, gaussovský svazek a gaussovský tvar pulsu jako:

$$w_{\text{eff}} = w_0 \sqrt{\frac{\varphi_{\text{NL,eff}}}{\varphi_{\text{NL}}}} = w_0 \sqrt{\frac{\int_{-L/2}^{+L/2} \frac{1}{1 + (z/L_D)^2} dz}{\int_{-L/2}^{+L/2} \frac{1}{[1 + (z/L_D)^2][1 + (z/z_R)^2]} dz}}, \quad (26)$$

kde $z_R = (\pi n w_0^2)/\lambda_0$ je Rayleighova vzdálenost gaussovského svazku v materiálu s indexem lomu n a střední vlnovou délkou λ_0 a $L_D = T_0^2/\beta_2$ je disperzní délka gaussovského pulsu s délkou po kompresi T_0 . Hodnota efektivního poloměru svazku podle rovnice (26) vychází jako $w_{\text{eff}} = 1,499w_0 = 3,9 \mu\text{m}$.

Na Obr. 10. (a) nalezneme změřená spektra pulsů po průchodu diamantovou destičkou v závislosti na jejich energii v porovnání s numerickými simulacemi na Obr. 10. (b). Počáteční spektrum a spektrální fáze pulsů použité v numerických simulacích jsou získány z experimentálních měření pulsů technikou SPIDER vystupujících z laserového oscilátoru (viz Obr. 10. (a)) s přidanou zápornou hodnotou GDD. Přidaná záporná hodnota disperze v simulacích odpovídá experimentálním podmínkám, kdy se časové ohnisko (kompenzovaný puls) nachází přibližně $100 \mu\text{m}$ pod předním povrchem vzorku. Hodnota amplitudy elektrického pole použitá v numerických simulacích byla

určena pomocí změřené hodnoty maximální energie pulsu $E = 5,6$ nJ a $1/e^2$ poloměru svazku $w_0 = 2,6$ μm ($w_{\text{eff}} = 3,9$ μm). Numerické simulace se nejvíce shodují s experimentálními daty při použití nelineárního indexu lomu $n_2^{(\text{sim})} = 2,2 \times 10^{-15}$ cm^2/W , což přibližně odpovídá dříve změřeným hodnotám $n_2^{(\text{meas})}(635 \text{ nm}) = 0,55 \times 10^{-15}$ cm^2/W [69], $n_2^{(\text{meas})}(780 \text{ nm}) = 0,95 \times 10^{-15}$ cm^2/W [70] nebo $n_2^{(\text{meas})} = 1,3 \times 10^{-15}$ cm^2/W [37].



Obr. 10. (a) Experimentálně změřená spektra a (b) spektra z numerického modelu několika-cyklových laserových pulsů po průchodu diamantovou destičkou jako funkce energie pulsu. Publikováno v [15].

Nelineární index lomu vycházející z porovnání experimentu a numerických simulací $n_2^{(\text{sim})}$ je trochu větší než dříve publikované hodnoty. Důvodem může být autofokuse pulsu procházejícího nelineárním prostředím (viz kapitola 1.3). Jak moc autokokusace ovlivňuje studovaný systém, lze podle [71] vyjádřit pomocí kritického kontinuálního výkonu:

$$P_{\text{cr}} = \frac{\alpha_{\text{cr}} \lambda_0^2}{4\pi n_0 n_2}, \quad (27)$$

kde α_{cr} je faktor závisející na transverzálním rozložení intenzity svazku, pro gaussovský svazek je $\alpha_{\text{cr}} = 1,9$. V tomto experimentu dosahuje špičkový výkon hodnot $P_0 \approx 1,8P_{\text{cr}}$ a autofokusaci pozorujeme pro energie v pulsu $E > 3$ nJ. To se projevuje zvýšením úhlu divergence vystupujícího svazku ze vzorku. Vzhledem k tomu, že pomocí 1D modelu v časové

doméně lze princip rozšiřování spektra dobře popsat pomocí automodulace fáze, je díky silné fokusaci svazku velmi nepravděpodobné, že by autofokusace výrazně ovlivnila výsledky.

Ve změřené intenzitní závislosti na Obr. 10. (a) vidíme, že šířka spektra se mění přibližně lineárně s rostoucí energií v pulsech. Můžeme tedy vyloučit, že by se na rozšiřování spektra podílel nelineární jev spojený s excitovanými volnými nosiči náboje pomocí pětifotonové absorpce – nelineární jev by závisel na páté mocnině intenzity.

Zbývá vyšetřit vliv stimulovaného Ramanova rozptylu. Ve dříve publikovaných výsledcích generace superkontinua v diamantu [72] se jako hlavní příčinou rozšiřování spektra uvádí právě SRS. My ovšem pracujeme ve zcela jiném režimu interakce s několika-cyklovými pulsy. Délka laserových pulsů 30 fs použitých v [72] je srovnatelná s periodou vibrací mříže v diamantu vyvolaných právě stimulovaným Ramanovým rozptylem. My jsme prováděli numerické simulace s různou hodnotou frakce f_R Ramanovy odezvy v rovnici (24). Nejlepší shodu numerické simulace s experimentem dostáváme pro hodnotu frakce $f_R = 0$. Již pro hodnoty $f_R > 0,05$ pozorujeme v simulacích značný pokles intenzity pro krátkovlnnou spektrální oblast, a naopak silnou generaci v dlouhovlnné části (Stokesův posuv), což ovšem není v experimentu pozorováno.

3.3 Shrnutí výsledků

Vyvinuli jsme jednoduchou techniku pro kompresi ultrakrátkých (6,5 fs) nanojouleových pulsů generovaných laserovým oscilátorem Rainbow. Pomocí nelineárního rozšíření spektra na téměř jednu oktávu (580 – 1000 nm) v diamantové destičce byly po kompenzaci disperze párem čerpaných zrcadel a křemenných klínů získány pulsy s pouhými 1,7 cykly optického pole (4,5 fs). Měření parametrů pulsů bylo provedeno technikou SPIDER.

Nelineární interakci pulsů s diamantovou destičkou jsme simulovali pomocí numerického modelu využívajícího řešení 1D

nelineární Schrödingerovy rovnice. Výsledky porovnání experimentu se simulacemi ukazují, že hlavním mechanismem rozšiřování spektra je automodulace fáze (optický Kerrův jev) způsobená relativně vysokou hodnotou nelineárního indexu lomu diamantu. Dále ukazujeme, že při interakci s pulsy, které jsou mnohem kratší než perioda optického fononu, nemá zpožděná Ramanova odezva na rozšíření spektra významný podíl.

Díky jednoduchosti a vysoké stabilitě je tato technika založená na rozšiřování spektra v diamantu vhodná pro kompresi CEP stabilizovaných pulsů s energiemi několika nanojouleů.

4 Anizotropie a polarizační závislost rychlosti generace nosičů náboje

Již v předchozí kapitole jsme při interakci několika-cyklových pulsů s diamantovou destičkou pozorovali, že část energie (15% při maximálním dosaženém výkonu) je absorbována. V této kapitole se budeme této silně nelineární pětifotonové absorpci věnovat. Zjistili jsme, že rychlost generace nosičů náboje v opticky izotropním materiálu silně závisí na polarizačním stavu dopadajícího světla a také na orientaci lineární polarizace vůči krystalografickým směrům diamantu (publikováno v Kozák, Zukerstein et al., 2019) [17]. Experimentálně změřená data byla podpořena numerickými simulacemi časově závislé teorie funkcionálu hustoty – TDDFT (z ang. time-dependent density functional theory) a teoretickým modelem založeným na časově závislé Schrödingerově rovnici – TDSE (z ang. time dependent Schrödinger equation).

Silně nelineární vícefotonová absorpce ultrakrátkých laserových pulsů v transparentních dielektrikách je zajímavá z několika různých pohledů. Vysoká hustota vygenerovaných nosičů náboje vede díky relaxaci horkých nosičů pomocí emise fononů ke strukturálním změnám v krystalu doprovázeným změnami indexu lomu a absorpce. Tento energetický přenos z nosičů náboje do krystalové mříže lze pozorovat a ovládat s prostorovým rozlišením menším, než je vlnová délka světla [73,74]. Další možností je studium této vysoce nelineární interakce

dielektrika se silným optickým polem na časových škálách jednotek femtosekund. Poslední výzkum v oblasti attosekundové fyziky umožňuje ovládat nosiče náboje s časovým rozlišením pod jeden cyklus optického pole. Tuto extrémně rychlou dynamiku nosičů náboje sledující silné elektrické pole uvnitř jednotlivých cyklů lze studovat různými způsoby, jako jsou například generace vysokých harmonických frekvencí v pevných látkách [1–7], přechodná změna propustnosti [75–77] nebo elektrický proud závisející na CEP [8–10].

Interakce silného optického pole s dielektriky (viz kapitola 1.3) může probíhat podle Keldyshovy teorie [32] buď ve vícefotonovém režimu ($\gamma_K \gg 1$), nebo v režimu silného pole ($\gamma_K \ll 1$), kde Keldyshův parametr γ_K je definován podle rovnice (18). Dalším důležitým parametrem, který ovšem nevystupuje v Keldyshově parametru γ_K , je časová délka laserových pulsů τ . Pokud pro charakteristickou dobu rozptylu nosičů náboje τ_s platí, že $\tau \ll \tau_s$, můžeme považovat interakci během jednoho pulsu za koherentní. Rozptylové časy (nosič náboje – nosič náboje, nosič náboje – fonon) se v krystalických pevných látkách pohybují v řádech $\tau_s \gg 10$ fs [78], ovšem rychlost rozptylu momentu hybnosti elektronů při interakci se silným optickým polem může být mnohem kratší. Nedávné studie ukazují, že experimentální výsledky generace vysokých harmonických v pevných látkách se shodují s teoretickým modelem pouze pro extrémně krátké časy rozfázování $T_2 < 3$ fs [79].

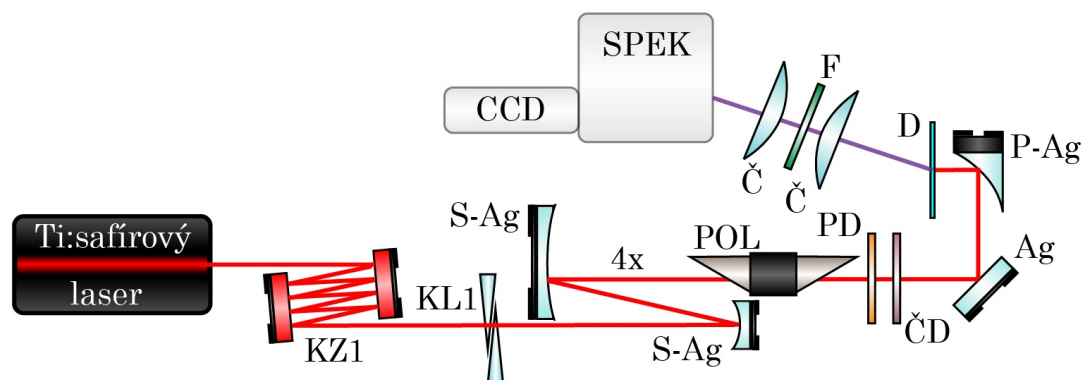
4.1 Luminiscence excitonu v diamantu

Několika-cyklové laserové pulsy z Ti:safírového oscilátoru Rainbow byly fokusovány stříbrným mimoosým parabolickým zrcadlem o ohniskové vzdálenosti 15 mm do monokrystalického diamantu D1. Před fokusací do krystalu byl svazek $2 \times$ rozšířen teleskopem ze dvou stříbrných sférických zrcadel. Díky vysoké numerické apertuře bylo možné dosáhnout poloměru svazku v ohnisku $w_0 = 1,4 \mu\text{m}$ a maximální

špičkové intenzity uvnitř vzorku $I_0 = 2,2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Do výpočtu intenzity podle vztahu:

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_{\text{ref}} |A|^2 \quad (28)$$

s indexem lomu diamantu n_{ref} byly zahrnuty Fresnelovy ztráty na předním rozhraní vzorku a stínění amplitudy elektrického pole A_0 permitivitou prostředí. Dále jsme uvažovali gaussovské rozložení intenzity pulsů v čase i prostoru. Polarizace laserového svazku byla ovládána pomocí širokospektrální půlvlnné a čtvrtvlnné destičky. Jako attenuátor byl zvolen proměnný neutrální filtr. Disperze byla ovládána párem čerpaných zrcadel a klíny z taveného křemene tak, aby byl laserový puls nejkratší v prostorovém ohnisku přibližně $100 \mu\text{m}$ pod předním rozhraním diamantové destičky. Schéma experimentálního uspořádání najdeme na Obr. 11.



Obr. 11. Schéma experimentálního uspořádání pro měření anizotropie a polarizační závislosti rychlosti generace nosičů náboje s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014, KL1 – křemenné klíny, S-Ag – stříbrná sférická zrcadla (teleskop), POL – širokospektrální polarizátor OA512, PD – širokospektrální půlvlnná destička OA232, ČD – širokospektrální čtvrtvlnná destička OA229, Ag – stříbrné zrcadlo, P-Ag – mimoosé stříbrné parabolická zrcadlo 15 mm, D – diamant D1, Č – čočka, F – spektrální filtr 239FS25-25, SPEK – spektrograf se CCD kamerou.

Při interakci diamantu s ultrakrátkými laserovými pulsy s vysokými špičkovými intenzitami dochází k vícefotonové absorpci

popsané v kapitole 1.3. Diamant je nepřímý polovodič s velkou šířkou zakázaného pásu (viz kapitola 1.4). V experimentu však pozorujeme pouze přímé přechody, jelikož zákon zachování hybnosti by pro nepřímý přechod vyžadoval účast fononu. Rychlost přímého přechodu v lineárním režimu je přibližně o 2 řády vyšší než v případě nepřímého přechodu [80]. Pro excitaci elektronů přímými přechody ($E_{g,d} = 7,3 - 7,4$ eV [38]) z valenčního do vodivostního pásu diamantu je se střední energií 1,6 eV zapotřebí 5 fotonů (pětifotonová absorpce).

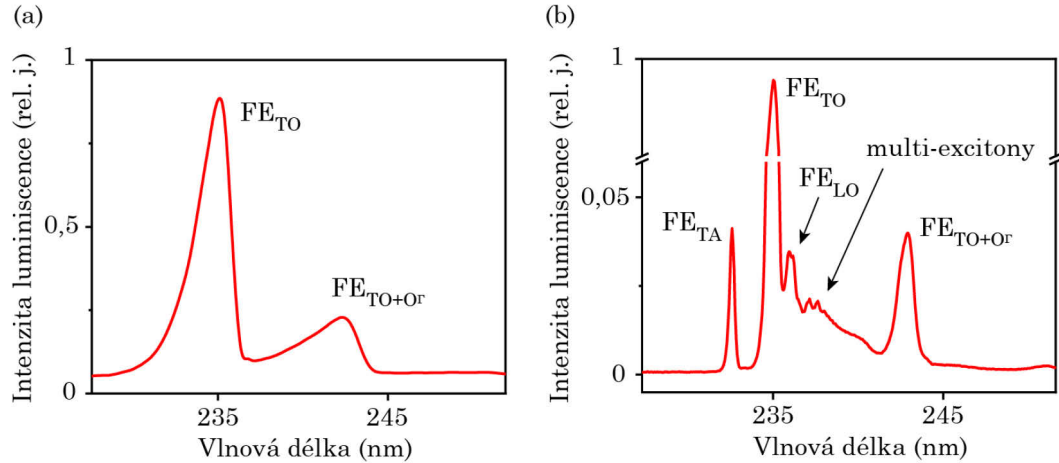
Abychom zjistili, v jakém režimu interakce se podle Keldyshovy teorie [32] nacházíme, je nutné odhadnout bezrozměrný Keldyshův parametr γ_K podle rovnice (18) v kapitole 1.3. Maximální amplituda elektrického pole uvnitř vzorku je $|A_0| = 8$ V/nm. Redukovaná hmotnost elektronu a díry m^* daná vztahem:

$$m^* = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1} \quad (29)$$

s efektivní hmotností elektronu m_e a díry m_h je určena v okolí bodu Γ Brillouinovy zóny pomocí teorie funkcionalu hustoty – DFT (z ang. density functional theory) s aproximací lokální hustoty – LDA (z ang. local-density approximation) korelačně-výměnného potenciálu. Pro různé krystalografické směry v diamantu dostáváme různé hodnoty redukované hmotnosti: $m_{(100)}^* = 0,25m_0$ a $m_{(110)}^* = 0,3m_0$, kde m_0 je hmotnost volného elektronu. S těmito hodnotami vychází Keldyshův parametr $\gamma_K \approx 1$, což znamená, že se pro maximální špičkové intenzity dostáváme na hranici přechodu mezi vícefotonovým režimem a režimem silného pole.

Volné elektron-děrové páry vygenerované pětifotonovou absorpcí se termalizují vlivem rozptylu na nosičích náboje. Posléze relaxují (interakce s fonony) do minima vodivostního pásu, kde se formují do volných Wannierových excitonů [81]. Excitony následně zářivě rekombinují s emisí TO fononu (mohou rekombinovat nezářivě na lokalizovaných stavech v zakázaném pásu nebo na povrchových stavech vlivem defektů v krystalu). Luminiscence excitonu diamantu byla měřena pomocí spektrografu se CCD kamerou (z ang. charge-coupled device) a soustavou

křemenných čoček a spektrálního úzkopásmového filtru v UV oblasti (z ang. ultraviolet). Luminiscenci excitonu při pokojové teplotě najdeme na Obr. 12. (a) a při 15 K na Obr. 12. (b), kde kromě nepřímé rekombinace s asistencí jednoho TO, TA, LO fononu a další repliky TO+O^Γ najdeme rovněž při silném buzení pás multi-excitonů.



Obr. 12. Luminiscence excitonu v diamantu (a) při 300 K a (b) při 15 K s podrobnější strukturou a multi-excitony. Horní část grafu po přerušení je v logaritmické škále. Označení jednotlivých píků: FE_{TO} – volný exciton s emisí TO fononu, FE_{TO+O^Γ} – fononová replika volného excitonu s emisí TO fononu, FE_{TA} – volný exciton s emisí TA fononu, FE_{LO} – volný exciton s emisí LO fononu.

Pomocí časové a spektrální integrace signálu z luminiscence excitonu můžeme získat informaci o celkovém počtu excitovaných nosičů N_{tot} . Při vyšších hustotách nosičů náboje dochází k Augerově rekombinaci, která způsobuje nelineární závislost mezi měřeným signálem a N_{tot} . Nelinearity vyvolané Augerovou rekombinací v krátkém časovém úseku po excitaci mohou způsobit pokles sklonu měřené fotoluminiscence jako funkce excitované populace nosičů. Pokud je hustota generovaných nosičů menší než Mottův přechod, který má v diamantu hodnotu $n_{\text{Mott}} = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [82], intenzita luminiscence je úměrná celkovému počtu excitovaných nosičů N_{FE} a nelineární efekty mohou být zanedbány. Nicméně teplotní rovnováha mezi populacemi excitonů a volných nosičů

náboje je závislá na teplotě a hustotě nosičů [83,84] a způsobuje nelineární závislost výtěžku fotoluminiscence na N_{tot} . Poměr mezi hustotou excitonů n_{FE} a hustotou volných nosičů n_{FC} v termální rovnováze může být popsán statistickou rovnovážnou konstantou:

$$n_{\text{Eq}} = \frac{n_{\text{FC}}^2}{n_{\text{FE}}} = \frac{g_e g_h}{g_{\text{FE}}} \left(\frac{m_{\text{Eq}} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{FE}}}{k_B T}\right), \quad (30)$$

kde $g_e = 6$, $g_h = 2$ a $g_{\text{FE}} = 12$ jsou degenerační faktory elektronů, děr a volných excitonů, $m_{\text{Eq}} = m_e m_h / m_{\text{FE}}$ s efektivními hodnotami elektronu m_e , díry m_h a volného excitonu m_{FE} , T je termodynamická teplota a k_B je Boltzmannova konstanta. Při homogenním rozložení hustoty excitovaných nosičů náboje lze celkový počet excitovaných nosičů vypočítat z celkového počtu excitonů N_{FE} jako:

$$N_{\text{tot}} = N_{\text{FE}} \left(1 + \sqrt{n_{\text{Eq}}/n_{\text{FE}}} \right). \quad (31)$$

V experimentu je ovšem hustota excitovaných nosičů nehomogenní z důvodu závislosti generace nosičů na páté mocnině špičkové intenzity v ohnisku gaussovského svazku. Po excitaci navíc nosiče náboje relativně rychle difundují (desítky pikosekund) z malé oblasti excitace ($w_0 = 1,4 \mu\text{m}$) vlivem velkého gradientu hustoty nosičů. Doba života excitonu v diamantu za pokojové teploty je $\tau_{\text{FE}} = 700 \text{ ns}$ [85], což je o hodně delší než relaxační doba nosičů náboje pohybující se okolo 30 ps [86] a difuze s časovou konstantou 5 – 10 ps [85]. Při časově integrované detekci tedy většina signálu luminiscence pochází z excitonů relaxovaných do minima vodivostního pásu s malou hustotou, což také souhlasí s experimentálním pozorováním, kdy se tvar luminiscenčního spektra excitonu nemění ani pro nejvyšší hustoty nosičů náboje $n = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ daleko převyšující Mottův přechod, což umožňuje vytvoření elektron-děrového plazmatu. Při nízkých hustotách nosičů závisí při pokojové teplotě hustota excitonů na hustotě nosičů přibližně kvadraticky. Pro určení správné hodnoty celkového počtu excitovaných nosičů N_{tot} a špičkovou hustotu nosičů byla provedena kalibrační měření (viz kapitola 4.3).

4.2 Nelineární generace multi-excitonů

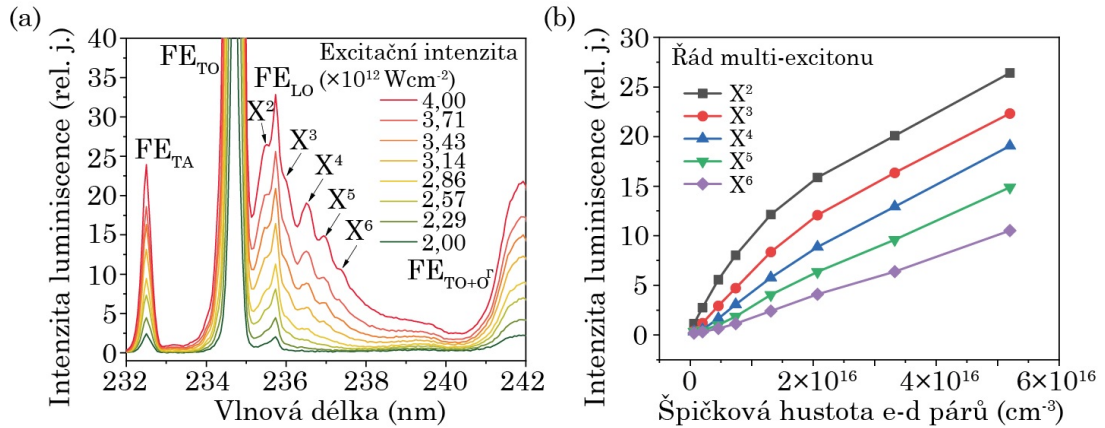
Při pokojové teplotě pozorujeme v luminiscenčním spektru diamantu charakteristický pík na 234,7 nm (luminiscence volného excitonu s emisí TO fononu) a fononovou repliku na 241,9 nm (viz Obr. 12. (a)). Mnohem podrobnější strukturu pozorujeme při nízkých teplotách (viz Obr. 12. (b)). Na Obr. 13. (a) najdeme luminiscenční spektra diamantu při 15 K pro různé intenzity excitace. Lze identifikovat excitonovou luminiscenci s emisí TA fononu a LO fononu na 232,5 nm a 235,7 nm. Při vyšších intenzitách excitace sledujeme také multi-excitony až do šestého řádu ($X^2 - X^6$).

Při vysokých hustotách nosičů náboje byla již dříve při teplotách pod kritickou teplotou v diamantu pozorována elektron-děrová kapalina – EHL (z ang. electrone-hole liquid), která se formovala do elektron-děrových kapek – EHD (z ang. electrone-hole droplets) [87,88]. Bylo teoreticky ukázáno, že při EHL kondenzaci se při nízkých teplotách (13 K) tvoří poměrně malé kapky obsahující pouze několik vázaných excitonů. Důvodem je silná Augerova rekombinace vedoucí ke krátké době života excitovaných nosičů [89]. V tomto experimentu pozorujeme pouze multi-excitony do šestého řádu, přítomnost širokého pásma EHL je významně potlačena kvůli omezené hustotě nosičů náboje.

Špičkové hustoty nosičů náboje byly určeny z kalibračních měření popsaných v následující kapitole 4.3. Maximální špičková hustota nosičů náboje dosažená v experimentu je $n_{0,\max} = 5,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, což odpovídá maximální špičkové intenzitě $I_{\max} = 4 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ uvnitř vzorku. Změřená spektra na Obr. 13. (a) ukazují, že i při maximální špičkové intenzitě stále pracujeme pod kritickou hustotou nosičů náboje pro kondenzaci do EHL.

