

Konfigurace experimentu v optické spektroskopii

Technika	zkratka	Typické pro měření
odrazivost	R	velké hodnoty indexu absorpce
Propustnost	T	malé hodnoty indexu absorpce
elipsometrie	Elli	Tenké vrstvy, není potřeba reference a Kramers-Kronig
dopad pod velkým úhlem	GIR	Tenké vrstvy, signál v p-polarizaci na LO frekvenci
zeslabený úplný odraz	ATR	měření i kapalin, citlivé i na malé hodnoty indexu absorpce
povrchový plasmon	SPR	velmi citlivý na malé změny n a k v oblasti rezonance (typicky 2 eV)
cirkulární dichroismus	CD	měření chirálních molekul, typicky polymery
Kerrova/Farradayova rotace		magnetické vlastnosti, efektivní hmotnost volných nositelů

- techniky prostorově rozlišené spektroskopie
 - mikroskopie
 - techniky blízkého pole (aperturní a bezaperturní)
- časově rozlišená spektroskopie
- luminiscence (fluorescence)
- Ramanova spektroskopie

Co chceme určit: dielektrická funkce

definice: $\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = 1 - \frac{P(\omega, \mathbf{k})}{\epsilon_0 E(\omega, \mathbf{k})}$

vztah k elektrické indukci:

$$\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_0 \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$$

Index lomu jako podíl
fázových rychlostí:

$$N(\omega, \mathbf{k}) \equiv \frac{\left(\frac{\omega}{k}\right)_{\text{vacuum}}}{\left(\frac{\omega}{k}\right)_{\text{matter}}} = \sqrt{\epsilon(\omega, \mathbf{k}) \mu(\omega, \mathbf{k})}$$

na optických
frekvencích je

$$\mathbf{k} \approx 0, \mu \approx 1.$$

$$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

index
absorpce

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

vodivost: $\sigma(\omega) = -i\omega\epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1)$

absorpce elmag. vlny na jednotku frekvence: $\sigma_1(\omega) \quad (= \omega\epsilon_0\epsilon_2(\omega))$

- hlavní (experimentální) cíl („elastické“) optické spektroskopie

sumační pravidlo: $\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi nq^2}{2\epsilon_0 m} = \text{const.}$

Propagace elektromagnetické vlny

Postupná vlna: $E(x, t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx)}$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$\lambda = vT = \frac{cT}{N(\omega)} = \frac{\lambda_0}{N(\omega)}$$

λ_0 ... vln. délka ve vakuu

$$k = \frac{2\pi N(\omega)}{\lambda_0} = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n(\omega) + i\kappa(\omega))$$

$$E(x, t) = E_0 e^{-i(\omega t - \frac{2\pi n(\omega)}{\lambda_0} x)} e^{-\frac{2\pi}{\lambda_0} \kappa(\omega) x}$$

$$I(x, t) = |E(x, t)|^2 = I_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa(\omega) x} = I_0 e^{-\alpha x}$$

• Exponenciální pokles intenzity s koeficientem absorpce

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa \quad \left(= \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{cn(\omega)} \right)$$

- nejedná se přesně řečeno o absorpci, a obsahuje i $n(\omega)$. Jedná se o exp. pokles. Např. při totální odraze intenzita exp. klesá, ale žádná energie se neabsorbuje.

průchod elmag. vlny rozhraním

Snellův zákon:

$$N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2$$

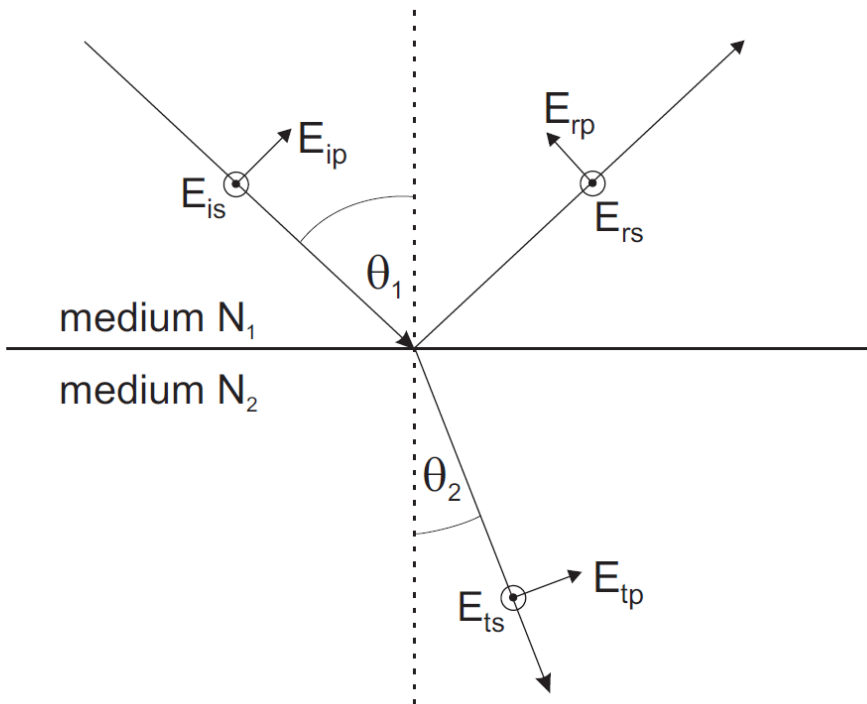
Fresnelovy koeficienty:

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}$$

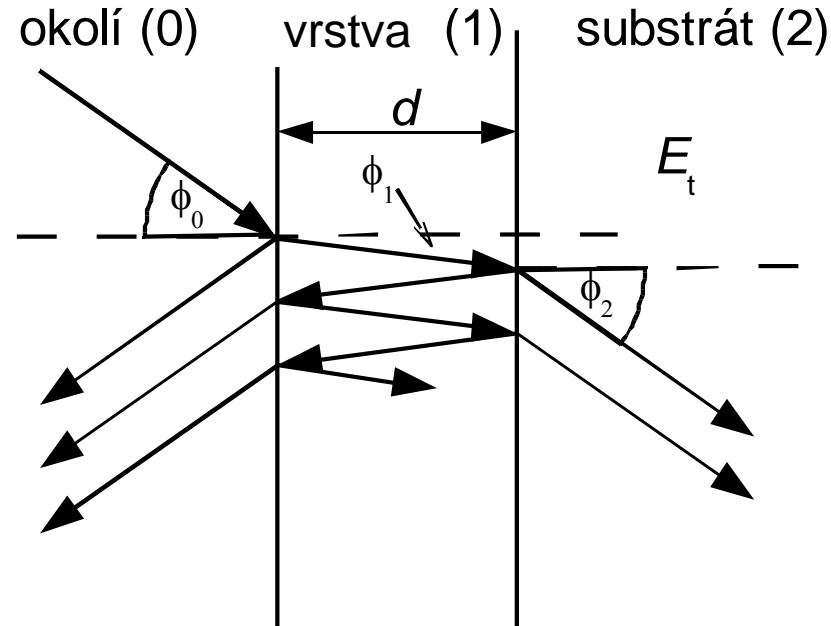
$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1}$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1}$$



reflexe a transmise na vrstvě na substrátu



- je třeba sečíst všechny reflexe uvnitř vzorku
- v případě tenké vrstvy (koherentní superpozice) sčítáme el. pole, v opačném případě intenzity záření

pro koherentní interference dostáváme:

$$r_p^{\text{tot}} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad r_s^{\text{tot}} = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

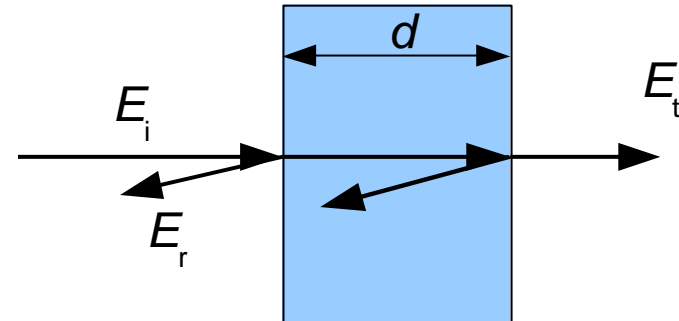
$$t_p^{\text{tot}} = \frac{t_{01p} t_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad t_s^{\text{tot}} = \frac{t_{01s} t_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$$

(viz např. Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light)

„nejjednodušší“ experiment: propustnost

Propustnost:
$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{|E_t|^2}{|E_i|^2}$$



Pokud se neuplatňují vícenásobné odrazy uvnitř vzorku pak

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}$$

Pokud studovaná látka má velmi malý index lomu (např. kapalina v rozpouštědle, plyn), že $R \sim 0$, pak

$$T \approx e^{-\alpha d} = 10^{-A}$$

absorbance:
$$A = \epsilon c d = \sigma N d$$

ϵ ... absorpční koeficient

c ... (molární) koncentrace mol/m³

σ ... absorpční průřez

N ... objemová koncentrace

Beer-Lambertův zákon:
$$A = -\log T$$

- potřeba měření vstupní intenzity I_i . Při měření roztoků (plynů) je to kyveta s rozpouštědlem bez studované látky
- Při měření pevných látek je to optická cesta (clonka) bez vzorku - nutnost započítat reflexe
- někdy se definuje povrchová koncentrace $\Gamma = cd$

„nejjednodušší“ experiment: propustnost

jelikož
$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa$$

bude pro $\kappa=1$ signál ubývat řádově na tloušťce vzorku odpovídající λ_0 (~ 500 nm VIS, $3\mu\text{m}$ MIR) => na makroskopických vzorcích měřitelné jen malé absorpční koeficienty- slabé roztoky, plyny, nebo příměsi v pevných látkách.

- Obecně je měření transmise nejvíce citlivé když $\alpha d \sim 1$
 - pro vysoké κ se pro měření propustnosti používají tenké vrstvy
 - při měření kapalin se adjustuje koncentrace roztoku

ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

- absorbance roztoku DNA

jednotky absorbance se často značí jako OD= optical density (optická hustota)

0... propouští se všechno světlo

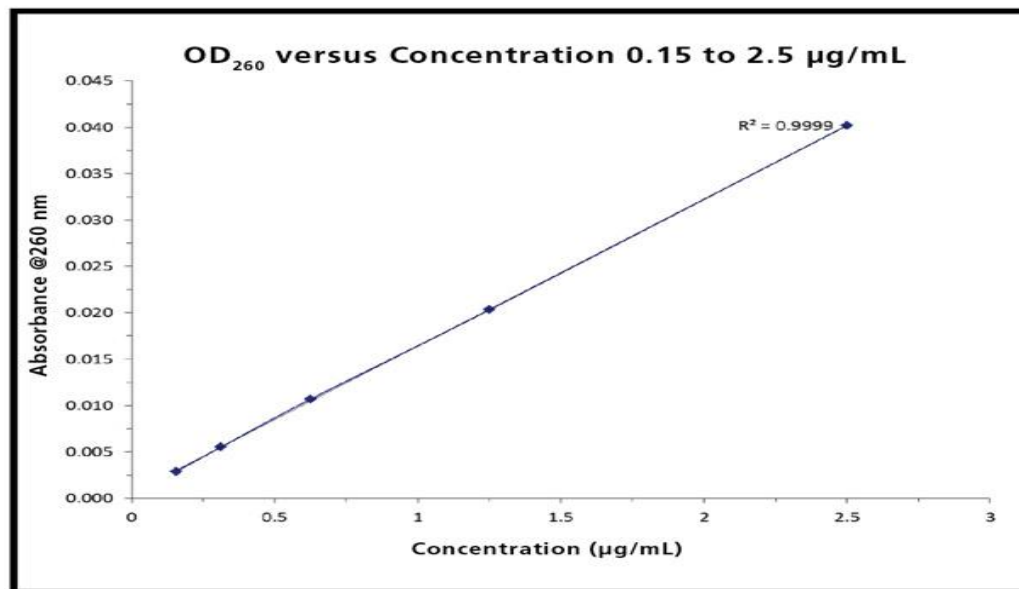
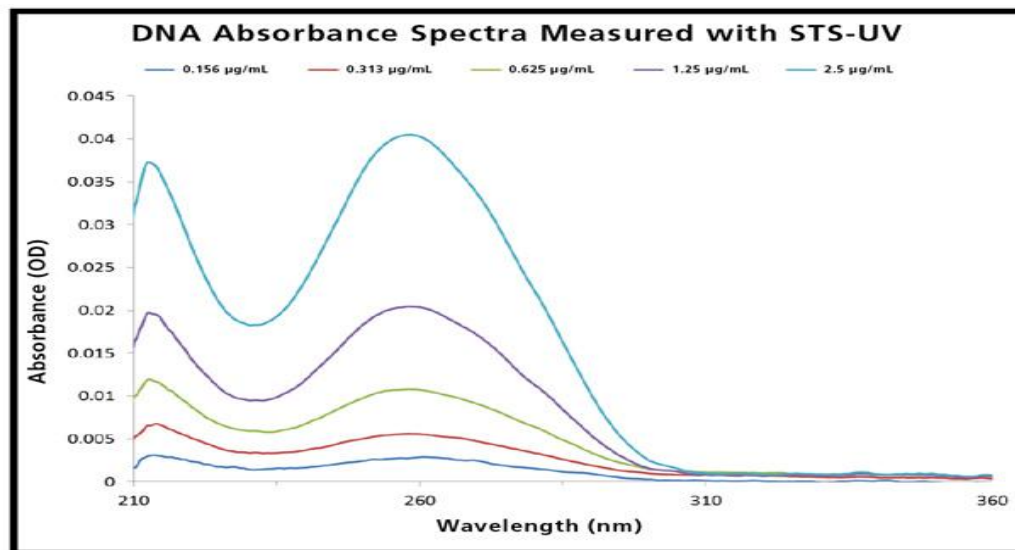
1... propustí se 10%

ideální citlivost měření je mezi

$T=10-90\%$, tzn. mezi

$A=1-0.05$

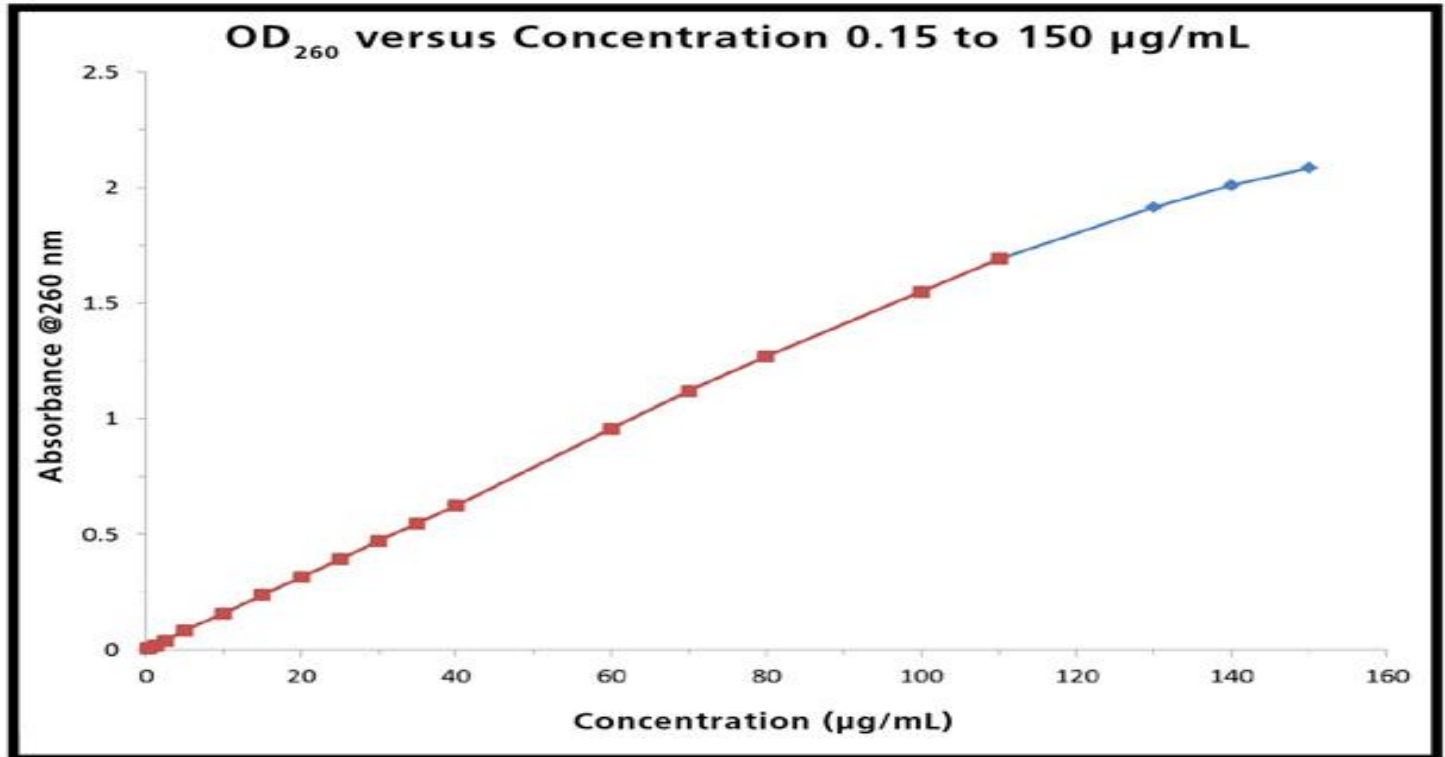
lineární závislost absorbance na koncentraci demonstruje Beer-Lambertův zákon



