



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Erik Hendrych

**Terahertzová vodivost nositelů náboje v
polovodičích**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Petr Kužel, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOOE

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

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

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce Petru Kuželovi za neutuchající podporu a velkou odbornou pomoc při psaní této práce. Dále svojí rodině a přítelkyni za vytvoření příjemného prostředí.

Název práce: Terahertzová vodivost nositelů náboje v polovodičích

Autor: Erik Hendrych

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Petr Kužel, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: V této práci zkoumáme spektra vodivosti vzorků slabě dotovaného galium arsenidu v terahertzové oblasti v závislosti na teplotě. Jedná se o křemíkem dotovaný Galium arsenid typu N a zinkem dotovaný galium arsenid typu P. Teplotní závislost v terahertzové oblasti pro tyto materiály nebyla dosud v literatuře popsána. Pozorujeme maxima vodivosti, která odpovídají energiím příměsových hladin v zakázaném pásu. Ke zpracování dat využíváme Drude-Lorentzův model. Dosáhli jsme dobrého fitu naměřených dat. Koncentrace nositelů při pokojové teplotě odpovídá nominální hodnotě. Relaxační čas a vysokofrekvenční permitivita odpovídají tabelovaným hodnotám. Frekvence oscilátoru pro N typ přibližně odpovídá energii příměsové hladiny. Pro P typ je tato hodnota mimo měřený rozsah a vidíme pouze stoupání k tomuto maximu.

Klíčová slova: Terahertz THz-TDS Spektroskopie Polovodič

Title: Terahertz conductivity of charge carriers in semiconductors

Author: Erik Hendrych

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. Petr Kužel, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: In this thesis, we investigate the conductivity spectra of samples of weakly doped gallium arsenide in the terahertz region as a function of temperature. These are silicon-doped gallium arsenide of type N and zinc-doped gallium arsenide of type P. The temperature dependence in the terahertz region for these materials has not yet been described in the literature. We observe conductivity maxima corresponding to the admixture energies in the forbidden band. We use the Drude-Lorentz model to process the data. We achieve a good fit of the measured data. The carrier concentration at room temperature corresponds to the nominal value. The relaxation time and high-frequency permittivity match the tabulated values. The oscillator frequency for the N type approximately matches the admixture energy. For the P type, this value is outside the measured range and only the rise to this maximum is seen.

Keywords: Terahertz THz TDS Spectroscopy Semiconductor

Obsah

1	Úvod	3
2	Terahertzová spektroskopie	4
2.1	Fotovodivostní anténa	4
2.2	Optické usměrnění	4
2.3	Elektrooptická detekce	6
2.4	THz spektroskopie v časovém oboru	6
2.5	Časově rozlišená THz spektroskopie	7
3	Vlastnosti polovodičů	8
3.1	Pásová struktura	8
3.2	Čisté a dotované polovodiče	8
3.3	Statistika nábojů v polovodičích	9
3.3.1	Hustota elektronů	9
3.3.2	Hustota děr	9
3.3.3	Příměsi	10
3.3.4	Výpočet Fermiho meze	10
3.4	Interakce záření s látkou, modely vodivosti	11
3.4.1	Komplexní index lomu, permitivita, vodivost	11
3.4.2	Klasické modely vodivosti v polovodičích	11
3.4.3	Pohyblivost nositelů náboje	12
3.5	Fonony	13
4	Výzkum polovodičů v THz spektrální oblasti	15
4.1	Teoretické modely THz vodivosti	15
4.2	Fotovodivost pro THz emitory	15
4.3	Spektroskopická měření vodivosti polovodičů	16
4.3.1	Intrinsický a dotovaný křemík	16
4.3.2	Další intrinsické polovodiče	17
4.3.3	Dotované polovodiče	17
4.3.4	Výzkum dotovaného GaAs jinými metodami	18
5	Popis aparatury	19
5.1	Stacionární měření	19
5.1.1	Popis spektrometru	19
5.1.2	Transmisní měření a jeho vyhodnocení	19
5.2	Optická excitace - THz sonda	21
6	Vzorky a měření	23
6.1	Příprava vzorku a experimentu	23
7	Výsledky měření	24
7.1	Stacionární THz měření	24
7.1.1	Si:GaAs N	24
7.1.2	Zn:GaAs P	28
7.2	Rozbor výsledků	31

7.2.1	Si:GaAs N	31
7.2.2	Zn:GaAs P	32
8	Závěr	35
8.0.1	Si:GaAs N	35
8.0.2	Zn:GaAs P	35
	Seznam použité literatury	36

1. Úvod

Tato práce se zabývá terahertzovou (THz) spektroskopií slabě dotovaných polovodičů.

Spektroskopická metoda spočívá ve fázově citlivém měření transmise pikosekundových pulzů elektromagnetického záření o frekvenčním rozsahu 0,1–3 THz (energie fotonů 0,5–12 meV) skrz vybrané vzorky. Umožňuje tak určit spektra komplexní vodivosti polovodičů.

Volné nositele náboje (tj. elektrony ve vodivostním pásu nebo díry ve valenčním pásu) interagují velmi silně se zářením v THz spektrálním oboru. Lze očekávat, že teplotní závislosti spekter vodivosti slabě dotovaných vzorků budou obsahovat nové zajímavé informace o dynamice nositelů v mělkých příměsových stavech.

Intrinsické polovodiče jsou velmi důležité pro THz spektrální obor, v neexcitované stavu jsou propustné pro THz záření a lze z nich vyrábět optické prvky a jsou základním materiálem pro fotovodivé emitory (Fattinger a Grischkowsky, 1989), detektory (Dreyhaupt a kol., 2005) nebo modulátory (Fekete a kol., 2007).

Motivací pro náš výzkum je fakt, že tyto teplotní závislosti dosud nebyly detailně studovány v THz spektrálním oboru pomocí fázově citlivé metody. Pro výzkum jsme vybrali dva slabě dotované vzorky GaAs (n-typ s příměsí Si a p-typ s příměsí Zn). Pokud je nám známo, nikdy nebyla detailně zkoumána a vysvětlena teplotní závislost interakce THz záření s dotovaným polovodičem.

Kapitoly 2 až 5 jsou rešeršní. Ve 2. kapitole stručně vysvětlíme principy terahertzové spektroskopie Kapitola 3 obsahuje shrnutí základních vlastností polovodičů relevantních pro THz spektrální obor a naše spektroskopická měření. Kapitola 4 stručně zmiňuje publikované práce v oboru THz spektroskopie polovodičů. V 5. kapitole popíšeme experimentální aparaturu. V 6. části rozepíšeme postup měření a uvedeme naměřená data včetně zpracování. V 7. části diskutujeme platnost měření a vnější vlivy. V 8. části shrneme výsledky naší práce.

2. Terahertzová spektroskopie

Terahertzová spektroskopie je poměrně mladý obor, který se začal rozvíjet na počátku 90. let. Dřívějšímu vývoji bránila především nedostupnost vhodných zdrojů a detektorů THz záření. V infračervené spektrometrii se běžně používají tepelné zdroje nebo zdroje laserové. Problémem u tepelných zdrojů bývá nízká koherence a intenzita, u laserových omezený frekvenční rozsah směrem k THz oboru.

Terahertzových frekvencí není možné jednoduše dosáhnout ani klasickými rádiovými anténami. Omezujícím faktorem je rychlost zapínání a vypínání proudu.

V současné době se ke generaci THz záření používá mnoho různých metod. Jedna z nejvýznamnějších je založena na konverzi femtosekundových optických pulzů (typicky o vlnové délce 800 nm) do THz spektrálního oboru. K tomu se využívá především fotovodivostních antén nebo optického usměrnění v nelineárních krystalech. Obě tyto metody je možné použít jak ke generaci tak k detekci pikosekundových THz pulzů. Tato technika se nazývá terahertzová spektroskopie v časové oblasti (THz-TDS).

2.1 Fotovodivostní anténa

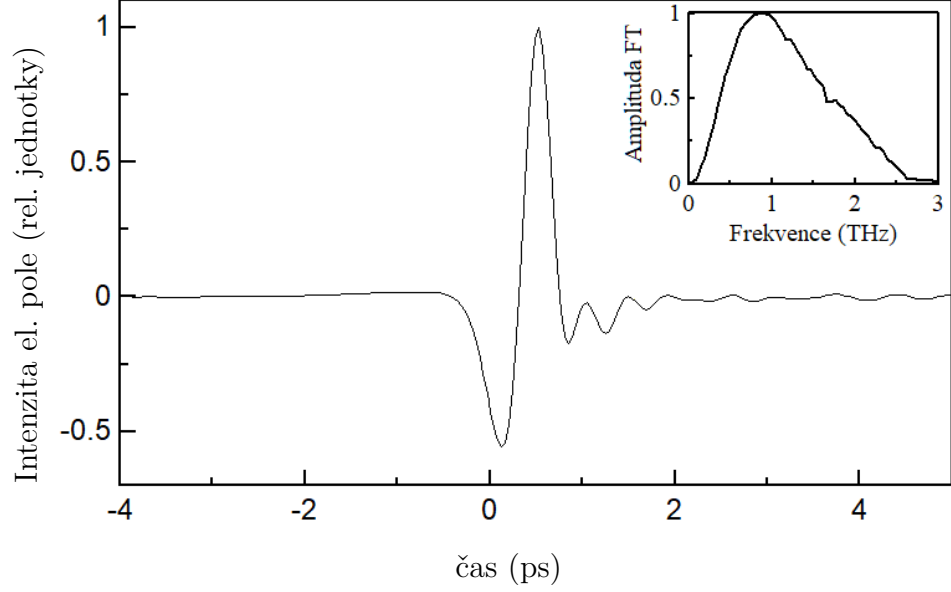
Fotovodivostní anténa využívá ultrakrátké laserové pulzy ke spínání proudu v semiizolační polovodičové destičce nebo v tenké polovodičové vrstvě. Na tento polovodič jsou nanášeny elektrody a přiloženo elektrické napětí. Po osvětlení femtosekundovým laserovým pulzem dojde ke generaci volných nositelů náboje a průchodu elektrického proudu. Volné elektrony a díry poté rekombinují a proud přestane téct. Celý proces trvá méně než 1 ps (Dexheimer, 2017). Touto rychlou změnou proudu dochází ke generaci elektromagnetického pulzu znázorněného na obrázku 2.1 (Dreyhaupt a kol. (2005), Fattinger a Grischowsky (1989))

Detekce THz záření pomocí fotovodivostní antény probíhá podobně jako generace. Polovodičová vrstva je opět osvětlena ultrakrátkým laserovým pulzem. Na elektrody není přikládáno napětí. Místo toho jsou volné nositele náboje urychlovány elektrickým polem dopadajícího terahertzového pulzu, který je synchronizován s pulzem optickým. Časový průběh elektrického pole je rekonstruován po jednotlivých bodech odpovídajících zpoždění mezi terahertzovým a laserovým pulzem.

Proudový signál v každém bodě měření je dán časovou konvolucí THz pole a fotovodivostní odezvy detektoru. Pro maximalizaci časového rozlišení je třeba aby odezva detektoru byla co nejkratší. Z tohoto důvodu se volí materiály s vysokou mobilitou a krátkou dobou života nositelů náboje. (Dexheimer, 2017)

2.2 Optické usměrnění

Optické usměrnění je nelineární optický jev druhého řádu. Při tomto jevu oscilující elektromagnetické pole (například pole laserového svazku) vyvolává v látce stejnosměrnou nebo pomalu oscilující polarizaci. Níže tento proces stručně popíšeme.



Obrázek 2.1: Časový průběh elektrického pole terahertzového pulzu generovaného pomocí fotovodivostní antény (detekovaný elektroopticky). V pravém horním rohu je zanesena Fourierova transformace signálu

Pro lineární polarizaci P látky platí:

$$P = \chi E, \quad (2.1)$$

kde χ je susceptibilita látky a E je elektrické pole (v našem případě pole dopadajícího světla). Při velkých intenzitách pole dochází k nelineárním jevům, kdy již susceptibilita není konstantní avšak je funkcí elektrického pole $\chi = \chi(E)$. Polarizaci můžeme rozložit do mocninné řady:

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 \dots \quad (2.2)$$

Mějme elektrické pole $E = E_0 \cos(\omega t)$, pak nelineární polarizace druhého řádu je

$$P_2^{nl} = \chi_2 E^2 = \chi_2 E_0^2 \cos^2(\omega t) = \chi_2 \frac{E_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)). \quad (2.3)$$

Zde "1" reprezentuje generaci stejnosměrné polarizace (optické usměrnění) a člen s $\cos(2\omega t)$ generaci druhé harmonické frekvence.

Terahertzové záření se generuje ultrakrátkým laserovým pulzem. Směšování jednotlivých frekvenčních komponent v rámci spektra laserového pulzu posouvá stejnosměrnou polarizaci do THz spektrálního oboru a celý proces tak vede ke generování velmi krátkého THz pulzu (Dexheimer, 2017), (Ferguson a Zhang, 2002).

K intenzitnímu generování THz pulzu je obvykle třeba zajistit podmínku fázové synchronizace. V našem případě optického usměrnění to znamená, že index lomu v THz oblasti a grupový index lomu optického pulzu si musí být rovny. Toto platí např. v krystalu ZnTe, pokud použijeme budící ultrakrátké pulzy o vlnové délce 800 nm.

V případě, že podmínka fázové synchronizace není splněna, dochází k analogickému procesu jako v případě generace tzv. Čerenkovova záření. Obvykle je

optický grupový index lomu menší než THz index lomu. Roli částice pohybující se nadsvětelnou rychlostí pak hraje nelineární polarizace indukovaná optickým pulzem a generované THz záření se šíří pomaleji a vytváří rázovou vlnu. Toto bylo pozorované např. v LaTiO₃ Hu a kol. (1990).