Hodnoty maxim fotoluminiscenčních intenzit multi-excitonů v diamantu do šestého řádu jsou znázorněny na Obr. 13. (b) jako funkce špičkové hustoty nosičů náboje. Zatímco pro nejvyšší šestý řád multi-excitonu X^6 pozorujeme přibližně lineární závislost na hustotě nosičů

náboje, hodnoty fotoluminiscence multi-excitonů nižších řádů ($X^2 - X^5$) vykazují sub-lineární závislost. Na téma nelineární generace multi-excitonů v diamantu připravujeme manuskript [16].



Obr. 13. (a) Fotoluminiscenční spektra diamantu při vysoce nelineární excitaci několika-cyklovými laserovými pulsy (1,6 eV, 6,5 fs) pro různé excitační intenzity. Pozorujeme luminiscenci excitonu s emisí TO fononu FE_{TO} , fononovou repliku FE_{TO+O^I} , excitonovou luminiscenci s emisí TA fononu a LO fononu FE_{TA} a FE_{LO} a pás multi-excitonů $X^2 - X^6$. (b) Maxima intenzity luminiscence pro multi-excitony $X^2 - X^6$ v závislosti na špičkové hustotě elektron-děrových párů.

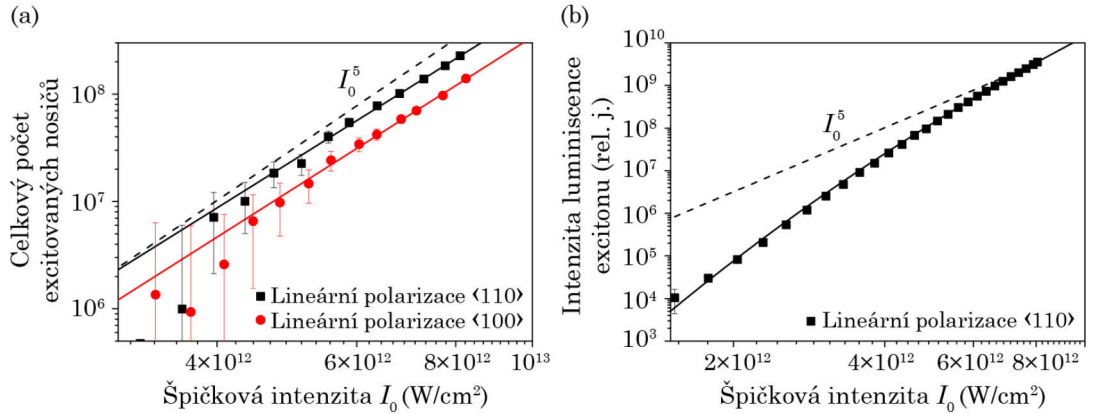
4.3 Kalibrace excitované populace nosičů

V této části se budeme věnovat kalibraci excitované populace nosičů náboje měřené časově integrovanou luminiscencí excitonu pomocí nelineární absorpce. Měřili jsme kalibrační křivku porovnávající počet absorbovaných fotonů a intenzitu fotoluminiscence excitonu při stejném experimentálním uspořádání. Nelineární efekty, jako Augerova rekombinace a závislost teplotní rovnováhy mezi populacemi excitonů a volných nosičů na teplotě a hustotě nosičů náboje, jsou popsány v kapitole 4.1. V experimentálním uspořádání jsme měřili výkon prošlého světla diamantového vzorku D1 umístěného v ohnisku a mimo ohnisko laserového svazku. Vzorek byl posouván ve směru šíření svazku o 500 μm , zatímco Rayleighova vzdálenost ve vzorku je pouhých $z_R = 19 \mu\text{m}$. Po

posunu vzorku mimo ohnisko nebyl pozorovatelný signál z absorpce ani luminiscence excitonu. Energie W , která se nelineárně absorbovala během jednoho pulsu ve vzorku, byla získána odečtením výkonů prošlého světla v nelineárním režimu (v ohnisku) a lineárním režimu (mimo ohnisko) a následným vydělením opakovací frekvencí laseru $f_{\text{rep}} = 75$ MHz. Intenzitní závislost byla vždy měřena pro dva různé směry polarizace vzhledem ke krystalografickým osám diamantu (otočení o 45°). Změřená data pro lineárně polarizované světlo podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ najdeme na Obr. 14. (a) společně s fitovanými funkcemi $W = I_0^x$, parametry fitu mají hodnoty $x_{\langle 110 \rangle} = 4,61$ a $x_{\langle 100 \rangle} = 4,68$. Experimentální data velice dobře souhlasí s předpokládanou závislostí pro pětifotonovou absorpci $W \approx I_0^5$, kterou rovněž najdeme na Obr. 14. (a). Celkový počet excitovaných nosičů je vypočítán jako:

$$N_{\text{tot}} = W/(5\hbar\omega), \quad (32)$$

kde ω je střední úhlová frekvence laserových pulsů.



Obr. 14. (a) Celkový počet excitovaných nosičů N_{tot} jako funkce špičkové intenzity I_0 získaný z měření nelineární absorpce pro lineárně polarizované světlo podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ (černé čtverce) a $\langle 100 \rangle$ (červené kruhy) včetně fitů $W = I_0^x$ s hodnotami parametrů $x_{\langle 110 \rangle} = 4,61$ a $x_{\langle 100 \rangle} = 4,68$. Vyznačena je teoretická závislost pro pětifotonovou absorpci (černě přerušovaně). (b) Intenzita luminiscence excitonu η jako funkce špičkové intenzity I_0 (černé čtverce) včetně fitu $\eta = a(I_0)^{b(I_0)^{-c}}$. Rovněž je vyznačena závislost pro pětifotonovou absorpci (černě přerušovaně). Publikováno v [17].

Při výpočtu celkového počtu excitovaných nosičů z luminiscenčních měření jsme předpokládali, že intenzita fotoluminiscence η závisí pouze na hustotě nosičů náboje a nikoli na polarizačním stavu světla. Vzhledem k tomu, že luminiscence excitonu pochází ze spontánní emise nosičů náboje relaxovaných do minima vodivostního pásu, je tento předpoklad oprávněný. Intenzita luminiscence excitonu η byla měřena pro polarizaci podél krystalografického směru $\langle 110 \rangle$ a společně se závislostí $\eta \approx I_0^5$ ji najdeme na Obr. 14. (b). Abychom získali kalibrační křivku, fitovali jsme změřená data libovolně zvolenou monotónně rostoucí funkcí $\eta = a(I_0)^{b(I_0)^{-c}}$ s fitovacími parametry a , b a c tak, aby nejlépe seděla na změřenou křivku. Pro tuto fitovací funkci existuje díky monotónnosti funkce inverzní $I_0(\eta)$. Kalibrační funkci $N_{\text{tot}}(\eta)$ pak získáme kombinací změřené závislosti $N_{\text{tot}}(I_0)$ a inverzní funkce $I_0(\eta)$. Celkový počet excitovaných nosičů N_{tot} je z fotoluminiscenčních měření získán vynásobením intenzity fotoluminiscence kalibrační křivkou $N_{\text{tot}}(\eta)$, jelikož používáme stejné experimentální uspořádání pro obě měření.

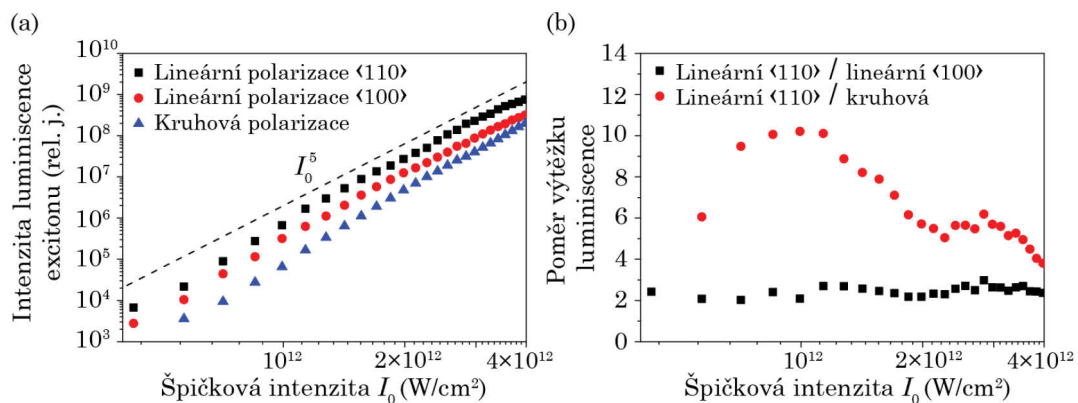
Špičkovou hustotu excitovaných nosičů n_{peak} můžeme vypočítat z N_{tot} při uvážení prostorového rozložení hustoty $n(r) = \xi[I(r)]^5$. Výraz pro N_{tot} má tvar:

$$N_{\text{tot}} = \int_V n(r) dV = 2\pi\xi \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \int_0^\infty \left[I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-2\left(\frac{r}{w(z)}\right)^2} \right]^5 r \cdot dr dz, \quad (33)$$

kde $w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_R)^2}$ a $z_R = \frac{n_{\text{ref}} \pi w_0^2}{\lambda}$ je Rayleighova vzdálenost a λ je střední vakuová vlnová délka laserových pulsů, z je souřadnice ve směru šíření světla, I_0 je špičková intenzita, d je tloušťka vzorku a ξ je konstanta získaná z kalibrace. Špičková hustota nosičů náboje je pak:

$$n_0 = \xi I_0. \quad (34)$$

Kalibrace je zatížena mnoha nejistotami měření, odhadujeme, že relativní chyba určení špičkové hustoty nosičů náboje je $\approx 30\%$. Relativní chyba při porovnání špičkové hustoty náboje pro dva různé směry polarizace je však mnohem menší ($\approx 5\%$.)



Obr. 15. (a) Intenzita luminescence excitonu η jako funkce špičkové intenzity I_0 při teplotě 50 K pro lineárně polarizované světlo podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ (černé čtverce) a $\langle 100 \rangle$ (červené kruhy) a pro kruhově polarizované světlo (modré trojúhelníky). Vyznačena je teoretická závislost pro pětifotonovou absorpci (černě přerušovaně). (b) Poměr výtěžku luminescence pro lineárně polarizované světlo podél krystalografického směru $\langle 110 \rangle$ vůči lineárně polarizovanému světlu podél $\langle 100 \rangle$ (černé kruhy) a vůči kruhově polarizovanému světlu (červené kruhy). Publikováno v [17].

Kalibrace provedená pomocí absorpčních měření je použita pro vyšší špičkové intenzity, kde je nelineární absorpce měřena s vyšší přesností. Abychom získali přesnější informace o rychlosti generace nosičů náboje pro dva různé směry polarizace i při nízkých intenzitách, změřili jsme intenzitní závislost luminescence excitonu při nízké teplotě $T = 50$ K. Hodnota rovnovážné konstanty při této teplotě klesne na $n_{\text{Eq}} \approx 10^9 \text{ cm}^{-3}$, což při hustotách nosičů v našich experimentech znamená, že ve vzorku prakticky nejsou žádné volné nosiče náboje. Změřená intenzita fotoluminescence je tedy přímo úměrná počtu excitovaných nosičů přes mnoho řádů hustoty nosičů. Změřená data společně s předpokládanou pětifotonovou závislostí pro různé polarizační stavy a jejich poměry najdeme na Obr. 15.

4.4 Anizotropie vícefotonové rychlosti generace

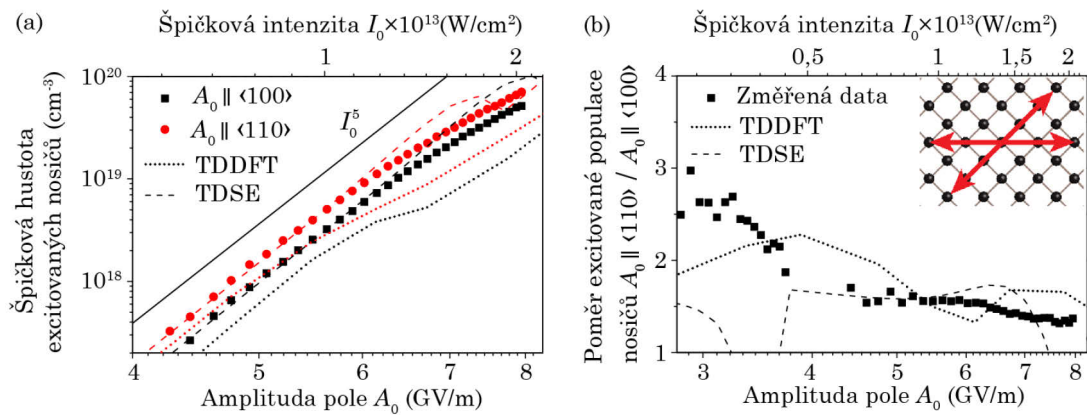
Nejprve jsme se zabývali anizotropií rychlosti generace nosičů náboje v diamantu. Při zkoumání vlastností pětifotonové absorpce jsme zjistili, že intenzita luminiscence excitonu je silně závislá na směru lineární polarizace (ovládané širokospektrální půlvlnou destičkou), přestože je diamant opticky izotropní materiál. Jedním z možných vysvětlení mohla být změna odrazivosti fokusačního zrcadla pro s a p polarizaci laserového svazku, přičemž i malá změna odrazivosti by mohla díky silně nelineárnímu procesu generace nosičů způsobit velkou změnu intenzity luminiscence excitonu. Tento efekt byl ovšem zanedbatelný oproti pozorované anizotropii rychlosti generace, kterou jsme navíc nadále měřili pomocí změny orientace vzorku.

Měření anizotropie probíhalo za pokojové teploty a byla použita kalibrace z kapitoly 4.3. Na Obr. 16. (a) je znázorněna závislost špičkové hustoty excitovaných nosičů náboje na maximální amplitudě pole (resp. špičkové intenzitě) excitačních pulsů pro polarizaci podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ diamantu. Sklon intenzitní závislosti postupně s rostoucí intenzitou klesá. Měření bylo provedeno i při teplotě 50 K, kde sklon velmi dobře kopíruje předpokládanou závislost na páté mocnině intenzity (viz Obr. 15. (a)).

Při vyšších intenzitách pozorujeme pokles sklonu křivky. Ten je způsoben zvětšením šířky zakázaného pásu při rostoucí intenzitě vlivem ponderomotivní energie U_p související se střední energií oscilujících excitovaných elektronů a děr v optickém poli a počátkem kvantového tunelování (režim silného pole). Rozšiřování zakázaného pásu navíc způsobuje, že při určitých kritických hodnotách se skokově sníží pravděpodobnost vícefotonového přechodu, jelikož pro překonání energetické bariéry je zapotřebí dalšího fotonu navíc – zavírání kanálu vícefotonové absorpce (ang. multiphoton channel closing) [90,91]. Studium kvantového tunelování v režimu silného pole s $\gamma_K \ll 1$, kdy očekáváme

saturaci rychlosti generace nosičů náboje, není možné z důvodu omezené maximální špičkové intenzity laseru.

Společně se změřenými výsledky na Obr. 16. (a) najdeme i porovnání s numerickými výpočty využívající TDDFT (tečkovaně) a TDSE (přerušovaně). Odchylka experimentální křivky od TDDFT je zřejmě způsobena nehomogenním prostorovým rozložením intenzity laserového svazku, což může způsobit rozdíl mezi absolutními hodnotami, ovšem tvarově jsou křivky velmi podobné. Více informací o numerických výpočtech je uvedeno v kapitole 4.6.



Obr. 16. (a) Změřená špičková hustota nosičů náboje jako funkce špičkové intenzity (horní osa), resp. amplitudy pole (dolní osa), pro lineární polarizace podél směrů $\langle 100 \rangle$ (černé čtverce) a $\langle 110 \rangle$ (červené kruhy) v porovnání s numerickými výpočty TDDFT (tečkovaně) a TDSE (přerušovaně). Vyznačena je teoretická závislost pro pětifotonovou absorpci (černě). (b) Změřený poměr excitované populace nosičů náboje s lineárními polarizacemi podél směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ (černé čtverce) v porovnání s numerickými výpočty TDDFT (tečkovaně) a TDSE (přerušovaně). Na vloženém obrázku v pravém horním rohu najdeme projekce polarizace laserového svazku do krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ diamantu. Publikováno v [17].

Poměr mezi změřenou špičkovou hustotou vygenerovaných nosičů náboje pro dvě lineární polarizace podél směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ najdeme včetně numerických výpočtů TDDFT a TDSE na Obr. 16. (b). Tato

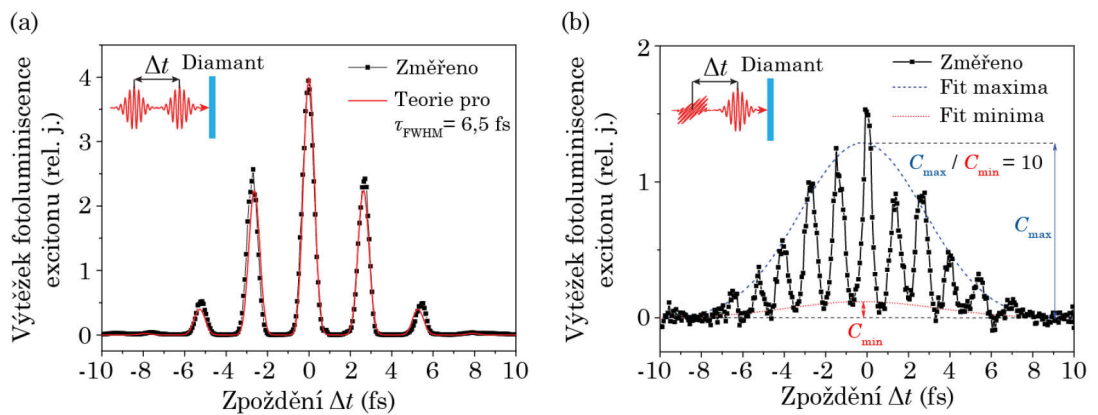
anizotropie rychlosti generace nosičů náboje vyplývá ze symetrie krystalu, kde hlavní roli má pásová struktura a anizotropie efektivních hmotností nosičů náboje v těchto dvou směrech [92,93]. Projekce polarizace do $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ význačných krystalografických směrů vzorku najdeme v pravém horním rohu Obr. 16. (b). Z experimentálních dat vidíme, že s rostoucí špičkovou intenzitou se poměr počtu excitovaných nosičů snižuje. Tento trend je zároveň podpořen numerickými výpočty TDDFT (tečkovaně) a TDSE (přerušovaně) a také úvahou, že poměr by se měl v limitním případě blížit k 1, jelikož vlivem režimu silného pole převáží efekt kvantového tunelování nad vícefotonovými přechody. Hluboké zářezy v TDSE výpočtech souvisí se zavíráním kanálu vícefotonového přechodu (viz výše), kdy kanál je pro směr $\langle 110 \rangle$ uzavřen z důvodu rozšíření zakázaného pásu, avšak díky rozdílným efektivním hmotnostem zůstává kanál pro směr $\langle 100 \rangle$ nadále otevřený.

V následujícím experimentu jsme chtěli ověřit, zda ve vzorku D1 neexistují stavy uvnitř zakázaného pásu, které by rezonančně zvyšovaly pravděpodobnost přechodu. V ideálním krystalu tyto lokalizované stavy nenajdeme, ovšem jakékoliv příměsi, defekty a povrchové stavy mohou vícefotonové přechody ovlivnit. Sestavili jsme Mach-Zehnderův interferometr a měřili jsme časově a spektrálně integrovaný signál z luminescence excitonu v diamantu v závislosti na zpoždění dvou několika-cyklových pulsů Δt fokusovaných na vzorek. Svazek byl rozdělen do dvou ramen a následně spojen pomocí širokospektrálních děličů svazku s poměrem 50/50. Relativní zpoždění bylo ovládáno pomocí zpožďovací dráhy v jednom z ramen interferometru a pomocí dvou širokospektrálních půlvlnných destiček bylo možné v každém rameni ovládat polarizaci svazku nezávisle.

Výsledná korelační křivka pro dva laserové pulsy s oběma polarizacemi podél směru $\langle 110 \rangle$ byla porovnána s teoretickou intenzitní autokorelací 5. řádu gaussovského pulsu o časové délce $\tau_{\text{FWHM}} = 6,5$ fs ve tvaru:

$$I^{(5)}(\Delta t) \approx [1 + \cos(\omega\Delta t)]^5 \exp\left(-\ln 2 \frac{5t^2}{\tau_{\text{FWHM}}^2}\right). \quad (35)$$

Na Obr. 17. (a) vidíme, že teoretická křivka pro pětifotonový přechod (červeně) z rovnice (35) oscilující s periodou 2,6 fs velmi dobře sedí na experimentálně změřenou korelační křivku (černé čtverce). Kdyby vzorek obsahoval rezonanční hladiny uvnitř zakázaného pásu s konečnou dobou života, v jejich důsledku bychom pozorovali roztažení korelační křivky. Tento efekt není pozorován, a proto můžeme tvrdit, že ve studovaném diamantovém vzorku D1 se tyto rezonanční hladiny nevyskytují.



Obr. 17. (a) Výtěžek fotoluminiscence volného excitonu v diamantu jako funkce zpoždění Δt mezi dvěma několika-cyklovými pulsy s rovnoběžnými lineárními polarizacemi podél krystalografického směru $\langle 110 \rangle$ a (b) kolmými polarizacemi ve směrech $\langle 110 \rangle$ a $\langle 010 \rangle$ s vyznačeným poměrem maxima a minima obálky korelační křivky. Publikováno v [17].

V dalším experimentu jsme otočili polarizaci svazku o 90° v jednom rameni Mach-Zehnderova interferometru na směr $\langle 010 \rangle$. Výsledkem byla neočekávaná korelační křivka (viz Obr. 17. (b)) oscilující s Δt na dvojnásobné frekvenci. Tento efekt můžeme vysvětlit silnou závislostí rychlosti generace nosičů náboje na elipticitě světla, která bude popsána v následující kapitole 4.5.

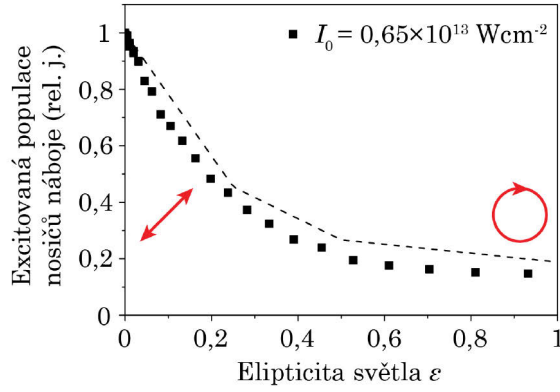
4.5 Závislost rychlosti generace na polarizačním stavu

Experiment (měření korelačních křivek pomocí Mach-Zehnderova interferometru) popsany v předchozí kapitole 4.4 jsme nyní upravili – dvě ramena interferometru s přibližně stejnými poměry výkonů mají nyní kolmé polarizace podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 010 \rangle$. Při změnách časového zpoždění dvou laserových svazků s navzájem kolmými lineárními polarizacemi se mění polarizační stav výsledného pole od lineárně polarizovaného světla ve směru $\langle 110 \rangle$, přes kruhově polarizované světlo, lineárně polarizované světlo ve směru $\langle 1-10 \rangle$ po kruhově polarizované s opačnou točivostí. Změřenou korelační křivku najdeme na Obr. 17. (b). Vzhledem k tomu, že výsledné světlo změní svůj polarizační stav z lineární polarizace na kruhovou dvakrát za jednu optickou periodu $T = 2\pi c/\omega$, pozorujeme oscilace na dvojnásobné frekvenci 2ω . Je tedy zřejmé, že počet excitovaných nosičů silně závislí na elipticitě polarizace excitačního světla.

Na Obr. 17. (b) jsou vyznačené fity Gaussovou funkcí pro maxima (modře) a minima (červeně) korelační křivky. Z poměru maximálních hodnot obou fitovaných funkcí dostáváme poměr výtěžku fotoluminiscence pro lineární a kruhovou polarizaci $\eta_{\text{lin}}^{(\text{FE})}/\eta_{\text{kruh}}^{(\text{FE})} = 10 \pm 1$, což při uvážení kalibrace z kapitoly 4.3 vede k poměru rychlostí generace nosičů náboje a účinných průřezů pětifotonového přechodu $\sigma_{\text{lin}}^{(5)}/\sigma_{\text{kruh}}^{(5)} = 7 \pm 1$, kde účinný průřez σ je definován pomocí změny hustoty volných nosičů n :

$$\frac{dn}{dt} = n_0 \sigma^{(5)} I^5(t), \quad (36)$$

ve kterém n_0 představuje hustotu atomů. Závislost rychlosti generace nosičů vícefotonovými přechody na elipticitě excitačního světla se zdá být univerzální jev bez ohledu na použitý materiál. Podobné výsledky byly pozorovány například v křemenu nebo safíru [94].



Obr. 18. Změřená excitovaná populace nosičů náboje (černé čtverce) v závislosti na elipticitě světla $\varepsilon = I^{(110)}/I^{(1-10)}$ ($\varepsilon = 0$ odpovídá lineární polarizaci podél směru $I^{(110)}$ a $\varepsilon = 1$ kruhové polarizaci) pro špičkovou intenzitu $I_0 = 0,65 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$. Přerušovanou křivkou jsou vyznačena teoretická data. Publikováno v [17].