zdroj: ocean optics

ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

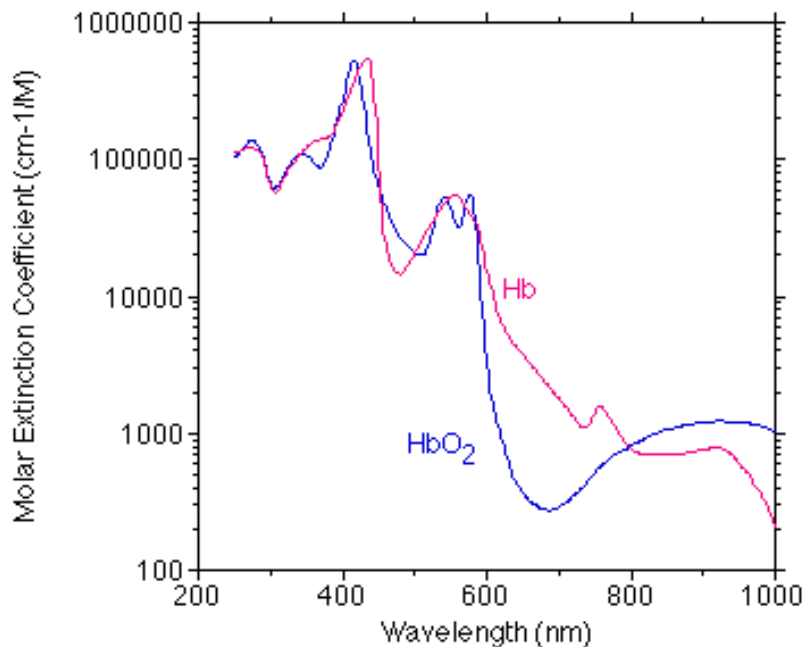
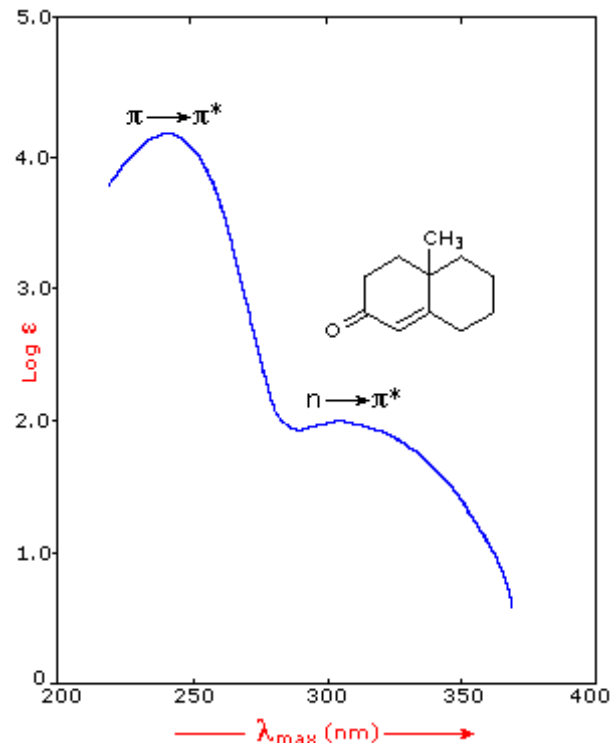
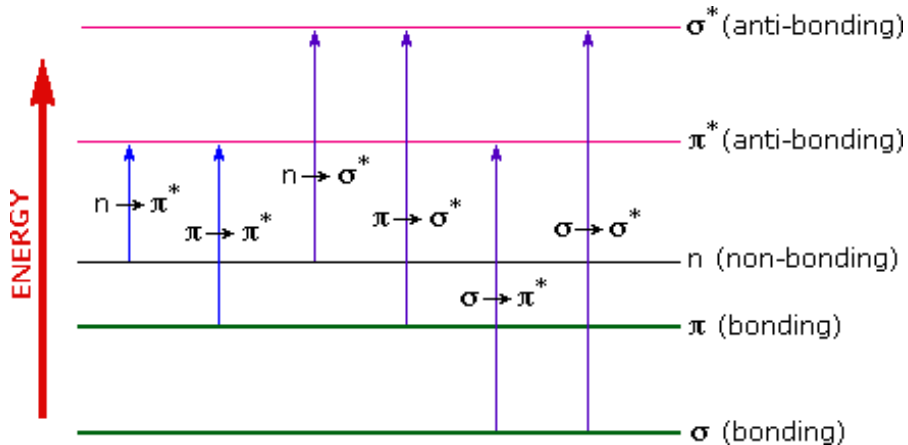
- absorbance roztoku DNA



- nad absorbancí 2 (projde jen 1% světla) se začíná objevovat odchylka od linearity díky detekci rozptýleného světla (temný proud)
- je důležité udržovat koncentrace v rozsahu, kdy je dobrá citlivost měření propustnosti, asi 10-90 %, , tzn. $A \sim 0.05-1$

ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

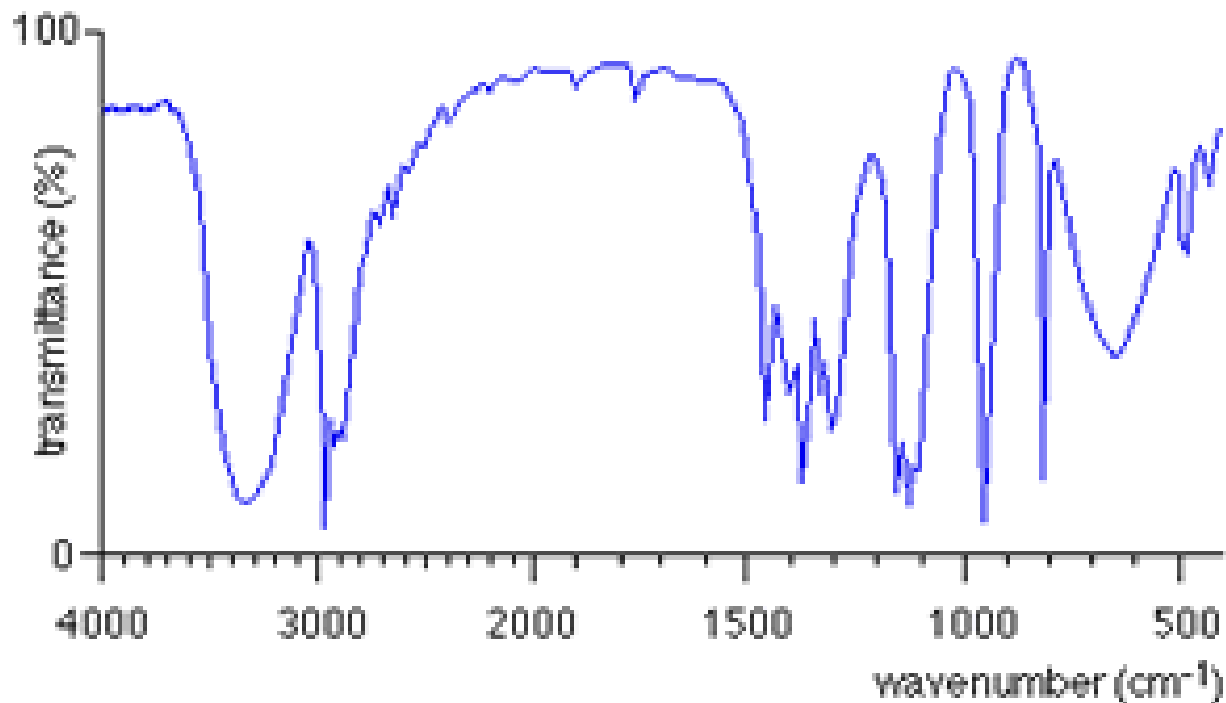
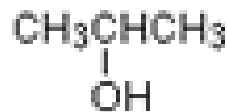
UV spektrum ketonu elektronové přechody HOMO-LUMO



hemoglobin a hemoglobin vázaný na kyslík

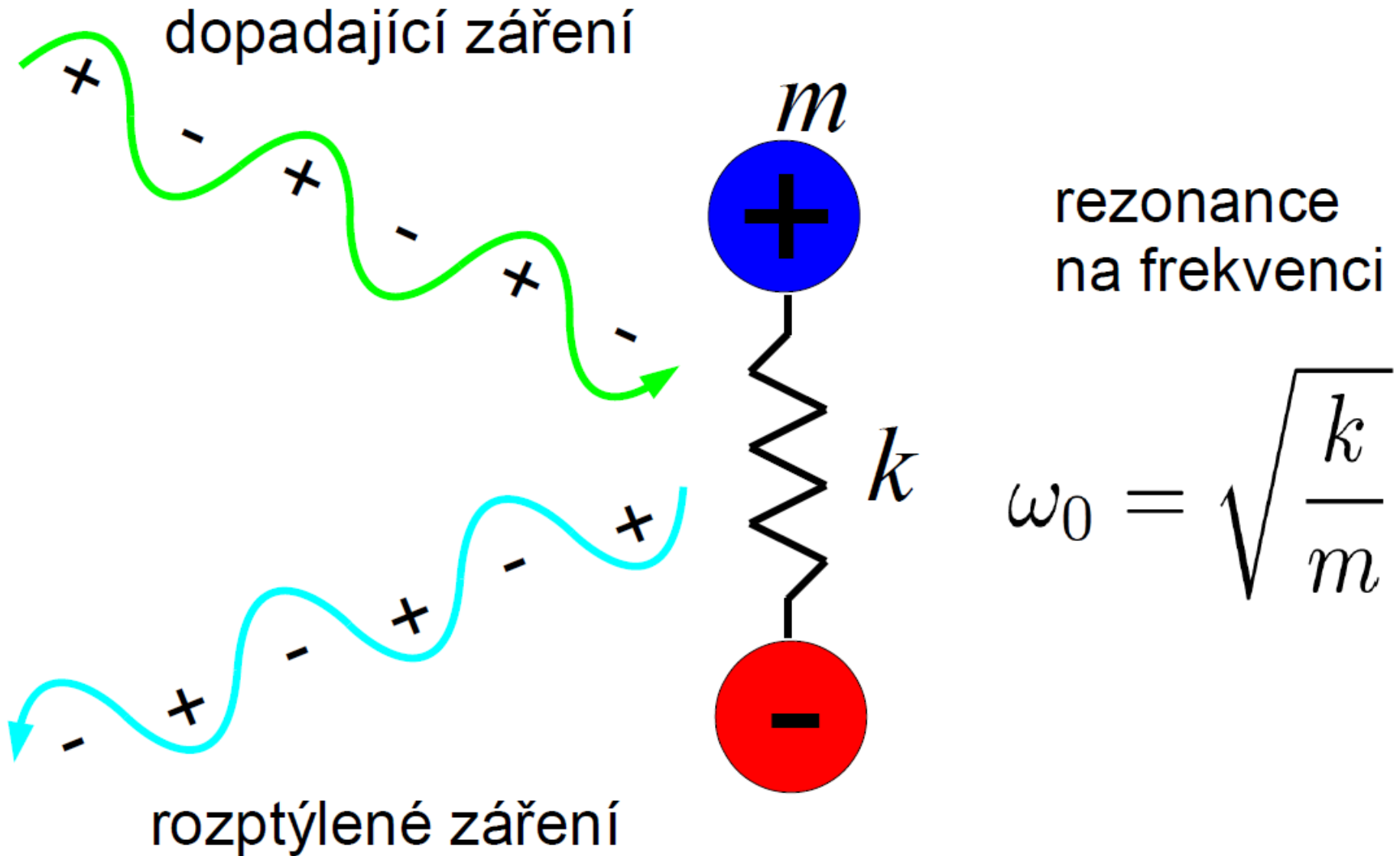
ukázka IČ absorpčních spekter v analytické chemii

infračervená propustnost, propan

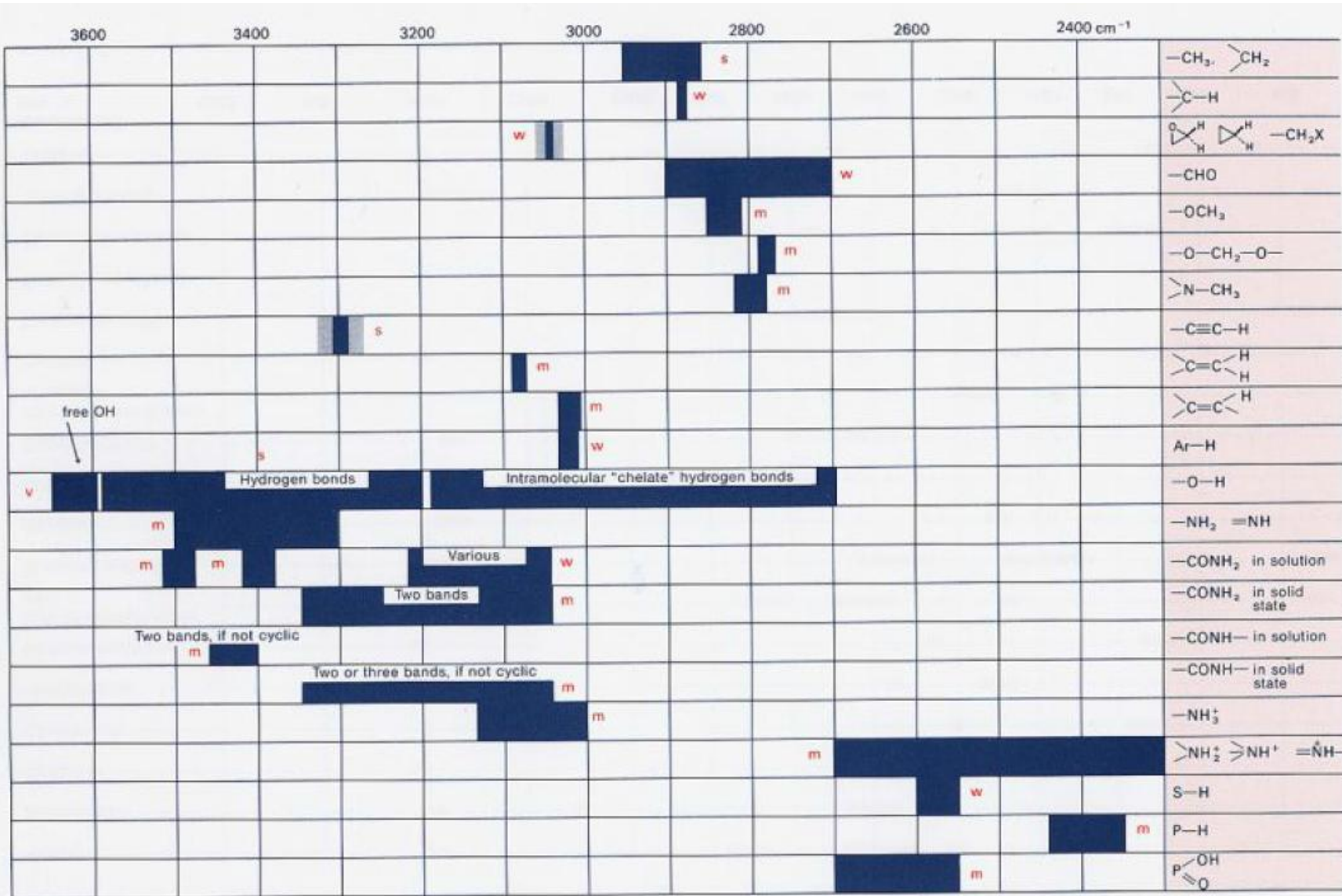


- hlavní důraz na polohu absorpčních pásů, intenzita hraje pouze doplňkovou roli

Klasická představa o interakci světla s vibrujícími ionty



frekvence vibrací vodíku



Positions of Stretching Vibrations of Hydrogen (in the hatched ranges the boundaries are not well defined);
Band intensity: s = strong, m = medium, w = weak, v = varying.