2.3 Elektrooptická detekce

Tato metoda opět využívá nelineárních jevů 2. řádu, konkrétně lineárního Pockelsova jevu. (Dexheimer, 2017) Pockelsův jev spočívá ve změně indexu lomu prostředí na něž aplikujeme elektrické pole. Elektrickou polarizaci materiálu můžeme napsat jako:

$$P_i = \sum_{j=1}^3 \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} (E_j E_k^0 + E_k E_j^0), \quad (2.4)$$

kde E je optické pole, E^0 je přiložené statické pole nebo nízkofrekvenční pole, které má mnohem nižší frekvenci než optické. V našem případě E^0 bude pole THz pulzu. Členy 2. řádu de facto renormalizují lineární permitivitu.

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0(1 + \chi_{ij}) + 2\chi_{ijk}^{(2)} E_k^0 = \epsilon_{ij}^L + 2\chi_{ijk}^{(2)} E_k^0 \quad (2.5)$$

Pockelsův jev tedy mění dvojlom dané látky.

Pro detekci THz záření se většinou používají kubické necentrosymetrické krystaly, např. ZnTe. V tomto případě vlastně dochází k indukci dvojlomu v prostředí, při čemž změna indexu lomu Δn je přímo úměrná E^0 .

Experiment lze nastavit tak, že lineárně polarizované optické pole E změní po přechodu EO krystalu polarizační stav na eliptický v závislosti na velikosti THz pole, kterou následně měříme pomocí analýzy polarizačního stavu. Podrobnější popis nalezneme například v článku Gallot a Grischkowsky (1999).

Podobně jako u fotovodivostní antény rekonstruujeme časový průběh THz pole po jednotlivých bodech odpovídajících zpoždění mezi THz a optickým pulzem.

2.4 THz spektroskopie v časovém oboru

Tato technika, též známá pod zkratkou THz-TDS (THz Time-Domain Spectroscopy), umožňuje generovat pikosekundový THz pulz a zachytit časový průběh jeho elektrického pole. Má vynikající poměr signálu a šumu Grischkowsky a kol. (1990). Fourierova transformace změřeného časového profilu poskytuje amplitudu i fázi všech spektrálních komponent obsažených v THz pulzu. Transmisní měření pak jednoduše umožní získat zároveň spektra reálné i imaginární části indexu lomu (permitivity, vodivosti) v THz oboru.

U klasické infračervené spektroskopie, kdy není k dispozici transmisní fáze jednotlivých spektrálních komponent, lze vypočítat reálnou a imaginární část optické odezvy pomocí integrálních Krammers-Kronigových relací. Tento postup ovšem vyžaduje měření ve velmi širokém spektrálním oboru; často je též nutné učinit jisté předpoklady o měřeném spektru. U THz-TDS toto není nutné.

V experimentálním uspořádání se většinou používá fotovodivostní anténa jako emitor i detekční senzor. Při dopadu laserového pulzu na emitor dochází ke generaci THz pulzu dlouhého cca 1 ps. Časový průběh tohoto pulzu nelze měřit přímo,

ale pomocí vhodného detektoru a zpožďovací dráhy lze jeho průběh navzorkovat pomocí vzorkovacího laserového pulzu. V základním uspořádání je laserový svazek amplitudově rozdělen na 2 větve; jedna větev slouží ke generování THz pulzu. V druhé větvi optický pulz prochází zpožďovací dráhou (která řídí časový překryv pulzů z obou větví) a je směřován spolu s THz pulzem do detektoru citlivého na přítomnost obou pulzů (fotovodivostní anténa či elektro-optický krystal jak popsáno výše). Změnami jejich vzájemného zpoždění je možno proskenovat celý časový profil THz pulzu.

2.5 Časově rozlišená THz spektroskopie

Anglický název metody je Time Resolved Terahertz Spectroscopy (TRTS) nebo Optical-Pump THz-Probe (OPTP) spectroscopy. Touto technikou můžeme pozorovat ultrarychlé změny vodivosti materiálu po excitaci laserovým pulzem. Uspořádání experimentu je podobné jako u THz-TDS, ale základní laserový svazek je rozdělen na 3 části místo 2. Třetí větev svazku se používá k optické excitaci nositelů náboje ve vzorku. Zpožďovací dráhy detekce a excitace jsou na sobě nezávislé.

Kompletní TRTS měření vyžaduje dlouhou sérii měření pro velmi hustou síť časových zpoždění (2D sken). V tomto případě je možné získat fotovodivostní spektra $\Delta\sigma(\omega, \tau_p)$, kde ω je THz frekvence a τ_p je zpoždění mezi optickou excitací a THz sondováním. V praxi je takový experiment velmi dlouhý, protože měření každého spektra vyžaduje průměrování přes desítky skenů. Pro málo propustné vzorky je potřeba řádově více skenů a měření jediného spektra může trvat i několik hodin.

Není však vždy potřeba provádět 2D sken. Pokud nás zajímá pouze průběh rekombinace nositelů náboje, pak lze provést tzv. 1D pump sken, kdy detekční dráhu zafixujeme v maximu THz signálu a skenujeme excitační dráhu (pump). V tomto případě dostáváme střední THz fotovodivost v závislosti na čase po excitaci $\Delta\sigma(\tau_p)$. Naopak pokud nás zajímá například spektrum v určitý čas τ_0 po excitaci $\Delta\sigma(\omega, \tau_p = \tau_0)$, provádíme tzv. 1D probe sken, kdy excitační dráha zůstává fixovaná na požadovaném zpoždění a detekční dráhu plynule měníme (Beard a kol., 2000).

3. Vlastnosti polovodičů

3.1 Pásová struktura

Chování elektronů v krystalických látkách se řídí tzv. pásovou strukturou, která se skládá z valenčního pásu, zakázaného pásu a vodivostního pásu (případně více vodivostních pásů). Aschroft a Mermin (1976)

Z hlediska vedení elektrického proudu se látky rozdělují na vodiče, polovodiče a nevodíče (izolanty).

U izolantů je valenční pás zcela zaplněný a vodivostní pás prázdný. Zakázaný pás je široký, takže je obtížné vybudit elektrony do vodivostního pásu. Elektrony jsou vázány u jednotlivých atomů a nemohou přeskočit k sousednímu atomu, který má všechny dostupné energetické stavy zaplněné. Přiložením dostatečně silného elektrického pole lze vybudit elektrony do vodivostního pásu. Toto však má často za následek lavinovou ionizaci, prudké zvýšení vodivosti a zničení materiálu průchodem silného elektrického proudu.

U kovů se valenční elektrony mohou volně pohybovat mezi atomy, čímž vytváří částečně zaplněný vodivostní pás. Při přiložení elektrického pole se volné elektrony začnou pohybovat, čímž se zvýší jejich energie. Energie elektronů v krystalu však může nabývat pouze diskrétních hodnot daných dostupnými stavy ve vodivostním pásu. Pokud by byly všechny stavy ve vodivostním pásu obsazené, neměl by elektron jak zvýšit svoji energii a z kovu by se v podstatě stal izolant.

U polovodičů je část valenčních elektronů vybudena tepelnými kmity do pásu vodivostního. Tyto elektrony mohou vést elektrický proud. Navíc ve valenčním pásu se vytvoří tzv. díry, neboli kladné ionty s volným valenčním stavem, do kterého se může přesunout elektron ze sousedního atomu, čímž dochází k takzvané děrové vodivosti.

Elektrický odpor polovodiče silně závisí na koncentraci volných nositelů náboje, kterou lze ovlivnit například teplotou, dopováním nebo fotoexcitací.

3.2 Čisté a dotované polovodiče

U čistých (též intrinsických) polovodičů je počet volných elektronů rovný počtu děr.

Pokud se v krystalové mřížce polovodiče nachází atom jiného prvku, jeho valenční elektrony se spárují s valenčními elektrony okolních atomů a leží na energiích ve valenčním pásu.

Příměs s přebytkem elektronů oproti původnímu materiálu nazýváme *donor*. Přebytečné elektrony donoru se nemohou spárovat s elektrony okolních atomů. Vznikají nové diskrétní hladiny v zakázaném pásu. Z těchto příměsových hladin se elektrony snadněji vybudí do vodivostního pásu, nežli z valenčního pásu. Výsledný dotovaný polovodič má za pokojových teplot (mnohem) vyšší elektronovou vodivost než vlastní polovodič. Nazýváme jej *nevlastním polovodičem typu N*, protože majoritními nositeli náboje v něm jsou elektrony, které mají negativní náboj.

Pokud má cizí atom méně valenčních elektronů než původní polovodič, vzniká volný valenční stav, který může být zaplněn elektronem ze sousedního atomu. Pří-

měs s nedostatkem elektronů nazýváme *akceptor*. Dotování akceptorem vytváří nové díry a vzniká nevlastní polovodič *typu P* (díry jsou nositelé pozitivního náboje). Přebytké díry vznikají na diskretních stavech v zakázaném pásu, odkud jsou snadno vybuzeny do pásu valenčního, kde vedou elektrický proud.

3.3 Statistika nábojů v polovodičích

Obsazenost energetických stavů ve vodivostním pásu v rovnovážném stavu se řídí Fermi-Diracovým rozdělením.

$$f_0(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{k_B T}}}, \quad (3.1)$$

kde f_0 je pravděpodobnost obsazení stavu s energií \mathcal{E} , \mathcal{E}_F je Fermiho energie, k_B Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Nulovou hladinu energie \mathcal{E} volíme na dně vodivostního pásu.

Hustota stavů $g(\mathcal{E})$ udává počet stavů připadající na daný interval energií a je dána vztahem

$$g(\mathcal{E}) = \frac{4\pi(2m_e^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\mathcal{E}}, \quad (3.2)$$

Kde m_e^* je efektivní hmotnost elektronu a h je Planckova konstanta.

3.3.1 Hustota elektronů

Hustotu elektronů n_e (počet na jednotkový objem) můžeme vypočítat ze vztahu

$$n_e(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N_C \mathcal{F}_{1/2}(\eta), \quad (3.3)$$

kde $\eta = \mathcal{E}_F / (k_B T)$ je redukovaná Fermiho mez,

N_C je tzv. efektivní hustota stavů daná vztahem

$$N_C = 2 \frac{(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}}{h^3}, \quad (3.4)$$

kde m_e^* je efektivní hmotnost elektronu

$\mathcal{F}_{1/2}$ je Fermi-Diracův integrál daný

$$\mathcal{F}_{1/2}(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx, \quad (3.5)$$

3.3.2 Hustota děr

Koncentrace děr ve valenčním pásu je

$$n_h = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N_V \mathcal{F}_{1/2}(\eta'), \quad (3.6)$$

Kde $\eta' = (-\mathcal{E} - \mathcal{E}_g) / (k_B T)$. Efektivní hustota děr N_V je dána

$$N_V = 2 \frac{(2\pi m_h^* k_B T)^{3/2}}{h^3}, \quad (3.7)$$

kde m_h^* je efektivní hmotnost díry.

3.3.3 Příměsi

V dotovaném polovodiči máme kromě intrinsických nositelů náboje i nositele generované příměsemi. Ionizací atomu příměsi dochází k vytvoření volných nositelů náboje.

V případě monovalentního donoru vypočteme koncentraci ionizovaných atomů příměsi (N_D^+) následovně:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2e^{\frac{-\mathcal{E}_D + \mathcal{E}_F}{k_B T}}}, \quad (3.8)$$

kde N_D je celková koncentrace donoru a \mathcal{E}_D je hladina energie donoru v zakázaném pásu. Koncentraci ionizovaných atomů akceptoru (N_A^-) vypočítáme

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + 4e^{\frac{\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_F}{k_B T}}}, \quad (3.9)$$

kde N_A je celková koncentrace akceptoru a \mathcal{E}_A je energie akceptoru uvnitř zakázaného pásu. Číslo 4 pochází z degenerace stavů. Atom akceptoru při ionizaci přijme elektron z valenčního pásu který je 2-krát degenerovaný, zatímco atom donoru odevzdá elektron do 1x degenerovaného vodivostního pásu. Proto se tento faktor liší. (Franc a Höschl, 2014)

3.3.4 Výpočet Fermiho meze

Polovodič jako celek musí být elektricky neutrální. Pro obecný dotovaný polovodič můžeme psát *podmínku neutrality* ve tvaru.

$$n_h + N_D^+ = n_e + N_A^- . \quad (3.10)$$

Při znalosti efektivních hmotností (m_e^* , m_h^*) a koncentrací (N_A, N_D) můžeme tuto rovnici využít k výpočtu Fermiho meze \mathcal{E}_F . (Franc a Höschl, 2014)

Speciálně pro slabě kompenzovaný N typ bude mít podmínka neutrality tvar:

$$n_e = N_D^+ \quad (3.11)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} N_C \mathcal{F}_{1/2}(\eta) = \frac{N_D}{1 + 2e^{\frac{-\mathcal{E}_D + \mathcal{E}_F}{k_B T}}}, \quad (3.12)$$

Obdobně pro typ P

$$n_h = N_A^- \quad (3.13)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} N_V \mathcal{F}_{1/2}(\eta') = \frac{N_A}{1 + 4e^{\frac{\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_F}{k_B T}}} \quad (3.14)$$

Obvykle je možné rovnice zjednodušit za použití aproximací. V našem případě však pracujeme se širokým rozsahem teplot, a tedy i Fermiho energií. Aproximace lze využít pouze na omezených rozsazích a mimo ně je nutné použít numerickou integraci.

3.4 Interakce záření s látkou, modely vodivosti

3.4.1 Komplexní index lomu, permitivita, vodivost

Rovinná vlna THz záření o úhlové frekvenci ω v uvažovaném, obecně vodivém a disperzním prostředí bude popsána v komplexní reprezentaci následovně:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 \cdot e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (3.15)$$

kde $\tilde{\mathbf{E}}$ je vektor komplexní intenzity elektromagnetického pole v bodě \mathbf{r} a čase t , $\tilde{\mathbf{E}}_0$ je komplexní amplituda, která v sobě kombinuje amplitudu a počáteční fázi, i imaginární jednotka a k je vlnový vektor záření.