V následujícím experimentu jsme měřili závislost rychlosti generace nosičů náboje na elipticitě světla definované jako:

$$\varepsilon = I^{(110)}/I^{(1-10)} \quad (37)$$

v jednosvazkovém experimentu pomocí signálu z luminiscence excitonu v diamantu při konstantní intenzitě excitace $I_0 = 0,65 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$. Na Obr. 18 vidíme, že i pro poměrně malý nárůst elipticity excitačního svazku začne rychlost přechodu strmě klesat. Poměr $\sigma_{\text{lin}}^{(5)}/\sigma_{\text{kruh}}^{(5)}$ navíc není konstantní, ale zmenšuje se s rostoucí intenzitou (viz Obr. 19, vložený graf vpravo dole), což je ve shodě s teoretickými simulacemi popsány v následující kapitole 4.6.

4.6 Teoretický model a numerické výpočty

Důležitým předpokladem umožňující zjednodušení teoretického modelu je adiabatičnost změny elektronické struktury při interakci látky s vnějším polem. Adiabatická poruchová teorie vychází z článku Keldyshe z roku 1965 [32], kde poprvé teoreticky studoval ionizaci atomů a pevných látek při osvětlení silným oscilujícím elektromagnetickým polem. Pokud je zkoumaný materiál vystaven silnému elektromagnetickému poli, nejvyšší

frekvence, při které systém ještě dokáže reagovat na urychlující sílu, je dána zakázaným pásem jako E_g/\hbar . V případě nerezonanční vícefotonové interakce je optická frekvence $\omega \ll E_g/\hbar$ a systém okamžitě reaguje na přiložené laserové pole. Dynamiku lze tedy popsat pomocí TDSE v adiabatické aproximaci, což se při interakci světla v blízké infračervené oblasti se širokopásmovými polovodiči a dielektriky běžně používá [95–98]. Teoretický model a numerické výpočty realizoval Tomohito Otake (*Kansai Photon Science Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), Kyoto 619-0215, Japan*).

Pro teoretický popis vícefotonové generace nosičů náboje a její závislost na intenzitě a polarizačním stavu řešíme TDSE. Schrödingerovu rovnici v atomových jednotkách pro vlnovou funkci elektronu $\psi(\vec{r}, t)$ můžeme psát jako:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left\{ \frac{[\hat{p} + \frac{e}{c} A(t)]^2}{2m_0} + \hat{V}_{\text{latt}}(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}, t), \quad (38)$$

kde \hat{p} je operátor hybnosti, $A(t)$ je vektorový potenciál optického pole a $\hat{V}_{\text{latt}}(\vec{r})$ je efektivní periodický potenciál vytvořený krystalickou mříží a okolními elektrony. Vektorový potenciál monochromatické vlny s frekvencí ω a amplitudou A_0 definujeme jako $\vec{A}(t) = [A_0 \cos(\omega t), 0, 0]$ pro lineární polarizaci a $\vec{A}(t) = [\frac{A_0}{\sqrt{2}} \cos(\omega t), \frac{A_0}{\sqrt{2}} \sin(\omega t), 0]$ pro kruhovou polarizaci. Energetická struktura diamantu je v blízkosti přímého přechodu popsána dvoupásovým parabolickým systémem. Excitační energii můžeme psát jako:

$$E(\vec{k}) = E_{c,\vec{k}} - E_{v,\vec{k}} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (39)$$

s energiemi vodivostního pásu $E_{c,\vec{k}}$ a valenčního pásu $E_{v,\vec{k}}$.

Schrödingerova rovnice (38) je řešena pomocí rozvoje vlnových funkcí do tzv. Houstonových funkcí [99] a výpočtem amplitudových koeficientů pravděpodobnosti přechodu. Výsledné amplitudy pravděpodobnosti přechodu získáme integrací přes celou Brillouinovu zónu [91,100,101] pro lineární polarizaci jako:

$$W_{\text{lin}} = \frac{e^2 A_0^2 |P_{\text{vc}}|^2 m^{*3/2}}{2\sqrt{2}\pi m_0^2 c^2} \times \int \sin\theta' \sum_{l=l_0}^{+\infty} [J_{l-1}(\alpha', \beta) + J_{l+1}(\alpha', \beta)]^2 \sqrt{\kappa_l} d\theta' \quad (40)$$

a pro kruhovou polarizaci jako:

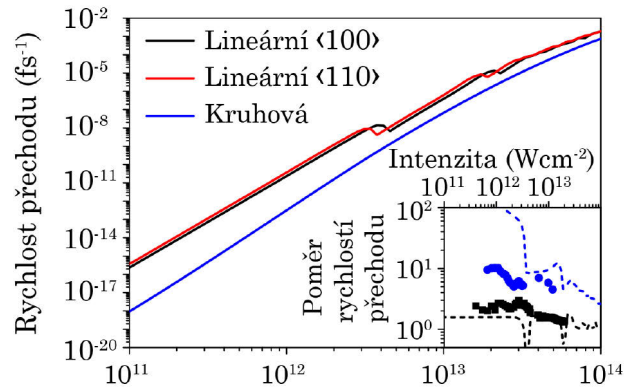
$$W_{\text{kruh}} = \frac{e^2 A_0^2 |P_{\text{vc}}|^2 m^{*3/2}}{2\sqrt{2}\pi m_0^2 c^2} \times \int \sin\theta' \sum_{l=l_0}^{+\infty} [J_{l-1}^2(\eta') + J_{l+1}^2(\eta')] \sqrt{\kappa_l} d\theta', \quad (41)$$

kde $P_{\text{vc}} \approx m_0 / (2\sqrt{E_g/m^*})$ je element mezipásové matice přechodu, u kterého předpokládáme, že je nezávislý na vlnovém vektoru \vec{k} , dále $J_i(u, v) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} J_{i-2j}(u) J_j(v)$ jsou zobecněné Besselovy funkce a $J_i(u)$ jsou Besselovy funkce i -tého řádu prvního druhu, $\kappa_l = l\omega - (E_g + U_p)$, $\alpha' = (eA_0\sqrt{2\kappa_l}\cos\theta') / (\sqrt{m^*}\omega c)$, dále $\beta = (e^2 A_0^2) / (8m^*\omega c^2)$ a konečně $\eta' = (eA_0\sqrt{\kappa_l}\sin\theta') / (\sqrt{m^*}\omega c)$.

Rychlosti přechodu vypočítané pomocí rovnic (40) a (41) najdeme na Obr. 19 pro lineární polarizaci podél směru $\langle 100 \rangle$ (černě), podél směru $\langle 110 \rangle$ (červeně) a pro kruhovou polarizaci (modře) v závislosti na intenzitě laserového světla. Ve vloženém obrázku vpravo dole najdeme poměry rychlostí přechodu pro lineární polarizaci podél $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ (černě přerušovaně) a pro lineární polarizaci podél $\langle 110 \rangle$ a kruhovou polarizaci (modře přerušovaně) včetně experimentálně změřených dat (viz kapitoly 4.4 a 4.5).

Z Obr. 19 můžeme vidět, že teoretický výpočet poměrů rychlostí přechodu kopíruje klesající trend při rostoucí špičkové intenzitě pro experimentálně změřená data. V limitu vysokých intenzit všechny křivky konvergují ke stejné hodnotě (poměr rychlostí přechodu se limitně blíží k 1), což je důsledek převážení kvantového tunelování v režimu silného pole ($\gamma_K \ll 1$) nad vícefotonovými přechody. V teoretickém modelu není započítána excitace elektronů do vyšších energetických hladin způsobená pohybem elektronů přes velkou část Brillouinovy zóny a jejich

vnitropásové tunelování. Tento efekt je ovšem zahrnutý v TDDFT výpočtech (viz Obr. 16). Různé kvantitativní výsledky jsou způsobeny především nehomogenním rozložením intenzity při experimentu a tím, že při výpočtu TDSE bereme v úvahu pouze monochromatické světlo a nikoli širokospektrální několika-cyklové pulsy použité v experimentu. Zjednodušený teoretický model popsany dvoupásovým parabolickým systémem tedy slouží pouze pro kvalitativní porovnání a pochopení závislosti pozorovaných jevů na polarizační stavu.



Obr. 19. Rychlosti přechodu pětifotonové absorpce pro lineární polarizaci podél krystalografických směrů diamantu $\langle 100 \rangle$ (černě) a $\langle 110 \rangle$ (červeně) a pro kruhovou polarizaci (modře) vypočítané pomocí rovnic (40) a (41). Na vloženém obrázku vpravo dole najdeme poměry rychlostí přechodu pro lineární polarizace podél $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ (černě přerušovaně) a pro lineární polarizaci podél $\langle 110 \rangle$ a kruhovou polarizaci (modře přerušovaně). Experimentálně změřená data jsou vyznačena body. Publikováno v [17].

Anizotropie vícefotonových rychlostí přechodu je spojená s anizotropií redukovaných hmotností elektron-děrových párů. Efektivní hmotnosti elektronů a děr v bodě Γ Brillouinovy zóny lze získat různými experimentálními technikami [92]. Přímé srovnání numerických simulací a experimentálních dat nám umožňuje odhadnout anizotropii efektivních hmotností elektronu v diamantu v bodě Γ Brillouinovy zóny, kterou nelze získat jinými experimentálními technikami kvůli rychlé relaxaci elektronů do minima vodivostního pásu [86]. Rychlost přechodu pro lineární polarizaci z rovnice (40) při malých intenzitách závisí na

redukované hmotnosti nosičů jako $W_{\text{lin}} \approx m^{*5/2}$. Změřený poměr rychlostí přechodu pro polarizace podél směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ při malých intenzitách má hodnotu 2,52. Odpovídající poměr redukovaných hmotností v těchto dvou krystalografických směrech je $(m_{\langle 110 \rangle}^*/m_{\langle 100 \rangle}^*)_{\text{exp}} = 1,45$. Teoreticky vypočítaný poměr pomocí TDDFT má hodnotu $(m_{\langle 110 \rangle}^*/m_{\langle 100 \rangle}^*)_{\text{num}} = 1,2$.

Rozdíl mezi vícefotonovými rychlostmi přechodu pro lineární a kruhovou polarizaci vidíme v posledních členech rovnic (40) a (41). Tyto členy závisí na dynamické fázi, kterou elektron získal při pohybu v pásu v optickém poli, definovanou jako:

$$\Phi_{n,\vec{k}}(t_0, t) = -\frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t E(\vec{k}(t')) dt'. \quad (42)$$

Závislost výsledné excitované populace nosičů náboje na dynamické fázi nám říká, že se jedná o koherentní interakci a že rozptylové časy hybnosti elektronů jsou mnohem delší než doba excitačního pulsu. Je také zřejmé, že tato silná závislost vícefotonové generace nosičů na elipticitě světla je jev nezávislý na studovaném materiálu. Pro vícefotonové ($> 4 - 5$) přechody byla tato závislost předpovězena pro atomy i pevné látky [102,103] a byla pozorována rovněž při generaci vysokých harmonických frekvencí [104]. V případě jednotlivých atomů je situace jednodušší a jedná se o přímý důsledek dynamiky vlnového balíku elektronu po ionizaci atomu tunelováním oscilujícím elektrickým polem. Při lineární polarizaci excitačního světla je elektron urychlován ve směru polarizace a existuje vysoká pravděpodobnost zpětné srážky elektronu s původním atomem. U kruhové nebo obecně eliptické polarizace se trajektorie elektronu odchyluje od původního atomu a pravděpodobnost rekolize je malá [104]. V pevných látkách je situace mnohem komplikovanější, jelikož výsledná excitovaná populace nosičů náboje závisí na kombinaci mezipásových přechodů a vnitropásové dynamiky elektronu, které jsou svázány s časově proměnným zakázaným pásem $E[\vec{k}(t)]$.

4.7 Shrnutí výsledků

Ukázali jsme, že vícefotonová generace nosičů náboje v opticky izotropním materiálu, jakým je monokrystalický diamant, závisí na polarizačním stavu excitačního světla. Pozorovali jsme anizotropii těchto přechodů podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$, která je důsledkem symetrie krystalu a energetické struktury vedoucí k anizotropii efektivních hmotností nosičů náboje. Dále jsme pozorovali silný pokles pravděpodobnosti přechodu ($7\times$) v případě kruhově polarizovaného světla. Tento jev je nezávislý na studovaném materiálu a souvisí s dynamickou fází, kterou elektron získal při pohybu v optickém poli. Naše pozorování jsou v souladu s nedávnými teoretickými výsledky nerezonanční generace nosičů mezipásovými přechody [105].

Experimentální výsledky jsou podpořeny numerickými simulacemi využívajícími TDDFT a teoretickým modelem založeným na řešení TDSE popsáním dvoupásovým parabolickým systémem. Navíc bylo možné odhadnout anizotropii efektivních hmotností elektronu v diamantu. Výsledky této práce mohou pomoci při studiu generace vysokých harmonických frekvencí v diamantu [106,107] nebo ovládní elektrických proudů v diamantu pomocí CEP [8–10].

5 Anharmonické jevy v dynamice koherentních fononů

Interakce ultrakrátkých laserových pulsů s krystalickou pevnou látkou může vést k rozkmitání krystalické mříže – excitaci fononů. V této části představíme studium koherentní dynamiky optických fononů v monokrystalickém a polykrystalickém diamantu pomocí měření přechodné propustnosti a odrazivosti s několika-cyklovými laserovými pulsy (publikováno v Zukerstein et al., 2018) [18]. Bylo také možné zkoumat doby rozfázování v těchto dvou krystalických formách. Kromě základní fononové frekvence na 40 THz dále pozorujeme při vyšších intenzitách i signál na druhé harmonické frekvenci a 4 další frekvenční postranní pásy kolem základní frekvence.

Ovládání koherentních excitací v pevných látkách laserovými pulsy může sloužit k ultrarychlému spínání a zpracování informace na frekvencích > 10 THz. Základní fononová frekvence odpovídá periodě 25 fs, což nám dovoluje pozorovat a případně ovládat kmity mříže pomocí několika-cyklových pulsů s kratší dobou trvání.

Spojení mezi elektronickou polarizací a dynamikou fononů nedávno umožnilo generování frekvenčního hřebene v THz spektrální oblasti [11,12] anebo zobrazování tvaru atomového potenciálu v krystalu [13]. Diamant je velice zajímavý materiál v této oblasti výzkumu díky vysokému faktoru kvality $Q \sim 300$ koherentních fononových oscilací [108], extrémně vysoké tepelné vodivosti a vysoké pohyblivosti nosičů.

5.1 Excitace koherentních fononů a jejich sondování

Existuje několik možností excitace vibrací mřížce (fononů) v pevných látkách. Optický puls může excitovat populaci koherentních fononů impulsivním stimulovaným Ramanovým rozptylem – ISRS (z ang. impulsive SRS) [108,109], rychlou relaxací nosičů náboje při absorpci pulsu s energií fotonů větší než zakázaný pás (elektron-fononová interakce) [109–111], přímou excitací koherentních fononů absorpcí infračerveného či terahertzového záření v materiálech s iontovými či alespoň polarizovanými vazbami [112], iontovým Ramanovým rozptylem – IRS (z ang. ionic Raman scattering) nebo například IRS za pomoci součtové frekvence. Poslední zmíněný princip otevřel zcela nový vědní obor – nelineární fononiku [113–117].

Princip spojený s relaxací nosičů náboje probíhá prostřednictvím rezonanční excitace nosiče náboje, který díky vazbě mezi krystalovou mříží a excitovanými elektrony vede k lokální přechodné změně kvazi-rovnovážné (rovnovážný stav v přítomnosti excitovaných nosičů) velikosti mřížkové konstanty, a tím excitaci koherentních fononů. Pro excitaci fononové populace pomocí ISRS jsou zapotřebí dva fotony, jejichž frekvence se liší o vibrační energii koherentních optických oscilací (viz Obr. 3. (c), kapitola 1.3). Toho můžeme docílit použitím jednoho laserového svazku, jehož spektrum je širší než frekvence generovaných fononů a délka pulsů je mnohem kratší než perioda fononů, nebo dvou laserových svazků s frekvencemi lišícími se o frekvenci fononu. Ve druhém případě délky dvou pulsů mohou být výrazně delší než perioda kmitů, jelikož celková intenzita excitačního světla je modulována na rozdílové frekvenci dvou použitých svazků (tj. na frekvenci fononu). Výsledkem je tedy nikoliv jeden, ale celá sekvence pulsů s časovými rozestupy odpovídající jedné periodě generovaných fononů. Fononová populace navíc může být koherentně ovládána při použití dvou ultrakrátkých pulsů (mnohem kratších než perioda fononu) [118].

Vibrace mříže lze pozorovat prostřednictvím přechodné propustnosti nebo odrazivosti při použití klasického uspořádání pro excitaci a sondování (další techniky detekce budou popsány v kapitole 6). Když excitační puls vygeneruje populaci fononů skrze ISRS, dojde díky tomu k modulaci elektrické susceptibility, a tím i indexu lomu materiálu. Tyto slabé změny je možné pozorovat pomocí druhého – sondovacího pulsu, u kterého pozorujeme změnu propustnosti nebo odrazivosti. Spektrálně rozlišenou modulaci signálu odrazivosti na optické frekvenci ω můžeme podle [119] vyjádřit jako:

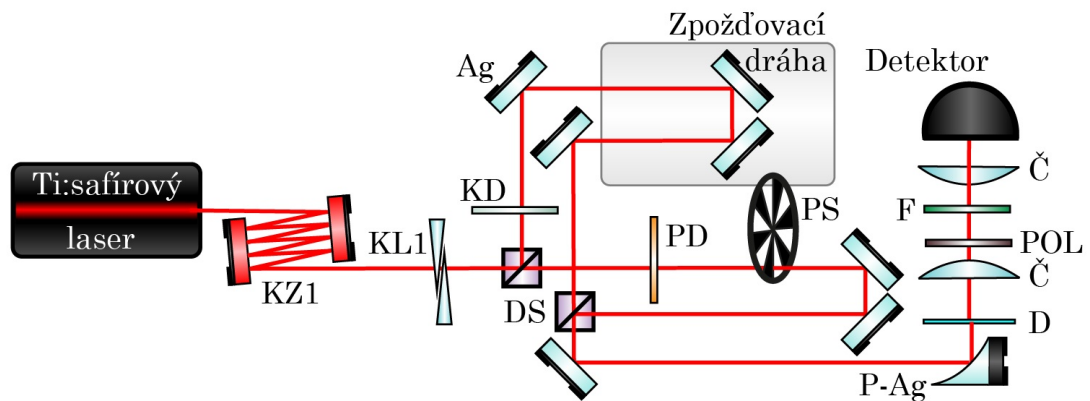
$$\Delta R(\omega) = 2\omega_0\alpha \sqrt{\frac{\Omega}{2\hbar}} Q_0 [\{\chi(\omega + \Omega) - \chi(\omega)\}E_0(\omega + \Omega) - \{\chi(\omega) - \chi(\omega - \Omega)\}E_0(\omega - \Omega)]E_0(\omega)\sin(\Omega\tau_p), \quad (43)$$

kde ω_0 je střední frekvence sondovacího pulsu, α je bezrozměrná konstanta elektron-fononové vazby, Ω je frekvence fononu, Q_0 je amplituda oscilací, $\chi(\omega)$ je elektrická susceptibilita krystalu, $E_0(\omega) = \exp(-i\Omega\tau_p)E(\omega)$ je reálná veličina se spektrálním profilem elektrického pole sondovacího pulsu $E(\omega)$ a τ_p je časové zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem.

Z rovnice (43) lze jednoduše ukázat, že komponenty pole na frekvencích $\omega + \Omega$ a $\omega - \Omega$ mají opačnou fázi, takže spektrálně integrovaný signál sondovacího pulsu se téměř vyruší (slabý zbytkový signál může být způsoben zakřivením disperze materiálu) [119]. Z tohoto důvodu je nutné použít spektrálně rozlišenou detekci.

Při experimentu byl opět využit laserový systém Rainbow a různá experimentální uspořádání typu excitace a sondování. Studium anharmonických jevů probíhalo v kolineární geometrii, původní svazek byl rozdělen a spojen dvěma širokospektrálními děliči svazku s poměrem prošlého a odraženého výkonu 80:20. Maximální energie excitačního a sondovacího pulsu byla $E_{\text{exc}} = 33 \text{ mJ/cm}^2$ a $E_{\text{sond}} = 2 \text{ mJ/cm}^2$. U obou svazků byla kompenzována disperze pomocí čerpovaných zrcadel a párem křemenných klínů k získání pulsů o délce $\tau_{\text{FWHM}} = 7 \text{ fs}$. Fokuse byla zajištěna mimoosým stříbrným parabolickým zrcadlem o ohniskové

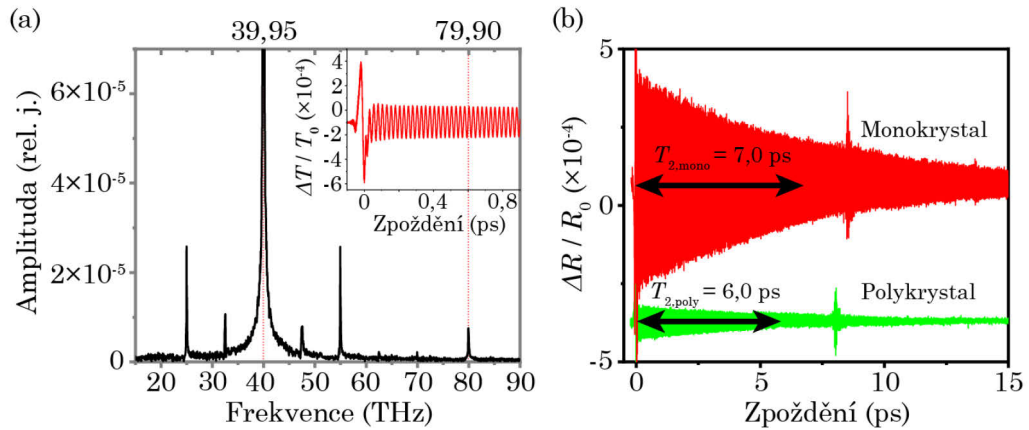
vzdálenosti 15 mm a $1/e^2$ poloměr svazku v ohnisku byl $w_0 = 2,6 \mu\text{m}$. Časové zpoždění mezi excitačními a sondovacími pulsy bylo ovládáno zpoždovací dráhou poskytující časové rozlišení 0,1 fs. Excitační svazek byl modulován optickým přerušovačem na frekvenci $f_{\text{lock-in}} = 500 \text{ Hz}$ a signál přechodné propustnosti sondovacího svazku byl detekován křemíkovou fotodiodou a zpracován fázově citlivým (lock-in) zesilovačem pracujícím na frekvenci $f_{\text{lock-in}}$. Spektrálně rozlišená detekce byla zajištěna pomocí monochromátoru nebo jednodušeji spektrálními pásmovými filtry (nejčastěji ušlechtilý úzkopásmový filtr $800 \pm 5 \text{ nm}$) umístěnými před křemíkovou fotodiodu. Excitační svazek měl lineární polarizaci podél krystalografického směru diamantu $\langle 110 \rangle$ a sondovací svazek měl polarizaci kolmou na tento směr. Schéma experimentálního uspořádání najdeme na Obr. 20.



Obr. 20. Schéma experimentálního uspořádání s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014, KL1 – křemenné klíny, DS – děliče svazku UFBS2080, PD – širokospektrální půlvlnná destička OA232, PS – optický přerušovač svazku, Ag – stříbrná zrcadla, KD – kompenzační destička UDP10, P-Ag – mimoosé stříbrné parabolické zrcadlo 15 mm, D – diamantové vzorky, Č – čočka, POL – polarizátor, F – spektrální filtr FB800-10.

Ve většině případů byl použit vzorek D1, pro vyloučení vlivu povrchu také ztenčené vzorky D2 a pro porovnání dob rozfázování polykrystalický diamant D4 (viz kapitola 2.1). Další experimentální uspořádání zahrnovala nekolineární geometrie s fokusací dvěma

sférickými zrcadly o ohniskových vzdálenostech 150 mm a měřením přechodné odrazivosti vzorku (respektive kombinace propustnosti a odrazivosti kvůli odrazu od zadní stěny vzorku), případně také kolineární geometrie se sondováním na druhé harmonické frekvenci (viz kapitola 7).



Obr. 21. (a) Spektrum Fourierovy transformace koherentních fononů se základní fononovou frekvencí $\nu_{\text{fonon}} = 39,95$ THz, druhou harmonickou frekvencí $\nu_{\text{SH}} = 79,90$ THz a dalšími čtyřmi postranními frekvenčními pásy ležícími symetricky kolem základní frekvence související pravděpodobně s rozpadem TO fononu na dva akustické TA a LA. Časové okno použité pro výpočet Fourierovy transformace bylo 1,5 – 12,5 ps. Vložený obrázek v pravém horním rohu ukazuje oscilující signál přechodné propustnosti vzorku D1. (b) Exponenciálně doznívající signál přechodné odrazivosti pro monokrystalický diamant D1 (červená křivka) a polykrystalický diamant D4 (zelená křivka) s vyznačenými dobami rozfázování $T_{2,mono}$ a $T_{2,poly}$. Amplituda vzorku D4 je přibližně $4 \times$ menší, pro přehlednost jsou křivky vertikálně posunuty. Výrazný signál na ≈ 8 ps odpovídá optické interferenci sondovacího pulsu s dvakrát odraženým excitačním pulsem od zadní a přední stěny. Tento artefakt nijak neovlivňuje měřený signál. Publikováno v [18].