2400	2300	2200	2100	2000	1900 cm^{-1}	
			w			$\text{—C}\equiv\text{CH}$
		v				$\text{—C}\equiv\text{C—}$
		v				$\text{—C}\equiv\text{N}$
	s					$\text{—N}\equiv\text{N}$
			s			$\text{—S—C}\equiv\text{N}$
s						CO_2
		s				—NCO
			s			—N_3
		s				—N=C=N—
		s				>C=C=O
		s				—N=C=S
			s			>C=N=N
				s		>C=C=N—
					m	>C=C=C<

Positions of Stretching Vibrations of Triple Bonds and Cumulated Double Bonds
(s = strong, m = medium, w = weak, v = varying)

1800	1700	1600	1500	1400 cm^{-1}	
			m		—NH_2
				w	>NH
			s	s	—NH_2
	v				>C=N—
	v				>C=N—
			v		conj. cycl. >C=N—
			v		—N=N—
					O^- $\text{—N}^+=\text{N—}$
m-w					>C—C<
			m		>C=C< Aryl conj.
	s		s		Dienes, Trienes etc.
			s		C=C^{CO^-}
	s				one or two bands >C=C< —N— —C=C—O—
			m	m	Benzenes, Pyridines etc.
				s	C—NO_2
			s		—O—NO_2
			s		>N—NO_2
				s	C—N=O
	two bands		s		—O—N=O
			s		>N—N=O
				s	—CS—NH—

Positions of the Double Bond Stretching Vibrations and N-H Bending Vibrations
(s = strong, m = medium, w = weak, v = varying)

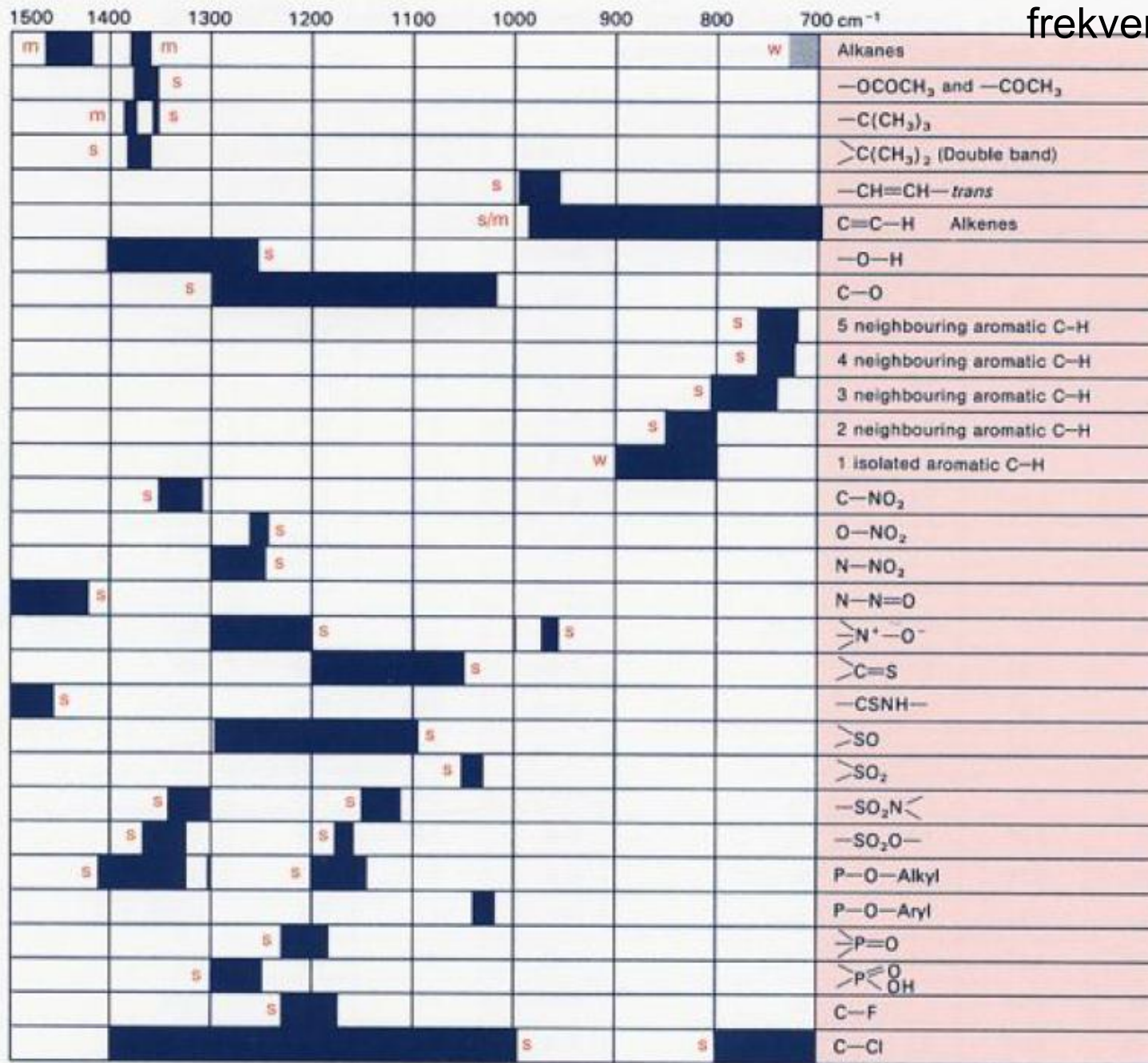
frekvence vibrací trojné vazby

frekvence vibrací vazby N-H



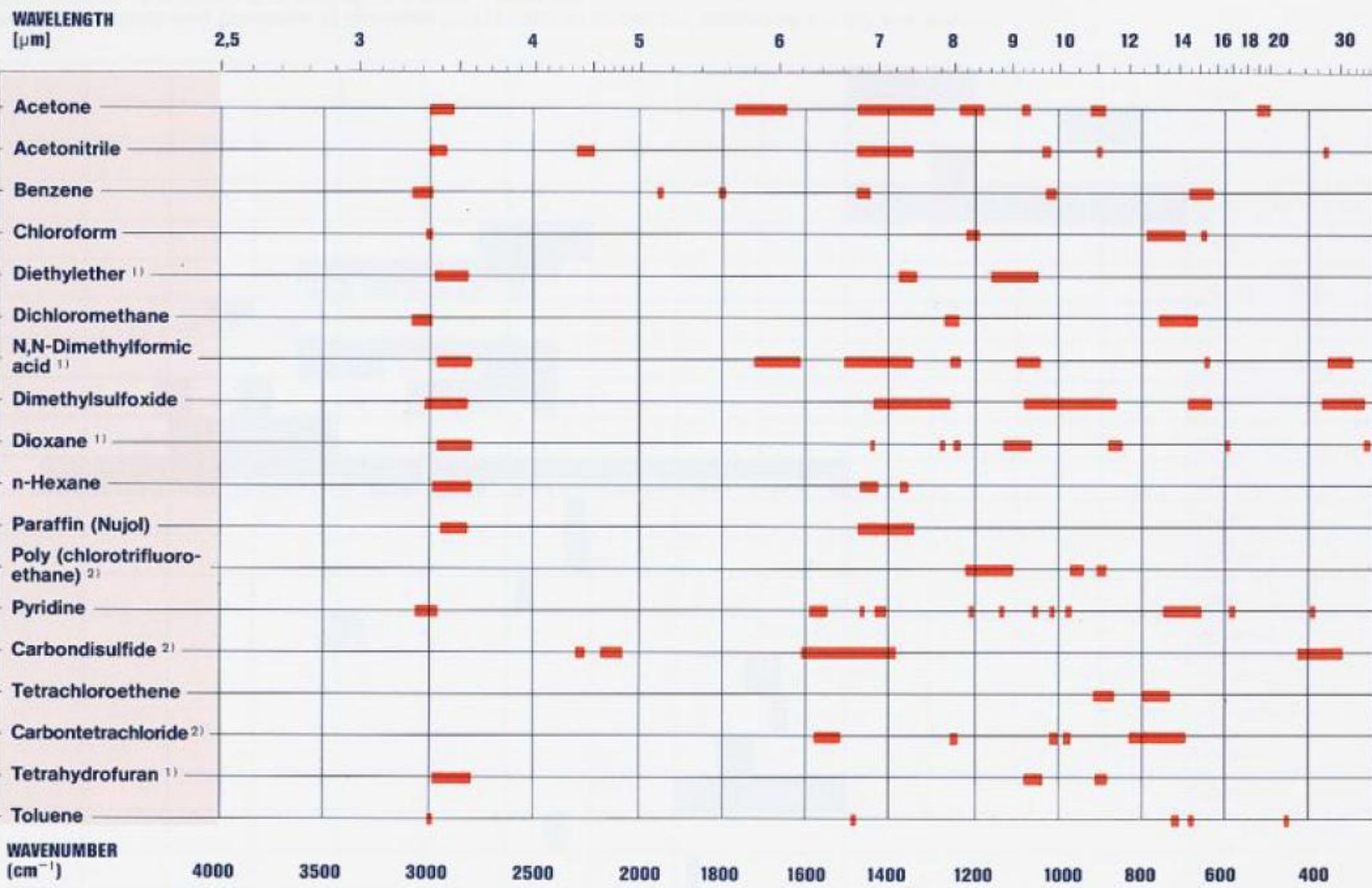
Positions of Carbonyl Stretching Vibrations (all bands are strong)

frekvence karbonylových stretching (natahovacích) vibrací



Characteristic Absorptions in the Fingerprint Region (s = strong, m = medium, w = weak)

frekvence absorpce rozpouštědel



* This chart shows ranges with transmission less than 20%; standard thickness: 100 μm; except for: (1) 20 μm; (2) 200 μm.

spektroskopické kurzy Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci <http://www.spektroskopie.cz>

Měření a interpretace vibračních spekter 2013

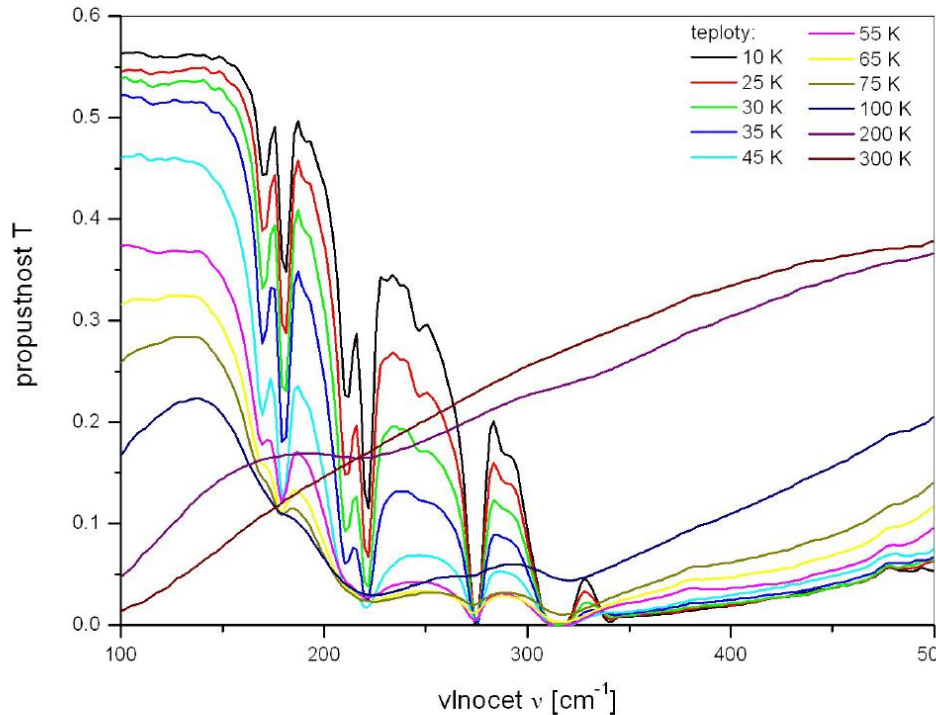
Měření vibračních spekter, VŠCHT Praha, **21. - 25. ledna 2013**, prof. Matějka

Interpretace vibračních spekter, VŠCHT Praha, **28. ledna - 1. února 2013**, prof. Matějka

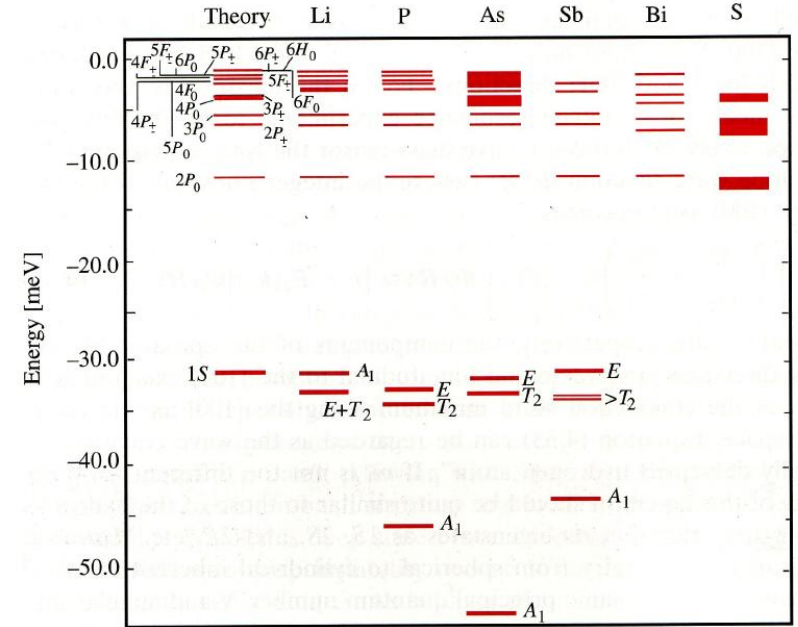
ukázka transmisního měření: dopovaný křemík

- fosforem dopovaný křemík (n typ), tloušťka vzorku 320 μm
- koncentrace $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ se projevuje velkýma strukturama v propustnosti

Bakalářská práce M. Havelka, 2006



Obrázek 5.9: Vývoj spektrální závislosti propustnosti při nízkých teplotách. Vzorek N7 s koncentrací příměsí $5.59 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 5.12: Donorové hladiny v křemíku pro různé druhy příměsí.

ukázka transmisního měření: supravodivost v olovu

tenké vrstvy olova, $d \sim 1 \text{ nm}$ na SiO_2 substrátu

L. H. Palmer a M. Thinkam
Phys. Rev. **165**, 588 (1968)

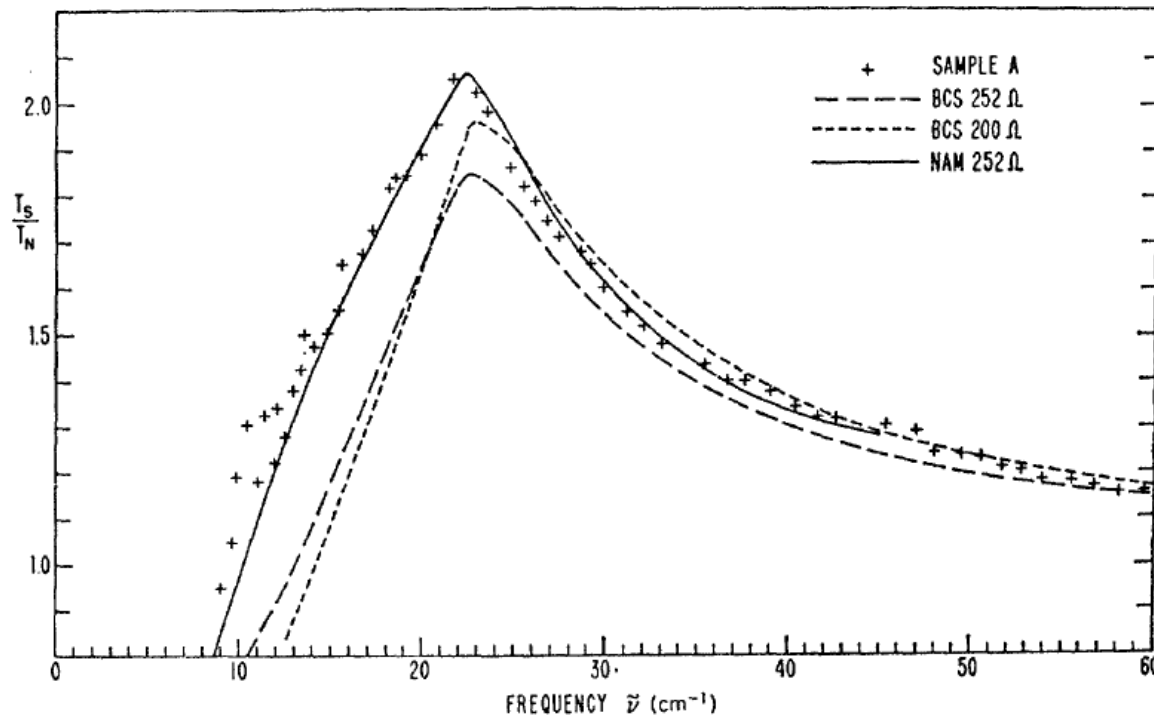


FIG. 5. Detail of transmittance ratio data showing excess of experimental transmittance over that of BCS theory for frequencies at and below the energy gap. The measured film resistance was $252 \Omega/\text{square}$. The 200Ω curve was calculated for an assumed film resistance 20% lower than that determined from the absolute normal transmittance or from the dc resistance. This adjustment was chosen arbitrarily to give a better fit to the data, but the discrepancy near the peak and below the gap is not eliminated. The solid curve was computed using the strong-coupling conductivity ratios calculated by Nam. The number of data points shown has been reduced as in Fig. 3.

ukázka transmisního měření: supravodivost v olovu

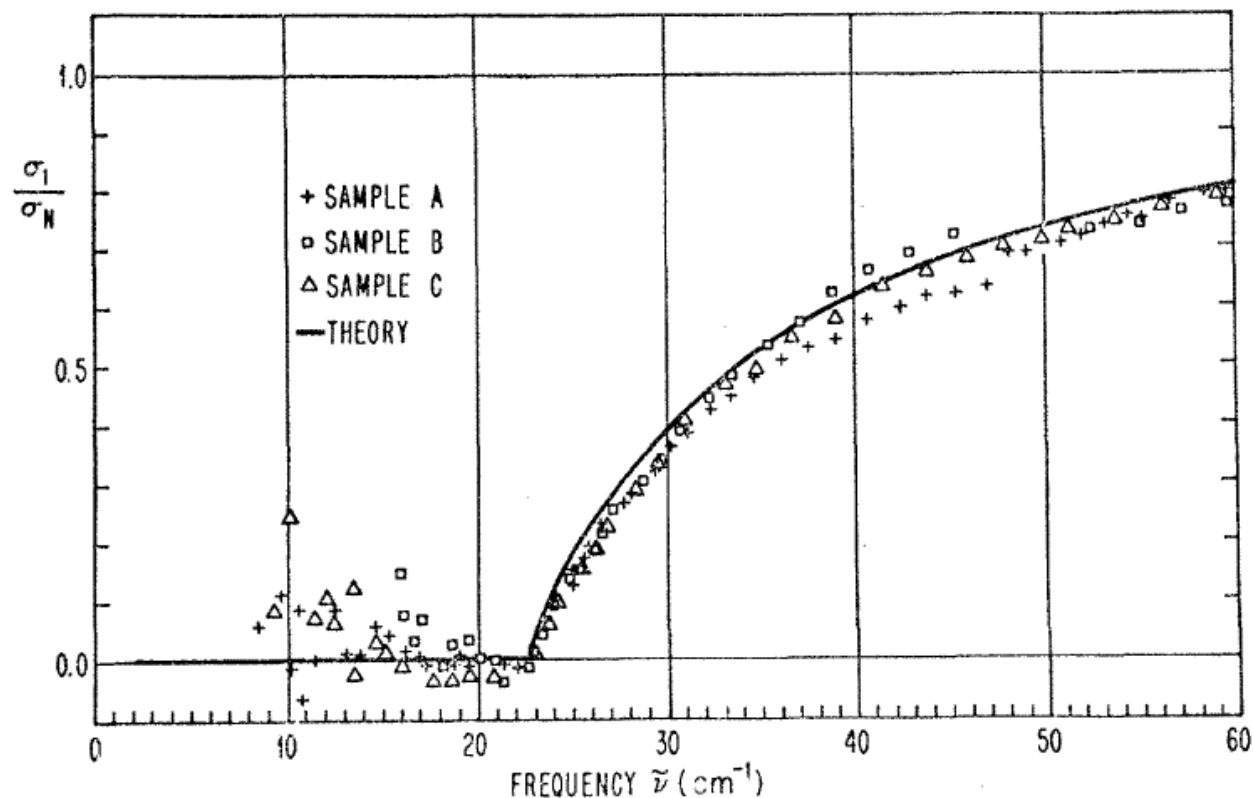
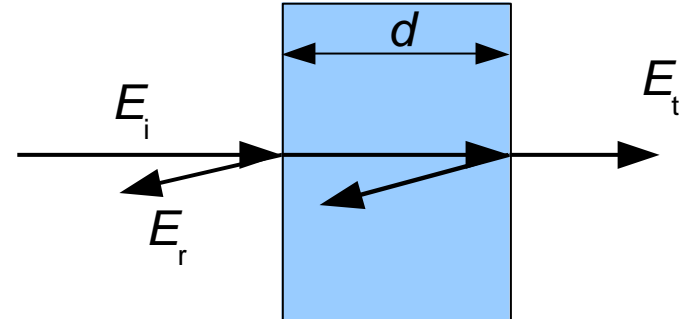


FIG. 3. Results of measurements of the real part of the normalized conductivity of three thin lead films at 2°K, compared with Mattis-Bardeen theory with gap frequency fitted to 22.5 cm^{-1} . To reduce the clutter in the figure, only about one fourth as many points are shown as were taken and recorded in Ref. 7. The points shown are selected typical points above the gap and local averages below the gap.