Zavádíme komplexní index lomu

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad (3.16)$$

kde reálná část n odpovídá klasickému indexu lomu a určuje fázi vlny během šíření disperzním prostředím, zatímco imaginární část κ souvisí s absorpcí v materiálu. Z vlnové rovnice vyplývá vztah mezi velikostí vlnového vektoru a kruhovou frekvencí

$$k = \frac{\omega \tilde{n}}{c_0}, \quad (3.17)$$

kde c_0 je rychlost světla ve vakuu. Absorpci popisuje Lambert-Beerův zákon

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (3.18)$$

kde $I(z)$ vyjadřuje intenzitu světla ve vzdálenosti z od průniku do absorbujícího materiálu, I_0 počáteční intenzita, α je absorpční koeficient, pro který platí $\alpha = 2\omega\kappa/c_0$. Komplexní relativní permitivitu definujeme:

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r, \quad (3.19)$$

Kde reálná část ϵ'_r zodpovídá za disperzi a imaginární část za ztráty v materiálu.

Komplexní vodivost vyjádříme:

$$\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma'' \quad (3.20)$$

Komplexní index, permitivita a vodivost spolu navzájem souvisí vztahy:

$$\tilde{\epsilon}_r = \tilde{n}^2 = n^2 + \kappa^2 + i2n\kappa \quad (3.21)$$

$$\tilde{\epsilon}_r = \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}, \quad (3.22)$$

kde $\epsilon_0 \doteq 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ je permitivita vakua.

3.4.2 Klasické modely vodivosti v polovodičích

Vedení elektrického proudu v kovech a polovodičích dobře popisuje Drudeho model volných elektronů. Jedná se o kinematický model, ve kterém jsou volné elektrony urychlovány elektrickým polem a následně dochází ke srážkám, při nichž se elektron odrazí do náhodného směru.

Srážkami rozumíme například rozptyl na defektech krystalové mříže, příměsích, kmitech atomů (fononech) a mezi elektrony. Pohyb elektronu v periodické krystalové struktuře je popsán Blochovou vlnovou funkcí a její vliv je zahrnutý pomocí pásové energetické struktury dané látky. V mnoha praktických případech může být zahrnut do klasických výpočtů pomocí konceptu efektivní hmotnosti nositelů náboje, která je dána zakřivením pásu ($E(k)$) poblíž jeho minima.

Střední doba mezi srážkami je τ , též označována jako "relaxační čas".

Proudovou hustotu j vypočítáme vztahem:

$$j = -\frac{n_e e p}{m_e^*}, \quad (3.23)$$

kde p je střední hybnost elektronů, n_e je hustota elektronů a m_e^* jejich efektivní hmotnost. Vodivost je definována vztahem $j = \sigma E$. Z Drudeho modelu vychází vztah pro komplexní vodivost σ materiálu ve střídavém elektrickém poli o frekvenci $\omega = 2\pi f$

$$\sigma_{Drude}(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.24)$$

Kde $\sigma(\omega)$ je frekvenčně závislá komplexní vodivost, σ_0 je stejnosměrná vodivost, ω je úhlová frekvence budícího pole a τ je takzvaná rozptylová doba. (Ashcroft a Mermin, 1976). Pro konstantu σ_0 platí vztah:

$$\sigma_0 = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \quad (3.25)$$

Na vázané náboje můžeme aplikovat Drude-Lorentzův model

$$\sigma_{Osc}(\omega) = \frac{-F i \omega \epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma}, \quad (3.26)$$

kde F je parametr zvaný síla oscilátoru ω_0 je rezonanční frekvence a $\Gamma = \tau \omega_0^2$ je konstanta tlumení. Pro velké tlumení ($\Gamma \gg \omega$ a $\omega_0 \gg \omega$) můžeme oscilátor považovat za přetlumený.

$$\sigma_{PO}(\omega) = \frac{-F i \omega \epsilon_0}{\omega_0^2 (1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\omega \Gamma}{\omega_0^2})} \approx \frac{-F i \omega \epsilon_0}{\omega_0^2 (1 - i \omega \tau)}. \quad (3.27)$$

Tento vztah popisuje relaxátor.

Lorentzův model můžeme aplikovat například na popis interakce světla s fonony nebo na interakci světla se slabě vázanými (lokalizovanými) elektrony nebo dírami.

Na frekvenci fononu dochází ke skokové změně permitivity. Příspěvky od fononů vyšších frekvencí se skládají. Pro jednoduchost je lze popsat konstantou zvanou vysokofrekvenční permitivita, která se obvykle označuje ϵ_∞ . Její příspěvek k vodivosti je:

$$\sigma_\infty = -i \omega \epsilon_0 \epsilon_\infty \quad (3.28)$$

3.4.3 Pohyblivost nositelů náboje

Pohyblivost μ je definována vztahem:

$$v_d = \mu E, \quad (3.29)$$

kde v_d je driftová rychlost, μ je pohyblivost a E je intenzita elektrického pole. Srovnáním se vztahem 3.23 získáváme souvislost vodivosti látky s pohyblivostí jejích nábojů následovně:

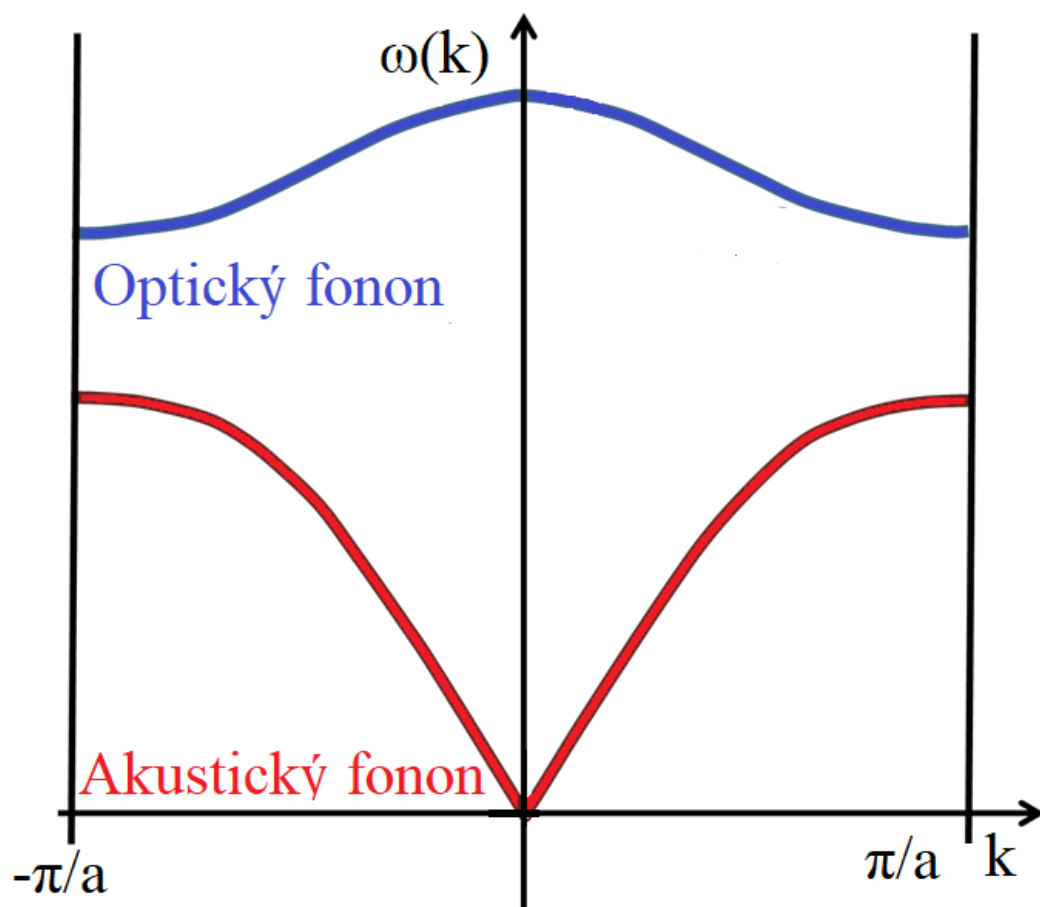
$$\sigma = n_e e \mu \quad (3.30)$$

3.5 Fonony

V krystalu se díky vazbám mezi atomy mohou šířit vlny vibrací, které nazýváme fonony. Podobně jako fotony, mají i fonony úhlovou frekvenci ω a vlnový vektor k . Vztah frekvence a vlnového vektoru $\omega(k)$ nazýváme *disperzní relace*. Existují fonony *akustické* a *optické* rozdíl mezi nimi můžeme vidět na obrázku 3.1 - jedná se o zjednodušený model pro 1D řetízek atomů.

Akustické fonony mají při nulovém k nulovou frekvenci. Tento stav odpovídá pohybu všech atomů ve fázi a tedy posunu celého krystalu. Se zvyšujícím se k se zvyšuje i frekvence vln. *Optické* kmity mají naopak při nulovém vlnovém vektoru maximální frekvenci, protože sousední atomy kmitají přesně v protifázi. Zvýšení vlnového vektoru odpovídá obvykle snížení frekvence.

Polární optické fonony jsou spojené s dipólovým momentem, díky čemuž silně interagují s dopadajícím světlem.



Obrázek 3.1: **Disperzní relace fononů - zjednodušený případ.** Disperzní relace optického fononu je zvýrazněna modře, akustického červeně.

4. Výzkum polovodičů v THz spektrální oblasti

Na téma polovodičů v terahertzové spektroskopii bylo napsáno několik zajímavých přehledových článků, například Ferguson a Zhang (2002) nebo Krotkus (2010).

Nedůležitější interakcí polovodiče s THz zářením je vodivost (resp. fotovodivost), jinými slovy, THz záření velmi silně interaguje s volnými či slabě vázanými nositeli náboje. Polovodiče a nanostrukturované polovodiče tedy byly studovány v THz spektrální oblasti z hlediska jejich obecných vodivostních vlastností se zvláštním důrazem na jejich aplikace pro samotnou THz technologii.

Přestože tématu terahertzové spektroskopie polovodičů bylo věnováno mnoho pozornosti, dosud nikdo detailně nezkoumal teplotní závislost dynamiky nositelů v polovodičích dotovaných příměsemi s mělkými energetickými hladinami v zakázaném pásu.

4.1 Teoretické modely THz vodivosti

K popisu vodivosti bulkových¹ polovodičů v THz oblasti lze zpravidla využít Drudeho modelu. Pro něj je charakteristický pokles reálné části vodivosti s frekvencí a kladná imaginární část, jejíž maximum odpovídá frekvenci rozptylových jevů. U vzorků dotovaných polovodičů a polovodičových nanostruktur však dochází k lokalizaci náboje a odchylkám od drudeovského chování. Může se pozorovat rostoucí reálná část vodivosti s frekvencí - tomu pak odpovídá záporná imaginární část vodivosti - případně se může v THz spektru objevit vodivostní maximum na nenulové frekvenci (Kuzel a Němec, 2020). V literatuře jsou tato spektra často prokládána Drude-Smithovým modelem Smith (2001), který dobře fituje naměřená data, avšak neposkytuje mnoho informací o mikroskopické podstatě vodivosti.

Němec a kol. (2009) teoreticky modelují vodivost polovodičových nanostruktur. Ukazují, že tvar spekter je dán poměrem velikosti nanočástic a střední volné dráhy nositelů náboje. Potvrzují, že na omezeném spektrálním intervalu lze aplikovat Drude-Smithův model a jeho parametry vykazují jistou souvislost s mikroskopickými vlastnostmi materiálu.

Lloyd-Hughes a Jeon (2012) napsali zajímavé review teoretických modelů pro terahertzovou vodivost.

4.2 Fotovodivost pro THz emitory

Ke generování THz záření se často využívá technika na bázi fotovodivosti. Tomuto tématu byla v literatuře věnována velká pozornost.

Fotovodivostní anténu poprvé demonstroval Auston (1975).

¹Z angl. **bulk** – *objem, množství, masa*. Termín slouží k odlišení relativně objemných vzorků materiálu (které lze pro účely výpočtu vodivosti považovat za nekonečný krystal) od nanostruktur, kde převládají povrchové stavy, lokalizace náboje a kvantové jevy.

Fattinger a Grischkowsky (1989) poprvé použili fotovodivostní anténu ke generaci i k detekci terahertzového záření. Jejich aparatura umožňovala skenování časového průběhu elektromagnetického pole pomocí zpožďovací dráhy. Proto je lze považovat za první průkopníky metody THz-TDS.

Jejich emitor se skládal ze dvou 0,5 μm silných hliníkových elektrod na RD SOS (Radiation Damaged Silicon On Sapphire), na které je přivedeno napětí. Pomocí 70 fs laserového pulzu se v křemíku generovaly elektron-děrové páry. V křemíku byly pomocí iontové implantace vyrobeny pasti, které způsobují rychlejší rekombinaci nositelů náboje a tím kratší proudový impulz.

Ke generaci ultrakrátkých pulzů THz záření je potřeba materiálů s krátkou dobou života nositelů náboje. Ke zkrácení doby života byly v materiálu vytvářeny hluboké pasti pomocí ozáření nebo iontové implantace. Důsledkem však bylo snížení pohyblivosti nábojů, což vedlo ke snížení proudu a nízké intenzitě signálu. Později se jako jeden z nejvhodnějších materiálů ukázal „low-temperature grown GaAs“ neboli arsenid galitý připravený epitaxi z molekulárních svazků (MBE) za nízké teploty. (Krotkus, 2010)

Jedním z problémů prvních prototypů fotovodivostního spínače byla potřeba vysokého napětí k vytvoření dostatečně silného signálu. Vývojem mikrostrukturovaných fotovodivostních antén bylo dosaženo snížení potřebného napětí při zachování intenzity signálu (např. Dreyhaupt a kol. (2005)).

Jednu z prvních nelineárně-optických metod generování THz záření v polovodičích popisuje Auston a kol. (1984). Zde je THz záření generováno pomocí femtosekundového optického pulzu v nelineárním médiu. Inverzním elektrooptickým jevem je generována velmi rychle se měnící polarizace materiálu, která dává vznik impulzu terahertzového záření. Protože se optický pulz šíří médiem rychleji, než terahertzový, dochází ke vzniku kužele podobně jako u Čerenkovova záření.

Techniku elektrooptické detekce THz záření (popsanou v sekci 2.3) uvádí Gallot a Grischkowsky (1999).

V dnešní době se jako nelineární optické materiály používají necentrosymetrické kubické polovodiče - především ZnTe, GaP, GaAs.