Na Obr. 21. (a) najdeme Fourierovu transformaci z měření přechodné propustnosti oscilujícího signálu ve spektrálním okně 795 – 805 nm vzorku D1, který je ve vloženém obrázku v pravém horním rohu. Můžeme si všimnout základní frekvence fononových oscilací

$\nu_{\text{fonon}} = 39,95 \pm 0,05$ THz (1333 cm^{-1}), která je nezávislá na intenzitě excitace v rozmezí $0 - 33 \text{ mJ/cm}^2$, spektrálním okně detekce a studovaném vzorku (D1, ztenčené D2 a polykrystalický D4). Tato frekvence velmi dobře odpovídá změřeným hodnotám nekoherentním Ramanovým rozptylem [120] a časově rozlišenou koherentní anti-Stokesovou Ramanovou spektroskopií – CARS (z ang. coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) [121].

Mechanismus generace fononové populace je možné popsat v časové doméně [122]. Když máme lineární polarizaci excitačního svazku podél krystalografického směru $\langle 100 \rangle$, je síla působící na atomy v krystalové mříži lineární s excitačním optickým polem. Po interakci s ultrakrátkým laserovým pulsem vyjde, že výsledná změna hybnosti atomů je nulová. Naproti tomu pro směr polarizace $\langle 110 \rangle$ obsahuje působící síla ve směru šíření svazku kvadratický člen (lineární v intenzitě), což způsobí změnu hybnosti atomů. Síla působící na dva nejbližší atomy v krystalické mřížce má navíc opačné znaménko, což vede ke generaci optických fononů [122]. Tento mechanismus generace fononové populace pomocí ISRS byl jednoduše ověřen otočením vzorku o 45° kolem osy kolmé k povrchu, kdy signál fononových oscilací zcela zmizel, což odpovídá symetrii Γ'_{25} Ramanova tenzoru optických fononů v diamantu [108].

Na Obr. 21. (b) je změřený oscilující signál přechodné odrazivosti v nekolineárním uspořádání pro monokrystalický diamant D1 v porovnání s polykrystalickým diamantem D4 v dlouhém časovém okně. Černými šipkami jsou znázorněny doby rozfázování $T_{2,\text{mono}}$ a $T_{2,\text{poly}}$ pro obě krystalické formy. Změřená data byla fitována oscilující funkcí s exponenciálně doznívající amplitudou A a počáteční fází φ_0 ve tvaru:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = A \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \sin(2\pi\nu_{\text{fonon}}\tau + \varphi_0). \quad (44)$$

Získané doby rozfázování jsou $T_{2,\text{mono}} = 7,0 \pm 0,4$ ps pro monokrystalický a $T_{2,\text{poly}} = 6,0 \pm 0,4$ ps pro polykrystalický diamant. U polykrystalu pozorujeme rychlejší rozfázování, které je způsobeno větší koncentrací

defektů především na hranicích zrn. Výslednou změřenou dobu rozfázování T_2 můžeme popsat vztahem:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{\text{rozf}}}, \quad (45)$$

ve kterém jako T_1 označujeme dobu doznívání související s úbytkem fononové populace a T_{rozf} je doba čistého rozfázování [121]. Pro monokrystalický diamant předpokládáme, že fonony jsou stále koherentní a efekt čistého rozfázování T_{rozf} je zanedbatelný [108,119]. Doby rozfázování byly měřeny dříve pomocí metody CARS [121] na vzorkách D1 a D5-1, D5-2 a D5-3. Doba rozfázování vzorku D1 $T_{2,D1} = 7,1$ ps velmi dobře odpovídá současným měřením, vzorky ze sady D5 mají mnohem menší krystaly a více defektů než polykrystalický D4, proto mají také mnohem kratší doby rozfázování $T_{2,D5-1} = 1,72$ ps, $T_{2,D5-2} = 1,24$ ps a $T_{2,D5-3} = 0,7$ ps. Můžeme si také všimnout, že amplituda signálu pro polykrystalický diamant D4 $A_{\text{poly}} = (3,9 \pm 1,2) \times 10^{-5}$ má přibližně $4 \times$ menší hodnotu v porovnání s monokrystalickým diamantem D1 $A_{\text{mono}} = (1,5 \pm 1,1) \times 10^{-4}$, a navíc nezávisí na orientaci vzorku, což je důsledkem náhodné orientace zrn polykrystalu. Je také zřejmé, že stopa svazků v ohnisku je v tomto experimentálním uspořádání výrazně větší než příčný rozměr zrn polykrystalu.

5.2 Pozorování druhé harmonické frekvence fononových oscilací a dalších postranních píků

Při slabé síle optického pole působícího na atomy v mřížce můžeme potenciál v krystalu považovat za harmonický. To v důsledku znamená, že po impulsivní excitaci diamantová mříž kmitá na jedné frekvenci optického fononu, která je dána vlastnostmi chemických vazeb mezi nejbližšími atomy krystalu. Při silnější interakci optického pole s velkými výchylkami atomů z rovnovážné polohy můžeme kvůli anharmonicitě

atomového potenciálu pozorovat i anharmonické členy vibrací krystalu, a tedy i modulace indexu lomu. Díky tomu je možné pozorovat hřeben vyšších harmonických frekvencí základní fononové frekvence v signálu přechodné odrazivosti [11,12], nicméně původ frekvenčního hřebene může být různý. Může být generován pomocí anharmonické odezvy atomového potenciálu [11,12] nebo kaskádovým SRS vyšších řádů. Za pomoci měření anharmonicity generovaných fotonů v THz spektrální oblasti frekvenčního hřebene při silném vychylování atomů z rovnovážných poloh bylo možné rekonstruovat atomový potenciál v krystalu [13].

V předchozí kapitole 5.1 jsme se věnovali TO fononu na základní frekvenci $\nu_{\text{fonon}} = 40$ THz. Na Obr. 21. (a) jsou patrné i další frekvenční módy. Velice výrazné jsou postranní frekvence rozmístěné symetricky okolo základní frekvence fononu s konstantními rozestupy 7,5 THz na frekvencích 25 THz, 32,5 THz, 47,5 THz a 55 THz, které byly pozorovány v diamantu pravděpodobně poprvé. Poměr mezi amplitudami postranních módů a základního fononového píku se nemění při změně intenzity excitačního svazku, změně orientace vzorku ani při různém spektrálním okně detekce. Původ těchto frekvenčních pásů stále není zcela vyjasněn. S největší pravděpodobností se jedná o generaci koherentní superpozice dvou akustických fononů s opačnými hybnostmi anharmonickým rozpadem základního TO fononu [123–126]. V případě, že jsou frekvence těchto dvou akustických fononů různé, může docházet k frekvenčnímu směšování se základní fononovou frekvencí. Pokud by byly v tomto mechanismu zahrnuty dva akustické fonony, předpokládáme nelineární závislost na intenzitě excitace, my pozorujeme pouze lineární závislost.

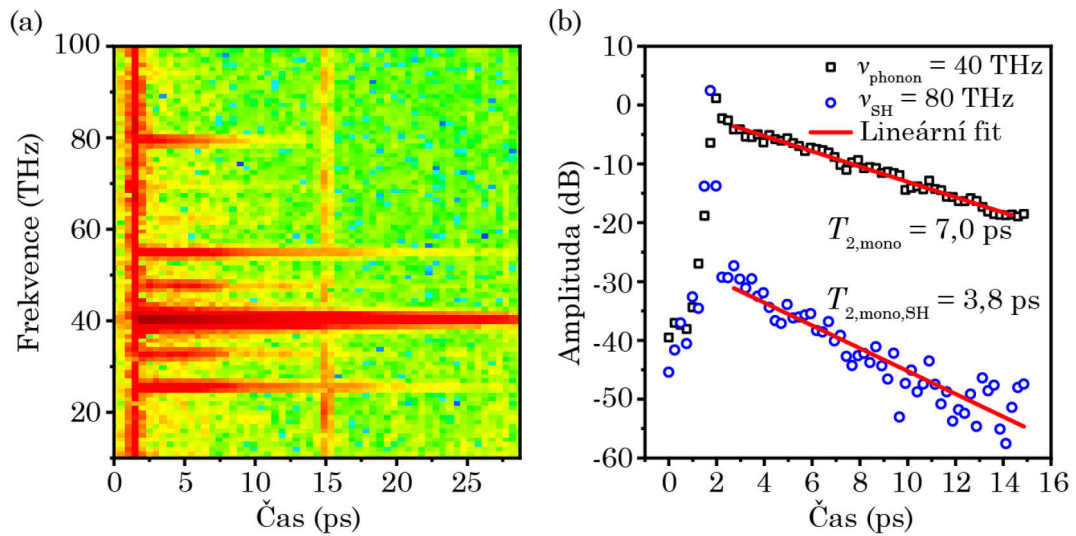
Dalším možným vysvětlením by mohla být excitace povrchových fononových módů, kde je symetrie krystalu narušena. Excitace povrchových módů byla vysvětlena v [127], my jsme se snažili tento mechanismus studovat pomocí ztenčených diamantových vzorků D2, u kterých předpokládáme mnohem větší vliv povrchu oproti objemu krystalu. Za stejných experimentálních podmínek jsme změřili signál přechodné propustnosti vzorků D1 (500 μm) a části D2 (5,8 μm), ovšem

nepozorovali jsme rozdíl mezi poměry amplitud postranních pásu a základního píku, proto se tento mechanismus jeví jako silně nepravděpodobný. Poslední (ještě méně pravděpodobnou) hypotézou byla přítomnost přírodního izotopu uhlíku ^{13}C , který je zastoupen přibližně 1% z celkového množství atomů, nicméně frekvenční mody by byly zcela odlišné.

Jak již bylo řečeno, anharmonicitu atomového potenciálu může při silném buzení vést ke generaci vyšších harmonických frekvencí základní fononové frekvence [11,12]. Symetrie objemového krystalu diamantu ovšem sudé členy Taylorova rozvoje atomového potenciálu nepovoluje, což znamená, že jsou ve spektru pozorovatelné pouze liché harmonické frekvence. V našem experimentu pozorujeme při nejvyšších intenzitách excitace druhou harmonickou frekvenci $\nu_{\text{SH}} = 79,90 \text{ THz}$, což je v rozporu s mechanismem spojeným s anharmonicitou potenciálu. Pozorování druhé harmonické frekvence (viz Obr. 21. (a)) tedy přisuzujeme kaskádovému Ramanovu rozptylu [128], kdy se vlna na určité frekvenci ze spektra laseru dvakrát nepružně rozptýlí procesem SRS. Dvakrát rozptýlená vlna interferuje v úzkém spektrálním okně detekce s odpovídající frekvencí základního laserového spektra, což vede k pozorované modulaci signálu na ν_{SH} . Vyšší řady frekvenčního hřebene nejsou pozorovatelné z důvodu omezené šířky spektra použitého laseru. Generace frekvenčního hřebene pomocí kaskádového Ramanova rozptylu byla studována v CVD diamantu v [128] ve frekvenční doméně. Naše měření je založeno na měření oscilujícího signálu kaskádového Ramanova rozptylu v časové doméně.

Abychom získali další informace o vlastnostech a původu všech pozorovaných frekvenčních modů, zpracovali jsme signál přechodné propustnosti pomocí spojitě vlnkové transformace – CWT (z ang. continuous wavelet transform). Tato metoda zpracování oscilujících signálů je založená na diskrétní Fourierově transformaci v úzkých spektrálních oknech. Výsledek zpracování signálu pomocí CWT najdeme na Obr. 22. (a). V našem konkrétním případě jsme dále analyzovali doznívání dvou frekvenčních komponent na základní frekvenci fononu

40 THz a druhé harmonické frekvenci na 80 THz s šířkou frekvenčního okna 6 THz. Profily získané integrací spektrálního okna CWT v závislosti na časovém zpoždění najdeme na Obr. 22. (b) pro základní a druhou harmonickou frekvenci fononových oscilací. Vzhledem k původu generace druhé harmonické frekvence pomocí kaskádového Ramanova rozptylu se dvěma po sobě jdoucími koherentními procesy předpokládáme závislost amplitudy frekvenčního modu na druhé harmonické frekvenci na druhé mocnině intenzity excitace, což bylo experimentálně prokázáno. Z tohoto důvodu rovněž předpokládáme dvakrát rychlejší doznívání této frekvenční komponenty. Fitováním exponenciálního doznívání obou frekvenčních komponent jsme získali jejich časy doznívání $T_{2,\text{mono}} = 7,0$ ps (což souhlasí s dobou relaxace určené v časové doméně z rovnice (44)) a $T_{2,\text{mono,SH}} = 3,8$ ps, což je skutečně přibližně polovina doby doznívání základní fononové frekvence.



Obr. 22. (a) Spojitá vlnková transformace (CWT) signálu přechodné propustnosti. (b) Doznívání dvou frekvenčních komponent na frekvencích $\nu_{\text{phonon}} = 40$ THz (černé čtverce) a $\nu_{\text{SH}} = 80$ THz (modré kruhy). Fitováním exponenciálního doznívání obou frekvenčních modů byly získány doby rozfázování pro základní frekvenci $T_{2,\text{mono}} = 7,0$ ps a pro druhou harmonickou frekvenci $T_{2,\text{mono,SH}} = 3,8$ ps. Publikováno v [18].

Postranní frekvenční píky okolo základní fononové frekvence mají stejně rychlé doznívání jako základní pík na 40 THz, což podporuje hypotézu o původu postranních píků vlivem generace akustických fononů. Signál ve frekvenční doméně se dvěma symetrickými postranními pásy odpovídá amplitudové modulaci signálu v časové doméně. Amplitudová modulace je v našem případě pravděpodobně zapříčiněna právě přítomností akustických fononů. Ovšem hybnost optického fononu generovaného SRS procesem je ≈ 0 . Ze zákona zachování hybnosti plyne, že interakce pouze s jedním akustickým fononem není možná z důvodu fononové disperze v diamantu (viz Obr. 4. (b)) [129]. Při fonon-fononové interakci je tedy nutná přítomnost dvou akustických fononů s opačnými hybnostmi, pokud se součet jejich energií rovná energii TO fononu 160 meV.

Mechanismus generace koherentní superpozice dvou akustických fononů se stejnou velikostí hybnosti opačného směru ve stejné akustické větvi je popsán v [125]. Rozpad TO fononu do různých kanálů je diskutován v [126], kde jsou porovnány jednotlivé pravděpodobnosti. V polovodičích, jako je křemík nebo germanium, je ukázáno, že největší pravděpodobnost 95% má rozpad na jeden TA a jeden LA fonon a naopak rozpad na dva akustické fonony v rámci jedné akustické větve je málo pravděpodobný. V diamantu je situace zcela odlišná díky vysoké hustotě stavů fononů ve středu Brillouinovy zóny. Rozpad na dva akustické fonony stejné větve je tedy výrazně zesílen, relativní příspěvky rozpadu na akustické fonony skrze Klemensův kanál jsou 31% pro TA+TA a 15% pro LA+LA a rozpad na dva akustické fonony z různých větví TA+LA je pouze 34%. Každopádně právě rozpad TO na TA+LA je pravděpodobně pozorován při našem experimentu. Velmi podobné postranní frekvenční pásy již byly pozorovány dříve při studiu nelineární fononové dynamiky uhlíkových nanotrubic [130], kde je popsána anharmonická vazba mezi základním G-modem a radiálními dýchacími mody.

5.3 Shrnutí výsledků

Zkoumali jsme dynamiku koherentních fononů v krystalickém a polykrystalickém diamantu na základě měření přechodné propustnosti a odrazivosti v experimentu typu excitace a sondování s několika-cyklovými laserovými pulsy. Získali jsme dobu rozfázování pro monokrystalický diamant $T_{2,\text{mono}} = 7,0$ ps a kratší dobu rozfázování pro polykrystalický diamant $T_{2,\text{poly}} = 6,0$ ps z důvodu větší koncentrace defektů. Ve Fourierově transformaci jsme poprvé v diamantu pozorovali postranní frekvenční pásy symetricky kolem základní fononové frekvence, jejichž původ je pravděpodobně spojen s anharmonickým rozpadem TO fononu na dva akustické TA a LA fonony s opačnou hybností. Dále jsme pozorovali druhou harmonickou frekvenci $\nu_{\text{SH}} = 80$ THz při vyšších excitačních intenzitách. Díky zpracování signálu pomocí CWT jsme zjistili, že dozívání druhé harmonické frekvence $T_{2,\text{mono,SH}} = 3,8$ ps je přibližně $2 \times$ rychlejší než u základní fononové frekvence $T_{2,\text{mono}} = 7,0$ ps. Vzhledem k tomu, že objemový diamant je centrosymetrický krystal, přisuzujeme generaci druhé harmonické frekvence kaskádovému Ramanovu rozptylu.

6 Detekce koherentních fononů pomocí vícefotonové absorpce

V této kapitole ukážeme, že populace nosičů náboje excitovaná vícefotonovou absorpcí v diamantu může být ovládána koherentními vibracemi mříže (fonony) na THz frekvencích (publikováno v Zukerstein et al., 2019) [19]. Uvedeme zde dvě varianty nové techniky detekce koherentních fononů založené na měření fotoluminiscence excitonu a fotoproudu na vzorku s elektrickými kontakty. Na rozdíl od standardních technik pozorujeme zesílení signálu díky transmisní geometrii a vysoce nelineární generaci nosičů náboje.

Dynamika mříže v pevných látkách může být zkoumána různými technikami. Pro měření energetických spekter vibračních hladin se zpravidla využívá klasické Ramanovy spektroskopie [131], která vedle fononových spekter poskytuje i informace o koherenčních časech jednotlivých frekvenčních modů, které se určují z jejich spektrální šířky. Ramanova spektroskopie využívá k měření kontinuální laser, touto technikou není možné získat informace o dynamice fononů, která probíhá na fs – ps časových škálách. K tomu slouží jiné měřicí techniky ultrarychlé spektroskopie.

Pro studium ultrarychlé dynamiky vibrací mříže se běžně používá optických technik typu excitace a sondování, kdy se měří signál přechodné propustnosti, odrazivosti nebo polarizačně závislý signál [108,118,119,132–135]. Kromě optických technik existují i pokročilé

ultrarychlé metody umožňující pozorovat dynamiku vibrací mříže přímým sledováním pohybu atomů. Mezi tyto techniky patří například ultrarychlá rentgenová difrakce [136,137], rentgenový difuzní rozptyl [138], elektronová difrakce [139] a elektronový difuzní rozptyl [140]. V následující kapitole 6.1 představíme novou optickou techniku detekce založenou na vysoce nelineární vícefotonové absorpci.

6.1 Popis nové techniky detekce

V kapitole 5 jsme pro studium dynamiky koherentních fononů použili standardní techniku typu excitace a sondování a měřili jsme signál přechodné propustnosti a odrazivosti. Běžně se využívá upravená varianta, kdy se měří anizotropní reflektivita v konfiguraci elektrooptického vzorkování [11,12,108,118,119,135]. Výhoda této metody spočívá v tom, že díky symetrii krystalu diamantu časově závislá modulace susceptibility pro dvě kolmé polarizace podél směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle -110 \rangle$ má opačnou fázi. Signál rozdílu přechodných odrazivostí pro tyto dvě polarizace je tedy větší než signál pocházející pouze z jedné polarizační komponenty. Tato technika navíc dovoluje znatelně zvýšit poměr signálu k šumu díky odstranění šumu laseru odečtením signálů pocházejících ze dvou různých detektorů. To umožňuje měřit relativní změny odrazivosti v řádech 10^{-7} [11,12]. My jsme zvolili jiný postup ke studiu dynamiky koherentních fononů v širokopásmových polovodičích v modifikovaném experimentálním uspořádání typu excitace a sondování se zcela odlišnou detekcí.

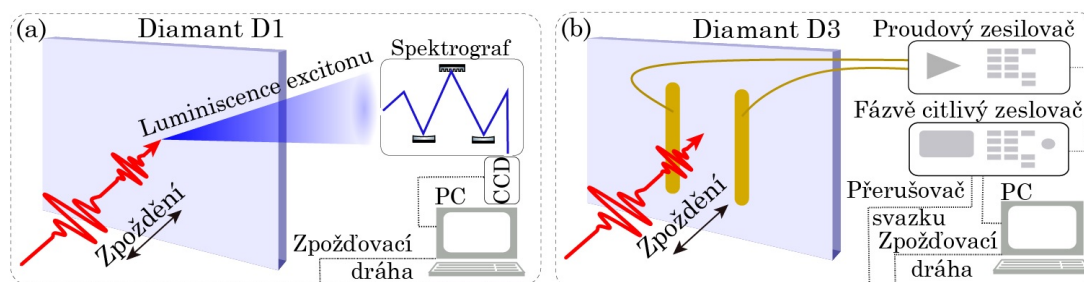
K experimentu jsme použili opět výstup z Ti:safírového oscilátoru Rainbow. Experimentální uspořádání typu excitace a sondování v kolineární geometrii se skládalo z kompenzačních zrcadel a křemenných klínů ke kompenzaci disperze, dvou děličů svazku s poměry prošlého a odraženého výkonu 80:20 a 50:50, zpoždovací dráhy a širokospektrální půlvlnné destičky v jednom rameni. Oba dva svazky byly fokusovány stříbrným parabolickým zrcadlem o ohniskové vzdálenosti 15 mm. Svazky

se překrývaly v ohnisku umístěném $\approx 50 \mu\text{m}$ pod předním povrchem vzorku a poloměr svazku v ohnisku byl $w_0 = 2,4 \mu\text{m}$. To odpovídá intenzitě excitačního svazku $I_{\text{exc}} = 0,4 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$, který v experimentu generoval fononovou populaci pomocí ISRS (viz kapitola 5). Sondovací svazek měl intenzitu $I_{\text{sond}} = 1,6 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ a sloužil ke generaci nosičů náboje pětifotonovou absorpcí (viz kapitola 4.1). Poměr intenzit 1:4 jsme zvolili jako nejlepší možnou variantu pro tento experiment, kdy je vyžadována vysoká špičková intenzita k silně nelineární pětifotonové absorpci. Použili jsme transmisní geometrii, při které oba pulsy procházejí diamantovým krystalem. Schéma experimentálního uspořádání je shodné s uspořádáním v kapitole 5 (viz Obr. 20), s jinými děliči svazku – UFBS2080/5050 a rozdílnou detekcí (viz Obr. 23).

Vygenerovaná populace nosičů náboje může být ovládána na THz frekvencích koherentních vibrací mříže, což umožnilo sledování těchto vibrací generovaných slabším excitačním pulsem pomocí detekce celkového počtu excitovaných nosičů vygenerovaných silnějším sondovacím pulsem. Díky SRS jsou modulovány spektrum a spektrální fáze sondovacího pulsu jako funkce zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem. Tato modulace je následně přenesena do populace excitovaných nosičů náboje vygenerované sondovacím pulsem vysoce nelineární pětifotonovou absorpcí, což díky závislosti na páté mocnině intenzity vede k zesílení pozorovaného signálu. V porovnání s měřením přechodné propustnosti nebo odrazivosti pozorujeme signál přibližně $10 \times$ větší.

Počet excitovaných nosičů náboje byl detekován dvěma různými způsoby (viz Obr. 23). První způsob byl totožný s měřením v kapitole 4 – pomocí spektrografu a CCD kamery jsme měřili časově a spektrálně integrovaný signál luminiscence excitonu ve spektrálním okně 225–245 nm v monokrystalickém diamantu D1. V druhém případě jsme excitovaný náboj sbírali zlatými kontakty na povrchu vzorku D3 a proud byl měřen pomocí citlivého proudového předzesilovače (SR570, Stanford Research Systems) a fázově citlivého (lock-in) zesilovače pracujícího na

frekvenci optického přerušovače svazku $f_{\text{lock-in}} = 1$ kHz. Slabší excitační puls (generující fononovou populaci skrze ISRS) měl lineární polarizaci podél směru $\langle 110 \rangle$. Amplituda vibrací mříže závisí lineárně na intenzitě excitačního pulsu [108]. Sondovací puls o $4 \times$ vyšší intenzitě měl polarizaci podél směru $\langle -110 \rangle$ a generoval nosiče náboje vysoce nelineární pětifotonovou absorpcí, což má za důsledek, že amplituda pozorovaného signálu závisí na páté mocnině intenzity sondovacího pulsu.