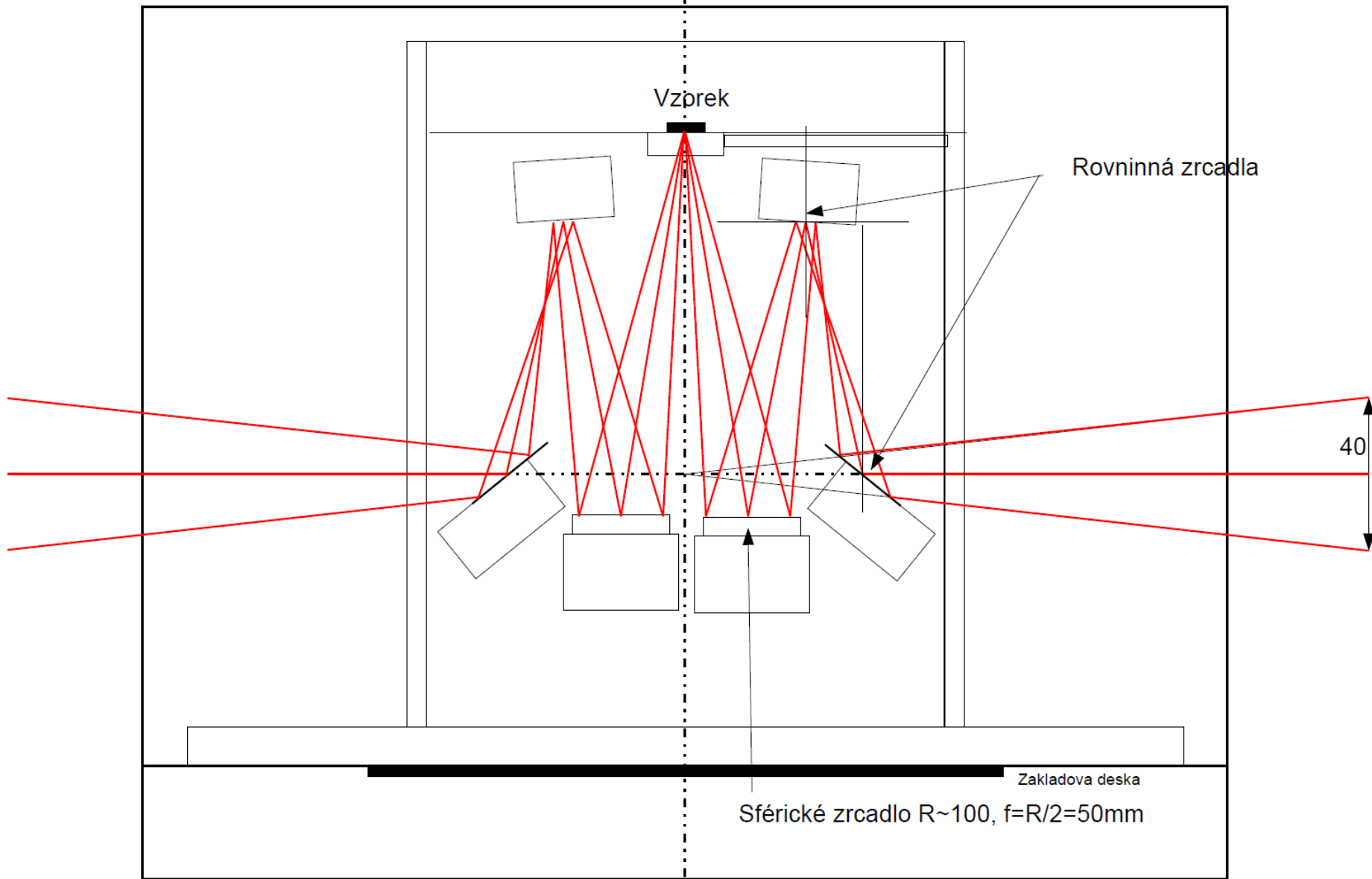
Odrazivost (Reflectance)

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{|E_r|^2}{|E_i|^2}$$



- poměr intenzity odraženého a dopadajícího záření
- nejčastěji pod úhlem blízko normály (asi 10°), tzv. (near normal incidence reflectance).
- Pro speciální účely také velké úhly ($\sim 80^\circ$), tzv. grazing incidence reflectance (GIR), bude diskutováno dále.

Reflexní přístavek pro Bruker 80V, úhel dopadu cca 10°

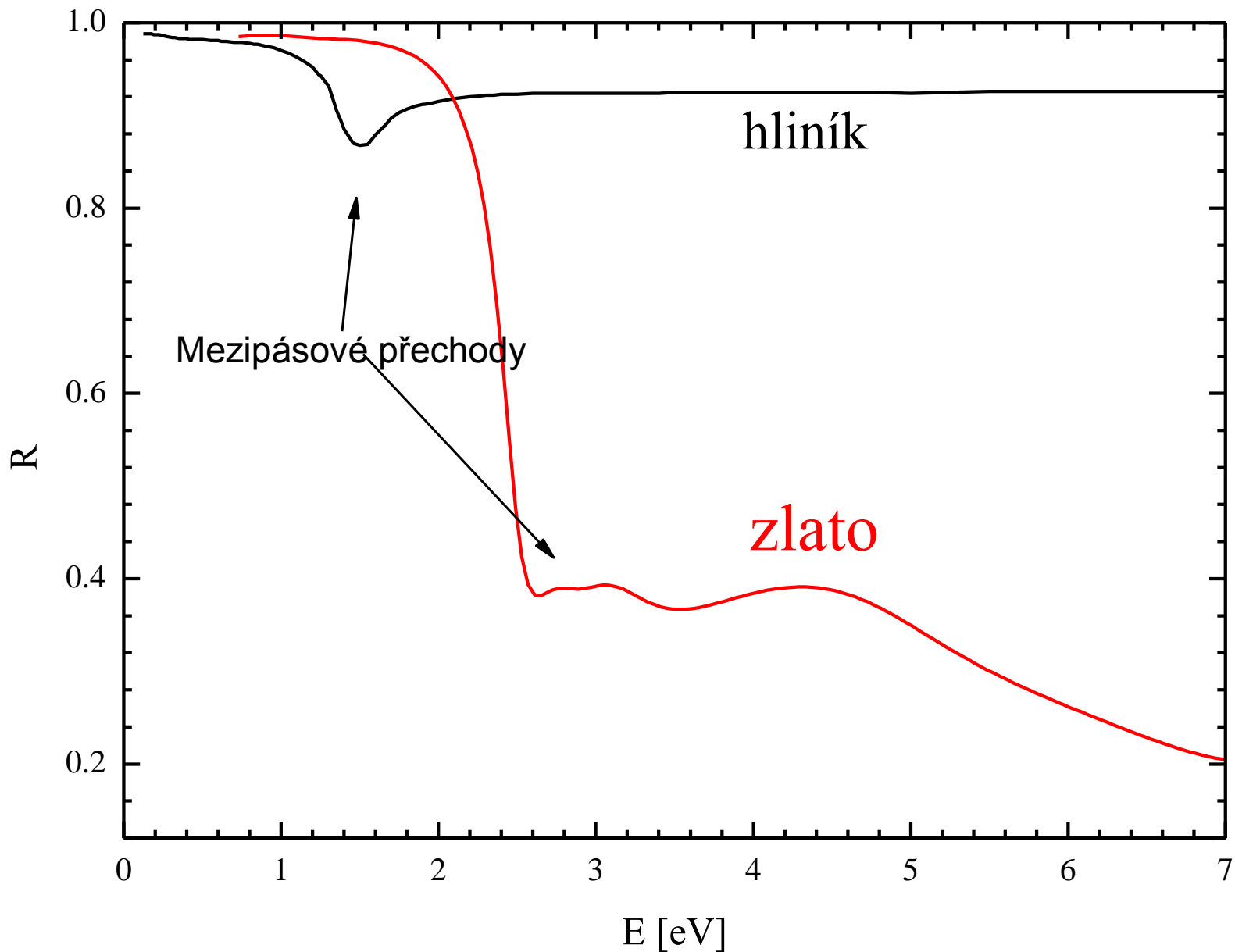


- vzorek optickou stranou dolů leží na clonce
- clonka zajišťuje stejnou pozici vzoru a reference

Normály pro odrazivost

- množství dopadajícího světla je třeba experimentálně zjistit pomocí měření se vzorkem se známou reflektivitou.
- ve střední a vzdálené oblasti se používá vrstva zlata, odrazivost 98.5%
- pro vyšší frekvence se často používá hliník (avšak pozor na Al_2O_3), nebo jiné normály (Si). Normály je potřeba kalibrovat buď elipsometricky (absolutní měření), pomocí přístavku V-W nebo pomocí měření s goniometrem.
- výměna vzorku za referenční vzorek přináší nejistotu do měření (ref. vzorek může odchylovat paprsek jiným směrem). Typická nejistota cca 2% na velkých vzorcích, na malých vzorcích i větší.
- nejpřesnější normalizace je in-situ napařováním (Au nebo Al). Relativně přesně normalizuje i velmi malé vzorky (menší než 1mm) s typickou nejistotou 0.5%. Více viz C. Homes et al, applied optics 2976 (1993)

Normály pro odrazivost



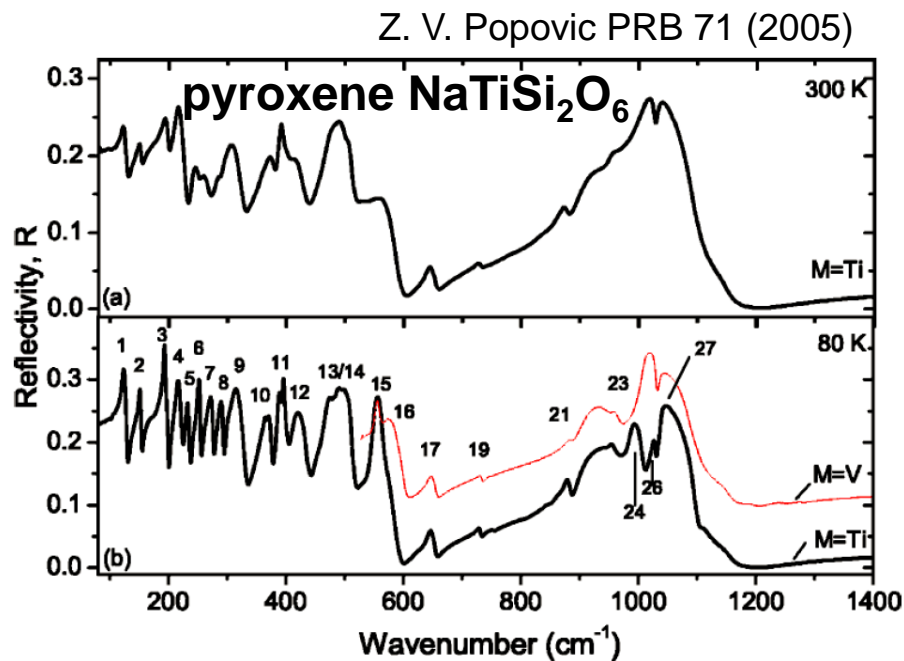
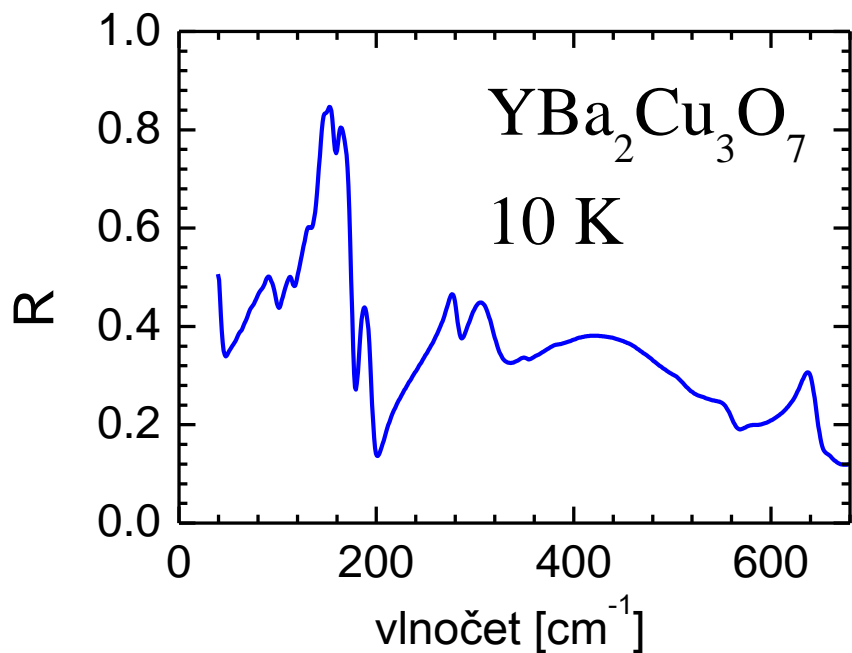
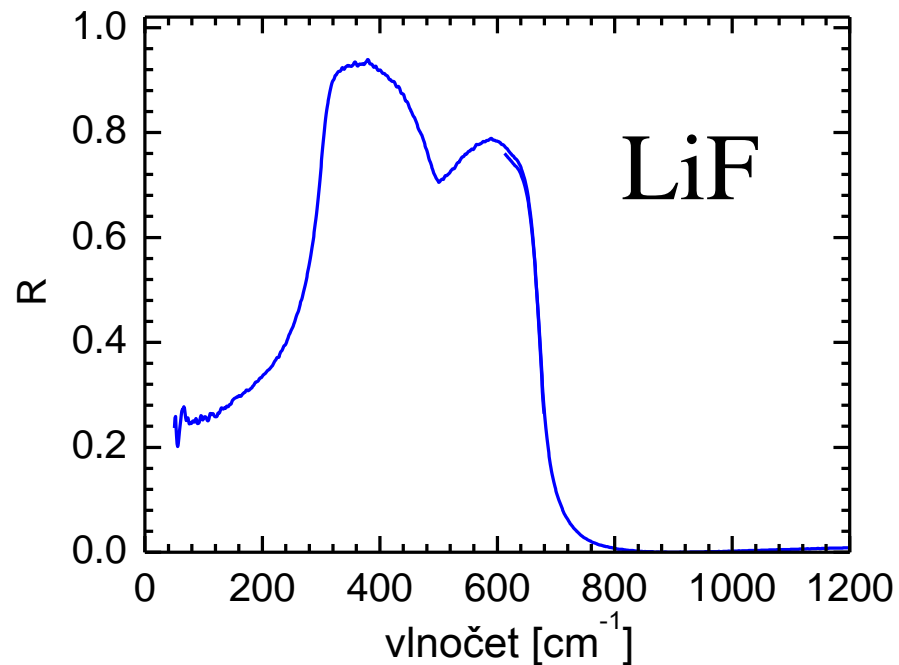
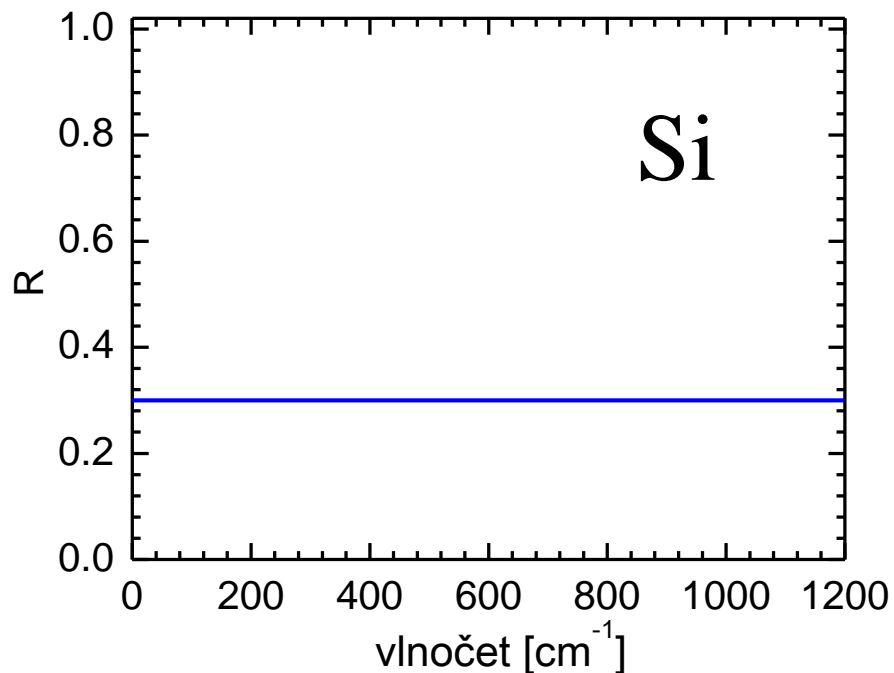
- u hliníku je třeba dát pozor na oxidaci, vznik Al_2O_3
- vysoká odrazivost hliníku až do 15 eV