4.3 Spektroskopická měření vodivosti polovodičů

4.3.1 Intrinsický a dotovaný křemík

Grischkowsky a kol. (1990) popisují spektra čistého křemíku (Si), germania (Ge) a gallium arsenidu (GaAs) v oblasti od 0.2 do 2 THz. Intrinsické polovodiče se v této oblasti vyznačují nízkou absorpcí a konstantním indexem lomu. Terahertzové záření je pohlcováno především volnými nositeli náboje. Aby byla měření reprodukovatelná, je potřeba používat vzorky vysoce čistého materiálu, které jsou obvykle charakterizovány vysokou rezistivitou. Vysoká rezistivita však může být způsobena i výskytem hlubokých pastí, což může být nežádoucí.

I malé množství příměsí může zvyšovat koncentraci volných elektronů a děr, na kterou je THz záření velice citlivé. Grischkowsky a kol. (1990) a Dai a kol. (2004) charakterizují s velkou citlivostí křemík připravený metodou zonální tavby.

Dai a kol. (2004) Měřili index lomu a absorpci křemíku připraveného metodou

zonální tavby v oblasti 0,5 až 4,5 THz. Použitý materiál měl rezistivitu nad 10 kΩ cm. Autoři našli absorpční maximum na 3,5 THz. Pro většinu praktických účelů však lze index lomu v tomto spektrálním rozsahu považovat za konstantní a absorpci za velmi nízkou.

Jeon a Grischkowsky (1997) se zaměřili na dotovaný křemík. Zjistili, že vodivost tohoto materiálu nejlépe popisuje Cole-Davidsonova modifikace Drudeho vzorce odpovídající spektrálnímu rozdělení relaxačního času.

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau}{(1 - i\omega\tau)^\beta}, \quad (4.1)$$

Kde $\omega_p = Ne^2/(\varepsilon_0 m^*)$ je plazmová frekvence a $\beta \in (0,1)$ je Cole-Davidsonův parametr. Pro $\beta = 1$ dostáváme vzorec shodný s Drudeho modelem, zatímco $\beta < 1$ odpovídá frekvenčně závislému relaxačnímu času τ (V Drudeho teorii je považován za konstantní). V navazujícím článku Jeon a Grischkowsky (1998) rozšířili své pozorování na materiály s nízkou koncentrací dotování.

4.3.2 Další intrinsické polovodiče

Beard a kol. (2000) měřili fotovodivost GaAs pomocí TRTS. Výsledky proložili zobecněným Drudeho modelem (Generalized Drude), který je dalším fenomenologickým zobecněním Cole-Davidsonova modelu.

$$\frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau}{(1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (4.2)$$

Cho a kol. (2000) zkoumali THz odrazivost gallium arsenidu v okolí fononových rezonancí (kolem 8,5 THz). V této úzké spektrální oblasti materiál silně absorbuje nebo odráží (restahlen band effect). Zjistili, že dopadající pulz je silně pohlcován, ale následně opět vyzařován z materiálu.

El-Nahass a kol. (2011) měřili optické (200–2500 nm) vlastnosti Zn dopovaného GaAs. Uvádějí též teoretické vzorce pro výpočet absorpce volných nositelů náboje a oscilátorový model pro volné náboje.

Chochol a kol. (2017) charakterizují vlastnosti povrchových plazmonů v dotovaných III-V polovodičích (GaAs, InP, InSb). Plazmony lze využít k vedení a modulaci terahertzového signálu na rozhraní vodiče a dielektrika.

Panah a kol. (2017) zkoumají InP připravený pomocí MOCVD jako materiál pro terahertzové plazmonické aplikace.

4.3.3 Dotované polovodiče

Alyabyeva a kol. (2017) měřili dielektrickou funkci semiizolačního Fe:InP ve velmi široké spektrální oblasti (2–700 cm⁻¹ nebo-li 0,06–21 THz). Pozorovaná maxima přiřadili fononům a příměsovým hladinám a spektra proložili Drude-Lorentzovým modelem, jehož parametry uvádějí.

Lenz a kol. (2017) uvedli metodu pro současné měření koncentrace dopantu a doby života nositelů náboje pomocí optické excitace a terahertzové sondy. Jedná se o dva faktory ovlivňující vodivost materiálu, jejich oddělením lze blíže zkoumat fyzikální principy ovlivňující vodivost materiálu. Měření provedli na vzorku křemíkového solárního článku dopovaného fosforem.

Hempel a kol. (2018) měří pohyblivost minoritních a majoritních nositelů náboje metodou optické excitace a terahertzové sondy (též TRTS) v polovodiči $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Kaplunov a kol. (2019) Měřili absorpci a propustnost intrinsického, Sb a Ga dopovaného germania za pokojové teploty pomocí fourierovské infračervené spektroskopie. Zjistili, že pro n-dopované Germanium je absorpce nižší, než pro p-tyt, což vysvětlují tím, že volné elektrony mají nižší průřez absorpce než díry. Výsledky porovnávají s absorpcí křemíku z dostupné literatury.

4.3.4 Výzkum dotovaného GaAs jinými metodami

Masu a kol. (1980) měřili příměsové hladiny v Ga(Al)As modifikovanou Van Der Pauwovou metodou.

Alberding a kol. (2017) srovnávají Van Der Pauwovu metodu s TRTS pro účely měření pohyblivosti nábojů v polovodičích.

5. Popis aparatury

V této kapitole detailně popisujeme aparatury použité pro terahertzová měření a předkládáme nejdůležitější vztahy k výpočtu spekter optických veličin z naměřených transmisních dat.

5.1 Stacionární měření

5.1.1 Popis spektrometru

Schéma aparatury pro měření vzorků ve stacionárním stavu vidíme na obrázku 5.1.1. Terahertzové pulzy jsou generovány pomocí fotovodivostní antény TeraSED (konstruované jako v článku Dreyhaupt a kol. (2005)) a detekovány elektroopticky pomocí krystalu ZnTe v orientaci (110). Použitelný spektrální rozsah je přibližně od 0,2 do 3 THz. V maximu terahertzového pulzu dosahuje elektrické pole intenzity cca 10 V cm^{-1} .

Anténa je spínaná laserovými pulzy z oscilátoru Mira. Jedná se o titan safírový laser s délkou pulzu 35 fs, opakovací frekvencí 76 MHz a vlnovou délkou 800 nm.

Detekce pomocí krystalu ZnTe probíhá následovně: Část vzorkovacího laserového svazku prochází půlvlnnou destičkou, která mění původní horizontální lineární polarizaci na vertikální. Laserový svazek je nasměrován do krystalu ZnTe spolu s měřeným THz pulzem kolineárně. K tomuto účelu slouží membránový dělič svazku (pellicle beam-splitter), který zajistí částečný odraz vertikálně polarizovaného laserového svazku a bezztrátový průchod THz pulzu.

Krystal v dané orientaci funguje jako vlnová destička s optickou osou pod 45° vůči horizontální rovině, kde velikost fázového zpoždění vlastních módů je přímo úměrná intenzitě elektrického pole THz pulzu. Výstupem z krystalu je eliptická polarizace vzorkovacího optického svazku, kde elipticita je přímo úměrná hodnotě THz elektrického pole, které je v časovém překryvu s optickým pulzem. Následná čtvrtvlnná destička a Wollastonův polarizátor slouží k polarizační analýze vzorkovacího svazku: rozdílový signál na obou detekčních fotodiodách je opět úměrný THz elektrickému poli.

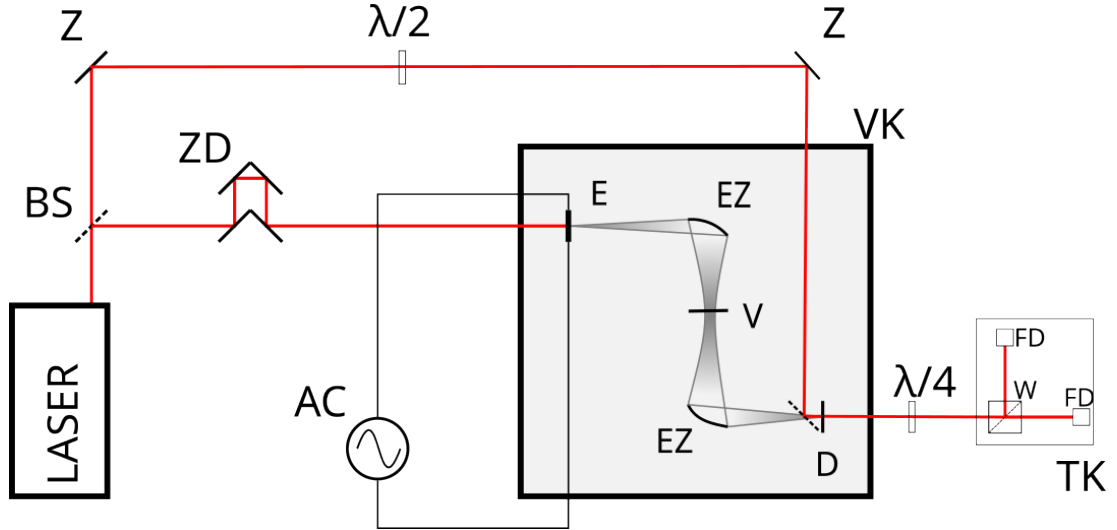
5.1.2 Transmisní měření a jeho vyhodnocení

Transmisní experiment sestává ze dvou měření, z měření pulzu procházejícího vzorkem $E(t)$ a z referenčního měření $E_0(t)$ uskutečněného po vyjmutí vzorku z optické dráhy. Pomocí Fourierovy transformace vypočítáme spektra ve frekvenční doméně

$$E(f) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{2\pi ift} dt \quad (5.1)$$

a obdobně pro $E_0(f)$.

Ve skutečnosti můžeme integrovat nejvýše přes časový interval daný délkou skenu (viz např. obrázek 2.1). Signál je však před vysláním THz pulzu nulový a intenzita pulzu rychle ubývá (jak je patrné například z obrázku 2.1), takže omezení integračního oboru má zanedbatelný vliv na přesnost měření.



Obrázek 5.1: Schéma aparatury pro THz-TDS

LASER: laserový oscilátor Mira; BS: dělič svazku (beam splitter); Z: zrcadlo; ZD: Zpoždovací dráha; AC: Zdroj střídavého napětí; $\lambda/2$, $\lambda/4$: vlnové destičky; E: Emitor (fotovodivostní anténa dle Dreyhaupt a kol. (2005)); D elektro-optický detektor, 1 mm tlustý krystal ZnTe v orientaci (110); EZ: eliptická zrcadla; V: vzorek, VK: vakuová komora; TK: temná komora; W: Wolastonův hranol; FD: fotodiody

Definujeme transmisní funkci $T(f)$

$$T(f) = \frac{E(f)}{E_0(f)}. \quad (5.2)$$

Délka skenu určuje rozlišení ve frekvenčním oboru.

U tlustých bulkových vzorků jsou vnitřní Fabry-Pérotovy odrazy ve vzorku odděleny v čase ($\Delta t \approx 2nd/c$, kde n je střední THz index lomu, d je tloušťka vzorku). Experimentátor se tedy může rozhodnout, které odrazy ve svém měření zahrne.

Změřená komplexní transmisní funkce je svázaná s komplexním indexem lomu materiálu $\tilde{n}(f)$ pomocí Fresnelových vztahů. Pro kolmý dopad můžeme psát (Kuzel a Petzelt, 2000)

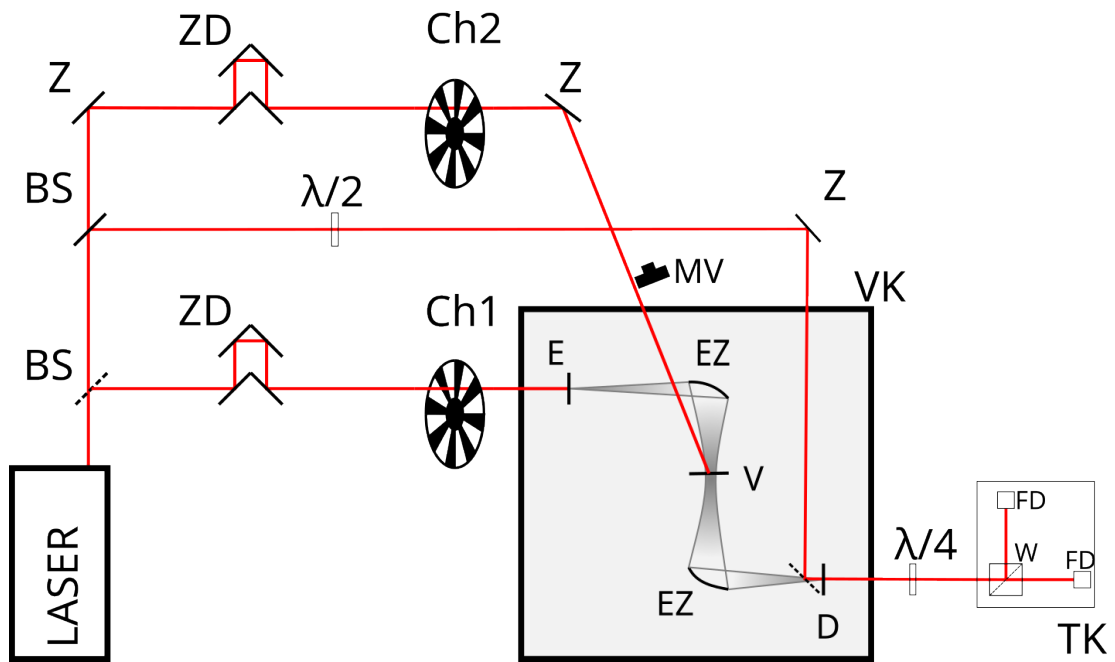
$$T(f) = \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n} + 1)^2} e^{2\pi i f(\tilde{n}-1)d/c} \sum_{k=0}^m \left(\frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} e^{2\pi i f\tilde{n}d/c} \right)^{2k} \quad (5.3)$$

Výraz před sumačním znaménkem popisuje přímý průchod THz pulzu a suma popisuje Fabry-Pérotovy odrazy; m je počet odrazů, které bereme v potaz.