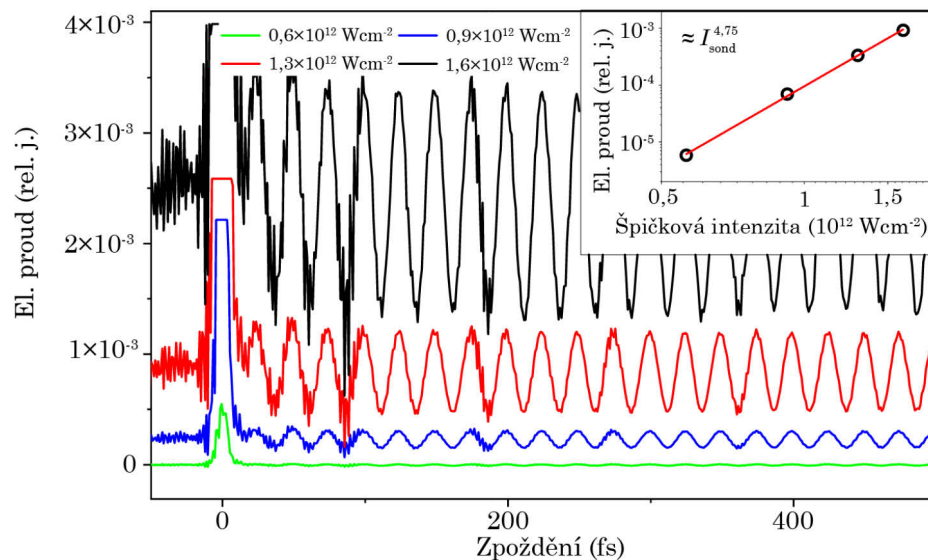


Obr. 23. Zjednodušené schéma techniky detekce pomocí vícefotonové absorpce v modifikovaném experimentu typu excitace a sondování. Počet excitovaných nosičů náboje je detekován dvěma nezávislými postupy: (a) měřením časově a spektrálně integrované luminescence excitonu s použitím spektrografu a CCD kamery a (b) měřením fotoproudu dvěma zlatými kontakty na povrchu vzorku pomocí proudového zesilovače a fázově citlivého zesilovače. Publikováno v [19].

Dynamiku koherentních fononů v diamantu detekovanou pomocí měření fotoproudu v závislosti na časovém zpoždění najdeme na Obr. 24 pro 4 různé intenzity sondovacího pulsu. Na vloženém obrázku v pravém horním rohu vidíme závislost amplitudy oscilujícího signálu na intenzitě sondovacího pulsu v logaritmické škále, která roste jako $I_{\text{sond}}^{4,75}$, což poměrně dobře odpovídá teoretické závislosti pro nelinearitu 5. řádu. Odchylka může být způsobena vlivem částečné čtyřfotonové absorpce pro krátkovlnnou část spektra nebo počátkem kvantového tunelování (viz kapitola 1.3).

Spektrum a spektrální intenzita sondovacího pulsu jsou modulovány na fononové frekvenci $\nu_{\text{phonon}} = 40$ THz. Ve Fourierově transformaci signálu z měření fotoproudu i integrované fotoluminiscenci

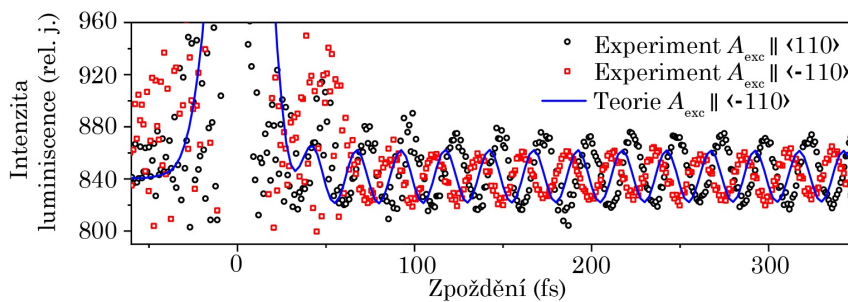
opět pozorujeme 4 postranní frekvenční pásy (viz kapitola 5.2). Intenzita sondovacího svazku vyšší než intenzita excitačního svazku v našem modifikovaném experimentu není nutnou podmínkou. Je ovšem nutné, aby intenzita sondovacího svazku byl dostatečná ke generaci nosičů náboje pětifotonovou absorpcí. Z důvodu omezeného výkonu laserového systému jsme proto zvolili poměr těchto dvou intenzit 4:1. Nicméně je nutné zmínit, že se jedná o metodu, při které se dynamika koherentních fononů vyvolaná excitačním pulsem přepíše dynamikou, kterou vyvolá silnější sondovací puls. Ovšem díky tomu, že délka laserových pulsů je mnohem kratší než perioda TO fononu v diamantu, se poloha atomů v mřížce za dobu působení sondovacího pulsu výrazně nezmění, a neovlivní tak pozorovanou dynamiku. Tuto techniku by bylo možné rozšířit o další slabý excitační puls a pomocí jejich vzájemného zpoždění řídit velikost pozorovaného signálu [135,141].



Obr. 24. Detekovaný elektrický proud jako funkce časového zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem pro 4 různé intenzity sondovacího pulsu. Pro přehlednost jsou data vertikálně posunuta. Vložený obrázek v pravém horním rohu ukazuje závislost amplitudy signálu elektrického proudu jako funkce špičkové intenzity sondovacího pulsu v logaritmické škále. Data byla fitována funkcí $I_{\text{sond}}^{4.75}$. Slabý interferenční signál v pravidelných intervalech je způsoben přítomností vedlejších maxim obou pulsů kvůli nedokonalé kompenzaci disperze vyšších řádů. Publikováno v [19].

6.2 Počáteční fáze fononových oscilací

Dynamiku koherentních fononů změřenou pomocí časově a spektrálně integrované luminescence excitonu najdeme na Obr. 25 pro dvě různé polarizace excitačního svazku. Jak již bylo řečeno v kapitole 5.1, síla optického pole ve směru šíření svazku na dva nejbližší sousední atomy diamantové mříže změní své znaménko při otočení polarizace světla o 90° [122]. Proto na Obr. 25 pozorujeme změnu fáze oscilujícího signálu o π pro dva různé směry polarizace excitačního svazku (kolmá na polarizaci sondovacího svazku podél směru $\langle 110 \rangle$ a rovnoběžná s polarizací sondovacího svazku podél směru $\langle -110 \rangle$). Experimentálně změřená počáteční fáze pozorovaných oscilací fotoluminiscence excitonu má pro rovnoběžné polarizace podél směru $\langle -110 \rangle$ hodnotu $\varphi_{0,\text{lum},\parallel} = 0,41\pi$.



Obr. 25. Dynamika koherentních fononů v diamantu změřená pomocí časově a spektrálně integrovaného signálu fotoluminiscence excitonu jako funkce časového zpoždění mezi excitačním a sondovacím svazkem pro dvě různé polarizace excitačního svazku: kolmého na sondovací svazek podél směru $\langle 110 \rangle$ (černé kruhy) a rovnoběžného se sondovacím svazkem podél směru $\langle -110 \rangle$ (červené čtverce). Vysokofrekvenční signál z důvodu interference u dvou rovnoběžných pulsů byl odstraněn pomocí fourierovské filtrace. Vypočítaná teoretická křivka pro rovnoběžné polarizace excitačního a sondovacího svazku je znázorněna modře. Publikováno v [19].

Na Obr. 25 rovněž vidíme vypočítanou křivku pomocí numerického modelu řešení 1D nelineární Schrödingerovy rovnice, u které pozorujeme

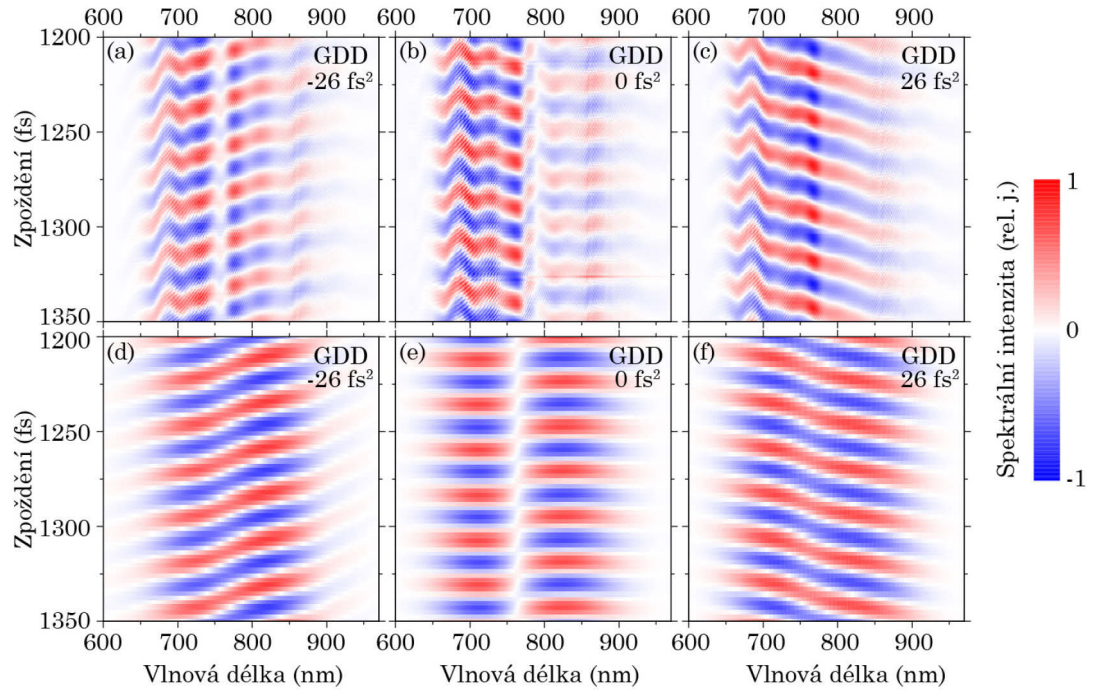
počáteční fázi $\varphi_{0,\text{num}} = 0,88\pi$. Možné důvody rozdílných hodnot počáteční fáze získané experimentálně a pomocí numerické simulace budou diskutovány v následující kapitole 6.3 společně s porovnáním s jinou numerickou simulací a analytickým modelem. Nulové časové zpoždění u experimentálních dat bylo určeno fitováním odezvové funkce dvou překrývajících se pulsů Gassovou funkcí, která je kratší než perioda fononu. Maximální nejistota určení nulového časového zpoždění je odhadnuta jako $0,05\pi$.

Vraťme se nyní zpět ke klasické technice detekce koherentních fononů pomocí přechodné propustnosti nebo odrazivosti v experimentu typu excitace a sondování s mnohem nižší intenzitou sondovacího svazku oproti excitačnímu. Je zřejmé, že fáze pozorovaných oscilací signálu přechodné propustnosti (odrazivosti) závisí na vlnové délce detekce vybrané ze spektra laseru [119]. Pro ideálně kompenzovaný puls s gaussovským profilem spektrální intenzity se podle teorie fáze pozorovaného signálu liší o π pro spektrální složky nad a pod střední vlnovou délkou [119,142,143]. Je to dáno tím, že Stokesova a anti-Stokesova část spektra, které oscilují jako funkce časového zpoždění, se překrývají a jejich maxima jsou fázově posunuta o π . Určení fáze pomocí měření přechodné propustnosti s několika-cyklovými laserovými pulsy s extrémně širokým spektrem je kvůli složité spektrální intenzitě a fázi (případně nedokonalé kompenzaci disperze) velmi komplikované.

Z tohoto důvodu jsme experimentálně měřili oscilující signál pro celé spektrum sondovacího svazku pomocí spektrografu a CCD kamery jako funkci časového zpoždění mezi excitací a sondováním pro různé hodnoty GDD. V tomto experimentálním uspořádání měly intenzity excitačního a sondovacího svazku hodnoty $I_{\text{exc}} = 1,6 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ a $I_{\text{sond}} = 0,4 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$. Změřené spektrální mapy modulace intenzity sondovacího pulsu pro tři různé hodnoty GDD (-26 fs^2 , 0 fs^2 a 26 fs^2) najdeme na Obr. 26. (a)–(c).

Na Obr. 26. (d)–(f) jsou výsledky numerických simulací (viz kapitola 6.3) pro stejné hodnoty lineární disperze. Vidíme, že sklon

oscilací vypočítaných spekter velmi dobře kopíruje experimentální data, stejně tak pozorujeme výše zmíněnou změnu o π pro spektrální složky nad a pod střední vlnovou délkou pro ideálně kompenzovaný puls. V experimentálních spektrech pozorujeme nerovnosti ve fázi (především výraznou modulaci na 680 nm), které jsou způsobené nedokonalou kompenzací disperze kompenzačními zrcadly, což bylo ověřeno měřením spektrální fáze technikou SPIDER.



Obr. 26. Oscilace změn přechodné propustnosti sondovacího pulsu jako funkce vlnové délky a zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem. (a)–(c) Změřená spektra pomocí spektrografu a CCD kamery pro tři různé hodnoty GDD a (d)–(f) odpovídající numerické simulace uvažující gassovský puls s lineární disperzí. Publikováno v [19].

6.3 Numerický model

Abychom ověřili, že změřené výsledky odpovídají intenzitní modulaci vyvolané pomocí ISRS, provedli jsme numerickou simulaci popisující nelineární šíření dvou pulsů v diamantu. Opět jsme využili kód vyvinutý pro generaci superkontinua ve fotonických vláknech [68], který

řeší 1D nelineární Schrödingerovu rovnici (24). Zvolili jsme stejné hodnoty parametrů jako v kapitole 3.2, počáteční komplexní obálková funkce elektrického pole v použité simulaci zahrnovala oba pulsy:

$$A(z = 0, t) = A_{\text{exc}} e^{-2\ln 2 \frac{t^2}{\tau_{\text{FWHM}}^2}} + A_{\text{sond}} e^{-2\ln 2 \frac{(t-t_0)^2}{\tau_{\text{FWHM}}^2}}, \quad (46)$$

kde $A_{\text{exc}} = 320 \text{ W}^{1/2}$ a $A_{\text{sond}} = 640 \text{ W}^{1/2}$ jsou amplitudy excitačního a sondovacího pulsu, τ_{FWHM} je šířka pulsu v polovině maxima a t_0 odpovídá časovému zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem. Ze simulací se získá vývoj komplexní obálkové funkce elektrického pole v čase a prostoru, ze kterého určíme vývoj intenzitní obálky jako:

$$I(z, t) = \frac{2A(z, t)}{\pi w_{\text{eff}}^2}, \quad (47)$$

s hodnotou $w_{\text{eff}} = 3,9 \mu\text{m}$ (viz kapitola 3.2). Z průběhu intenzity je pak možné vypočítat celkový počet excitovaných nosičů náboje jako:

$$N_{\text{tot}} \approx \int \int_{-\infty}^{+\infty} [I(z, t)]^5 dt dz. \quad (48)$$

Numerické simulace modulace spektrální intenzity v závislosti na časovém zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem pro různé hodnoty lineární disperze na Obr. 26. (d)–(f) obsahovaly v rovnici (46) členy zahrnující úpravu disperze a jiné hodnoty amplitud A_{exc} a A_{sond} .

Vypočítaný celkový počet excitovaných nosičů náboje pětifotonovou absorpcí N_{tot} najdeme v porovnání s experimentálními daty na Obr. 25 pro rovnoběžné polarizace excitačního a sondovacího svazku. Amplitudy oscilací získaných z numerické simulace a experimentu se liší v řádech několika procent. Vypočítaná počáteční fáze $\varphi_{0,\text{num}} = 0,88\pi$ se však od změřené počáteční fáze $\varphi_{0,\text{lum},\parallel} = 0,41\pi$ liší. Jako možnou příčinu můžeme vyloučit nelineární změnu grupové rychlosti sondovacího pulsu, jelikož nepozorujeme žádné změny počáteční fáze při změně intenzity sondovacího pulsu (viz Obr. 24).

Nedávné výsledky výpočtů modulace signálu sondovacího pulsu při detekci koherentních fononů ukazují, že povrch vzorku sice díky vazbovému efektu vykazuje modulaci sondovacího pulsu úměrnou amplitudě fononů, ale objemový člen způsobuje silnou modulaci signálu,

když se sondovací puls pohybuje s uzlovým bodem fononu. To způsobuje posun fáze pozorovaného signálu v objemovém členu o $\pi/2$ [144]. Tento teoretický model vypracovali Atsushi Yamada a Kazuhiro Yabana (*Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan*).

Při výpočtu byla použita simulace experimentu typu excitace a sondování pomocí analýzy konečných diferencí v časové doméně – FDTD (z ang. finite-difference time-domain) k získání pohybu atomů mříže a modulaci intenzity sondovacího pulsu, což následně sloužilo jako vstup do výpočtů založených na TDDFT k určení celkového počtu excitovaných nosičů. Modulace pole prošlého sondovacího pulsu má podle [144] tvar:

$$\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} = \frac{2\pi}{n^2} \frac{\partial \chi_{yz}}{\partial Q} Q_0 \left[\frac{2(n-1)}{n+1} \sin(\Omega\tau) + \frac{nL\Omega}{c} \cos(\Omega\tau) \right], \quad (49)$$

kde n je index lomu diamantu, L je tloušťka vzorku, Ω je frekvence fononu, koeficient Ramanova tenzoru je definován pomocí vztahu pro polarizaci prostředí jako:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \chi \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} + \frac{\partial \chi_{yz}}{\partial Q} Q \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (50)$$

s lineární elektrickou susceptibilitou χ , elektrickým polem E a pohybovou rovnicí pro výchylku atomů Q s amplitudou výchylek Q_0 ve tvaru:

$$\ddot{Q} = -\Omega^2 Q + \left(\frac{\partial \chi_{yz}}{\partial Q} \right) E_y(t) E_z(t). \quad (51)$$

V rovnici (49) si můžeme všimnout výše zmíněných dvou příspěvků popisujících povrchový člen úměrný funkci sinus a v našem případě dominantní objemový člen úměrný funkci cosinus.

Na základě výpočtů bylo ukázáno, že modulace celkového počtu excitovaných nosičů jako funkce časového zpoždění τ mezi excitačním a sondovacím pulsem se liší ve fázi o $\pi/2$ oproti fononovým oscilacím, což je důsledkem objemového členu Ramanova efektu [111,144,145]. Simulace byly provedeny pro monokrystalický diamant s tloušťkou 500 μm a stejnými intenzitami excitace a sondování jako v experimentu.

6.4 Shrnutí výsledků

Představili jsme zcela novou techniku detekce koherentních fononů v diamantu založené na vícefotonové absorpci několika-cyklového laserového pulsu. Tato technika nám umožnila pozorovat dynamiku koherentních optických fononů jako optický (luminiscence excitonu) a elektrický (fotoproud) signál s amplitudami v řádech 10% střední hodnoty signálu. Toto výrazné zesílení signálu je způsobeno použitou geometrií experimentu a především vysoce nelineární pětifotonovou absorpcí při generaci excitovaných nosičů náboje. Tato technika je univerzální a lze ji aplikovat i na jiné polovodiče umožňující elektrická a luminiscenční měření. Spojení mezi koherentními vibracemi mříže a elektronovou dynamikou může sloužit ke koherentnímu ovládní fotoproudů při použití experimentálních uspořádání s více optickými pulsy a rovněž k vývoji optoelektronických zařízení pracujících na THz frekvencích.

7 Sub-pikosekundová elektronová dynamika diamantových tenkých filmů

Polykrystalický diamant se skládá z sp^2 a sp^3 hybridizací karbonové fáze v různých poměrech. Tenké filmy polykrystalického diamantu byly zkoumány pro jejich unikátní vlastnosti, které jsou dány kombinací krystalického objemového diamantu (sp^3 hybridizace) a povrchových částí, kde se nachází nediamantové fáze (sp^1 a sp^2 hybridizace). Přítomnost hranic mezi zrny, nediamantové sp^2 karbonové fáze a dalších defektů a příměsí má v tenkých diamantových filmech velký vliv na relaxační a rekombinační procesy fotoexcitovaných nosičů náboje.

V této kapitole se zaměříme na studium počátečních procesů odehrávajících se těsně po interakci diamantových membrán s několika-cyklovým laserovým pulsem, které silně závisí na poměru sp^2 a sp^3 fází. Díky výsledkům z měření přechodné propustnosti v nedegenerovaném experimentálním uspořádání typu excitace a sondování s časovým rozlišením ~ 15 fs jsme vytvořili zjednodušený mikroskopický model relaxace elektronů v mezipásových energetických hladinách způsobených povrchovými stavy, nediamantovou sp^2 fází a defekty na hranicích mezi zrny (publikováno v Zukerstein et al., 2020) [20].

Pro různé aplikace jsou vyžadovány přesné elektrické a optické vlastnosti, které mohou být řízeny podmínkami při růstu vzorků. Mezi

tyto aplikace patří například biosenzory a bioelektronika využívající biokompatibilitu a netoxicitu diamantu [146–153]. V poslední době se rozvíjejí aplikace založené na defektech v diamantové mříži (barvených centrech), které zahrnují kvantovou optiku [18], citlivé měření magnetického pole [154,155] a nelineární optiku [156].

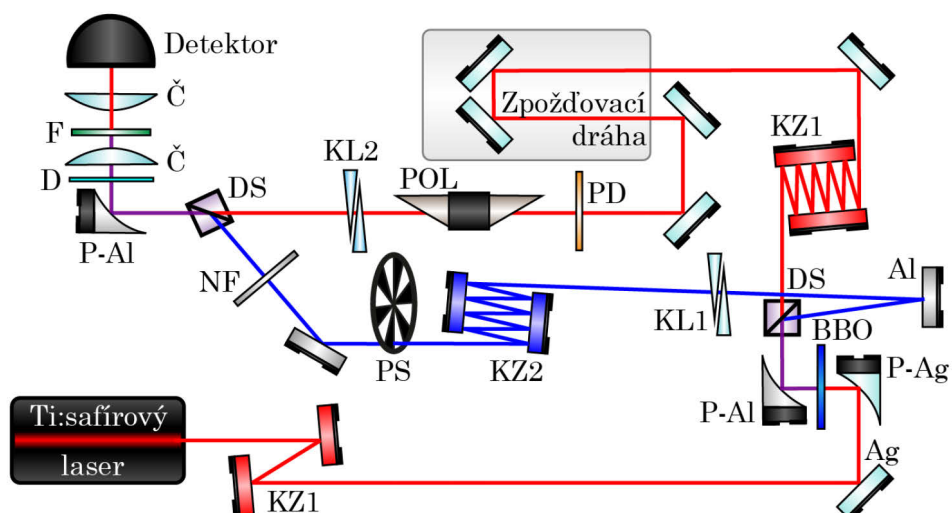
Tenké diamantové samonosné membrány o různé tloušťce, velikosti zrn, hrubosti povrchu a poměru diamantové a nediamantové fáze mohou být připraveny metodou CVD. Velikost krystalů v membránách silně ovlivňuje počáteční dynamiku excitovaných nosičů náboje [157], což je důležitý parametr pro optické a optoelektronické aplikace. Komplikované složení tenkých filmů navíc vede k velkému množství energetických stavů lišících se nejen energií, ale také polohou v prostoru.

7.1 Generace ultrakrátkých laserových pulsů na druhé harmonické frekvenci

Při studiu elektronové dynamiky polykrystalických diamantových tenkých filmů jsme využili nedegenerované experimentální uspořádání typu excitace a sondování s laserovým systémem Rainbow. K sestavení tohoto experimentu bylo nutné nejprve generovat pulsy na druhé harmonické frekvenci a následně provést jejich charakterizaci [158]. Generace druhé harmonické frekvence v ultratenkém (20 μm) nelineárním krystalu BBO nedosahovala požadované účinnosti. Tlustý (> 1 mm) BBO krystal naopak nedovoluje generaci ultrakrátkých pulsů na druhé harmonické frekvenci kvůli rozdílným hodnotám grupových rychlostí základního pulsu a pulsu na druhé harmonické frekvenci. Spektrální složky základního pulsu a pulsu na druhé harmonické frekvenci se kvůli tomuto jevu v krystalu vzájemně zpožďují, což vede k posouvání místa generace, a tím i rozšiřování generovaného pulsu. Časová délka generovaného pulsu je pak větší než podíl tloušťky krystalu a rozdílu grupových rychlostí. Pro získání ultrakrátkých pulsů na druhé harmonické frekvenci bylo tedy nutné zvolit jinou metodu.

Pro generaci ultrakrátkých pulsů na druhé harmonické frekvenci jsme využili nelineární krystal BBO o tloušťce 100 μm . Po nastavení disperze byl laserový svazek fokusován stříbrným mimoosým parabolickým zrcadlem o ohniskové vzdálenosti 15 mm do krystalu. Silná fokusace do krystalu umožňuje díky různým směrům šíření sfázování pro mnohem širší spektrum, což je nutný požadavek pro generaci ultrakrátkých pulsů. V tomto relativně tlustém vzorku samozřejmě také dochází k prodlužování pulsu vlivem rozdílných hodnot grupových rychlostí, avšak díky negativní disperzi nekonvertovaného pulsu vstupujícího do krystalu je možné díky složité provázanosti se silnou fokusací a rozdílnou hodnotou grupových rychlostí získat pulsy na druhé harmonické frekvenci s délkou < 10 fs [159–161].