Odrazivost polonekonečného vzorku

- polonekonečným vzorkem myslíme vzorek tlustší než hloubka průniku, nebo vzorek se zdrsňenou zadní stranou, která rozptyluje záření tak účinně, že se nedostane do detektoru.
- často se měří při téměř kolmém dopadu (uhel dopadu < 10st.), kde $\cos(\text{uhel dopadu}) \sim 1$ a pak

$$r = \frac{1 - N}{1 + N}, \quad R = |r|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}$$

- odrazivost citlivá pouze na k řádově srovnatelné s n , tedy typicky $k > 0.01$, tedy silné absorpční procesy
- měřením R ztrácíme informaci o fázi odrazivosti $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$



Lorentzův oscilátor

Newtonova rovnice harmonicky buzeného mechanického oscilátoru:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -k x(t) - m\gamma \frac{dx(t)}{dt} + qE_0 e^{-i\omega t}$$

Řešení:

$$x_0(\omega) = \frac{F}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad F = \frac{qE_0}{m}$$

polarizace je hustota dipólového momentu

$$P(\omega) = \sum_j n q x_{0,j}(\omega) \quad n: \text{koncentrace}$$

z definice dielektrické funkce:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{E(\omega)} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{\text{pl},j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

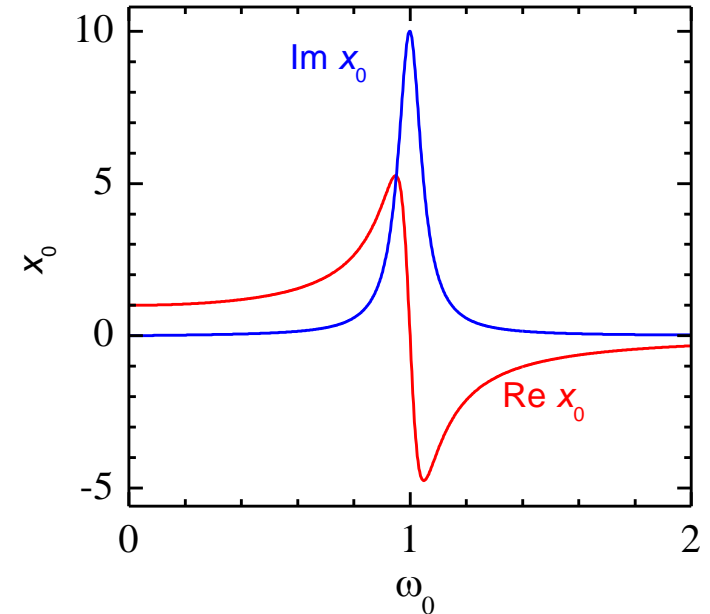
plasmová frekvence:

$$\omega_{\text{pl},j} = \sqrt{\frac{q_j^2 n_j}{\epsilon_0 m_j}}$$

příspěvek vysokofrekvenčních přechodů lze nejhruběji aproximovat konstantou:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{\text{pl},j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

- dielektrická funkce nezávislých Lorentzových oscilátorů. Typicky dobře funguje pro fonony. Drudeův model kovů dostaneme dosazením $\omega_0=0$



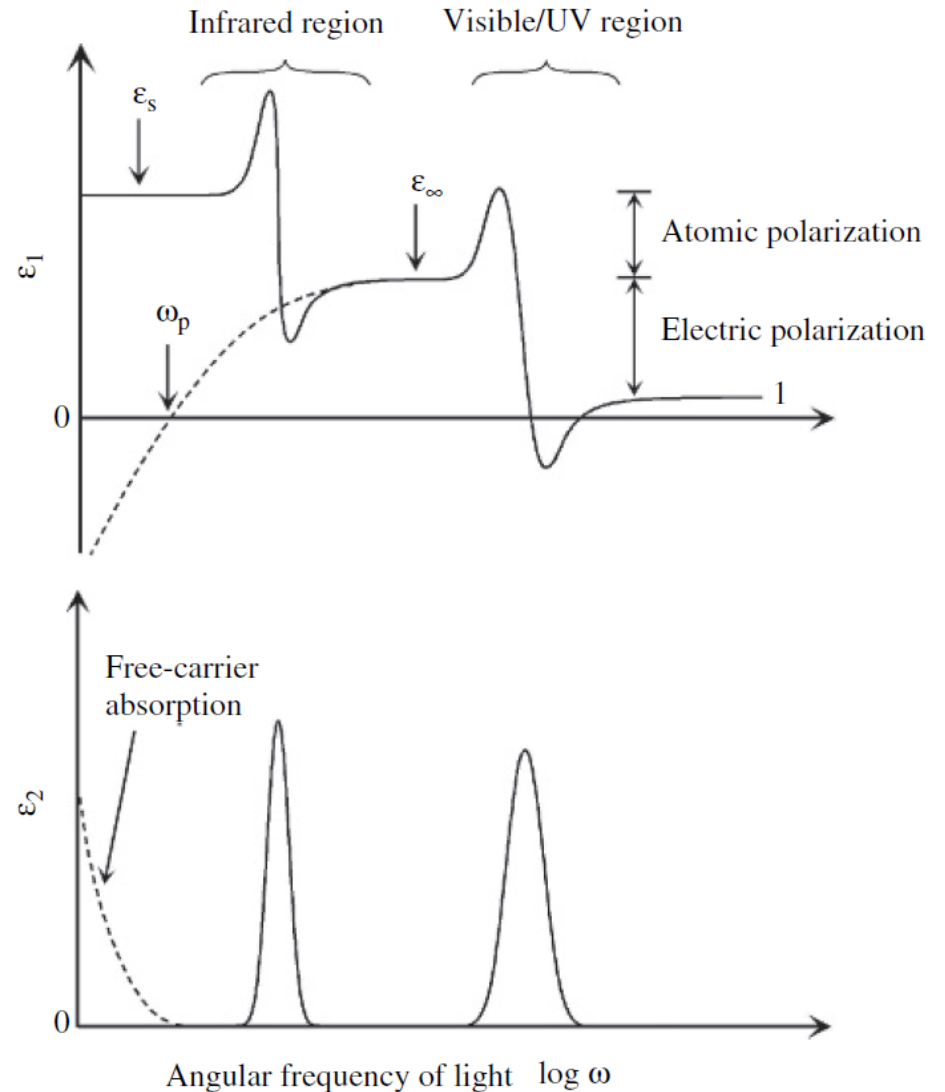
Drudeova formule

- odezvu volných nosičů náboje získáme pro $\omega_0=0$

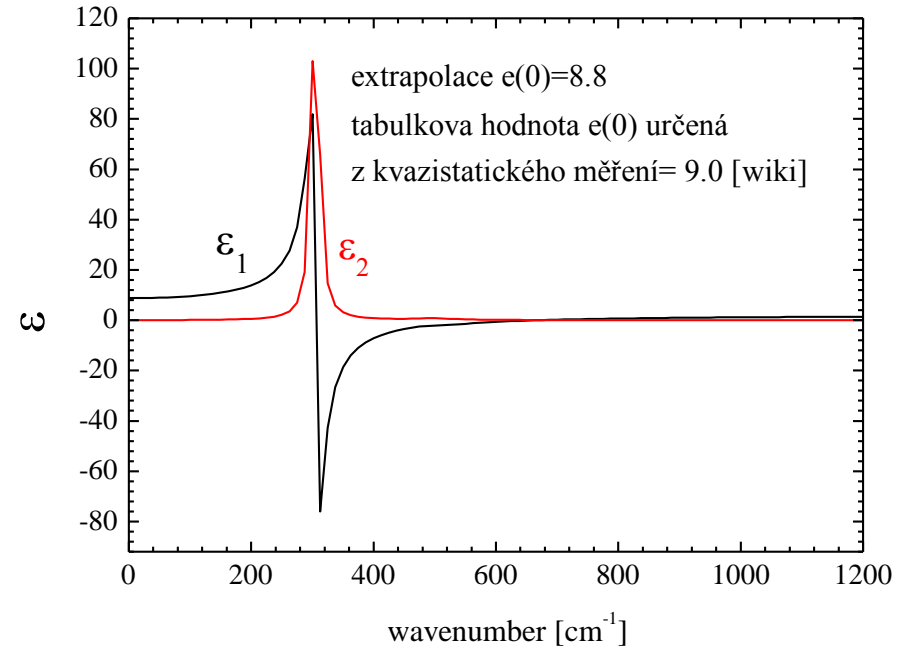
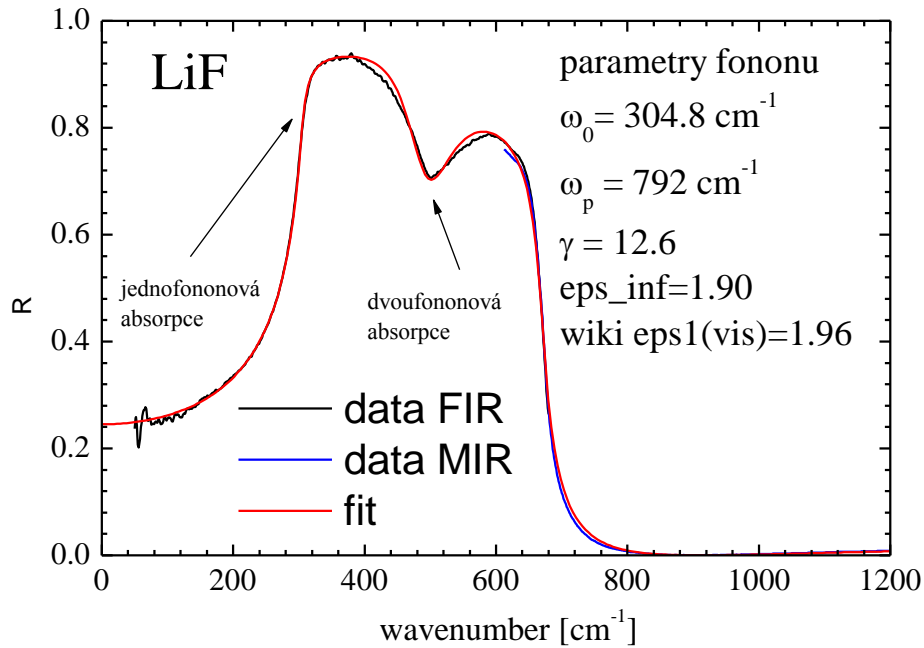
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{F}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

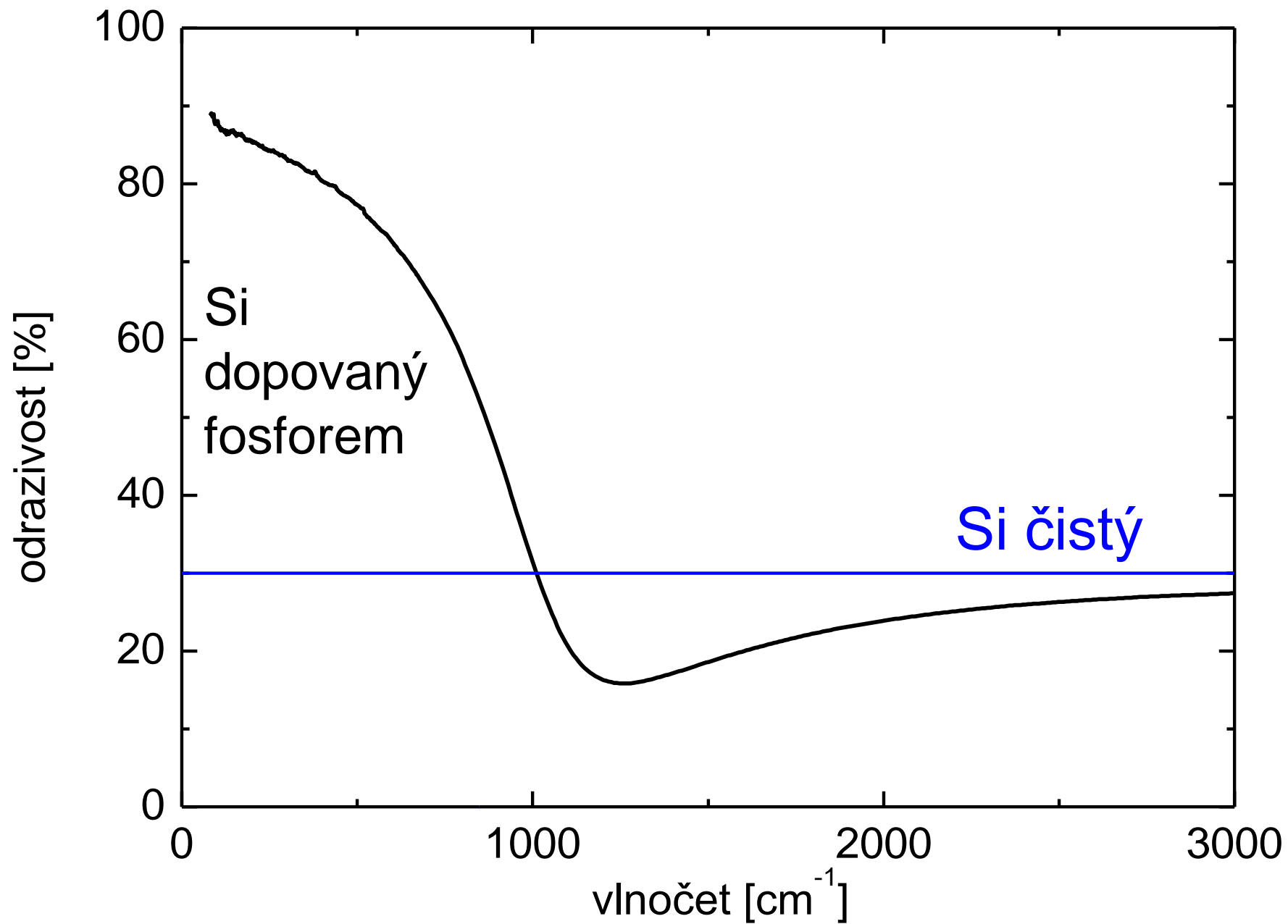
vztahu se říká Drudeova formule

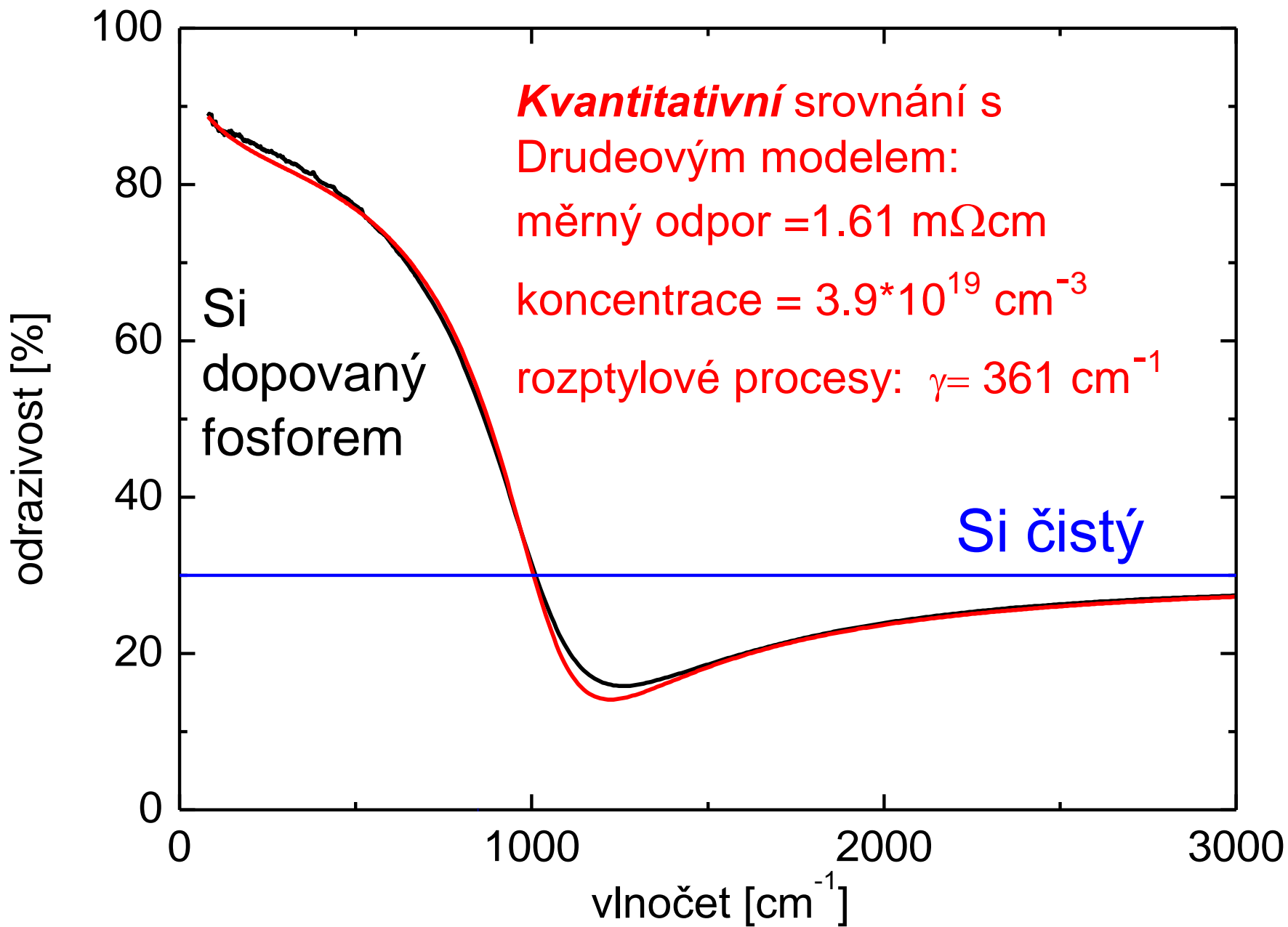
- v obecnosti jsou příspěvky do dielektrické funkce aditivní, tedy se můžou sčítat různé oscilátory, Drudeův příspěvek atp.