V našem případě měříme velmi tenké vrstvy, kde se vnitřní odrazy překrývají v čase na škále několika málo pikosekund. Sumu tedy sčítáme do nekonečna

$$T(f) = \frac{4\tilde{n}e^{2\pi i f(\tilde{n}-1)d/c}}{(\tilde{n} + 1)^2 - (\tilde{n} - 1)^2 e^{4\pi i f\tilde{n}d/c}} \quad (5.4)$$

Vzorec 5.4 jsme pak použili k vyhodnocení spekter (numerický výpočet komplexního \tilde{n} z komplexního T).



Obrázek 5.2: Schéma aparatury pump-probe experimentu

LASER: ACE Spitfire; BS - beam splitter; Z - zrcadla; ZD - zpožďovací dráhy; Ch1, Ch2 - choppery; E - terahertzový emitor; EZ - eliptická zrcadla; V - vzorek; D - detektor

5.2 Optická excitace - THz sonda

Obrázek 5.2 ukazuje uspořádání pro časově rozlišený experiment (OFTP). THz záření je generováno v krystalu ZnTe v (110) orientaci pomocí optického usměrnění (Nahata a kol., 1996). Celé experimentální uspořádání je analogické výše popsanému schématu pro stacionární měření, ale ze základního laserového svazku je oddělen ještě jeden svazek, který slouží k excitaci vzorku (vytvoření fotoexcitovaných elektron-děrových párů). Zpožďovací dráha v této větvi experimentu slouží nastavení zpoždění mezi optickou excitací vzorku a THz sondováním jeho vodivostního stavu. THz sondovací pulz pak umožní sledovat změny ve vodivostním spektru a pokles amplitudy vodivosti v čase díky rekombinaci párů.

Obrázek 5.3 ilustruje jedno z možných měření pomocí této metody (pump sken). Zpožďovací dráhu detekce jsme nastavili do polohy maxima THz pole. Skenujeme excitační dráhu, zatímco detekční dráhu držíme fixovanou. Díky chopperu umístěnému v excitační větvi měříme rozdíl intenzity prošlého THz záření mezi excitovaným a neexcitovaným vzorkem, který nazýváme dE . Získáme graf který nám říká, jak rychle ve vzorku rekombinují volné nositele náboje. Vidíme že, rychlost rekombinace fotoexcitovaných nositelů u P-typového a N-typového GaAs se značně liší.

Pro kvantitativní vyhodnocení měření transientních spekter (probe sken) je nutné vždy změřit referenční signál bez excitace vzorku. Pro měření referenčního signálu E_0 použijeme chopper Ch1 (zatímco Ch2 je v zavřeném stavu) k modulaci THz svazku a lock-in detekce je pak synchronizována s Ch1. Pro měření fotoindukovaného (rozdílového) signálu dE naopak použijeme chopper Ch2 (zatímco Ch1 je v otevřeném stavu) k modulování excitačního svazku a k synchronizaci lock-in

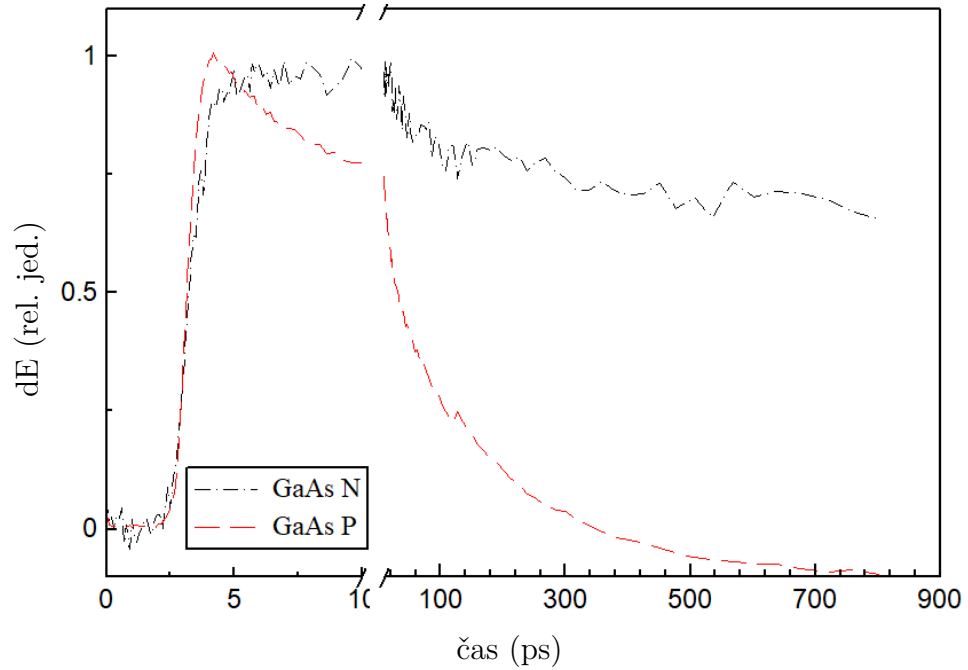
detekce. Ve Fourierově obrazu definujeme tranziентní (rozdílovou) transmisi jako

$$\frac{dT(\omega)}{T(\omega)} = \frac{dE(\omega)}{E_0(\omega)} \quad (5.5)$$

Z ní pak vycházíme při výpočtu tranziентní vodivosti.

$$\Delta\sigma = -\frac{1 + \tilde{n}}{z_0} \frac{dE}{E_0} \alpha, \quad (5.6)$$

kde α je absorpční koeficient.



Obrázek 5.3: Probe sken vzorků GaAs N a GaAs P

6. Vzorky a měření

V této práci nás zajímá zejména odezva nositelů náboje pocházejících od příměsových atomů v mřížce GaAs a jejich teplotní závislost. K zjišťování těchto vlastností používáme THz spektroskopii a další podpůrné metody (Fourierovskou infračervenou spektroskopii, měření dc vodivosti a měření luminescenčních spekter).

Z THz transmisních spekter vzorků v rovnovážném stavu vypočítáme komplexní vodivost vzorku a při znalosti koncentrace volných nositelů i jejich pohyblivost. Pohyblivost nositelů náboje v závislosti na frekvenci je důležitou charakteristikou vzorku, ze které můžeme vyvozovat další vlastnosti.

Dále používáme časově rozlišenou terahertzovou spektroskopii (TRTS), kde excitujeme vzorek pomocí optických laserových pulzů a poté měříme transmisní THz spektra v závislosti na zpoždění THz pulzu vůči fotoexcitaci. Ozáření vzorku laserem na vlnové délce 800 nm v něm vybudí volné nositele náboje o definované koncentraci.

6.1 Příprava vzorku a experimentu

Dotované vzorky GaAs jsme objednali u firmy MTI corporation, přičemž jsme volili slabě dotované vzorky. Nominální vlastnosti vzorků jsou uvedeny v tabulce 7.1. Vzorky byly k dispozici ve formě 2 palcového waferu. Tyto bylo potřeba opatrně nalámat s pomocí vyznačené štěpné roviny a připravit z nich čtverečky o straně cca 1 cm. Původní tloušťka vzorků byla 0,5 mm, avšak kvůli nízké propustnosti pro THz záření se musely poslat do specializované dílny, kde byly ztenčeny na 44 μm . Tyto vzorky jsou velice křehké.

Při měření byly vzorky nalepeny na kovovou clonku a poté umístěny do držáku uprostřed měřicí komory. Clonka je pro THz záření nepropustná. Díky ní je ozářena pouze dobře definovaná oblast ve tvaru kruhu. Referenční měření je prováděno s prázdnou clonkou stejného rozměru.

Nízkoteplotní měření jsme prováděli pomocí kryostatu (Optistat od firmy Oxford Instruments), který lze umístit do vakuové komory pro terahertzová měření. Kryostat je vybaven přívodem kapalného helia, elektrickým topným elementem a teplotní sondou. Terahertzové záření proniká do komory kryostatu otvory opatřenými mylarovými okénky (tloušťka okének je 25 μm). Elektronický regulátor teploty řídí výkon topného elementu a tím udržuje zvolenou teplotu. Průtok helia zvyšujeme či snižujeme tak, aby se spotřebovalo co nejméně helia a zároveň bylo možné dobře regulovat teplotu.

7. Výsledky měření

Měříme nejprve vlnu prošlou aparaturou bez vzorku (reference) a poté se vzorkem. Porovnáním reference s měřením vzorku získáme komplexní index lomu podle vzorce 5.4 a komplexní vodivost materiálu podle vzorců 3.21 a 3.22.

Měřili jsme transmisní spektra 2 různých vzorků.

Označení	Si:GaAs N	Zn:GaAs P
Typ	N	P
Dotování	Si	Zn
Příměsová hladina (meV)	6*	30*
Nominální koncentrace nositelů při 300 K (cm^{-3})	$4-6 \cdot 10^{16}$	$5-6,5 \cdot 10^{17}$
Tloušťka (mm)	0.5 a 0.044	0.5 a 0.044

Tabulka 7.1: Vlastnosti měřených vzorků. Nominální koncentrace nositelů udává výrobce (MTI Corporation). *Příměsové hladiny podle literatury (Sze, 1981).

7.1 Stacionární THz měření

Při měření teplotních vlastností vzorků ve stacionárním stavu používáme pomalou teplotní rampu. Vzorek je umístěn v kryostatů a teplota je regulována elektronickým regulátorem (viz sekce 6.1). Teplotní krok je cca 1 kelvin. Při každé teplotě měříme časový průběh cca 50x. Tato měření jsou posléze zprůměrována k odstranění šumu.

Referenční THz pulz měříme každých cca 50–80 K. Výsledkem je 2D mapa frekvenčně teplotní závislosti reálné a imaginární části vodivosti vzorku. Výsledky teplotního měření pro GaAs N jsou na obrázcích 7.1 (reálná část vodivosti) a 7.2 (imaginární část).

Absorpce vzorků je způsobena převážně vodivostí volných elektronů a děr. Při pokojové teplotě mají studované vzorky koncentraci nositelů náboje pouze $10^{16} - 10^{17} \text{cm}^{-3}$, tedy cca o 5 řádů nižší než kovy. Koncentrace volných nositelů v polovodičích klesá s teplotou a tím se snižuje vodivost, mění se charakter odezvy vlivem záchytu nositelů na mělkých příměsových hladinách a celkově se snižuje absorpce v THz oblasti. S rostoucí propustností vzorků se tedy kvalita našich měření zlepšuje díky silnějšímu signálu.

7.1.1 Si:GaAs N

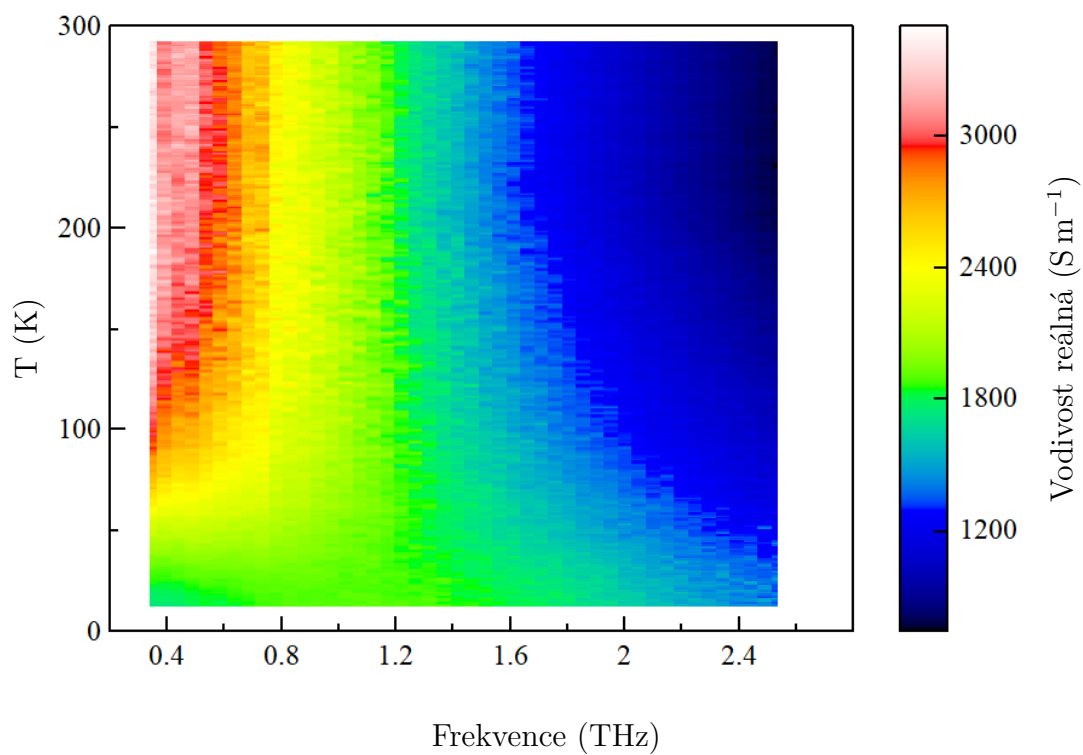
Na obrázcích 7.1 a 7.2 vidíme 3D grafy reálné a imaginární části komplexní vodivosti v závislosti na frekvenci a teplotě. Pro větší přehlednost jsme vynesli řezy těchto grafů do obrázků 7.3 a 7.4, kde každá křivka odpovídá určité teplotě.