My jsme dosáhli účinnosti generace druhé harmonické frekvence $\approx 30\%$ s délkou pulsů 13 fs, která byla měřena pomocí vzájemné korelace generovaného pulsu na druhé harmonické frekvenci a původního nekonvertovaného pulsu v ultratenkém (10 μm) nelineárním krystalu BBO. Pulsy na součtové frekvenci v UV byly spektrálně odděleny Pellin–Broca hranolem a detekovány křemíkovou fotodiodou v závislosti na časovém zpoždění mezi nimi. Pulsy na druhé harmonické frekvenci sloužily v experimentu pro excitaci, pro sondování jsme použili pulsy nekonvertovaného svazku, jejichž délka byla 7 fs (určeno technikou SPIDER). Ideálně kompenzovaný puls na základní frekvenci jsme získali díky maximalizaci signálu druhé harmonické frekvence v ultratenkém (20 μm) BBO, ideální puls na druhé harmonické frekvenci jsme získali optimalizací disperze v experimentu na základě měření vzájemných korelací. V experimentu s kolineární geometrií byly oba dva svazky fokusovány hliníkovým mimoosým parabolickým zrcadlem s ohniskovou vzdáleností 15 mm. Získali jsme tak poloměr svazků v ohnisku $w_0 \leq 3$ μm a v experimentu jsme pracovali s intenzitami $I_{\text{exc}} = 120$ GWcm^{-2} a $I_{\text{sond}} = 30$ GWcm^{-2} . Disperze obou svazků byla kontrolována pomocí kompenzačních zrcadel a skleněných klínů. Experimentální uspořádání najdeme na Obr. 27.



Obr. 27. Schéma experimentálního uspořádání s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014 a DCM7, Ag a Al – stříbrná a hliníková zrcadla, P-Ag a P-Al – mimoosá stříbrná a hliníková parabolická zrcadla 15 mm, BBO – BBO krystal 100 μm , DS – harmonický dělič svazku UBS20, KL1 a KL2 – křemenné a BK7 klíny, KZ2 – kompenzační zrcadla CM82, PS – optický přerušovač svazku, ND – proměnný neutrální filtr, PD – širokospektrální půlvlnná destička OA232, POL – širokospektrální polarizátor OA512, D – diamantové vzorky, Č – čočka, F – spektrální filtr. Publikováno v [20].

7.2 Přechodná propustnost s časovým rozlišením 15 fs

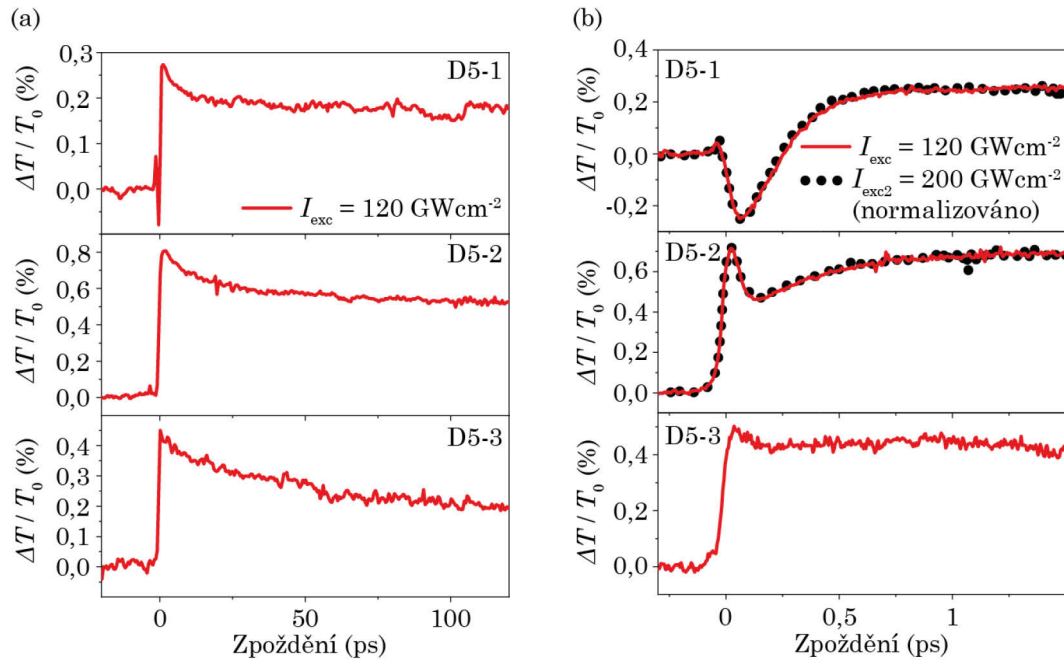
Již dříve byly na Oddělení kvantové a nelineární optiky studovány rekombinační procesy polykrystalických diamantových membrán a jejich mezipásové energetické hladiny v závislosti na složení a morfologii. Vlastnosti energetických stavů byly zkoumány pomocí ultrarychlé časově rozlišené fotoluminiscenční spektroskopie včetně závislostí dozívání luminescence na teplotě a tlaku vzduchu [162–164]. V kombinaci s Ramanovou spektroskopií a SEM byl rovněž studován vliv morfologie a množství sp^2 nediamantové fáze na rekombinační procesy a nelineární optickou odezvu [121,165–172]. Rovněž bylo ukázáno, že hranice mezi

diamantovými zrny silně ovlivňují nelineární optické jevy a také dynamiku koherentních fononů. Byla také provedena měření přechodné propustnosti s degenerovaným uspořádáním typu excitace a sondování k získání ns – ps dynamiky defektních center v membránách a byla pozorována ultrarychlá separace elektronů a děr na hranicích mezi zrny při zkoumání relaxačních procesů excitovaných nosičů náboje [173]. Nicméně časové rozlišení předchozích experimentů nedovolilo detailně zkoumat počáteční ultrarychlou dynamiku těchto procesů v závislosti na velikosti zrn a množství sp^2 fáze odehrávajících se několik desítek fs po excitaci.

Rozšířili jsme předchozí studii časově rozlišené fotoluminiscenční spektroskopie [165] s využitím nedegenerovaného experimentu typu excitace a sondování s časovým rozlišením ~ 15 fs a pozorovali jsme relaxaci excitovaných nosičů náboje ihned po excitaci. Ukazuje se, že počáteční dynamika po excitaci se dramaticky mění v závislosti na růstových podmínkách a složení vyrobených diamantových membrán. Tento nedegenerovaný experiment se sondováním v blízké infračervené oblasti nám umožňuje sledovat plnění mezipásových π stavů, které v této spektrální oblasti vykazují luminiscenci [165]. Tento typ dynamiky nebyl pozorován v předchozích degenerovaných experimentech zkoumajících podobné vzorky [173].

Pro současné měření přechodné propustnosti jsme využili nedegenerované experimentální uspořádání popsané v kapitole 7.1. Studovanými vzorky byly diamantové samonosné membrány D5-1, D5-2 a D5-3, které jsou detailně popsány v kapitole 2.1 včetně jejich Ramanových spekter, SEM snímků a faktorem kvality na Obr. 6. Výsledky měření na dlouhých časových škálách najedeme na Obr. 28. (a), kde pozorujeme u všech vzorků nárůst transmise ($\Delta T > 0$) s 50 – 100 ps časovým dozníváním a dlouhou nanosekundovou komponentou. Přechodná propustnost má během první pikosekundy složitější charakter a silně závisí na morfologii a složení vzorků (viz Obr. 28. (b)). Počáteční dynamika obsahuje dva příspěvky s různými znaménky změny přechodné

propustnosti. Poměr mezi těmito dvěma složkami silně závisí na množství nediamantové sp^2 karbonové fáze. Nepozorovali jsme žádnou nelineární změnu dynamiky elektronů a nevratné poškození vzorků pro dvě různé špičkové intenzity excitačního pulsu $I_{exc} = 120 \text{ GWcm}^{-2}$ a $I_{exc2} = 200 \text{ GWcm}^{-2}$. Pouze vyšší intenzita I_{exc2} způsobovala u vzorku D5-3 optické poškození z důvodu vysoké absorpce excitačního pulsu.



Obr. 28. Signál přechodné propustnosti pro vzorky D5-1, D5-2 a D5-3 v nedegenerovaném experimentu typu excitace a sondování (excitace 780 nm, sondování 390 nm) na (a) dlouhé a (b) krátké časové škále. Intenzita excitace je $I_{exc} = 120 \text{ GWcm}^{-2}$ (červená křivka), vyšší intenzita $I_{exc2} = 200 \text{ GWcm}^{-2}$ slouží k vyloučení nelineárních jevů (černá tečkovaná křivka). Publikováno v [20].

7.3 Mikroskopický model energetických stavů

V předchozí práci byly studovány rekombinační cesty excitovaných nosičů náboje pomocí časově rozlišené luminiscenční spektroskopie [165]. Ve fotoluminiscenčních spektrech byly pozorovány v závislosti na teplotě, tlaku vzduchu a excitaci dvě fotoluminiscenční komponenty s různými časy doznívání („nanosekundová“ a „mikrosekundová“ komponenta). Tyto

dvě komponenty byly přiřazeny ke dvěma různým mezipásovým energetickým stavům: π stavy nediamantové sp^2 fáze doznívající na časových škálách několika nanosekund a povrchové stavy na hranicích diamantových zrn s mikrosekundovým dozníváním. Bylo ukázáno, že relativní zastoupení těchto dvou stavů závisí na morfologii vzorků [165].

U vysoce kvalitního vzorku D5-1 s převažujícím zastoupením „mikrosekundových“ stavů diamantových zrn pozorujeme nejprve pokles a následně postupný nárůst transmisí. U nejméně kvalitního vzorku D5-3, ve kterém převládají π stavy nediamantové sp^2 fáze vidíme v přechodné propustnosti pouze pozitivní signál (viz Obr. 28). Časovou konstantu nárůstu pozitivního signálu, která je asi 500 – 1000 fs, lze chápat jako průměrnou dobu relaxace nosičů náboje v π stavech nediamantové fáze. Tato relaxace je mnohem rychlejší než relaxace excitovaných nosičů v čistém objemovém diamantu při pokojové teplotě, která činí přibližně 30 – 40 ps [86,174]. Z velikosti signálu přechodné propustnosti je možné získat další informace o koncentraci excitovaných nosičů a hustotě stavů, ovšem vzhledem k rozdílné tloušťce vzorků, složitým transmisním spektrům a interferenci způsobené vysokým indexem lomu diamantu však toto srovnání signálu není možné.

Počáteční pokles signálu přechodné propustnosti vysoce kvalitních vzorků a následný postupný nárůst signálu u všech vzorků jsou v souladu s předchozím modelem [165] a souvisí s počátečními procesy, ke kterým po interakci ultrakrátkého impulsu s diamantovým filmem dochází. V experimentu pracujeme s opakovací frekvencí laseru 75 MHz, což znamená, že stavy s životností delší než 10 ns jsou kumulativně obsazovány dopadem sekvencí pulsů, což vede k ustálené průměrné populaci. Energetické stavy s nanosekundovou dobou života se stihnou mezi dvěma po sobě jdoucími pulsy vyprázdnit, takže jejich populace závisí pouze na jednom pulsu.

Pulsy na druhé harmonické frekvenci vedou k excitaci v rámci π stavů, ve vzorcích existuje vysoká hustota stavů na 3,4 eV [165]. Dále dochází k postupné relaxaci nosičů náboje v rámci π stavů na nižší

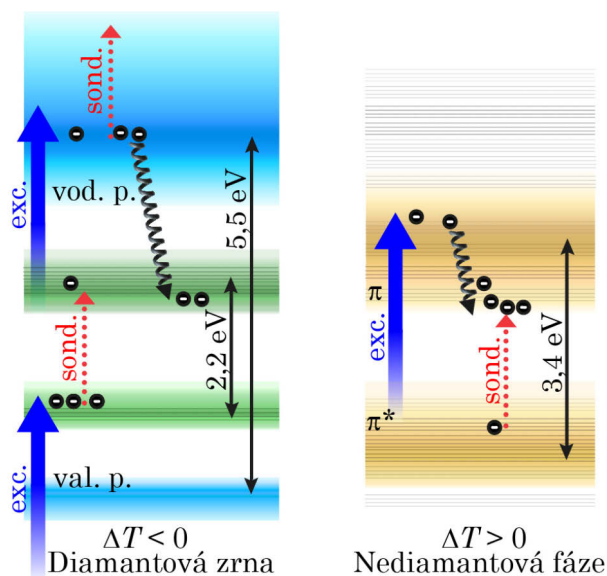
energetické hladiny, které jsou sondovány pulsem na základní frekvenci v blízké infračervené oblasti, což se projevuje jako postupný pozitivní nárůst signálu přechodné propustnosti (viz Obr. 28).

Pulsy na druhé harmonické frekvenci současně excitují nosiče náboje z „mikrosekundových“ energetických stavů do objemových stavů diamantu, což zvyšuje absorpci sondovacího pulsu. Tento proces má mnohem kratší náběh signálu, který je prakticky limitován vzájemnou korelací excitačního a sondovacího pulsu. Průběh signálu přechodné propustnosti na Obr. 28. (b) tedy může být interpretován jako součet dvou výše popsaných procesů s opačným znaménkem.

Model navržený v předchozích studiích [162,163,165,173] lze použít i na naše výsledky. Excitační i sondovací pulsy mají kvůli jejich krátkým časovým délkám velmi široká spektra, což způsobuje, že se nosiče náboje excitují do mnoha různých energetických stavů a zároveň se sonduje mnoho stavů. Kromě toho je systém energetických stavů v mikro- a nanokrystalických diamantech velmi složitý. Hladiny valenčního a vodivostního pásu nejsou ostré, nachází se zde stavy související s uhlíkovými atomy v diamantové fázi lokalizované na površích zrn (Σ stavy) [175,176]. Výsledky navíc ukazují, že uvnitř zakázaného pásu diamantu jsou prostorově oddělené stavy pastí na povrchu diamantu s „mikrosekundovým“ dozníváním a π stavy způsobené sp^2 nediamantovou fází v diamantových klastrech s „nanosekundovým“ dozníváním [165,173,175–177].

Schéma energetického modelu je uvedeno na Obr. 29. Pulsy na druhé harmonické frekvenci excitují nosiče náboje v diamantových zrnech z „mikrosekundových“ stavů do objemových stavů v diamantu a také z valenčního pásu do „mikrosekundových“ stavů, což vede ke zvýšení absorpce sondovacího pulsu ($\Delta T < 0$). Ovšem z důvodu malého překryvu luminiscenčního spektra „mikrosekundových“ stavů [165] a spektra sondovacího pulsu předpokládáme, že sondování v rámci „mikrosekundových“ stavů má na změny přechodné propustnosti malý vliv. Současně jsou nosiče náboje excitovány mezi π stavy sp^2

nediamantové fáze, což vede k postupnému nárůstu signálu ($\Delta T > 0$). Díky vysokému časovému rozlišení experimentu jsme byli schopni oddělit tyto dva konkurenční procesy (okamžité zvýšení absorpce a pomalejší saturaci absorpce), které nebyly pozorovány v předchozích experimentech typu excitace a sondování se stejnými vzorky [173].



Obr. 29. Schéma energetických stavů vzorků D5-1, D5-2 a D5-3. Vlevo: diamantová fáze s valenčním a vodivostním pásem (modře) a diamantové povrchové stavy (zeleně) s „mikrosekundovým“ dozníváním. Vpravo: Nediamantová sp^2 karbonová fáze s π stavy (oranžově) s „nanosekundovým“ dozníváním. Excitační pulsy jsou vyznačeny modrými plnými šipkami a sondovací pulsy červenými přerušovanými šipkami. Sondování v rámci objemových stavů v diamantových zrnech vede k nárůstu absorpce, zatímco sondování mezi π stavy v nediamantové sp^2 fázi vede k saturaci absorpce. Publikováno v [20].

7.4 Shrnutí výsledků

Zkoumali jsme ultrarychlou dynamiku elektronů v polykrystalických CVD diamantových membránách D5 s různým složením a morfologií. Zjistili jsme, že počáteční sub-pikosekundová dynamika se skládá ze dvou konkurenčních procesů – okamžitého zvýšení absorpce na volných nosičích v objemových stavech diamantu, které jsou

excitovány z povrchových stavů diamantu, a zpožděnou saturací absorpce spojenou s relaxací nosičů náboje z vyšších energetických hladin π stavů v nediamantové sp^2 karbonové fázi. Velikost těchto dvou signálů s opačným znaménkem pocházejících z prostorově oddělených částí diamantových vzorků závisí na jejich složení. Vyšší koncentrace CH_4 při růstu vzorků má za důsledek větší množství nediamantové sp^2 fáze a menší diamantová zrna, což vede k potlačení růstu absorpce v objemových stavech diamantu. Zjistili jsme, že relaxační doby nosičů mezi π stavy v nediamantové fázi se pohybují mezi 500 – 1000 fs.

Na základě změřených křivek přechodné propustnosti s vysokým časovým rozlišením jsme navrhli jednoduchý energetický model. Podrobný popis energetických stavů a relaxačních a rekombinačních procesů těchto komplexních diamantových systémů je nezbytný pro optimalizaci podmínek přípravy a pro aplikace obsahující mikro- a nanodiamantové struktury. Ovládání počátečního znaménka přechodné propustnosti v závislosti na morfologii diamantových tenkých vrstev může být také užitečné v ultrarychlé modulaci signálu a dalších fotonických aplikacích.

Závěr

Diamant má řadu unikátních vlastností, díky kterým se dostává do popředí zájmu vědecké komunity. Tento materiál se řadí mezi polovodiče s velkou energií zakázaného pásu. Jeho transparentnost v extrémně širokém spektrálním oboru nám dovoluje studovat silně nelineární procesy při interakci s několika-cyklovými laserovými pulsy v blízké infračervené spektrální oblasti.

Tato disertační práce vznikla na Katedře chemické fyziky a optiky, která od roku 2017 disponuje novým laserovým systémem Rainbow. Součástí mého doktorského studia byl provoz nového laserového systému, jeho charakterizace a optimalizace a především práce s několika-cyklovými laserovými pulsy v optické laboratoři vyžadující speciální optické elementy a velmi citlivá nastavení při experimentech.

V rámci této disertační práce jsme zkoumali řadu nelineárních procesů v různých formách diamantu. Studovali jsme silnou automodulaci fáze, stimulovaný Ramanův rozptyl, vibrace mřížce, vícefotonovou absorpci a ultrarychlou dynamiku nosičů náboje. Detailní popis vlastností interakce diamantu s ultrakrátkými pulsy může významně pomoci při pozdějším výzkumu a vývoji aplikací, jako jsou například generace vysokých harmonických frekvencí, koherentní řízení fotoproudu optickým polem, generace frekvenčního hřebene v THz spektrální oblasti ultrarychlou fononovou modulací indexu lomu a další aplikace v kvantové optice, zpracování informace, senzorech a biofyzice.

Nejprve jsme se zaměřili na jednoduchou interakci monokrystalického diamantu s ultrakrátkým laserovým pulsem. Při optimální fokusaci a po kompenzaci disperze jsme pozorovali výrazné rozšíření spektra laserového svazku. Díky vysokému prahu poškození diamantu a minimální citlivosti na pohyb svazku je tento způsob rozšiřování spektra mnohem jednodušší než ve fotonických vláknech. Díky této jednoduché technice se nám podařilo zkrátit laserové pulsy vycházející přímo z laserového oscilátoru na 4,5 fs. Nelineární rozšíření spektra jsme numericky simulovali pomocí 1D nelineární Schrödingerovy rovnice. Ukázalo se, že hlavním mechanismem je automodulace fáze a že SRS nemá na rozšíření spektra významný podíl.

V dalším kroku jsme se zaměřili na vícefotonovou absorpci. Pomocí signálu z časově a spektrálně integrované luminiscence excitonu jsme objevili silnou anizotropii pětifotonové rychlosti přechodu nosičů náboje v opticky izotropním monokrystalickém diamantu. Na základě těchto výsledků jsme byli schopni určit anizotropii efektivních hmotností elektronu v diamantu, kterou nelze získat jinými experimentálními technikami. Rovněž jsme zjistili, že rychlost přechodu silně závisí na elipticitě dopadajícího světla, což souvisí s dynamickou fází, a jedná se o univerzální proces nezávislé na studovaném materiálu. Experimentální výsledky byly podpořeny teoretickým modelem založeným na řešení TDSE a numerickými výpočty TDDFT. Současně jsme v luminiscenčních spektrech pozorovali při nízkých teplotách pás multi-excitonů.

Velkým tématem této práce bylo studium dynamiky koherentních fononů v diamantu. Ve fononovém spektru jsme kromě základní frekvence TO fononu pozorovali i druhou harmonickou frekvenci generovanou kaskádovým SRS a další čtyři postranní frekvenční pásy, které jsou pravděpodobně důsledkem rozpadu TO fononu na TA a LA fonony. Dále jsme ukázali, že populace nosičů náboje excitovaná vícefotonovou absorpcí v diamantu může být ovládána koherentními vibracemi mříže. Díky tomu jsme vytvořili dvě zcela nové techniky detekce dynamiky koherentních fononů založené na signálu časově a

spektrálně integrované luminiscence excitonu a měření fotoproudu pomocí zlatých kontaktů na povrchu vzorku. Současně jsme studovali počáteční fázi oscilací detekovaného signálu kmitů mříže, která silně závisí na spektrálním okně detekce a průběhu spektrální fáze pulsu (kompenzaci disperze). Experimentální výsledky byly numericky simulovány pomocí řešení 1D nelineární Schrödingerovy rovnice. Nicméně pouze teoretické výpočty založené na FDTD a TDDFT vysvětlují posun fáze pozorovaného signálu v objemové části diamantu oproti fázi kmitů mříže.

Dále jsme zkoumali elektronovou dynamiku nosičů náboje polykrystalických diamantových filmů pomocí nedegenerovaného experimentálního uspořádání typu excitace a sondování. Ukázali jsme, že sub-pikosekundová dynamika nosičů velmi silně závisí na podmínkách při přípravě vzorků, a vytvořili jsme jednoduchý mikroskopický model energetických stavů.

Experimentální uspořádání bude po optimalizaci sloužit k dalším budoucím experimentům jako je generace a koherentní ovládní fotoproudu pomocí kvantové interference prostřednictvím dvou fázově posunutých femtosekundových pulzů na základní a druhé harmonické frekvenci. Díky asymetrické populaci generovaných nosičů v k -prostoru očekáváme změnu směru generovaného fotoproudu v závislosti na vzájemném fázovém rozdílu mezi oběma pulzy.

Seznam použité literatury

- [1] S. Ghimire, A. D. DiChiara, E. Sistrunk, P. Agostini, L. F. DiMauro, and D. A. Reis, *Nat. Phys.* **7**, 138 (2011).
- [2] Y. S. You, D. A. Reis, and S. Ghimire, *Nat. Phys.* **13**, 345 (2017).
- [3] M. Sivilis, M. Taucer, G. Vampa, K. Johnston, A. Staudte, A. Yu. Naumov, D. M. Villeneuve, C. Ropers, and P. B. Corkum, *Science* **357**, 303 (2017).
- [4] O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer, B. Urbanek, C. Lange, U. Huttner, D. Golde, T. Meier, M. Kira, S. W. Koch, and R. Huber, *Nat. Photonics* **8**, 119 (2014).
- [5] M. Hohenleutner, F. Langer, O. Schubert, M. Knorr, U. Huttner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Nature* **523**, 572 (2015).
- [6] G. Vampa, T. J. Hammond, N. Thiré, B. E. Schmidt, F. Légaré, C. R. McDonald, T. Brabec, and P. B. Corkum, *Nature* **522**, 462 (2015).
- [7] G. Vampa, T. J. Hammond, N. Thiré, B. E. Schmidt, F. Légaré, C. R. McDonald, T. Brabec, D. D. Klug, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 193603 (2015).

- [8] A. Schiffrin, T. Paasch-Colberg, N. Karpowicz, V. Apalkov, D. Gerster, S. Mühlbrandt, M. Korbman, J. Reichert, M. Schultze, S. Holzner, J. V. Barth, R. Kienberger, R. Ernstorfer, V. S. Yakovlev, M. I. Stockman, and F. Krausz, *Nature* **493**, 70 (2013).
- [9] T. Paasch-Colberg, S. Kruchinin, Ö. Sağlam, S. Kapser, S. Cabrini, S. Muehlbrandt, J. Reichert, J. Barth, R. Ernstorfer, R. Kienberger, V. Yakovlev, N. Karpowicz, and A. Schiffrin, *Optica* **3**, 1358 (2016).
- [10] T. Higuchi, C. Heide, K. Ullmann, H. B. Weber, and P. Hommelhoff, *Nature* **550**, 224 (2017).
- [11] M. Hase, M. Katsuragawa, A. M. Constantinescu, and H. Petek, *New J. Phys.* **15**, 055018 (2013).
- [12] M. Hase, M. Katsuragawa, A. M. Constantinescu, and H. Petek, *Nat. Photonics* **6**, 243 (2012).
- [13] A. von Hoegen, R. Mankowsky, M. Fechner, M. Forst, and A. Cavalleri, *Nature* **555**, 79 (2018).
- [14] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenber, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, and R. Hanson, *Nature* **526**, 682 (2015).
- [15] M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *Opt. Lett.* **43**, 3654 (2018).
- [16] M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, “Highly-nonlinear generation of multi-excitons in diamond”, manuscript (2020).