ukázka: IČ Reflektivita LiF







Kramersovy-Kronigovy relace

$$\text{Im } \epsilon(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\text{Re } \epsilon(\Omega) - 1}{\Omega^2 - \omega^2} + \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\epsilon_0 \omega},$$

σ_{DC} is the DC conductivity

$$\text{Re } \epsilon(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\Omega \text{Im } \epsilon(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2},$$

- reálná a imaginární část dielektrické funkce není nezávislá přes široký interval frekvencí. Přes celý interval frekvencí jsou vzájemně spojeny Kramersovými-Kronigovými relacemi
- tyto relace platí pro jakoukoliv odezovou funkci systému který splňuje princip kauzality, tzv. jakéhokoliv fyzikálního systému
- modelové dielektrické funkce získané z výpočtu na základě fyzikálních pohybových rovnic (Newtonovy rovnice např. Lorentzův oscilátor, Schrodingerova rovnice.) přirozeně KK relace splňují.
- pro odvození viz např. Ch. Kittel Úvod do fyziky pevných látek

Kramersovy-Kronigovy relace pro odrazivost

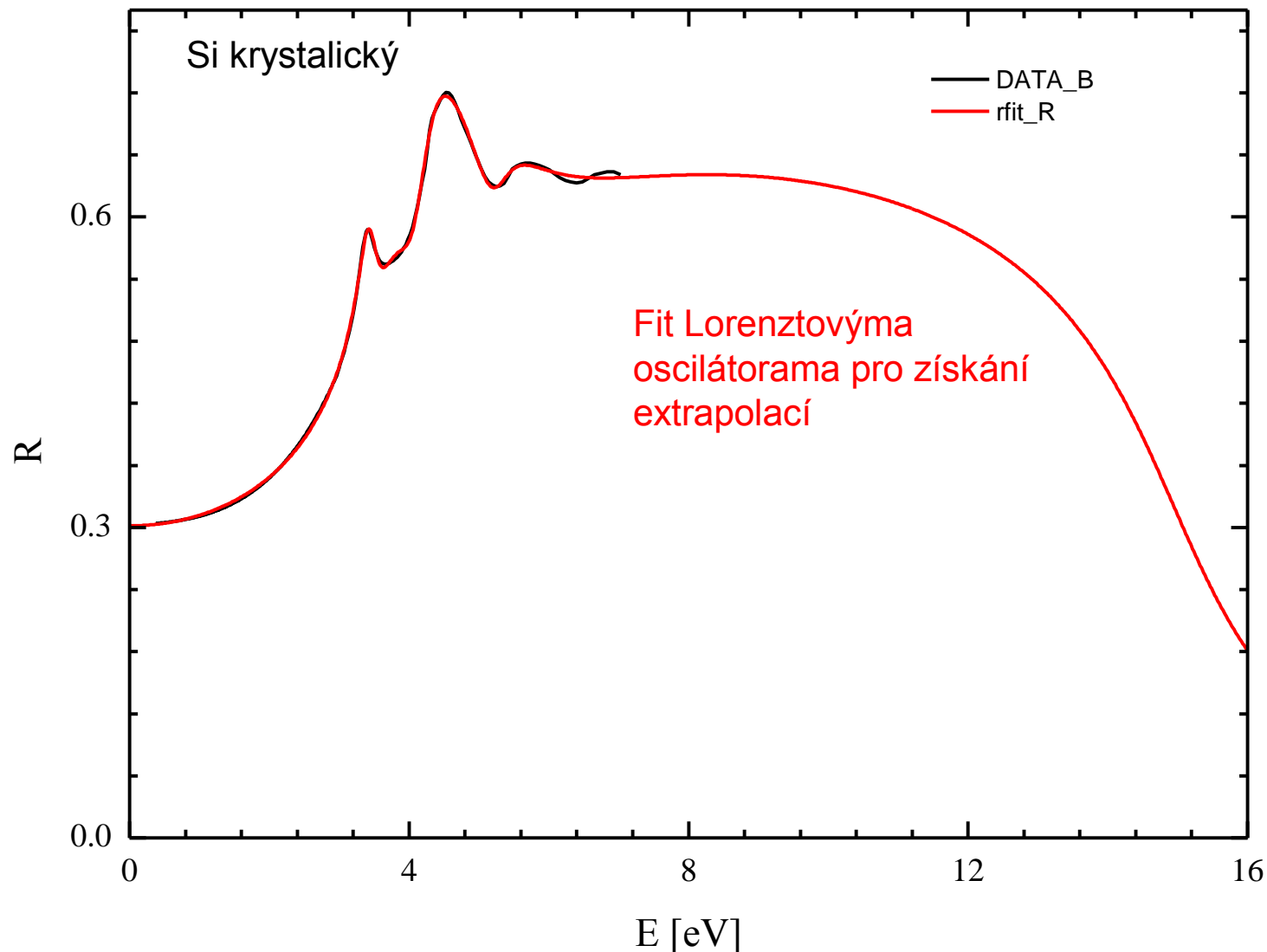
- měřením R ztrácíme informaci o fázi odrazivosti $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$
- při měření R v širokém intervalu frekvencí lze fázi dopočítat pro veličinu

$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\phi(\omega)$$

$$\phi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\ln \sqrt{R(\Omega)} - \ln \sqrt{R(\omega)}}{\Omega^2 - \omega^2}$$

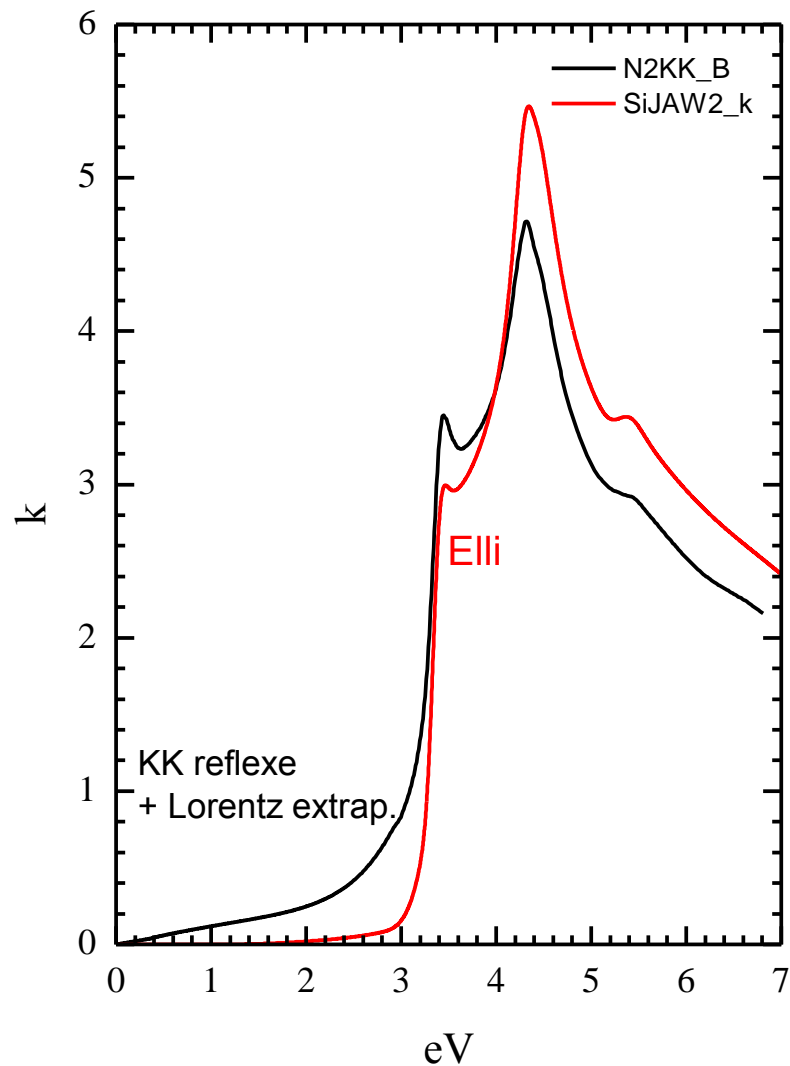
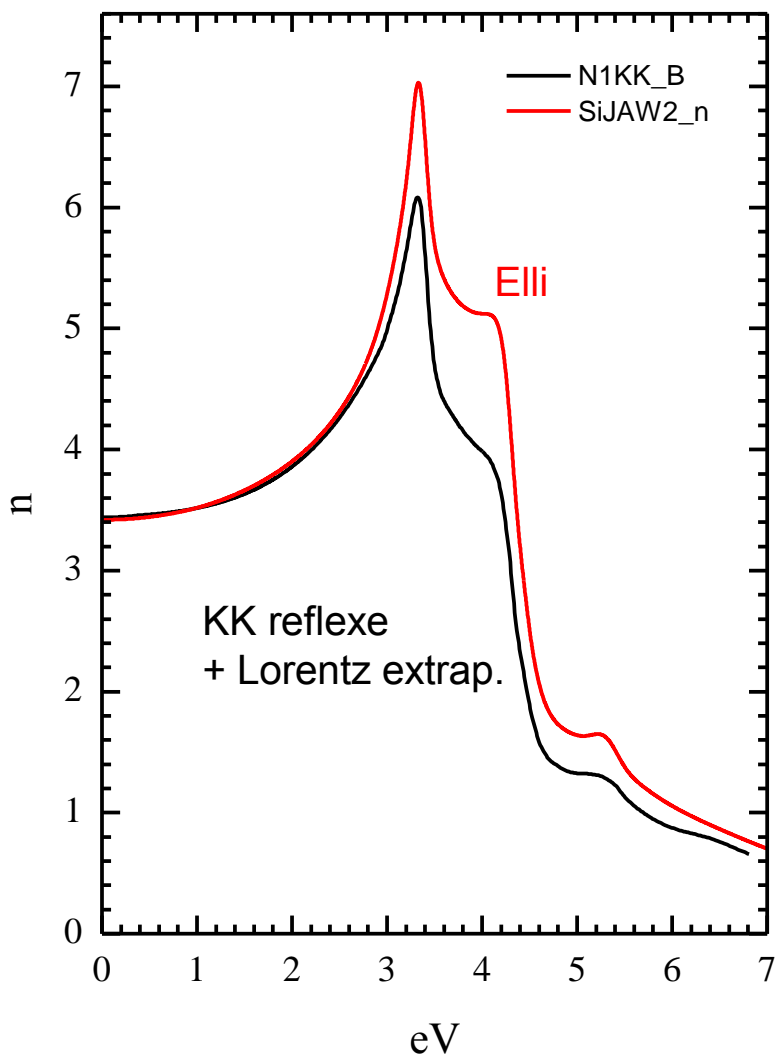
- ze znalosti fáze a amplitude lze dopočítat libovolnou odezovou funkci

Příklad aplikace Kramersových Kronigových relací na reflektivitu křemíku



Extrapolace do nižších a vyšších energií získáme pomocí fitu Lorentzovými oscilátory (červená)

- srovnání optických konstant (n a κ) získaných z KK odrazivosti a z elipsometrie
- rozdíly jsou způsobené absencí přesné informace o odrazivosti na vyšších energiích
- přesné optické konstanty bez použití extrapolací získáme z elisometrie



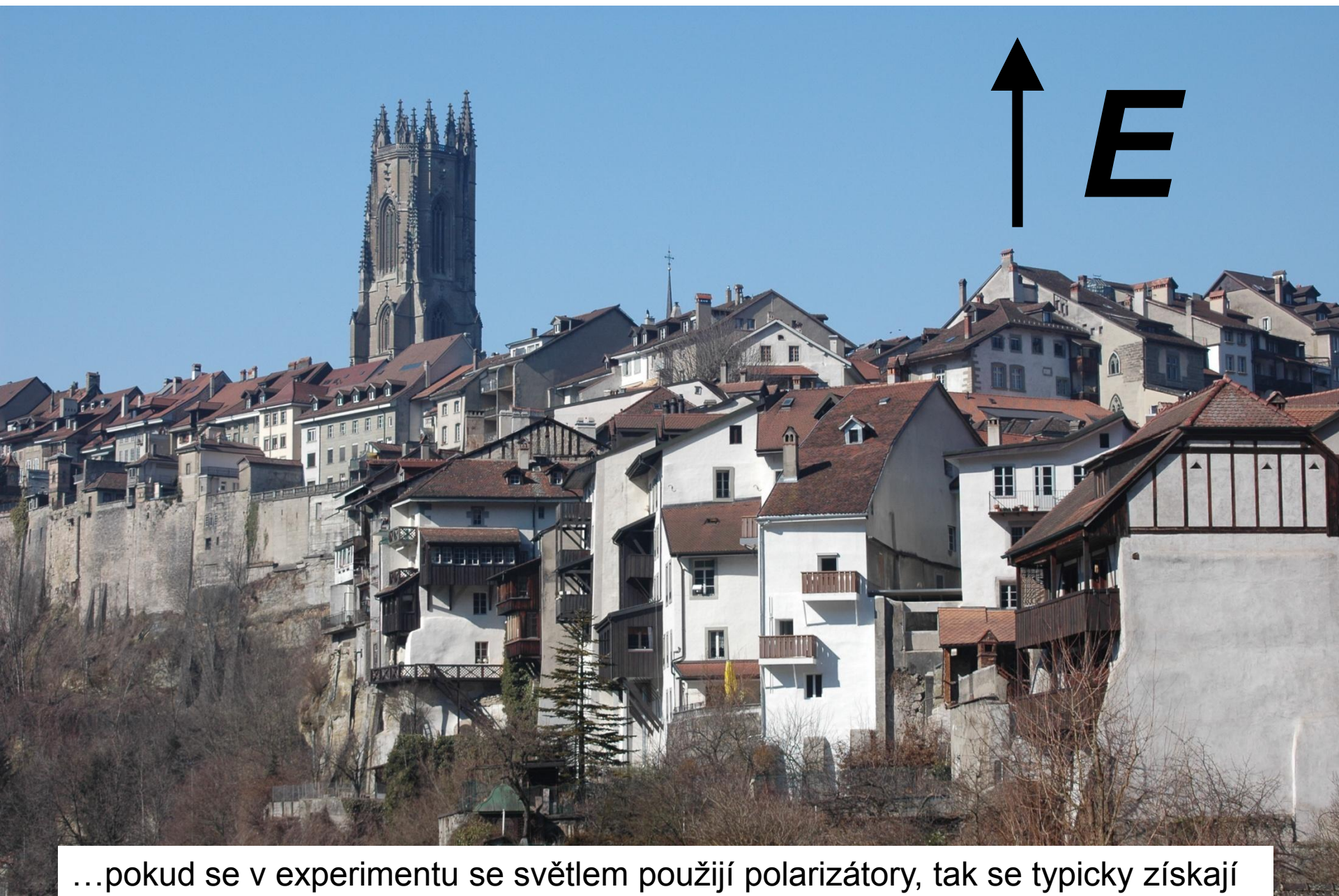
Elipsometrie

- detekce změny polarizačního stavu záření po odrazu od vzorku
- základní princip, elipsometrie s rotačním analyzátozem , přímé určení dielektrické funkce
- elipsometrie s rotačním kompenzátozem, určení depolarizované složky záření
- charakterizace tenkých vrstev – optické vlastnosti a tloušťky

elipsometrická literatura:

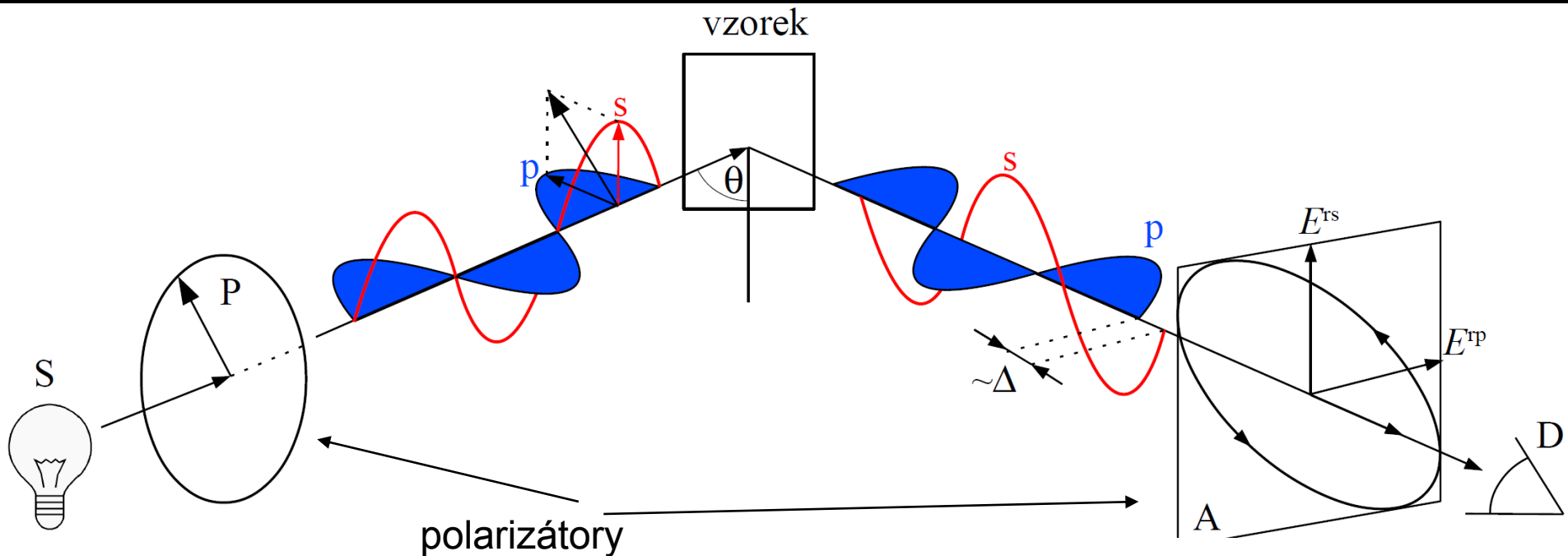
- Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light,
- Handbook of ellipsometry
- Fujiwara: Spectroscopic ellipsometry





...pokud se v experimentu se světlem použijí polarizátory, tak se typicky získají nové informace

Princip elipsometrie



- Elipsometrie je de facto interferenční experiment s komponentou elektrického pole rovnoběžnou (p) a kolmou (s) k rovině dopadu.