Na obrázku 7.3 můžeme vidět při pokojové teplotě typický Drudeovský průběh reálné části vodivosti. Zdá se, že při snižování teploty reálná část vodivosti nejprve mírně roste v celém frekvenčním rozsahu, pravděpodobně v důsledku snížení četnosti srážek s kmity mříže

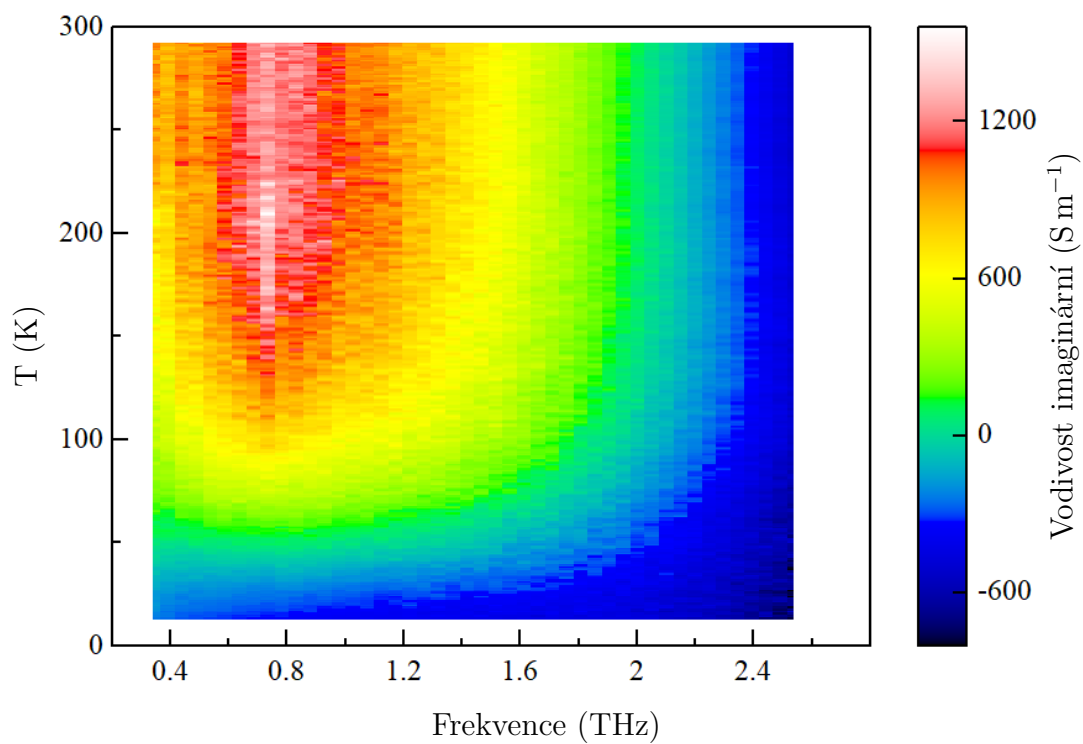
Při dalším snižování teploty zhruba od 150 K dochází k prudkému poklesu reálné vodivosti na nízkých frekvencích (tj. v oblasti pod ca 1,2 THz) v důsledku snížení koncentrace volných nositelů náboje.

U vysokých frekvencí naopak vidíme zvýšení vodivosti s klesající teplotou. Pozorujeme vznik lokálního maxima, které je spojeno s kmity vázaných nositelů náboje kolem atomů příměsi. Zajímavá je rovněž negativní imaginární část vodivosti. Kladná imaginární vodivost u vysokých teplot odpovídá indukčnímu typu odezvy volných nositelů náboje; záporná u nízkých teplot odpovídá kapacitní odezvě systému, to znamená, že odezva nositelů lokalizovaných na mělkých hladinách převládá nad odezvou volných elektronů.

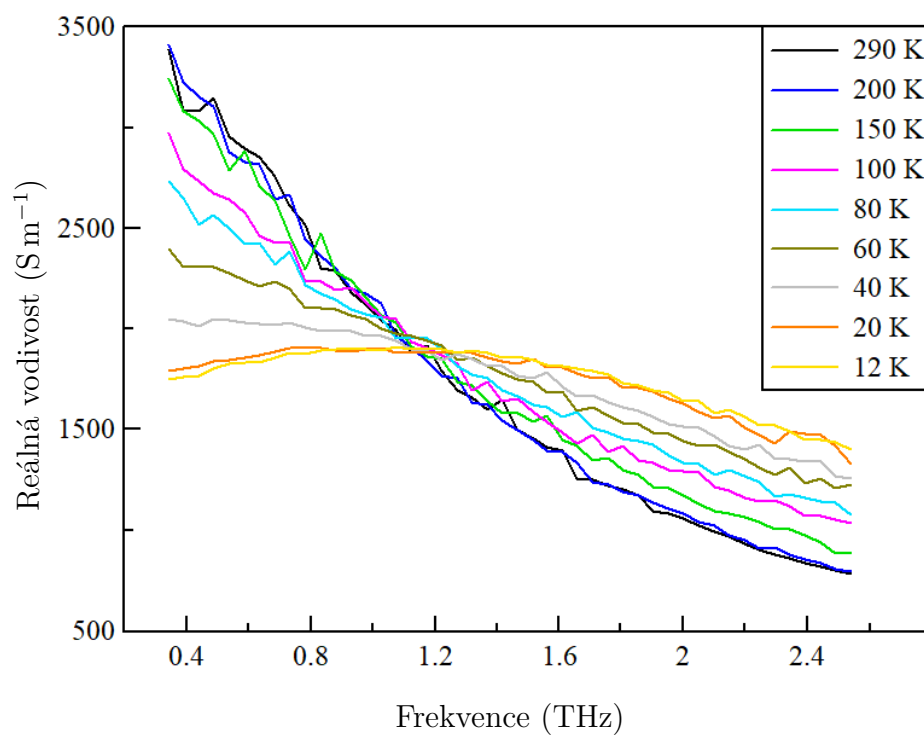
Všimněme si rovněž hodnot záporné imaginární vodivosti objevující se nad ca 2 THz i pro pokojovou teplotu. Toto chování je způsobeno vysokofrekvenční permitivitou ($\epsilon_\infty \approx 13$) určenou polárními fonony a mezipásovými přechody. Tato permitivita je tedy rovněž spojena s kapacitní odezvou systému.



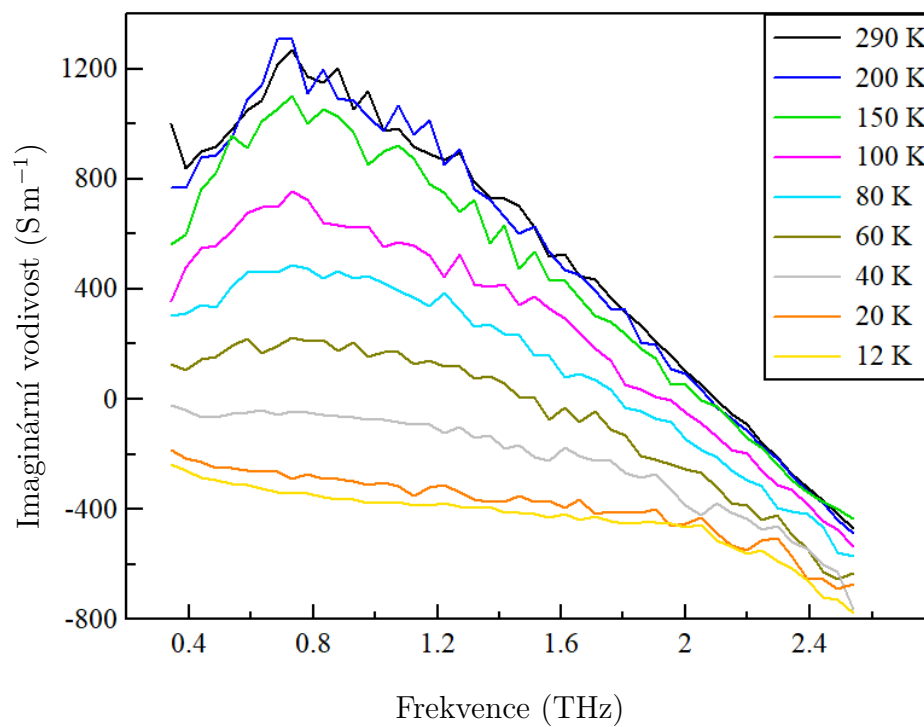
Obrázek 7.1: Reálná část vodivosti GaAs N



Obrázek 7.2: Imaginární část vodivosti GaAs N



Obrázek 7.3: Reálná část vodivosti vzorku GaAsN v závislosti na teplotě.



Obrázek 7.4: Imaginární část vodivosti vzorku GaAsN v závislosti na teplotě.

7.1.2 Zn:GaAs P

Výsledky měření teplotní závislosti THz vodivosti u Zn dotovaného GaAs typu P vidíme na obrázcích 7.5 a 7.6.

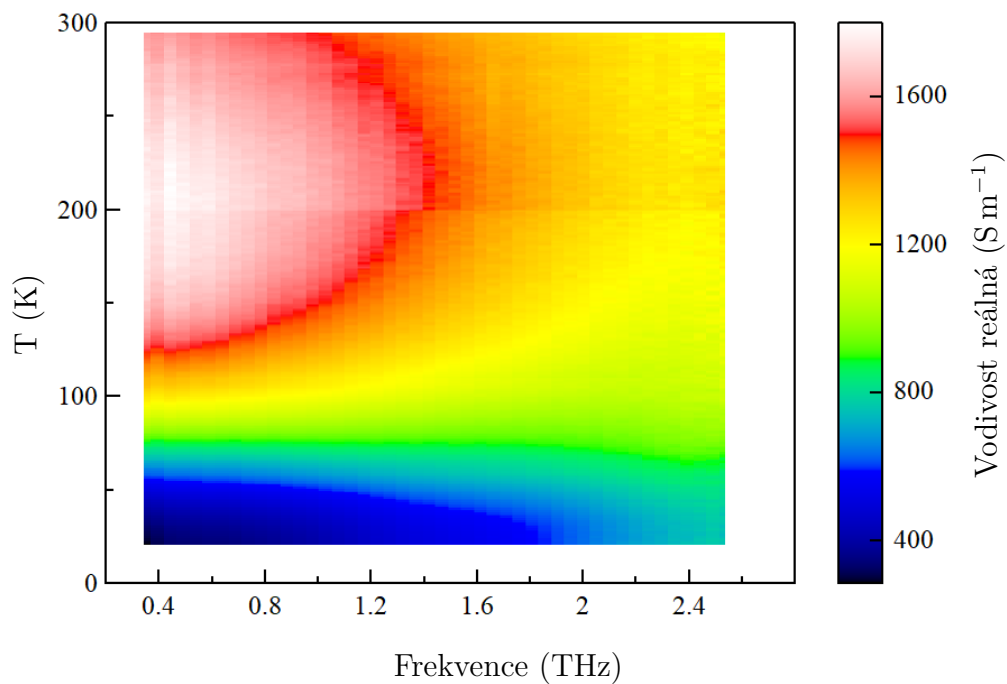
Do obrázků 7.7 a 7.8 jsme opět vynesli řezy při vybraných teplotách.

U P typu můžeme za pokojové teploty (290 K) opět pozorovat reálnou vodivost klesající s frekvencí (obrázek 7.7).

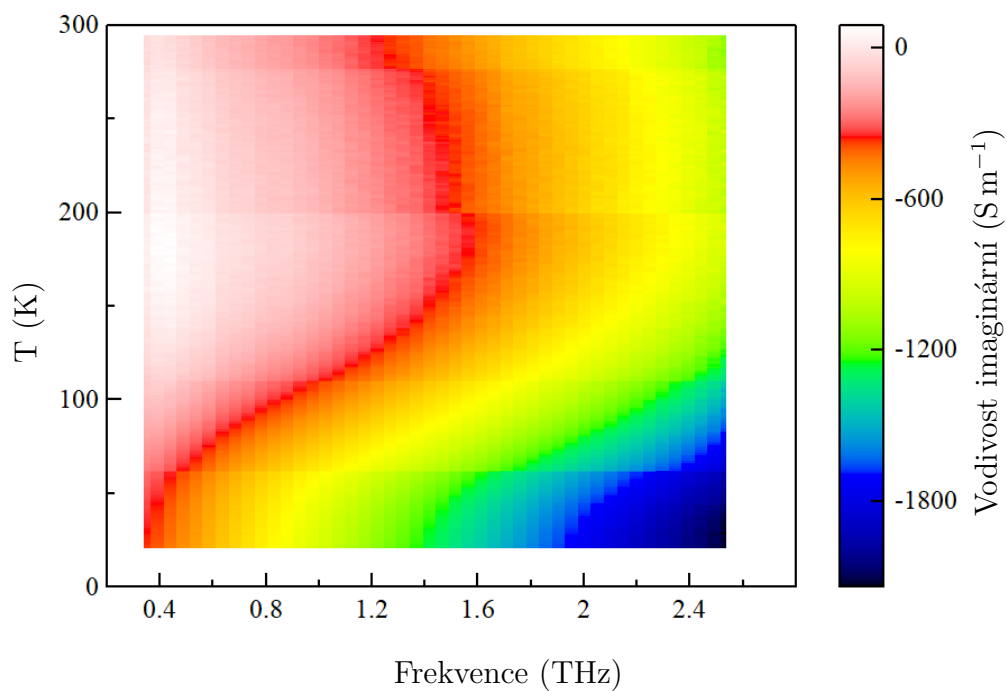
Se snižující se teplotou reálná část vodivosti opět nejprve mírně zvyšuje a poté začne rychle klesat v důsledku snížení počtu volných nositelů náboje (děr).

Při nejnižší teplotě (20 K) můžeme pozorovat reálnou vodivost rostoucí s frekvencí. Při bližším pohledu si u křivek pro 40 K a 20 K můžeme všimnout jistého zvlnění, které může odpovídat více rezonančním frekvencím.