- [17] M. Kozák, T. Otobe, M. Zukerstein, F. Trojánek, and P. Malý, *Phys. Rev. B* **99**, 104305 (2019).
- [18] M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *Diam. Relat. Mater.* **90**, 202 (2018).
- [19] M. Zukerstein, F. Trojánek, B. Rezek, Z. Šobáň, M. Kozák, and P. Malý, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 161104 (2019).
- [20] M. Zukerstein, F. Trojánek, P. Koutenský, M. Varga, A. Kromka, M. Kozák, and P. Malý, *Diam. Relat. Mater.* **108**, 107935 (2020).
- [21] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 1 (1991).
- [22] U. Keller, G. W. 'tHooft, W. H. Knox, and J. E. Cunningham. *Opt. Lett.* **16**, 13 (1991).
- [23] A. Borzsonyi, A. P. Kovacs, and K. Osvay, *Appl. Sci.* **3**, 515 (2013).
- [24] D. J. Bradley and G. H. C. New, *Proceedings of the IEEE* **62**, 3 (1974).
- [25] D. J. Kane and R. Trebino, *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 2 (1993).
- [26] C. Iaconis and I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **23**, 10 (1998).
- [27] V. V. Lozovoy, I. Pastirk, and M. Dantus, *Opt. Lett.* **29**, 7 (2004).
- [28] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [29] R. W. Boyd, „Processes Resulting from the Intensity-Dependent Refractive Index“ in *Nonlinear Optics*, 3rd edition, edited by R. W. Boyd (Academic Press, 2008), pp. 329–390.

- [30] R. W. Boyd, „Optically Induced Damage and Multiphoton Absorption“ in *Nonlinear Optics*, 3rd edition, edited by R. W. Boyd (Academic Press, 2008), pp. 543–560.
- [31] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229 (1961).
- [32] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [33] C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1927).
- [34] E. J. Woodbury and W. K. Ng, *Proc. IRE* **50**, 2367 (1962).
- [35] R. W. Boyd, „Stimulated Raman Scattering and Stimulated Rayleigh-Wing Scattering“ in *Nonlinear Optics*, 3rd edition, edited by R. W. Boyd (Academic Press, 2008), pp. 473–509.
- [36] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, and R. W. Pryor, *Phys. Rev. B* **42**, 1104 (1990).
- [37] R. W. Boyd, „The Intensity-Dependent Refractive Index“ in *Nonlinear Optics*, 3rd edition, edited by R. W. Boyd (Academic Press, 2008), pp. 207–252.
- [38] R. A. Roberts and W. C. Walker, *Phys. Rev.* **161**, 730 (1967).
- [39] J. Pere, M. Gelizé-Duvignau, and A. Lichanot, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5827 (1999).
- [40] U. Monteverde, J. Pal, M. A. Migliorato, M. Missous, U. Bangert, R. Zan, R. Kashtiban, and D. Powell, *Carbon* **91**, 266 (2015).
- [41] M. Wernerdag and R. Locher, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1665 (1998).
- [42] M. Varga, Š. Potocký, M. Domonkos, T. Ižák, O. Babčenko, A. Kromka, *ACS Omega* **4**, 8441 (2019).

- [43] W. Fortunato, A. J. Chiquito, J. C. Galzerani, and J. R. Moro, *J. Mater. Sci.* **42**, 7331 (2007).
- [44] F. Lücking, A. Assion, A. Apolonski, F. Krausz, and G. Steinmeyer, *Opt. Lett.* **37**, 2076 (2012).
- [45] T. Derner and M. Kozák, „Stavba f–2f interferometru“, závěrečná zpráva studentského fakultního grantu, KCHFO (2018).
- [46] D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985).
- [47] K. Hamráček, M. Zuckerstein, and F. Trojánek, “Studium vlastností ultrakrátkých laserových pulzů v UV oblasti”, bakalářská práce, KCHFO (2018).
- [48] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Science* **292**, 1689 (2001).
- [49] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [50] P. B. Corkum and F. Krausz, *Nat. Phys.* **3**, 381 (2007).
- [51] M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz, *Opt. Lett.* **22**, 522 (1997).
- [52] P. St.J. Russell, *J. Lightwave Technol.* **24**, 4729 (2006).
- [53] H. Nishioka, W. Odajima, K. Ueda, and H. Takuma, *Opt. Lett.* **20**, 2505 (1995).
- [54] S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzer, G. Tempea, C. Spielmann, and F. Krausz, *Opt. Lett.* **22**, 1562 (1997).

- [55] R. Szipöcs, F. Kárpát, C. Spielmann, and F. Krausz, *Opt. Lett.* **19**, 201 (1994).
- [56] J. D. Jung, F. X. Kärnter, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, G. Zhang, U. Keller, V. Scheuer, M. Tilsch, and T. Tschudi, *Opt. Lett.* **22**, 1009 (1997).
- [57] A. Wirth, M. Th. Hassan, I. Grguraš, J. Gagnon, A. Moulet, T. T. Luu, S. Pabst, R. Santra, Z. A. Alahmed, A. M. Azzeer, V. S. Yakovlev, V. Pervak, F. Krausz, and E. Goulielmakis, *Science* **334**, 195 (2011).
- [58] M. Th. Hassan, T. T. Luu, A. Moulet, O. Raskazovskaya, P. Zhokhov, M. Garg, N. Karpowicz, A. M. Zheltikov, V. Pervak, F. Krausz, and E. Goulielmakis, *Nature* **530**, 66 (2016).
- [59] S. Rausch, T. Binhammer, A. Harth, J. Kim, R. Ell, F. X. Kärtner, and U. Morgner, *Opt. Express* **16**, 9739 (2008).
- [60] V. S. Yakovlev, P. Dombi, G. Tempea, C. Lemell, J. Burgdörfer, T. Udem, and A. Apolonski, *Appl. Phys. B* **76**, 329 (2003).
- [61] B. Schenkel, R. Paschotta, and U. Keller, *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 687 (2005).
- [62] A. M. Heidt, J. Rothhardt, A. Hartung, H. Bartelt, E. G. Rohwer, J. Limpert, and A. Tünnermann, *Opt. Express* **19**, 13873 (2011).
- [63] F. DeMartini, C. H. Townes, T. K. Gustafson, and P. L. Kelley, *Phys. Rev.* **164**, 312 (1967).
- [64] D. Grischkowsky, E. Courtens, and J. A. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 422 (1973).

- [65] K. J. Blow and J. Wood, *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 2665 (1989).
- [66] A. Laubereau, D. von der Linde, and W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 802 (1971).
- [67] B. J. M. Hausmann, I. Bulu, V. Venkataraman, P. Deotare, and M. Lončar, *Nat. Photonics* **8**, 369 (2014).
- [68] J. C. Travers, M. H. Frosz, and J. M. Dudley, “Supercontinuum Generation in Optical Fibers”, edited by J. M. Dudley and J. R. Taylor, (Cambridge, 2010), pp. 32–51.
- [69] M. Kozák, F. Trojánek, B. Dzurňák, and P. Malý, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 1141 (2012).
- [70] J. M. P. Almeida, C. Oncebay, J. P. Siqueira, S. R. Muniz, L. De Boni, and C. R. Mendonça, *Sci. Rep.* **7**, 14320 (2017).
- [71] G. Fibich and A. L. Gaeta, *Opt. Lett.* **25**, 335 (2000).
- [72] T. M. Kardaš, B. Ratajska-Gadomska, W. Gadomski, A. Lapini, and R. Righini, *Opt. Express* **21**, 24201 (2013).
- [73] K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
- [74] V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057404 (2006).
- [75] M. Schultze, K. Ramasesha, C. D. Pemmaraju, S. A. Sato, D. Whitmore, A. Gandman, J. S. Prell, L. J. Borja, D. Prendergast, K. Yabana, D.M. Neumark, and S. R. Leone, *Science* **346**, 1348 (2014).

- [76] M. Lucchini, S. A. Sato, A. Ludwig, J. Herrmann, M. Volkov, L. Kasmi, Y. Shinohara, K. Yabana, L. Gallmann, and U. Keller, *Science* **353**, 916 (2016).
- [77] A. Sommer, E. M. Bothschafter¹, S. A. Sato, C. Jakubeit, T. Latka, O. Razskazovskaya, H. Fattahi, M. Jobst, W. Schweinberger, V. Shirvanyan, V. S. Yakovlev, R. Kienberger, K. Yabana, N. Karpowicz, M. Schultze, and F. Krausz, *Nature* **534**, 86 (2016).
- [78] C. Jacoboni and L. Reggiani, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 645 (1983).
- [79] C. R. McDonald, G. Vampa, G. Orlando, P. B. Corkum, and T. Brabec, *J. Phys.: Conf. Ser.* **594**, 012021 (2015).
- [80] H. R. Phillip and E. A. Taft, *Phys. Rev.* **136**, A1445 (1964).
- [81] P. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wigh, *Phys. Rev.* **140**, A352 (1965).
- [82] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Status Solidi B* **238**, 509 (2003).
- [83] P. L. Gourley and J. P. Wolfe, *Phys. Rev. B* **25**, 6338 (1982).
- [84] D. Labrie and T. Timusk, *Solid State Commun.* **53**, 327 (1985).
- [85] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *Phys. Status Solidi A* **210**, 2008 (2013).
- [86] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *New J. Phys.* **17**, 053027 (2015).
- [87] J. Omachi, T. Suzuki, K. Kato, N. Naka, K. Yoshioka, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 026402 (2013).

- [88] M. Kozák, F. Trojánek, T. Popelář, and P. Malý, *Diamond Relat. Mater.* **34**, 13 (2013).
- [89] J. H. Jiang, M. W. Wu, M. Nagai, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. B* **71**, 035215 (2005).
- [90] S. Yu. Kruchinin, F. Krausz, and V. S. Yakovlev, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021002 (2018).
- [91] T. Otobe, Y. Shinohara, S. A. Sato, and K. Yabana, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 024706 (2019).
- [92] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, and I. Akimoto, *Phys. Rev. B* **88**, 035205 (2013).
- [93] M. Gertsvolf, H. Jean-Ruel, P. P. Rajeev, D. D. Klug, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 243001 (2008).
- [94] V. V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. von der Linde, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 237403 (2006).
- [95] T. Otobe, M. Yamagiwa, J.-I. Iwata, K. Yabana, T. Nakatsukasa, and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **77**, 165104 (2008).
- [96] S. Yu. Kruchinin, M. Korbman, and V. S. Yakovlev, *Phys. Rev. B* **87**, 115201 (2013).
- [97] S. A. Sato, K. Yabana, Y. Shinohara, T. Otobe, K.-M. Lee, and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **92**, 205413 (2015).
- [98] S. Yu. Kruchinin, F. Krausz, and V. S. Yakovlev, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021002 (2018).
- [99] W. V. Houston, *Phys. Rev.* **57**, 184 (1940).
- [100] T. Otobe, *Phys. Rev. B* **94**, 165152 (2016).

- [101] T. Otake, Phys. Rev. B **96**, 235115 (2017).
- [102] H. R. Reiss, Phys. Rev. Lett. **29**, 1129 (1972).
- [103] E. L. Ivchenko and E. Y. Perlin, Sov. Phys. Solid State **15**, 1850 (1974).
- [104] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, and M. Nisoli, Science **314**, 443 (2006).
- [105] S. A. Sato, M. Lucchini, M. Volkov, F. Schlaepfer, L. Gallmann, U. Keller, and A. Rubio, Phys. Rev. B **98**, 035202 (2018).
- [106] T. Otake, J. Appl. Phys. **111**, 093112 (2012).
- [107] T. Apostolova and B. Obreshkov, Diamond Relat. Mater. **82**, 165 (2018).
- [108] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, and H. Petek, Appl. Phys. Lett. **89**, 231916 (2006).
- [109] K. Ishioka and O. V. Misochko, “Coherent lattice oscillations in solids and their optical control,” in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science*, edited by A. Giulietti and K. Ledingham (Springer, 2010), pp. 23–46.
- [110] A. I. Lobad and A. J. Taylor, Phys. Rev. B **64**, 180301 (2001).
- [111] R. Merlin, Solid State Commun. **102**, 207 (1997).
- [112] J.-M. Manceau, P. A. Loukakos, and S. Tzortzakis, Appl. Phys. Lett. **97**, 251904 (2010).
- [113] M. Först, C. Manzoni, S. Kaiser, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. Merlin, and A. Cavalleri, Nat. Phys. **7**, 854 (2011).

- [114] M. Först, R. Mankowsky, H. Bromberger, D. M. Fritz, H. Lemke, D. Zhu, M. Chollet, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. Merlin, J. P. Hill, S. L. Johnson, and A. Cavalleri, *Solid State Commun.* **169**, 24 (2013).
- [115] A. Subedi, A. Cavalleri, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **89**, 220301(R) (2014).
- [116] S. Maehrlein, A. Paarmann, M. Wolf, and T. Kampfrath, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 127402 (2017).
- [117] D. M. Juraschek and S. F. Maehrlein, *Phys. Rev. B* **97**, 174302 (2018).
- [118] H. Sasaki, R. Tanaka, Y. Okano, F. Minami, Y. Kayanuma, Y. Shikano, and K. G. Nakamura, *Sci. Rep.* **8**, 9609 (2018).
- [119] K. G. Nakamura, K. Ohya, H. Takahashi, T. Tsuruta, H. Sasaki, S. Uozumi, K. Norimatsu, M. Kitajima, Y. Shikano, and Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **94**, 024303 (2016).
- [120] S. A. Solin and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **1**, 1687 (1970).
- [121] M. Kozák, F. Trojánek, P. Galář, M. Varga, A. Kromka, and P. Malý, *Opt. Express* **21**, 31521 (2013).
- [122] Y. Shinohara, Y. Kawashita, J.-I. Iwata, K. Yabana, T. Otobe, and G. F. Bertsch, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 384212 (2010).
- [123] N. S. Vasil'ev and V. S. Gorelik, *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **38**, 255 (2011).
- [124] V. S. Gorelik and N. S. Vasil'ev, *Inorg. Mater.* **48**, 462 (2012).
- [125] P. G. Klemens, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966).

- [126] A. Debernardi, S. Baroni, and E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1819 (1995).
- [127] B. Sandfort, A. Mazur, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **54**, 8605 (1996).
- [128] O. Lux, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, V. I. Konov, G. V. Sharonov, A. Shirakawa, H. Yoneda, H. Rhee, H. J. Eichler, R. P. Mildren, and A. A. Kaminskii, *Laser Phys. Lett.* **11**, 086101 (2014).
- [129] J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, and R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **158**, 805 (1967).
- [130] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, *Nat. Phys.* **2**, 515 (2006).
- [131] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [132] G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 764 (1990).
- [133] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3661 (1996).
- [134] S. Hayashi, K. Kato, K. Norimatsu, M. Hada, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, *Sci. Rep.* **4**, 4456 (2014).
- [135] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2474 (1996).
- [136] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Förster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, and D. von der Linde, *Nature* **422**, 287 (2003).

- [137] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, and T. Elsaesser, *Science* **306**, 1771 (2004).
- [138] D. Zhu, A. Robert, T. Henighan, H. T. Lemke, M. Chollet, J. M. Glowia, D. A. Reis, and M. Trigo, *Phys. Rev. B* **92**, 054303 (2015).
- [139] L. Waldecker, T. Vasileiadis, R. Bertoni, R. Ernstorfer, T. Zier, F. H. Valencia, M. E. Garcia, and E. S. Zijlstra, *Phys. Rev. B* **95**, 054302 (2017).
- [140] M. J. Stern, L. P. René de Cotret, M. R. Otto, R. P. Chatelain, J.-P. Boisvert, M. Sutton, and B. J. Siwick, *Phys. Rev. B* **97**, 165416 (2018).
- [141] A. M. Weiner, D. E. Leaird, G. P. Wiederrecht, and K. A. Nelson, *Science* **247**, 1317 (1990).
- [142] Y.-X. Yan, E. B. Gamble, Jr., and K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **83**, 5391 (1985).
- [143] Y.-X. Yan and K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **87**, 6240 (1987).
- [144] A. Yamada and K. Yabana, arXiv:2004.09069 [physics.optics], 2020.
- [145] Y. Liu, A. Frenkel, G. A. Garrett, J. F. Whitaker, S. Fahy, C. Uher, and R. Merlin, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 334 (1995).
- [146] S. Koizumi, C. E. Nebel, and M. Nesládek, “Physics and Applications of CVD Diamond”, (Wiley-VCH, 2008).
- [147] M. Zhang, R. R. Naik, and L. Dai, “Carbon Nanomaterials for Biomedical Applications”, (Springer, 2015).
- [148] D. Ho, “Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine”, (Springer, 2009).

- [149] K. K. Liu, C. L. Cheng, C. C. Chang, and J. I. Chao, *Nanotechnology* **18**, 352102 (2007).
- [150] W. Yang and R. J. Hamers, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3626 (2004).
- [151] J. Haas, E. V. Catalán, P. Piron, F. Nikolajeff, L. Österlund, M. Karlsson, and B. Mizaikoff, *ACS Omega* **3**, 6190 (2018).
- [152] P. A. Nistor and P. W. May, *J. R. Soc. Interface* **14**, 20170382 (2017).
- [153] B. Fan, Y. Zhu, R. Rechenberg, C. A. Rusinek, M. F. Beckerc, and W. Li, *Lab Chip* **17**, 3159 (2017).
- [154] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, *Nature* **455**, 644 (2008).
- [155] H. Morishita, S. Kobayashi, M. Fujiwara, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, and N. Mizuochi, *Sci. Rep.* **10**, 792 (2020).
- [156] M. Motojima, T. Suzuki, H. Shigekawa, Y. Kainuma, T. An, and M. Hase, *Opt. Exp.* **27**, 32217 (2019).
- [157] P. Achatz, J. A. Garrido, M. Stutzmann, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka, and D. Steinmuller, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101908 (2006).
- [158] P. Koutenský, M. Kozák, and M. Zukerstein, “Nelineárně-optická frekvenční konverze ultrakrátkých laserových pulzů“, bakalářská práce, KCHFO (2020).
- [159] E. Sidick, A. Knoesen, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1704 (1995).

- [160] A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, and F. Krausz, *Appl Phys B* **70**, S37 (2000).
- [161] S. H. Ashworth, M. Joschko, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser, *Opt. Lett.* **20**, 2120 (1995).
- [162] B. Dzurňák, F. Trojánek, J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, and P. Malý, *Diamond Relat. Mater.* **18**, 776 (2009).
- [163] J. Preclíková, F. Trojánek, A. Kromka, B. Rezek, B. Dzurňák, and P. Malý, *Phys. Status Solidi A* **205**, 2154 (2008).
- [164] J. Preclíková, F. Trojánek, B. Dzurňák, P. Malý, A. Kromka, and B. Rezek, *Diamond Relat. Mater.* **19**, 918 (2010).
- [165] P. Galář, B. Dzurňák, M. Varga, M. Marton, A. Kromka, and P. Malý, *Opt. Mater. Express* **4**, 624 (2014).
- [166] F. Trojánek, K. Žídek, B. Dzurňák, M. Kozák, and P. Malý, *Opt. Express* **18**, 1349 (2010).
- [167] M. Kozák, F. Trojánek, B. Rezek, A. Kromka, and P. Malý, *Phys. E* **44**, 1300 (2012).
- [168] B. R. Smith, D. Gruber, and T. Plakhotnik, *Diamond Relat. Mater.* **19**, 314 (2010).
- [169] T. Ikeda, K. Teii, C. Casiraghi, J. Robertson, and A. C. Ferrari, *J. Appl. Phys.* **104**, 073720 (2008).
- [170] P. K. Ajikumar, K. Ganesan, N. Kumar, T. R. Ravindran, S. Kalavathi, and M. Kamruddin, *Appl. Surf. Sci.* **469**, 10 (2019).
- [171] V. Podgursky, A. Bogatov, M. Yashin, M. Viljus, A. P. Bolshakov, V. Sedov, O. Volobujeva, A. Mere, T. Raadik, and V. Ralchenko, *Diamond Relat. Mater.* **92**, 159 (2019).

- [172] A. Karvounis, V. Nalla, K. F. MacDonald, and N. I. Zheludev, *Adv. Mater.* **30**, 1707354 (2018).
- [173] P. Němec, J. Preclíková, A. Kromka, B. Rezek, F. Trojánek, and P. Malý, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083102 (2008).
- [174] T. Popelář, F. Trojánek, M. Kozák, and P. Malý, *Diam. Relat. Mater.* **71**, 13 (2017).
- [175] M. Nesládek, K. Meykens, L. M. Stals, M. Vaněček, and J. Rosa, *Phys. Rev. B* **54**, 5552 (1996).
- [176] M. Vaněček, J. Rosa, M. Nesládek, and L. M. Stals, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 952 (1996).
- [177] D.-G. Kim, T.-Y. Seong, Y.-J. Baik, M. A. S. Kalceff, and M. R. Phillips, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 712 (1999).

Seznam obrázků

- Obr. 1. (a) Optický puls s kladnou hodnotou GDD. (b) Optické pulsy s $\varphi_{\text{CEP}} = 0$ a $\varphi_{\text{CEP}} = \pi/2$. 5
- Obr. 2. Zjednodušený princip činnosti SPIDERu včetně softwarových kroků. Lze získat informace o spektrální fázi $\varphi(\omega)$, spektrální intenzitě $I(\omega)$ a časovém průběhu intenzity $I(t)$. 7
- Obr. 3. (a) Časová závislost intenzity gaussovského pulsu (nahore) a úhlové frekvence (dole) vlivem automodulace fáze. (b) Pětifotonová absorpce v poruchovém režimu (nahore) a kvantové tunelování v režimu silného pole (dole). (c) Energetické schéma SRS. 11
- Obr. 4. (a) Pásová struktura diamantu s vyznačenými hodnotami přímého a nepřímého zakázaného pásu. (b) Disperze fononů v diamantu, vyznačeny jsou transversální optický (TO) a akustický (TA) fonon a longitudinální optický (LO) a akustický (LA) fonon. Obrázky byly upraveny z [39,40]. 12
- Obr. 5. (a) Monokrystalický diamant D1, (b) ztenčený monokrystalický diamant D2, (c) monokrystalický 15

diamant D3 se zlatými kontakty (snímek ze světelného mikroskopu, vlevo dole snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu – SEM) a (d) polykrystalický diamant D4. Obrázky byly získány od výrobců (Element Six, De Beers Group, Diamond Materials Company a Fyzikální ústav Akademie věd České republiky).

- Obr. 6. (a) SEM snímky průřezů a (b) odpovídající Ramanova spektra vzorků D5-1 až D5-3 připravených při různých poměrech koncentrací $\text{CH}_4:\text{H}_2$ včetně faktoru kvality f_Q . Obrázky byly získány od výrobců (Fyzikální ústav Akademie věd České republiky). Publikováno v [20]. 17
- Obr. 7. (a) Hranolový kompresor, (b) kompenzační (čerpované) zrcadlo. 21
- Obr. 8. Schéma experimentálního uspořádání pro kompresi pulsů s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014 a DCM7, Ag a Al – stříbrná a hliníková zrcadla, P-Ag a P-Al – mimoosá stříbrná a hliníková parabolická zrcadla 15 mm, KL1 a KL2 – křemenné a BK7 klíny, D – diamant D1. 24
- Obr. 9. (a) a (c) Změřená spektra (černé křivky) a spektrální fáze (červené křivky) pulsů (a) před a (c) po nelineárním rozšíření spektra a následné kompenzaci disperze. Černá tečkovaná křivka v (c) odpovídá numerickému řešení 1D nelineární Schrödingerovy rovnice s okamžitou odezvou nelineární polarizace třetího řádu (viz kapitola 3.2). (b) a (d) Časové profily intenzitní obálky (černé křivky) a časové fáze (červené křivky) pulsů (b) před a (d) po nelineárním rozšíření spektra a kompenzaci disperze. 25

Černé tečkované křivky mají význam fourierovského limitu intenzitních obálek. Publikováno v [15].

- Obr. 10. (a) Experimentálně změřená spektra a (b) spektra z numerického modelu několika-cyklových laserových pulsů po průchodu diamantovou destičkou jako funkce energie pulsu. Publikováno v [15]. 30
- Obr. 11. Schéma experimentálního uspořádání pro měření anizotropie a polarizační závislosti rychlosti generace nosičů náboje s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014, KL1 – křemenné klíny, S-Ag – stříbrná sférická zrcadla (teleskop), POL – širokospektrální polarizátor OA512, PD – širokospektrální půlvlnná destička OA232, ČD – širokospektrální čtvrtvlnná destička OA229, Ag – stříbrné zrcadlo, P-Ag – mimoosé stříbrné parabolická zrcadlo 15 mm, D – diamant D1, Č – čočka, F – spektrální filtr 239FS25-25, SPEK – spektrograf se CCD kamerou. 35
- Obr. 12. Luminiscence excitonu v diamantu (a) při 300 K a (b) při 15 K s podrobnější strukturou a multi-excitony. Horní část grafu po přerušení je v logaritmické škále. Označení jednotlivých píků: FE_{TO} – volný exciton s emisí TO fononu, $FE_{TO+O^{\Gamma}}$ – fononová replika volného excitonu s emisí TO fononu, FE_{TA} – volný exciton s emisí TA fononu, FE_{LO} – volný exciton s emisí LO fononu. 37
- Obr. 13. (a) Fotoluminiscenční spektra diamantu při vysoce nelineární excitaci několika-cyklovými laserovými pulsy (1,6 eV, 6,5 fs) pro různé excitační intenzity. Pozorujeme luminiscenci excitonu s emisí TO fononu FE_{TO} , fononovou repliku $FE_{TO+O^{\Gamma}}$, excitonovou luminiscenci 40

s emisí TA fononu a LO fononu FE_{TA} a FE_{LO} a pás multi-excitonů $X^2 - X^6$. (b) Maxima intenzity luminiscence pro multi-excitony $X^2 - X^6$ v závislosti na špičkové hustotě elektron-děrových párů.