Měřené veličiny v elipsometrii:

- úhel pootočení elipsy Ψ
- elipticita Δ

\Rightarrow n,k nebo ϵ_1, ϵ_2
bez dalších předpokladů

základní rovnice elipsometrie

Definice elipsometrických úhlů Ψ a Δ : $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$

Fresnelovy koeficienty:

$$r_p = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1} \quad r_s = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}$$

Snellův zákon: $N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2$

Index lomu okolí: $N_1 = \sqrt{\epsilon_a}$ Index lomu vzorku: $N_2 = \sqrt{\epsilon_s}$

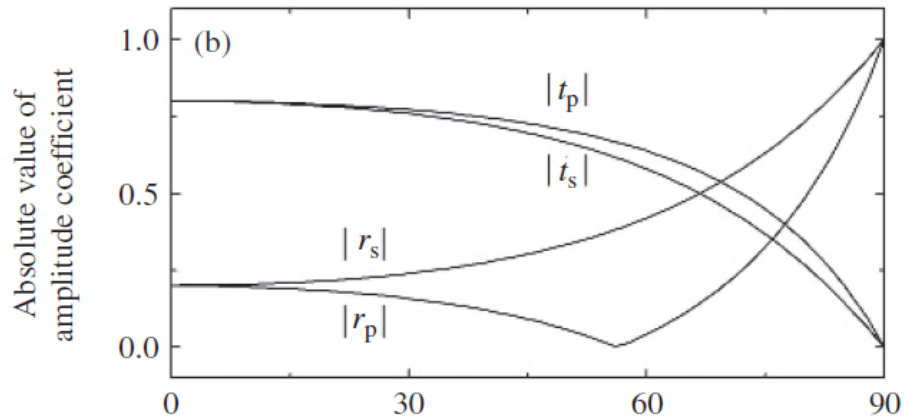
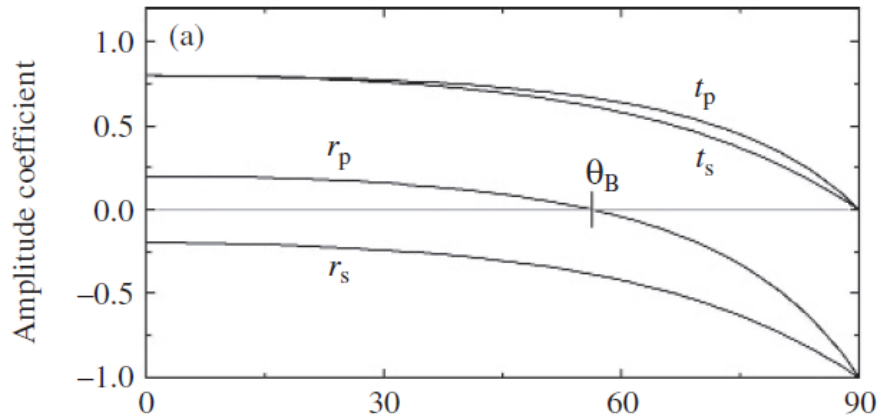
Inverzí výše uvedených rovnic obdržíme v případě polonekonečného izotropního vzorku explicitní analytický výraz pro dielektrickou funkci (jak její reálnou tak i imaginární část):

$$\epsilon_s(\Psi, \Delta) = \epsilon_a \sin^2 \theta_1 \left(1 + \tan^2 \theta_1 \left(\frac{1 - \rho(\Psi, \Delta)}{1 + \rho(\Psi, \Delta)} \right)^2 \right)$$

shrnuto: ze dvou měřených veličin Ψ a Δ určíme dvě veličiny ϵ_1 a ϵ_2

Brewsterův úhel a citlivost elipsometrie

rozhraní vzduch – sklo



zdroj Fujiwara

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Elipsometrie měří poměr mezi r_p a r_s , které se nejvíc liší blízko tzv. Brewsterova úhlu

$$\text{tg } \theta_B = N_2$$

Jelikož přesně na Brewsterově úhlu v případě izolátorů je $\Psi=0$, je ideální měřit na úhlu dopadu pod, nebo/a nad ním.

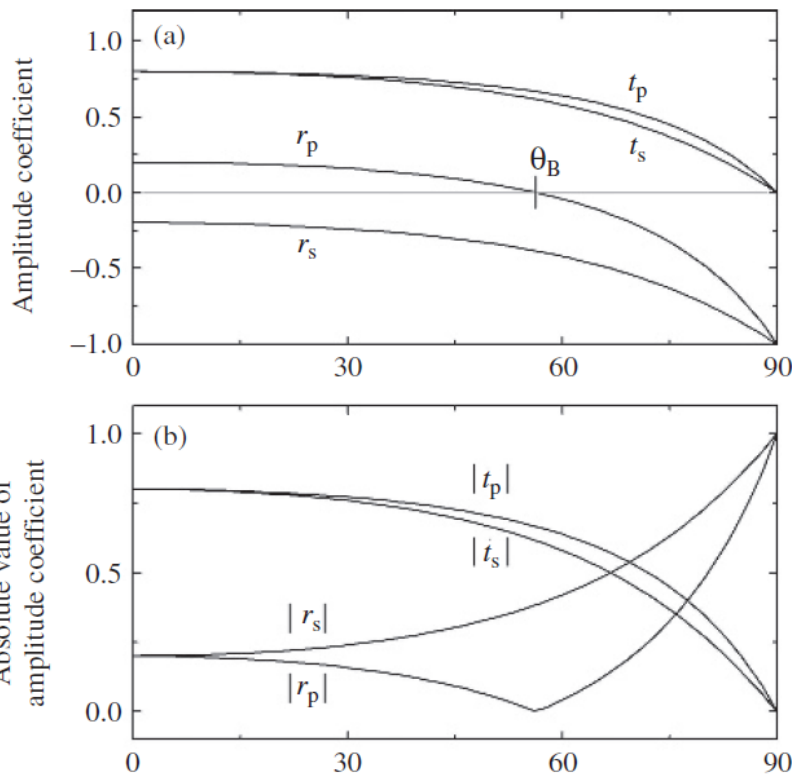
- U materiálů s vysokým indexem lomu je třeba jít k velkým úhlům dopadu, např. kovové materiály zvláště v infračervené oblasti (80 až 85 st.), což zvyšuje nároky na kvalitu (rovnoběžnost) svazku.

- Při velké divergenci svazku je možno numericky sčítat přes různé úhly dopadu a tak ji korigovat, přirozeně je třeba se snažit tyto efekty mít malé jak jen to jde.

Zvykáme si na Ψ a Δ

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

rozhraní vzduch – sklo



zdroj: Fujiwara

Vlastnosti Ψ :

- Ψ je mírou pootočení roviny polarizace po odrazu. Při polarizátoru $P=45^\circ$ je hodnota Ψ přímo výsledný úhel polarizace od s složky.
- na Brewsterově úhlu je $\Psi = 0$. V tomto bodě není elipsometrie citlivá, je lepší měřit v blízkosti nad a pod Brewsterovým úhlem.
- objemové izotropní materiály mají Ψ mezi 0 a 45° .
- Ψ blízko 45° mají materiály s velkou odrazivostí pod Brewsterovým úhlem, typicky kovy
- hodnoty nad 45° se objevují na vrstvách případně na anizotropních objemových vzorcích

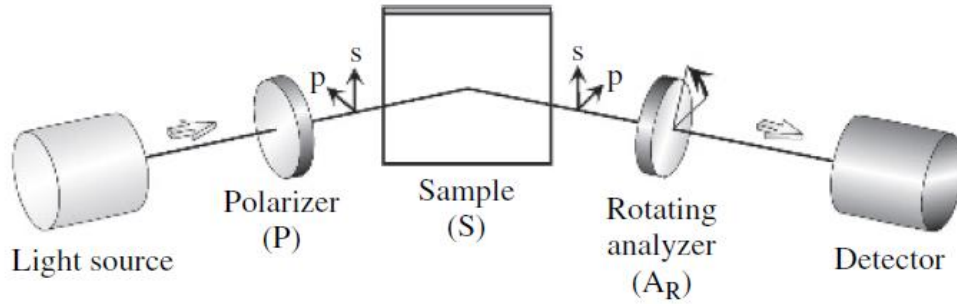
Vlastnosti Δ :

- na izolujících materiálech je $\Delta=0$ (nad Brewsterovým úhlem) nebo 180° (pod Brewsterovým úhlem)

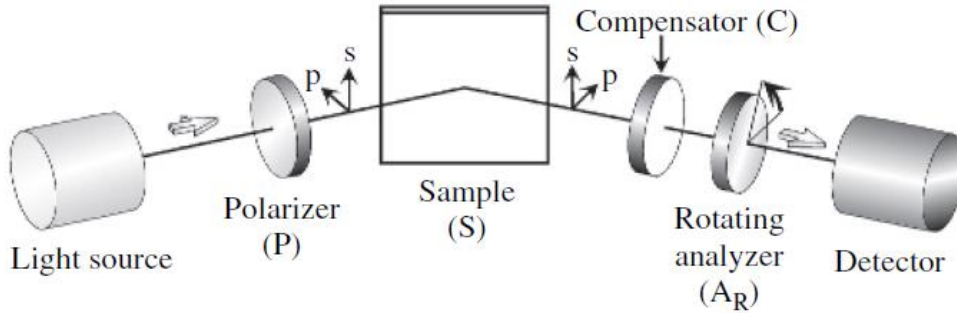
Elipsometrické konfigurace

- rotační analyzátor (polarizátor)

(a) Rotating-analyzer ellipsometry (PSA_R)

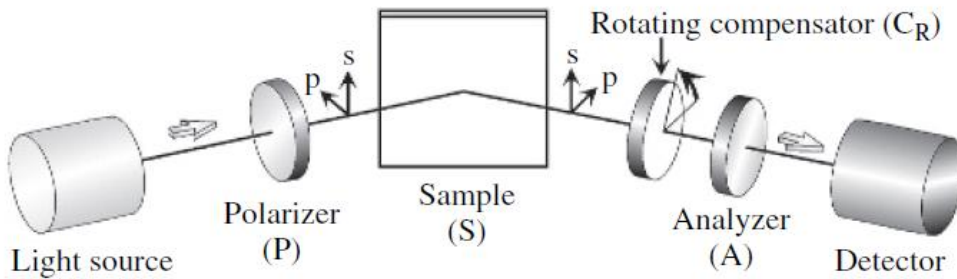


(b) Rotating-analyzer ellipsometry with compensator ($PSCA_R$)



- rotační analyzátor (polarizátor) s fixním kompenzátořem

(c) Rotating-compensator ellipsometry ($PSC_R A$)



- rotační kompenzátoř

zdroj: Fujiwara

Princip elipsometrie s rotačním analyzátozem (PSA)

Jak experimentálně určit Ψ a Δ ?

Pro určitou pozici prvního polarizátoru (zkráceně polarizátoru) měříme závislost intenzity na pozici A druhého polarizátoru (analyzátozem). Závislost je harmonická funkce s periodou 180 stupňů:

$$I^{\text{exp}} = I_0^{\text{exp}} (1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A))$$

Lze ukázat, že propagace elektrického pole konfigurací PSA dává na detektoru

$$E_A = E_0 r_s (\cos P \cos A \tan \Psi e^{i\Delta} + \sin P \sin A)$$

Jelikož pouze intenzita záření je měřena, dostáváme

$$I = |E_A|^2 = I_0 [1 - \cos(2P) \cos(2\Psi) + (\cos(2P) - \cos(2\Psi)) \cos(2A) + \sin(2P) \sin(2\Psi) \cos \Delta \sin(2A)]$$

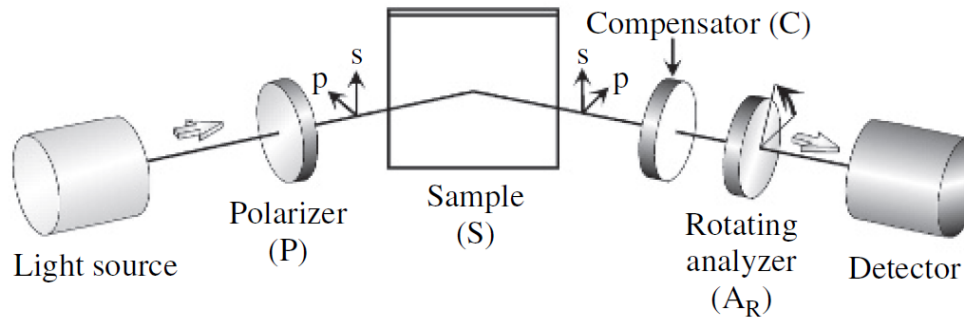
Vyřešením rovnosti $I^{\text{exp}}=I$, dostáváme

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P| \qquad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \text{sgn} P$$

Z elipsometrie s rotačním analyzátozem (polaryzátozem) určíme $\tan \Psi$, tedy Ψ v celém intervalu, ale „pouze“ $\cos \Delta$, tedy Δ pouze v intervalu 0-180° s tím, že v polohách blízko 0 a 180° je citlivost na Δ limitně malá.

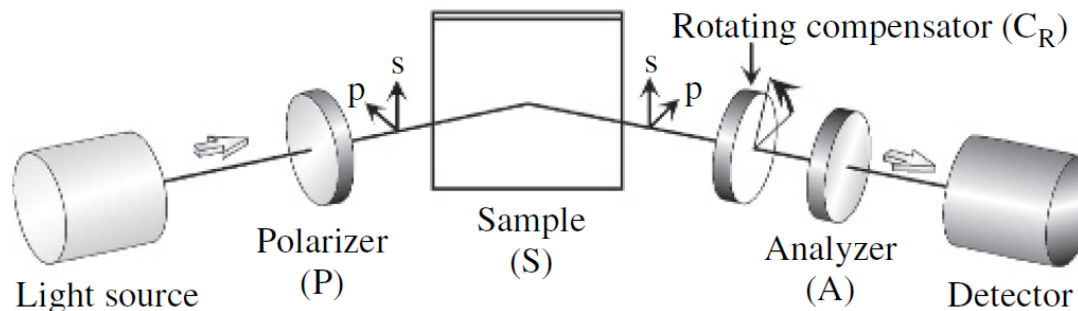
Elipsometr s kompenzátorem (čtvrt-vlnovou destičkou)

(b) Rotating-analyzer ellipsometry with compensator (PSCA_R)



- Fixní kompenzátor umožňuje posunout hodnotu Δ ze slabých míst - 0 nebo 180° . Toto je užitečné při měření izolátorů nebo naopak kovů, kde Δ je blízko 0 nebo 180° . Δ kompenzátoru se jednoduše od naměřených dat odečte. Slabá místa se ovšem pouze přesunou do jiných hodnot Δ .

(c) Rotating-compensator ellipsometry (PSC_RA)

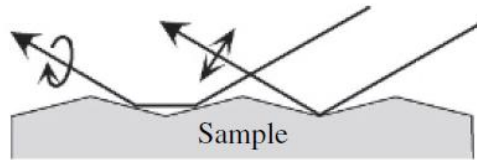


- Ideální metoda měření je ovšem v situaci, kdy můžeme naměřit několik spekter s různou hodnotou retardace, která eliminuje slabá místa úplně. Jedná se o tzv. elipsometrii s rotačním (proměnným) kompenzátorem. Touto metodou lze získat hodnotu Δ v celém rozsahu $0-360^\circ$ s vysokou přesností. Navíc je možno určit stupeň depolarizace světla odraženého od vzorku.

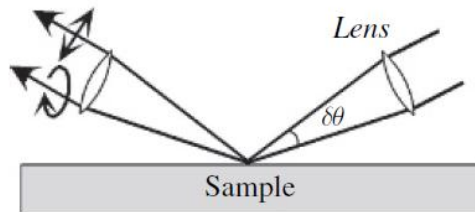
Depolarizace

- Pouze s polarizátorem stupeň depolarizace nelze určit. Např. úplně depolarizované světlo nelze odlišit od kruhově polarizovaného. Čtvrtvlnová destička převede kruhově polarizované světlo na lineárně polarizované. Tuto změnu již detekují rotujícím polarizátorem. Depolarizované světlo po průchodu kompenzátorem bude opět depolarizované.
- Depolarizace vzniká nekoherentním interferencí vln. Např. nehomogenní vrstva generuje depolarizaci, případně odrazy na příliš tlusté vrstvě (substrátu). Depolarizaci lze v principu zahrnout do modelu pomocí Stokesových vektorů a tyto jevy kvantifikovat.