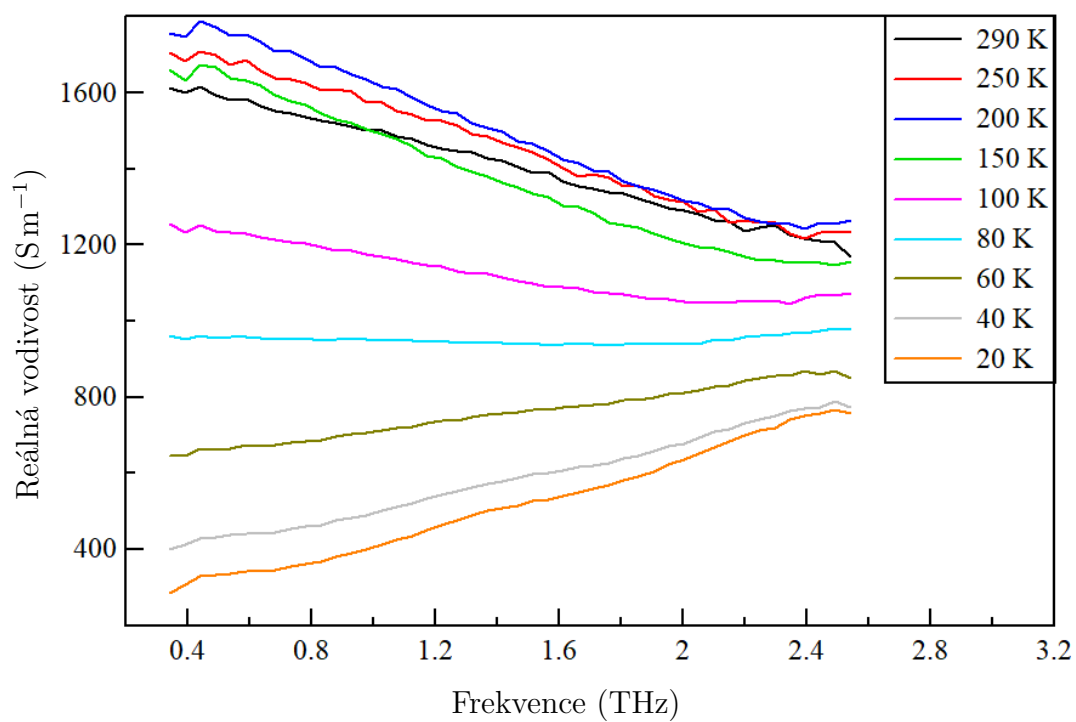
Imaginární část je pro všechny teploty záporná. To je způsobeno několika faktory: příměsově hladiny Zn jsou podstatně hlouběji umístěny v zakázaném pásu než hladiny Si v GaAsN vzorku. V důsledku toho bude část děr lokalizovaná na příměsových hladinách i za pokojové teploty. Navíc efektivní hmotnost děr je podstatně vyšší než hmotnost elektronů. Kladný (Drudeho) příspěvek volných nábojů do imaginární části vodivosti tedy bude menší než v případě GaAsN. Záporný příspěvek vysokofrekvenční permitivity pak převáží a způsobí záporné hodnoty imaginární části vodivosti s téměř lineární frekvenční závislostí. Klesající vliv Drudeho komponenty s klesající teplotou má za následek celkový pokles $\text{Im } \sigma$ s teplotou.



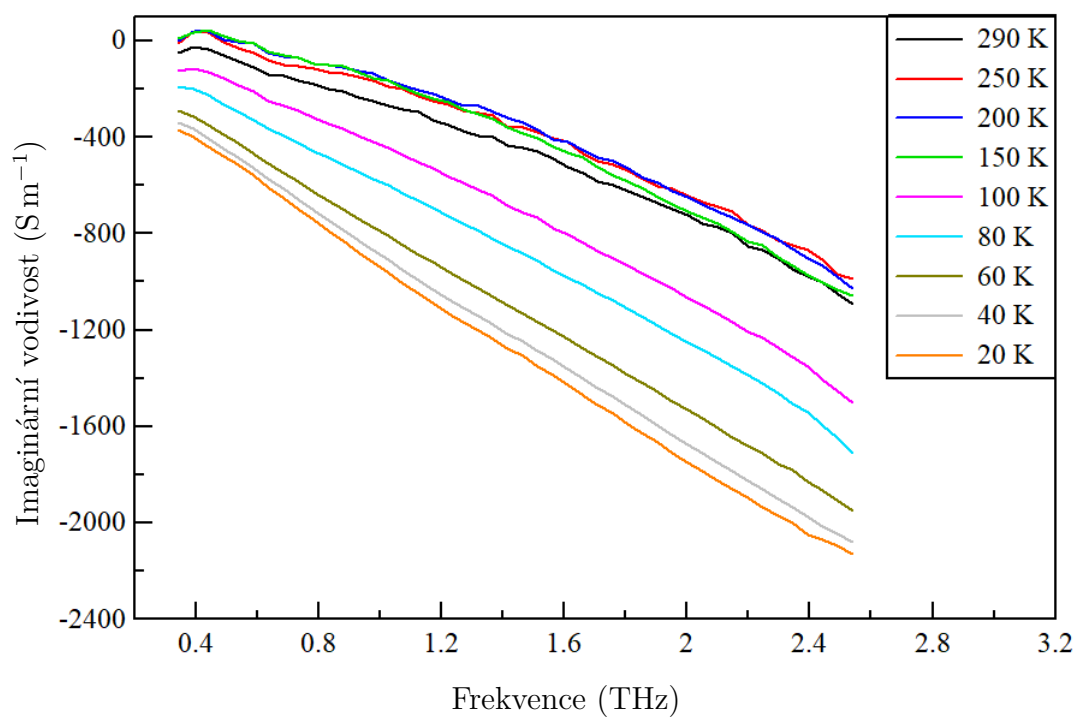
Obrázek 7.5: Vodivost vzorku GaAsP - reálná část



Obrázek 7.6: Vodivost vzorku GaAsP - Imaginární část



Obrázek 7.7: Vodivost vzorku GaAsP - reálná část



Obrázek 7.8: Vodivost vzorku GaAsP - imaginární část

7.2 Rozbor výsledků

7.2.1 Si:GaAs N

Pro GaAs N jsme navrhli jednoduchý model vodivosti s Drudeho členem a jedním Lorentzovým oscilátorem.

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} + \frac{-Fi\omega\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - i\omega\epsilon_0\epsilon_\infty \quad (7.1)$$

Máme zde 6 parametrů pro fitování (σ_0 , τ , F , ω_0 , Γ , ϵ_0). Při pokojové teplotě výrazně převládá vliv volných nábojů a síla oscilátoru F se blíží 0. Parametry Drudeho modelu jsou:

$$\sigma_{0,N,290} = 3630 \text{ S m}^{-1} \quad (7.2)$$

$$\tau_{N,290} = 131 \text{ fs} \quad (7.3)$$

$$\epsilon_\infty = 13.3 \quad (7.4)$$

Hodnota vysokofrekvenční permitivity ϵ_∞ odpovídá tabulkové hodnotě (13). Relaxační čas je zhruba poloviční oproti čistému GaAs, kde vychází cca 270 fs. Nyní můžeme vypočítat pohyblivost nositelů náboje. Počítáme pouze s majoritními nositeli náboje - elektrony. Efektivní hmotnost elektronu v GaAs je $m^* = 0.067 m_e$.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (7.5)$$

$$\mu_{N,290} = 3440 \text{ cm V}^{-1} \text{ s} \quad (7.6)$$

Ze vzorce 3.30 nyní můžeme vypočítat koncentraci elektronů podle vzorce

$$n_e = \frac{\sigma_0}{e\mu}, \quad (7.7)$$

který plyne ze vztahů 3.25 a 3.30

$$n_{e,N,290} = 6,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad (7.8)$$

Tato hodnota se shoduje s nominální koncentrací uvedenou v tabulce 7.1
Při teplotě 12 K dostáváme:

$$\sigma_{0,N,12} = 1700 \text{ S m}^{-1} \quad (7.9)$$

$$\tau_{N,12} = 66 \text{ fs} \quad (7.10)$$

$$\Gamma_{N,12} = 24 \text{ Ts}^{-1} \quad (7.11)$$

$$\omega_{0,N,12} = 2\pi \cdot 1,9 \text{ THz} \quad (7.12)$$

$$F_{N,12} = 1770 \text{ s}^{-2} \quad (7.13)$$

$$\epsilon_\infty = 12.4 \pm 0.2 \quad (7.14)$$

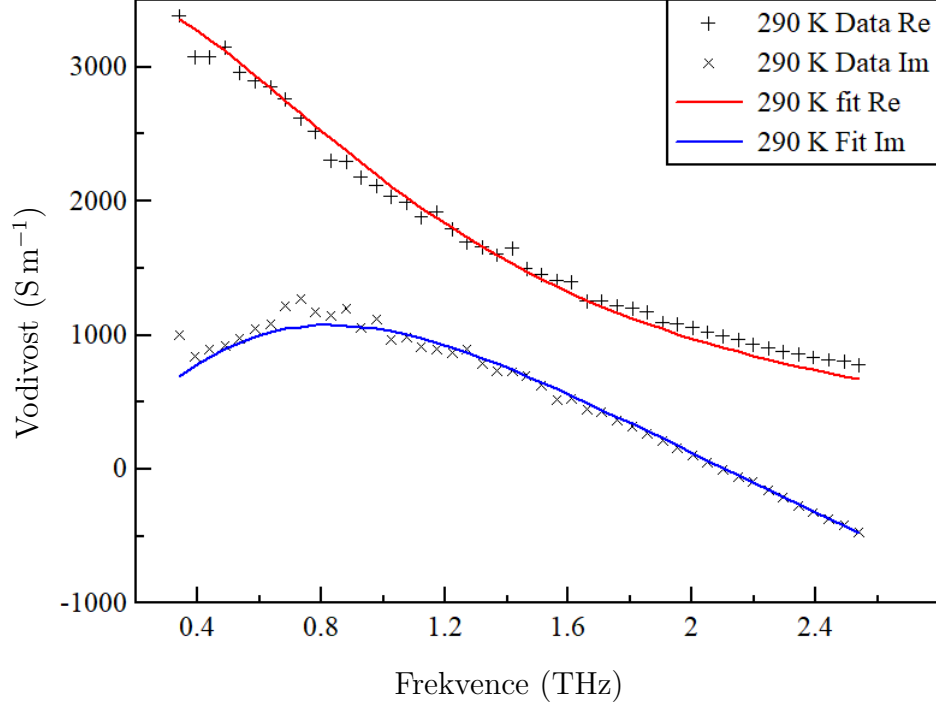
Pohyblivost volných nositelů náboje při 12 K vychází

$$\mu_{N,12} = 1730 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7.15)$$

A jejich koncentrace:

$$\mu_{N,12} = 6,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (7.16)$$

Tato koncentrace je řádově vyšší, než bychom očekávali. Frekvence $\omega_{0,N,12} = 2\pi \cdot 1,9 \text{ THz}$ odpovídá energii fotonu $E = hf = 8 \text{ meV}$, což se přibližně shoduje s příměsovou hladinou křemíku (6 meV).



Obrázek 7.9: **Vodivost Si:GaAs N při 290 K** - Křížky reprezentují reálnou (+) a imaginární (x) část naměřených dat, plné čáry fit modelem 7.1

7.2.2 Zn:GaAs P

Naměřená data jsme proložili modelem s Drudeho členem a přetlumeným oscilátorem.

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} + \frac{-Fi\omega\varepsilon_0}{\omega_0^2(1 - i\omega\tau_L)} - i\omega\varepsilon_0\varepsilon_\infty \quad (7.17)$$

Na obrázcích 7.11 a 7.12 vidíme výsledky proložení dat při pokojové teplotě a při 20 K.

Za pokojové teploty převládá vliv volných nositelů náboje:

$$\sigma_{0,P,290} = 1620 \text{ S m}^{-1} \quad (7.18)$$

$$\tau_{P,290} = 41 \text{ fs} \quad (7.19)$$

$$\varepsilon_{\infty,P,290} = 12,4 \quad (7.20)$$

$$(7.21)$$

Vypočítáme pohyblivost nositelů náboje podle vzorce 7.5. Efektivní hmotnost lehkých děr je $0.082m_e$ a těžkých děr $0.45m_e$. Pokud počítáme pouze těžké díry, vychází koncentrace

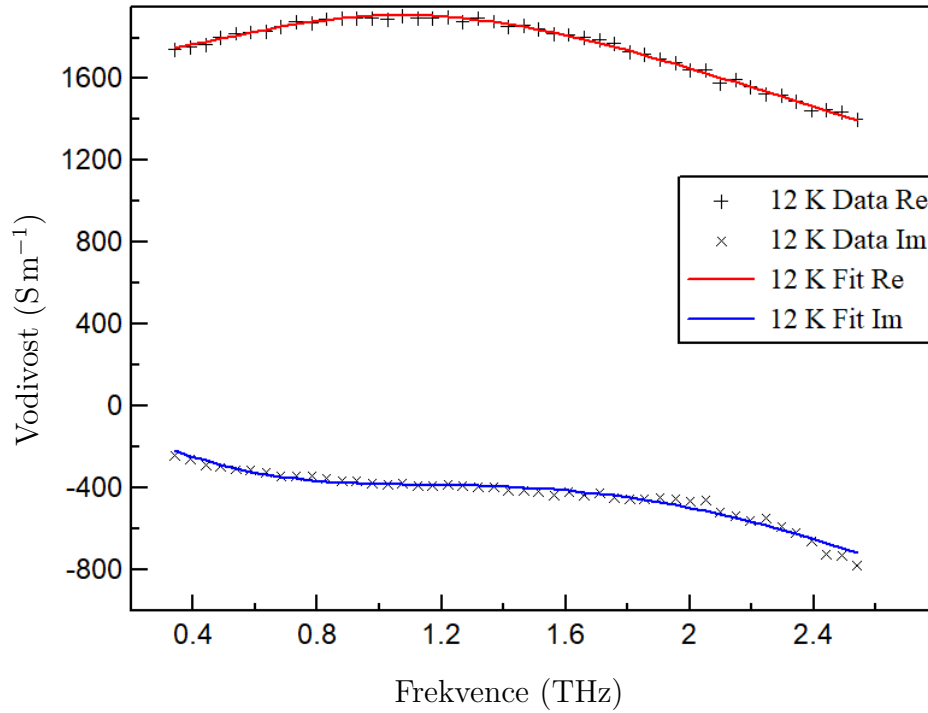
$$n_{hh,P,290} = 6,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}, \quad (7.22)$$

což se shoduje s nominální koncentrací uvedenou v tabulce 7.1.