- Obr. 14. (a) Celkový počet excitovaných nosičů N_{tot} jako funkce špičkové intenzity I_0 získaný z měření nelineární absorpce pro lineárně polarizované světlo podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ (černé čtverce) a $\langle 100 \rangle$ (červené kruhy) včetně fitů $W = I_0^x$ s hodnotami parametrů $x_{\langle 110 \rangle} = 4,61$ a $x_{\langle 100 \rangle} = 4,68$. Vyznačena je teoretická závislost pro pětifotonovou absorpci (černě přerušovaně). (b) Intenzita luminiscence excitonu η jako funkce špičkové intenzity I_0 (černé čtverce) včetně fitu $\eta = a(I_0)^{b(I_0)^{-c}}$. Rovněž je vyznačena závislost pro pětifotonovou absorpci (černě přerušovaně). Publikováno v [17]. 41
- Obr. 15. Intenzita luminiscence excitonu η jako funkce špičkové intenzity I_0 při teplotě 50 K pro lineárně polarizované světlo podél krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ (černé čtverce) a $\langle 100 \rangle$ (červené kruhy) a pro kruhově polarizované světlo (modré trojúhelníky). Vyznačena je teoretická závislost pro pětifotonovou absorpci (černě přerušovaně). (b) Poměr výtěžku luminiscence pro lineárně polarizované světlo podél krystalografického směru $\langle 110 \rangle$ vůči lineárně polarizovanému světlu podél $\langle 100 \rangle$ (černé kruhy) a vůči kruhově polarizovanému světlu (červené kruhy). Publikováno v [17]. 43
- Obr. 16. (a) Změřená špičková hustota nosičů náboje jako funkce špičkové intenzity (horní osa), resp. amplitudy pole (dolní osa), pro lineární polarizace podél směrů $\langle 100 \rangle$ 45

(černé čtverce) a $\langle 110 \rangle$ (červené kruhy) v porovnání s numerickými výpočty TDDFT (tečkovaně) a TDSE (přerušovaně). Vyznačena je teoretická závislost pro pětifotonovou absorpci (černě). (b) Změřený poměr excitované populace nosičů náboje s lineárními polarizacemi podél směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ (černé čtverce) v porovnání s numerickými výpočty TDDFT (tečkovaně) a TDSE (přerušovaně). Na vloženém obrázku v pravém horním rohu najdeme projekce polarizace laserového svazku do krystalografických směrů $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ diamantu. Publikováno v [17].

- Obr. 17. (a) Výtěžek fotoluminiscence volného excitonu v diamantu jako funkce zpoždění Δt mezi dvěma několika-cyklovými pulsy s rovnoběžnými lineárními polarizacemi podél krystalografického směru $\langle 110 \rangle$ a (b) kolnými polarizacemi ve směrech $\langle 110 \rangle$ a $\langle 010 \rangle$ s vyznačeným poměrem maxima a minima obálky korelační křivky. Publikováno v [17]. 47
- Obr. 18. Změřená excitovaná populace nosičů náboje (černé čtverce) v závislosti na elipticitě světla $\varepsilon = I^{\langle 110 \rangle} / I^{\langle 1-10 \rangle}$ ($\varepsilon = 0$ odpovídá lineární polarizaci podél směru $I^{\langle 110 \rangle}$ a $\varepsilon = 1$ kruhové polarizaci) pro špičkovou intenzitu $I_0 = 0,65 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$. Přerušovanou křivkou jsou vyznačena teoretická data. Publikováno v [17]. 49
- Obr. 19. Rychlosti přechodu pětifotonové absorpce pro lineární polarizaci podél krystalografických směrů diamantu $\langle 100 \rangle$ (černě) a $\langle 110 \rangle$ (červeně) a pro kruhovou polarizaci (modře) vypočítané pomocí rovnic (40) a (41). Na vložený obrázek vpravo dole najdeme poměry rychlostí přechodu pro lineární polarizaci podél $\langle 110 \rangle$ a $\langle 100 \rangle$ (černě 52

přerušovaně) a pro lineární polarizaci podél $\langle 110 \rangle$ a kruhovou polarizaci (modře přerušovaně). Experimentálně změřená data jsou vyznačena body. Publikováno v [17].

- Obr. 20. Schéma experimentálního uspořádání s optickými 58
 elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014, KL1 – křemenné klíny, DS – děliče svazku UFBS2080, PD – širokospektrální půlvlnná destička OA232, PS – optický přerušovač svazku, Ag – stříbrná zrcadla, KD – kompenzační destička UDP10, P-Ag – mimoosé stříbrné parabolické zrcadlo 15 mm, D – diamantové vzorky, Č – čočka, POL – polarizátor, F – spektrální filtr FB800-10.
- Obr. 21. (a) Spektrum Fourierovy transformace koherentních 59
 fononů se základní fononovou frekvencí $\nu_{\text{fonon}} = 39,95$ THz, druhou harmonickou frekvencí $\nu_{\text{SH}} = 79,90$ THz a dalšími čtyřmi postranními frekvenčními pásy ležícími symetricky kolem základní frekvence související pravděpodobně s rozpadem TO fononu na dva akustické TA a LA. Časové okno použité pro výpočet Fourierovy transformace bylo 1,5 – 12,5 ps. Vložený obrázek v pravém horním rohu ukazuje oscilující signál přechodné propustnosti vzorku D1. (b) Exponenciálně dozívající signál přechodné odrazivosti pro monokrystalický diamant D1 (červená křivka) a polykrystalický diamant D4 (zelená křivka) s vyznačenými dobami rozfázování $T_{2,\text{mono}}$ a $T_{2,\text{poly}}$. Amplituda vzorku D4 je přibližně $4 \times$ menší, pro přehlednost jsou křivky vertikálně posunuty. Výrazný signál na ≈ 8 ps odpovídá optické interferenci sondovacího pulsu s dvakrát odraženým excitačním

pulsem od zadní a přední stěny. Tento artefakt nijak neovlivňuje měřený signál. Publikováno v [18].

- Obr. 22. (a) Spojitá vlnková transformace (CWT) signálu 64
přechodné propustnosti. (b) Doznívání dvou frekvenčních
komponent na frekvencích $\nu_{\text{phonon}} = 40$ THz (černé
čtverce) a $\nu_{\text{SH}} = 80$ THz (modré kruhy). Fitováním
exponenciálního doznívání obou frekvenčních modů byly
získány doby rozfázování pro základní frekvenci
 $T_{2,\text{mono}} = 7,0$ ps a pro druhou harmonickou frekvenci
 $T_{2,\text{mono,SH}} = 3,8$ ps. Publikováno v [18].
- Obr. 23. Zjednodušené schéma techniky detekce pomocí 70
vícefotonové absorpce v modifikovaném experimentu
typu excitace a sondování. Počet excitovaných nosičů
náboje je detekován dvěma nezávislými postupy: (a)
měřením časově a spektrálně integrované luminiscence
excitonu s použitím spektrografu a CCD kamery a (b)
měřením fotoproudu dvěma zlatými kontakty na povrchu
vzorku pomocí proudového zesilovače a fázově citlivého
zesilovače. Publikováno v [19].
- Obr. 24. Detekovaný elektrický proud jako funkce časového 71
zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem pro 4
různé intenzity sondovacího pulsu. Pro přehlednost jsou
data vertikálně posunuta. Vložený obrázek v pravém
horním rohu ukazuje závislost amplitudy signálu
elektrického proudu jako funkce špičkové intenzity
sondovacího pulsu v logaritmické škále. Data byla
fitována funkcí $I_{\text{sond}}^{4,75}$. Slabý interferenční signál v
pravidelných intervalech je způsoben přítomností
vedlejších maxim obou pulsů kvůli nedokonalé
kompenzaci disperze vyšších řádů. Publikováno v [19].

- Obr. 25. Dynamika koherentních fononů v diamantu změřená pomocí časově a spektrálně integrovaného signálu fotoluminiscence excitonu jako funkce časového zpoždění mezi excitačním a sondovacím svazkem pro dvě různé polarizace excitačního svazku: kolmého na sondovací svazek podél směru $\langle 110 \rangle$ (černé kruhy) a rovnoběžného se sondovacím svazkem podél směru $\langle -110 \rangle$ (červené čtverce). Vysokofrekvenční signál z důvodu interference u dvou rovnoběžných pulsů byl odstraněn pomocí fourierovské filtrace. Vypočítaná teoretická křivka pro rovnoběžné polarizace excitačního a sondovacího svazku je znázorněna modře. Publikováno v [19]. 72
- Obr. 26. Oscilace změn přechodné propustnosti sondovacího pulsu jako funkce vlnové délky a zpoždění mezi excitačním a sondovacím pulsem. (a)–(c) Změřená spektra pomocí spektrografu a CCD kamery pro tři různé hodnoty GDD a (d)–(f) odpovídající numerické simulace uvažující gassovský puls s lineární disperzí. Publikováno v [19]. 74
- Obr. 27. Schéma experimentálního uspořádání s optickými elementy: KZ1 – kompenzační zrcadla GSM014 a DCM7, Ag a Al – stříbrná a hliníková zrcadla, P-Ag a P-Al – mimoosá stříbrná a hliníková parabolická zrcadla 15 mm, BBO – BBO krystal 100 μm , DS – harmonický dělič svazku UBS20, KL1 a KL2 – křemenné a BK7 klíny, KZ2 – kompenzační zrcadla CM82, PS – optický přerušovač svazku, ND – proměnný neutrální filtr, PD – širokospektrální půlvlnná destička OA232, POL – širokospektrální polarizátor OA512, D – diamantové vzorky, Č – čočka, F – spektrální filtr. Publikováno v [20]. 81

- Obr. 28. Signál přechodné propustnosti pro vzorky D5-1, D5-2 a D5-3 v nedegenerovaném experimentu typu excitace a sondování (excitace 780 nm, sondování 390 nm) na (a) dlouhé a (b) krátké časové škále. Intenzita excitace je $I_{\text{exc}} = 120 \text{ GWcm}^{-2}$ (červená křivka), vyšší intenzita $I_{\text{exc2}} = 200 \text{ GWcm}^{-2}$ slouží k vyloučení nelineárních jevů (černá tečkovaná křivka). Publikováno v [20]. 83
- Obr. 29. Schéma energetických stavů vzorků D5-1, D5-2 a D5-3. Vlevo: diamantová fáze s valenčním a vodivostním pásem (modře) a diamantové povrchové stavy (zeleně) s „mikrosekundovým“ dozníváním. Vpravo: Nediamentová sp^2 karbonová fáze s π stavy (oranžově) s „nanosekundovým“ dozníváním. Excitační pulsy jsou vyznačeny modrými plnými šipkami a sondovací pulsy červenými přerušovanými šipkami. Sondování v rámci objemových stavů v diamantových zrnech vede k nárůstu absorpce, zatímco sondování mezi π stavy v nediamentové sp^2 fázi vede k saturaci absorpce. Publikováno v [20]. 86
- Obr. A1. Spektrum laseru Rainbow pracujícího v optimálním režimu (červená křivka) a v nestabilním režimu (černá křivka). U nestabilního režimu je vyznačen CW pík (neoptimální fokusace do krystalu). 122
- Obr. A2. (a) Nastavení svazku pomocí externích zrcadel M_{ext1} a M_{ext2} na vstupní štěrbinu, vložené stínítko a spektrometr 1. (b) Označení šroubů na zařízení. Obrázky byly získány z manuálu výrobce (APE Angewandte Physik & Elektronik GmbH). 123

Seznam použitých zkratek

AOFS	–	akusto-optický fázový modulátor (z ang. acousto-optic phase shifter)
BBO	–	β -barium borát (β -BaB ₂ O ₄)
CARS	–	koherentní anti-Stokesova Ramanova spektroskopie (z ang. coherent anti-Stokes Raman spectroscopy)
CCD	–	zařízení s vázanými náboji (z ang. charge-coupled device)
CEO	–	offset mezi nosnou vlnou a obálkou (z ang. carrier envelope offset)
CEP	–	fáze mezi nosnou vlnou a obálkou (z. ang. carrier-envelope phase)
CPA	–	zesílení čerpaných pulsů (z ang. chirped pulse amplification)
CVD	–	chemická depozice z plynné fáze (z. ang. chemical vapor deposition)
CW	–	kontinuální vlna (z. ang. continuous wave)
CWT	–	spojitá vlnková transformace (z ang. continuous wavelet transform)
DFT	–	teorie funkcionalu hustoty (z ang. density functional theory)
EHD	–	elektron-děrové kapky (z ang. electron-hole droplets)
EHL	–	elektron-děrová kapalina (z ang. electron-hole liquid)

FDTD	–	konečné diference v časové doméně (z ang. finite-difference time-domain)
FE	–	volný exciton (z ang. free exciton)
FROG	–	spektrálně rozlišené optické hradlování (z ang. frequency-resolved optical gating)
FWHM	–	šířka v polovině maxima (z ang. full width at half maximum)
GD	–	časové zpoždění (z ang. group delay)
GDD	–	disperze grupových rychlostí (z ang. group delay dispersion)
HFCVD	–	žhavicí chemická depozice z plynné fáze (z ang. hot filament chemical vapor deposition)
HPHT	–	vysoký tlak, vysoká teplota (z ang. high prssure, high temperature)
IRS	–	iontový Ramanův rozptyl (z ang. ionic Raman scattering)
ISRS	–	impulsivní stimulovaný Ramanův rozptyl (z ang. impulsive stimulated Raman scattering)
LA	–	podélný akustický (z ang. longitudinal acoustic)
LDA	–	aproximace lokální hustoty (z ang. local-density approximation)
LO	–	podélný optický (z ang. transverse optical)
MIIPS	–	multifotonové interferenční fázové skenování (z. ang. multiphoton intrapulse interference phase scan)
NV	–	dusík a vakance (z ang. nitrogen-vacancy)
OC	–	výstupní zrcadlo (z ang. output coupler)
SEM	–	skenovací elektronový mikroskop (z ang. scanning electron microscope)
SPIDER	–	rekonstrukce elektrického pole pomocí spektrometrické interferometrie (z ang. spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction)
SRS	–	stimulovaný Ramanův rozptyl (z ang. stimulated Raman scattering)

- TA – příčný akustický (z ang. transverse acoustic)
- TDDFT – časově závislá teorie funkcionálu hustoty (z ang. time-dependent density functional theory)
- TDSE – časově závislá Schrödingerova rovnice (z ang. time dependent Schrödinger equation).
- TO – příčný optický (z ang. transverse optical)
- TOD – disperze třetího řádu (z ang. third order dispersion)
- UV – ultrafialový (z ang. ultraviolet)
- XFROG – vzájemně korelované spektrálně rozlišené optické hradlování (z ang. cross-correlation frequency-resolved optical gating)

Seznam publikací

1. M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, “Simple technique for the compression of nanojoule pulses from few-cycle laser oscillator to 1.7-cycle duration via nonlinear spectral broadening in diamond”, *Opt. Lett.* **43**, 3654 (2018).
DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.43.003654>
Podíl autora: veškeré experimentální práce
2. M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, “Experimental observation of anharmonic effects in coherent phonon dynamics in diamond”, *Diam. Relat. Mater.* **90**, 202 (2018).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.10.018M>
Podíl autora: veškeré experimentální práce, příprava manuscriptu
3. Kozák, T. Otope, M. Zukerstein, F. Trojánek, and P. Malý, “Anisotropy and polarization dependence of multiphoton charge carrier generation rate in diamond”, *Phys. Rev. B* **99**, 104305 (2019).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.104305>
Podíl autora: veškeré experimentální práce
4. M. Zukerstein, F. Trojánek, B. Rezek, Z. Šobáň, M. Kozák, and P. Malý, “Coherent phonon dynamics in diamond detected via multiphoton absorption”, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 161104 (2019).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5119056>
Podíl autora: veškeré experimentální práce, numerické simulace, příprava manuscriptu

5. M. Zukerstein, F. Trojánek, P. Koutenský, M. Varga, A. Kromka, M. Kozák, and P. Malý, “Sub-picosecond electron dynamics in polycrystalline diamond films”, *Diam. Relat. Mater.* **108**, 107935 (2020).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107935>

Podíl autora: veškeré experimentální práce, příprava manuscriptu

6. M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, “Highly-nonlinear generation of multi-excitons in diamond”, **manuscript in progress** (2020).

Podíl autora: veškeré experimentální práce, příprava manuscriptu

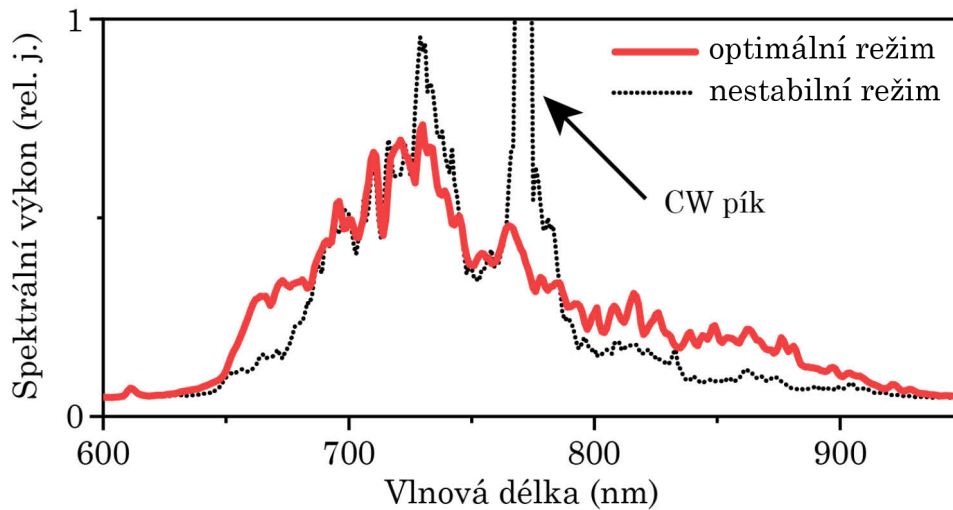
A. Přílohy

A.1 Provoz laserového systému Rainbow

Laserový oscilátor Rainbow je velice citlivý na okolní teplotu a vlhkost vzduchu. I malé změny mohou způsobit pokles výkonu nebo uvedení laseru do nestabilního režimu. Po spuštění ovládacího softwaru, nastavení čerpacího výkonu na hodnotu $P_{in} = 4,8 \text{ W}$ a otevření závěrky je vždy nutné kontrolovat spektrum vycházejícího svazku spektrometrem a jeho výkon tepelným senzorem (pyroměrkou). Bez manuálního zásahu laser pracuje nejprve v kontinuálním režimu – CW (z ang. continuous wave). Pulsní režim lze dosáhnout změnou fokusace čerpacího svazku do krystalu (uvolnění hexagonálního klíče proti směru hodinových ručiček) a současným posouváním koncového zrcadla M3 rezonátoru (nikdy ne silou a ani na maximum dráhy, existuje i možnost zpravidla neúčinného piezoelektrického posuvu zrcadla). Spektrum laseru pracujícího v optimálním režimu nalezneme na Obr. A1 (červená křivka). V případě, že nelze dosáhnout pulsního režimu (nastartovat mode-locking), optimální pulsní režim není stabilní nebo když laser pracuje v nestabilním režimu (viz Obr. A1), je možné ubrat určité množství skla z rezonátoru držením tlačítka +FAST (například 2 – 3 vteřiny a postup opakovat).

Pokud problém s dosáhnutím optimálního pulsního režimu nebo nízkého výkonu trvá, je nutné justovat zrcadlo M3 a výstupní zrcadlo – OC (z ang. output coupler) rezonátoru. Otáčením hexagonálního klíče pro posun zrcadla M1 v rezonátoru (jeden a čtvrt otáčky po směru hodinových

ručiček od nastavení pro pulsní režim) najdeme maximum CW výkonu kontrolovaného pyroměrkou, který by měl dosáhnout hodnot alespoň $P_{\text{out,CW}} = 950 - 1000 \text{ mW}$. CW výkon optimalizujeme pomocí současného horizontálního a vertikálního justování dvou vyznačených zrcadel M1 a OC rezonátoru (justování je extrémně citlivé, navíc s jistou mírou hysterezního chování) a případně mírným posunutím laserového krystalu. Po uspokojivém CW výkonu opět vrátíme hexagonální klíč do pulsní polohy (jeden a čtvrt otáčky proti směru hodinových ručiček, optimalizace je žádoucí při startování mode-lockingu a je možná i po něm) a snažíme se o uvedení laseru do optimálního pulsního režimu.

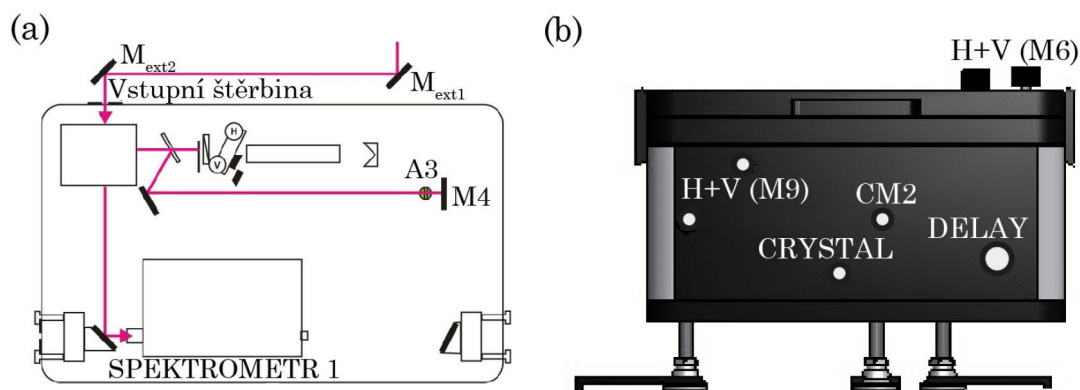


Obr. A1. Spektrum laseru Rainbow pracujícího v optimálním režimu (červená křivka) a v nestabilním režimu (černá křivka). U nestabilního režimu je vyznačen CW pík (neoptimální fokusace do krystalu).

Aby činnost laseru byla optimální, je nutné upravit na závěr fokusaci do krystalu tak, aby ve spektru nebyl pozorovatelný CW pík. Pokud má taková úprava fokusace (utáhnutí hexagonálního klíče po směru hodinových ručiček) za důsledek nestabilní pulsní režim, je možné snížit čerpací výkon laseru na $P_{\text{in}} = 4,6 - 4,7 \text{ W}$, což je ale samozřejmě promítne do výstupního výkonu P_{out} . Ovšem ani ideální spektrum bez CW píku nezaručuje plně optimální režim. Bylo experimentálně zjištěno, že laser má menší intenzitní šum, pokud se hexagonální klíč pro fokusaci o trochu více utáhne (i po vymizení CW píku).

A.2 Provoz zařízení FC Spider

K charakterizaci laserových pulsů vycházejících z laserového systému Rainbow je zpravidla určeno zařízení FC Spider. Svazek o dostatečném výkonu ($> 100 \text{ mW}$) je nutné nasměrovat kolmo na zcela otevřenou vstupní štěrbinu pomocí externích zrcadel $M_{\text{ext}1}$ a $M_{\text{ext}2}$ (viz Obr. A2. (a)), po odkrytí víka je třeba umístit zelené stínítko s malým otvorem do dírky na pozici A3 těsně před zrcadlem M4 a v softwaru APE FC SPIDER pro ovládání zařízení zablokovat čerpovaný svazek (záložka *Alignement*). Justováním dvou externích zrcadel $M_{\text{ext}1}$ a $M_{\text{ext}2}$ nasměrujeme svazek doprostřed vstupního otvoru a otvoru v zeleném stínítku. Vstupní clonku dále přivřeme, odblokujeme čerpovaný svazek, vyjmeme zelené stínítko a nastavíme překryv na kameře pomocí bočních šroubů (H a V pro zrcadlo M9) a horních šroubů (H a V pro zrcadlo M6) na zařízení (záložka *Alignement*). Označení šroubů na zařízení najdeme na Obr. A2. (b).



Obr. A2. (a) Nastavení svazku pomocí externích zrcadel $M_{\text{ext}1}$ a $M_{\text{ext}2}$ na vstupní štěrbinu, vložené stínítko a spektrometr 1. (b) Označení šroubů na zařízení FC Spider. Obrázky byly získány z manuálu výrobce (APE Angewandte Physik & Elektronik GmbH).

Vstupní štěrbinu otevřeme a optimalizujeme signál na spektrometru 1 pomocí bočních šroubů u vstupní štěrbině 2, nastavíme takovou expozici, aby signál „nepřetékal“ (záložka *Display raw data*).

Dále maximalizujeme signál na spektrometru 2 pomocí bočních a horních šroubů (M9 a M6) a šroubů CRYSTAL, CM2 a DELAY (záložka *Display raw data*). Dále stiskneme tlačítko AUTO SETTINGS: OFF (záložka *Prepare spectral amplitude*) a stisknutím tlačítka LOAD CALIB.? vložíme kalibraci *3_calib.dat* (*Documents*) a opět stiskneme tlačítko AUTO SETTINGS: OFF (záložka *Calibration and SPIDER*). Těmito manuálními a softwarovými postupy získáme kompletní rekonstrukci vstupujících pulsů (záložka *Pulse reconstruction*). Více informací k zařízení FC Spider najdeme v manuálu výrobce a vytvořené uživatelské příručce.