Pohyblivost těžkých děr je pak:

$$\mu_{P,290} = 160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7.23)$$

Pro nízkou teplotu 20 K započítáme vliv přetlumeného oscilátoru. Vysokofrekvenční permitivitu fixujeme na hodnotě 12,4:



Obrázek 7.10: **Vodivost Si:GaAs N při 12 K** - Křížky reprezentují reálnou (+) a imaginární (x) část naměřených dat, plné čáry fit modelem 7.1

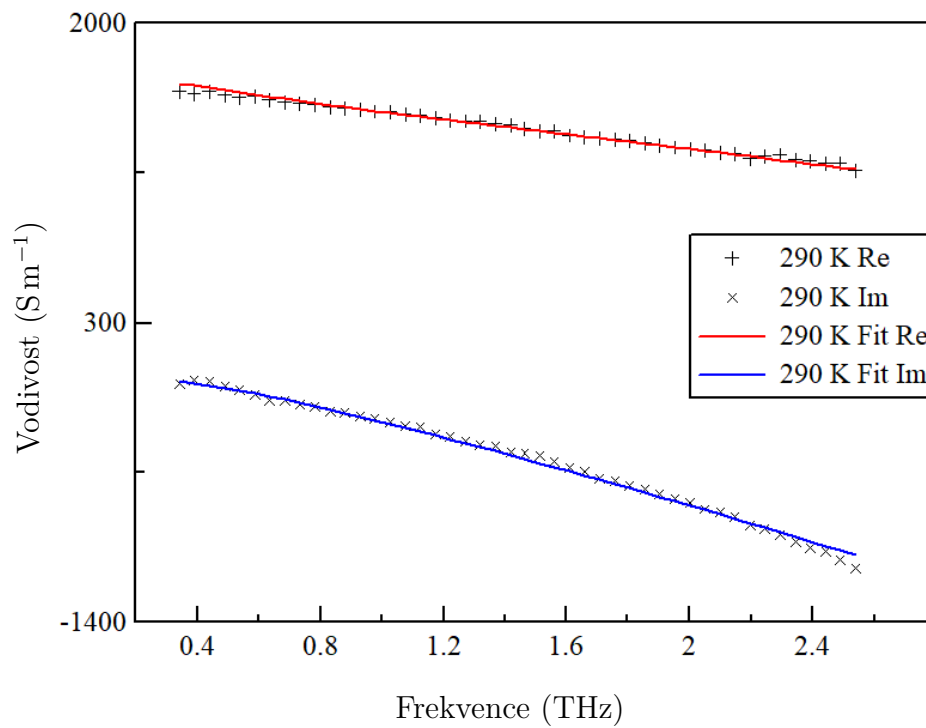
$$\sigma_{0,P,20} = 330 \text{ S m}^{-1} \quad (7.24)$$

$$\tau_{P,20} = 140 \text{ fs} \quad (7.25)$$

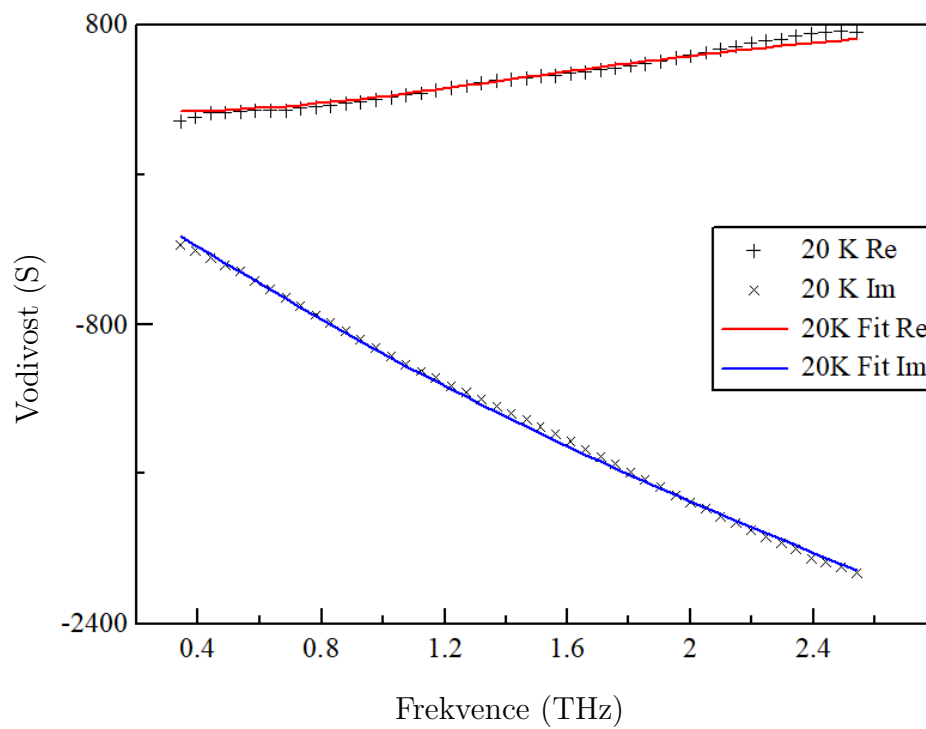
$$\left(\frac{F}{\omega_0^2} \right)_{P,20} = 1 \cdot 10^{13} \text{ S m}^{-1} \text{ s}^2 \quad (7.26)$$

$$\tau_{L,P,20} = 85 \text{ fs} \quad (7.27)$$

$$(7.28)$$



Obrázek 7.11: **Vodivost Zn:GaAs P při 290 K** - Křížky reprezentují reálnou (+) a imaginární (x) část naměřených dat, plné čáry fit modelem 7.17



Obrázek 7.12: **Vodivost Zn:GaAs P při 20 K** - Křížky reprezentují reálnou (+) a imaginární (x) část naměřených dat, plné čáry fit modelem 7.17

8. Závěr

Změřili jsme teplotní závislost vodivosti dotovaných a nedotovaných vzorků GaAs metodou terahertzové spektroskopie v časové doméně (THz-TDS).

Data jsme fitovali Drude-Lorentzovým modelem doplněným o vysokofrekvenční permitivitu ϵ_∞ .

8.0.1 Si:GaAs N

Pro vzorek křemíkem dotovaného galium arsenidu typu N jsme vypočítali pohyblivost volných elektronů při pokojové teplotě.

$$\mu = 3440 \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

a jejich koncentraci

$$n_e = 6,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Tato hodnota se shoduje s výrobcem udávanou nominální koncentrací. Při teplotě 12 K by se měla koncentrace volných nositelů blížit 0. My však pozorujeme koncentraci vyšší.

Tato neshoda je pravděpodobně způsobena nedokonalostí Drude-Lorentzova modelu. Pro přesnější výsledky by bylo nutné použít kvantové Kubo-Greenwoodovy formule. Předběžné výpočty ukazují lepší shodu s teoretickou závislosti koncentrace nositelů náboje.

Pro teplotu 12 K jsme započítali Lorentzův oscilátor. Rezonanční frekvence oscilátoru vychází:

$$f_{0,N,12} = 1,9 \text{ THz} \quad (8.1)$$

Energie fotonu na této frekvenci přibližně odpovídá energii příměsové hladiny křemíku v galium arsenidu.

8.0.2 Zn:GaAs P

Pro zinkem dotovaný P typ jsme vypočetli koncentraci těžkých děr.

$$n_{hh,P,290} = 6,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3},$$

která se shoduje s nominální koncentrací udanou výrobcem.

Pohyblivost těžkých děr je:

$$\mu_{P,290} = 160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (8.2)$$

Zde je frekvence příměsové hladiny vyšší a leží mimo měřený rozsah. Zároveň pozorujeme nižší vodivost než u P-typu, což je způsobeno mnohem nižší pohyblivostí děr oproti elektronům. Při nízké teplotě jsme data nafitovali přetlumeným Drude-Lorentzovým modelem.

Seznam použité literatury

- ALBERDING, B. G., THURBER, W. R. a HEILWEIL, E. J. (2017). Direct comparison of time-resolved terahertz spectroscopy and hall van der pauw methods for measurement of carrier conductivity and mobility in bulk semiconductors. *Journal of the Optical Society of America B*, **34**(7), s. 1392–1406.
- ALYABYEVA, L. N., ZHUKOVA, E. S., BELKIN, M. A. a GORSHUNOV, B. P. (2017). Dielectric properties of semiinsulating Fe-doped InP in the terahertz spectral region. *Scientific Reports*, **7**, čl. 7360.
- ASCHROFT, N. W. a MERMIN, N. D. (1976). *Solid State Physics*. První vydání. Hartcourt College Publishers. ISBN 0-03-083993-9.
- AUSTON, D. H. (1975). Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon. *Applied Physics Letters*, **26**, s. 101–103.
- AUSTON, D. H., CHEUNG, K. P., VALDMAANIS, J. A. a KLEINMAN, D. A. (1984). Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media. *Physical Review Letters*, **53**(16), s. 1555–1557.
- BEARD, M. C., TURNER, G. M. a SCHMUTTENMAER, C. A. (2000). Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Physical review B*, **62**(23), s. 15764–15777.
- CHO, G. C., HAN, . P. Y. a ZHANG, X.-C. (2000). Optical phonon dynamics of GaAs studied with time-resolved terahertz spectroscopy. *Optics letters*, **25** (21), s. 1609–1611.
- CHOCHOL, J., POSTAVA, K., CADA, M., VANWOLLEGHEM, M., MICICA, M., HALAGACKA, L., LAMPIN, J.-F. a PIŠTORA, J. (2017). Plasmonic behavior of III-V semiconductors in far-infrared and terahertz range. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, **13**, čl. 13.
- DAI, J., ZHANG, J., ZHANG, W. a GRISCHKOWSKY, D. (2004). Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon. *Journal of the Optical Society of America B*, **21**(7), s. 1379–1386.
- DEXHEIMER, S. L. (2017). *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications (Optical Science and Engineering)*. První vydání. CRC Press. ISBN 978-0849375255.
- DREYHAUPT, A., WINNERL, S., DEKORSY, T. a HELM, M. (2005). High-intensity terahertz radiation from a microstructured large-area photoconductor. *Applied Physics Letters*, **86**(12), čl. 121114.
- EL-NAHASS, M. M., YOUSSEF, S. B. a ALI, H. A. M. (2011). Optical properties of Zn doped GaAs single crystals. *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, **13**(1), s. 76–80.

- FATTINGER, C. a GRISCHKOWSKY, D. (1989). Terahertz beams. *Applied Physics Letters*, **54**(6), s. 490–492.
- FEKETE, L., KADLEC, F., KUŽEL, P. a NĚMEC, H. (2007). Ultrafast opto-terahertz photonic crystal modulator. *Optics Letters*, **32**(6), s. 680–682.
- FERGUSON, B. a ZHANG, X.-C. (2002). Materials for terahertz science and technology. *Nature Materials*, **1**, s. 26–33.
- FRANC, J. a HÖSCHL, P. (2014). Fyzika polovodičů pro optoelektroniku 1. [Online]. URL <http://fu.mff.cuni.cz/semicond/media/files/courses/skriptum3FP0EI.pdf>.
- GALLOT, G. a GRISCHKOWSKY, D. (1999). Electro-optic detection of terahertz radiation. *Journal of the Optical Society of America B*, **16**(8), s. 1204–1212.
- GRISCHKOWSKY, D., KEIDING, S., VAN EXTER, M. a FATTINGER, C. (1990). Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors. *Journal of the Optical Society of America B*, **21**(10), s. 2006–2015.
- HEMPEL, H., HAGES, C. J., EICHBERGER, R., REPINS, I. a UNOLD, T. (2018). Minority and majority charge carrier mobility in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ revealed by terahertz spectroscopy. *Scientific Reports*, **8**, čl. 14476.
- HU, B. ., ZHANG, K.-C. a AUSTON, D. H. (1990). Freespace radiation from electrooptic crystals. *Applied Physics Letters*, **56**, s. 506–508.
- JEON, T.-I. a GRISCHKOWSKY, D. (1997). Nature of conduction in doped silicon. *Physical review letters*, **78**(6), s. 1106–1109.
- JEON, T.-I. a GRISCHKOWSKY, D. (1998). Observation of a cole–davidson type complex conductivity in the limit of very low carrier densities in doped silicon. *Applied Physics Letters*, **72**(18), s. 2259–2261.
- KAPLUNOV, I. A., KOLESNIKOVA, A. I., KROPOTOV, G. I. a ROGALINA, V. E. (2019). Optical properties of single-crystal germanium in the thz range. *Optics and Spectroscopy*, **126**(3), s. 191–194.
- KROTKUS, A. (2010). Semiconductors for terahertz photonics applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43**(27), čl. 273001.
- KUZEL, P. a NĚMEC, H. (2020). Terahertz spectroscopy of nanomaterials: a close look at charge-carrier transport. *Advanced Optical Materials*, **8**(3), čl. 1900623.
- KUŽEL, P. a PETZELT, J. (2000). Time-resolved terahertz transmission spectroscopy of dielectrics. *Ferroelectrics*, **239**, s. 79–86.
- LENZ, M., MATHEISEN, C., NAGEL, M. a KNOCH, J. (2017). Simultaneous measurement of doping concentration and carrier lifetime in silicon using terahertz time-domain transmission. *Applied Physics Letters*, **110**(7), čl. 072103.

- LLOYD-HUGHES, J. a JEON, T.-I. (2012). A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials. *Journal of Infrared, Millimetre and Terahertz Waves*, **33**, s. 871–925.
- MASU, K., KONAGAI, M. a TAKAHASHI, K. (1980). Acceptor energy level for Zn in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. *Journal of Applied Physics*, **51**(2), s. 1060–1064.
- NAHATA, A., WELING, A. S., a HEINZ, T. F. (1996). A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Applied Physics Letters*, **69**(16), s. 2321–2323.
- NĚMEC, H., KUŽEL, P. a SUNDSTRÖM, V. (2009). Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles. *Physical Review B*, **79**(11), čl. 115309.
- PANAH, M. E. A., HAN, L., NORRMAN, K., PRYDS, N., NADTOCHIY, A., ZHUKOV, A. E., LAVRINENKO, A. V. a SEMENOVA, E. S. (2017). Mid-IR optical properties of silicon doped InP. *Optical Materials Express*, **7**, s. 2260.
- SMITH, N. V. (2001). Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. *Physical Review B*, **64**(15), čl. 155106.
- SZE, S. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd edition. John Wiley & Sons. Inc.