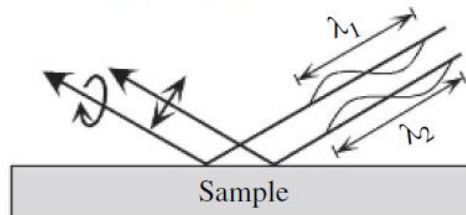
(a) Surface scattering



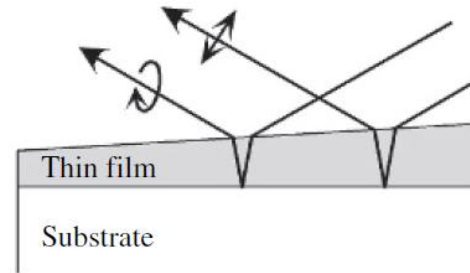
(b) Incidence angle variation



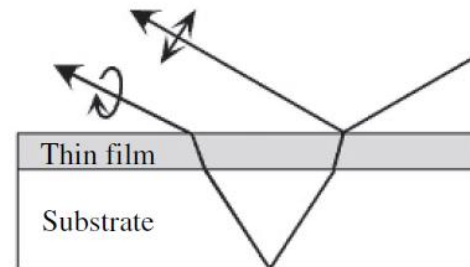
(c) Wavelength variation



(d) Thickness inhomogeneity



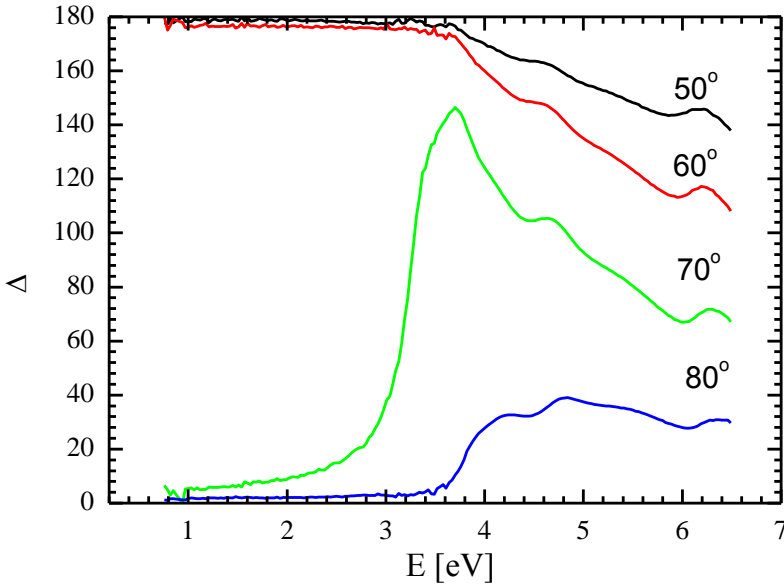
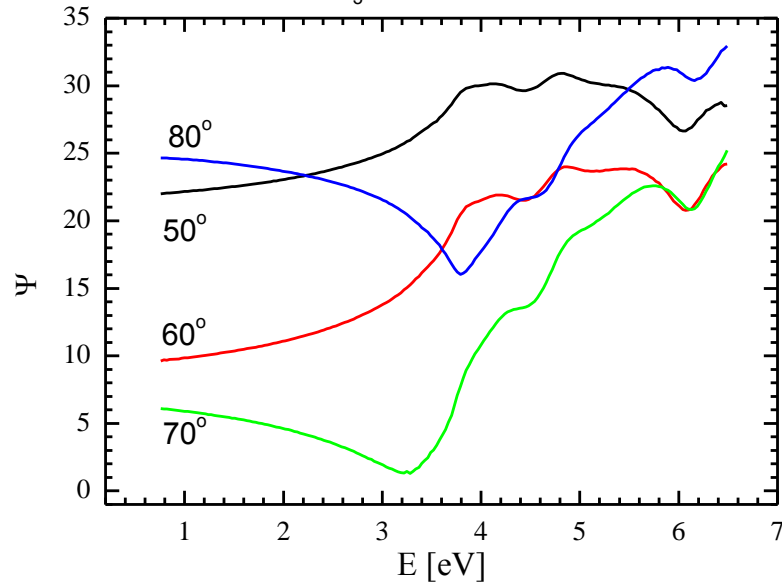
(e) Backside reflection



Mezipásové přechody na SrTiO₃ (kubický krystal, opticky izotropní)

data z elipsometru s rotačním analyzátořem

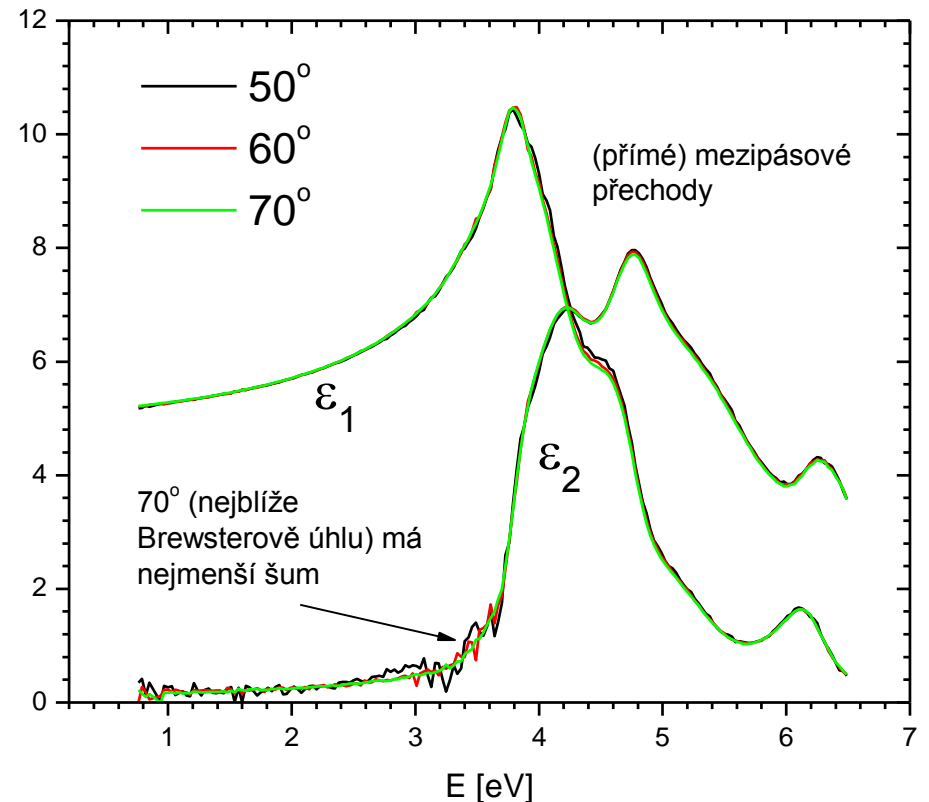
SrTiO₃, d=0.5mm drsná zřda

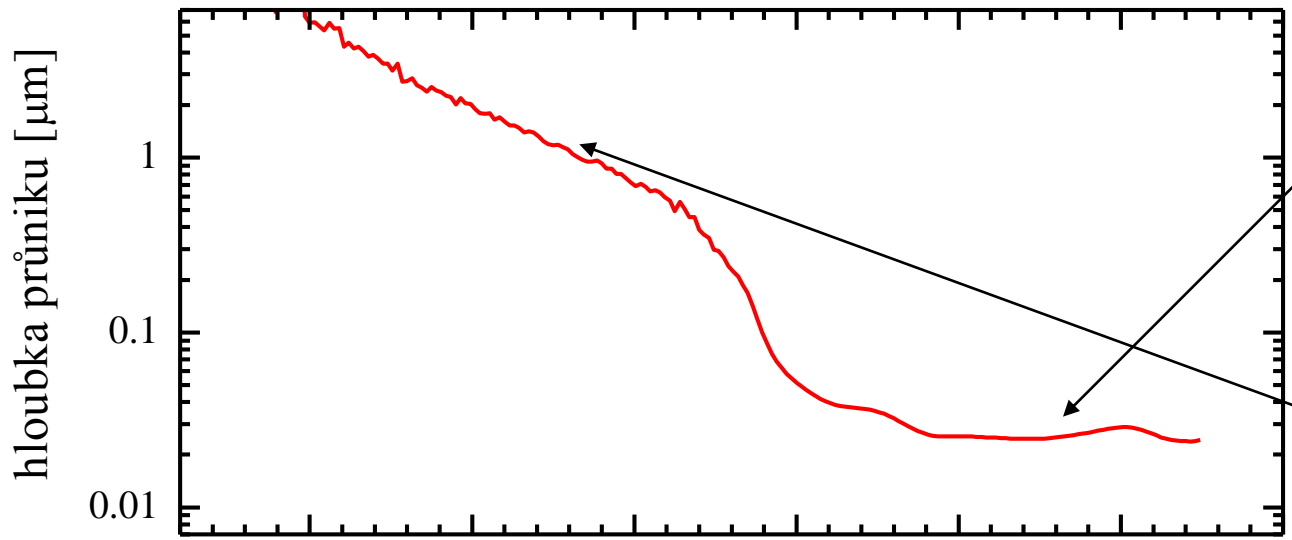


- optické konstanty obdrženy inverzí Ψ a Δ s předpokladem polonekonečného vzorku (pseudo optické konstanty)

- nezávislost na úhlu demonstruje, že různé úhly neobsahují novou informaci

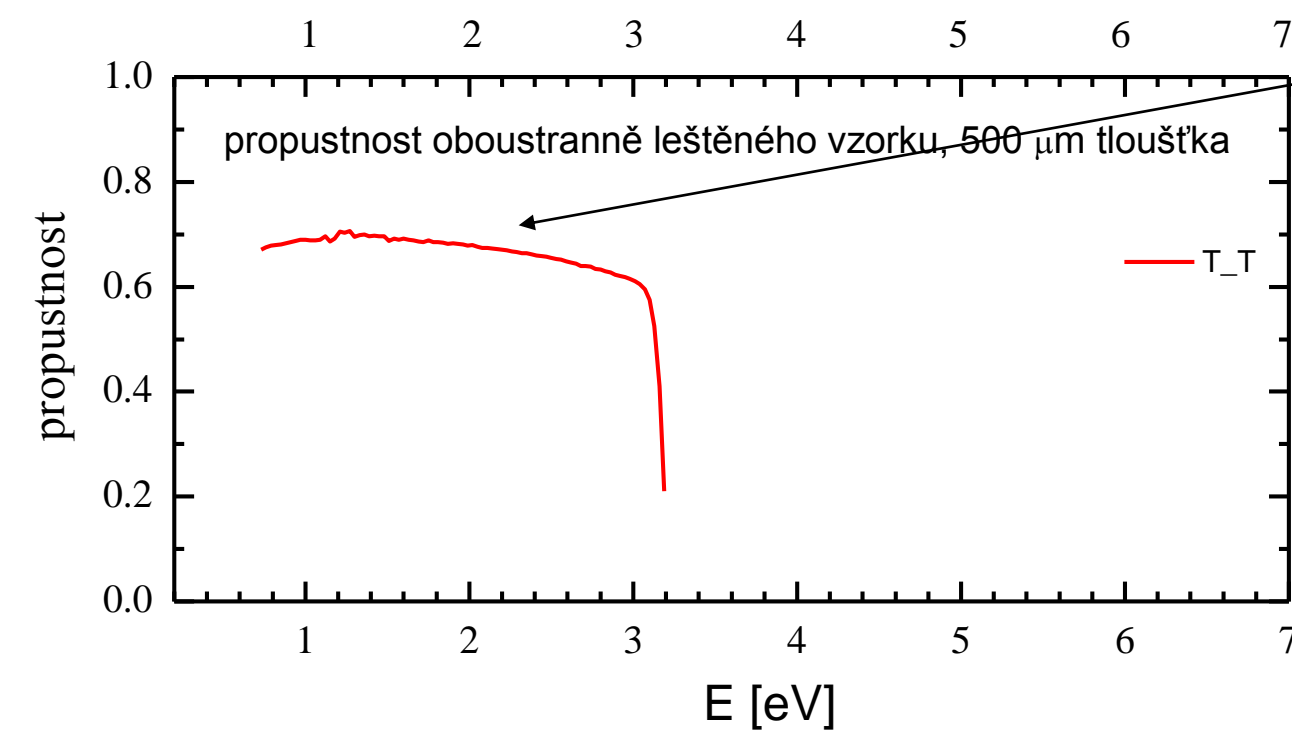
SrTiO₃





hloubka průniku v oblasti mezipásových přechodů ~20-30 nm

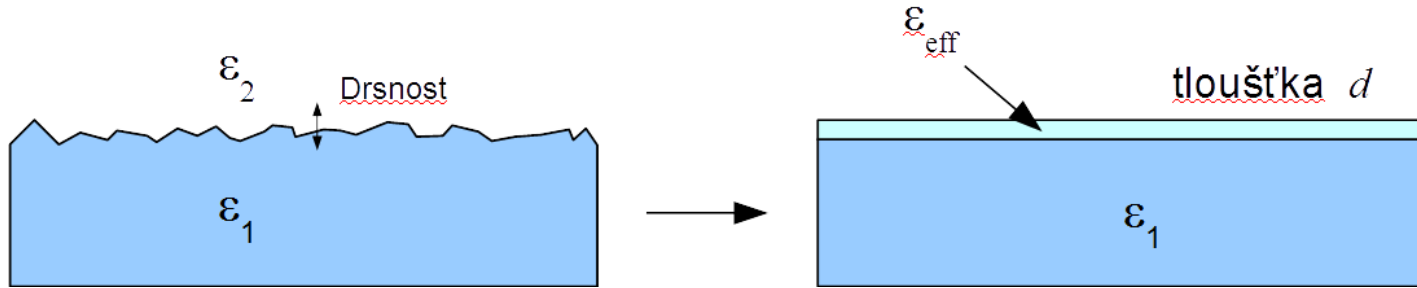
hloubka průniku v zakázaném pásu 1 μm?



nekompatibilní s transmisí na 500 μm vzorku.

modelování drsnosti povrchu

- drsnost (mnohem menší než vlnová délka) je potřeba vzít v úvahu modelováním. Nejjednodušší způsob je pomocí teorie efektivního prostředí.



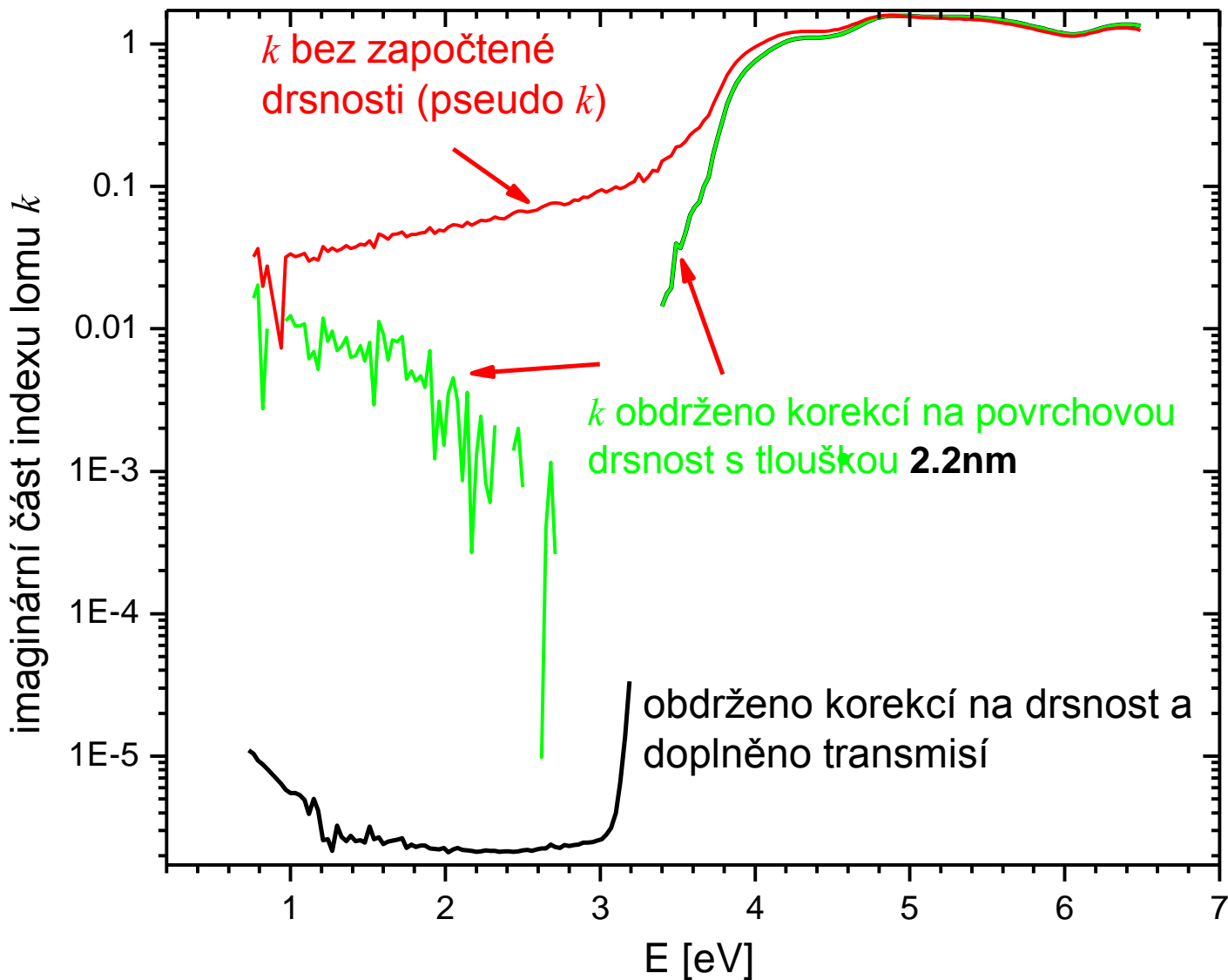
- teorie efektivního prostředí se pokouší vypočítat (efektivní) dielektrickou funkci prostředí složeného ze dvou komponent s dielektrickou funkcí ϵ_1 a ϵ_2 . Jelikož se jedná o aproximativní výpočty, existuje několik přístupů. Nejznámější jsou Bruggemanův model a Maxwell-Garnetova formule.

- Pro modelování drsnosti se nejvíce hodí Bruggemanova formule

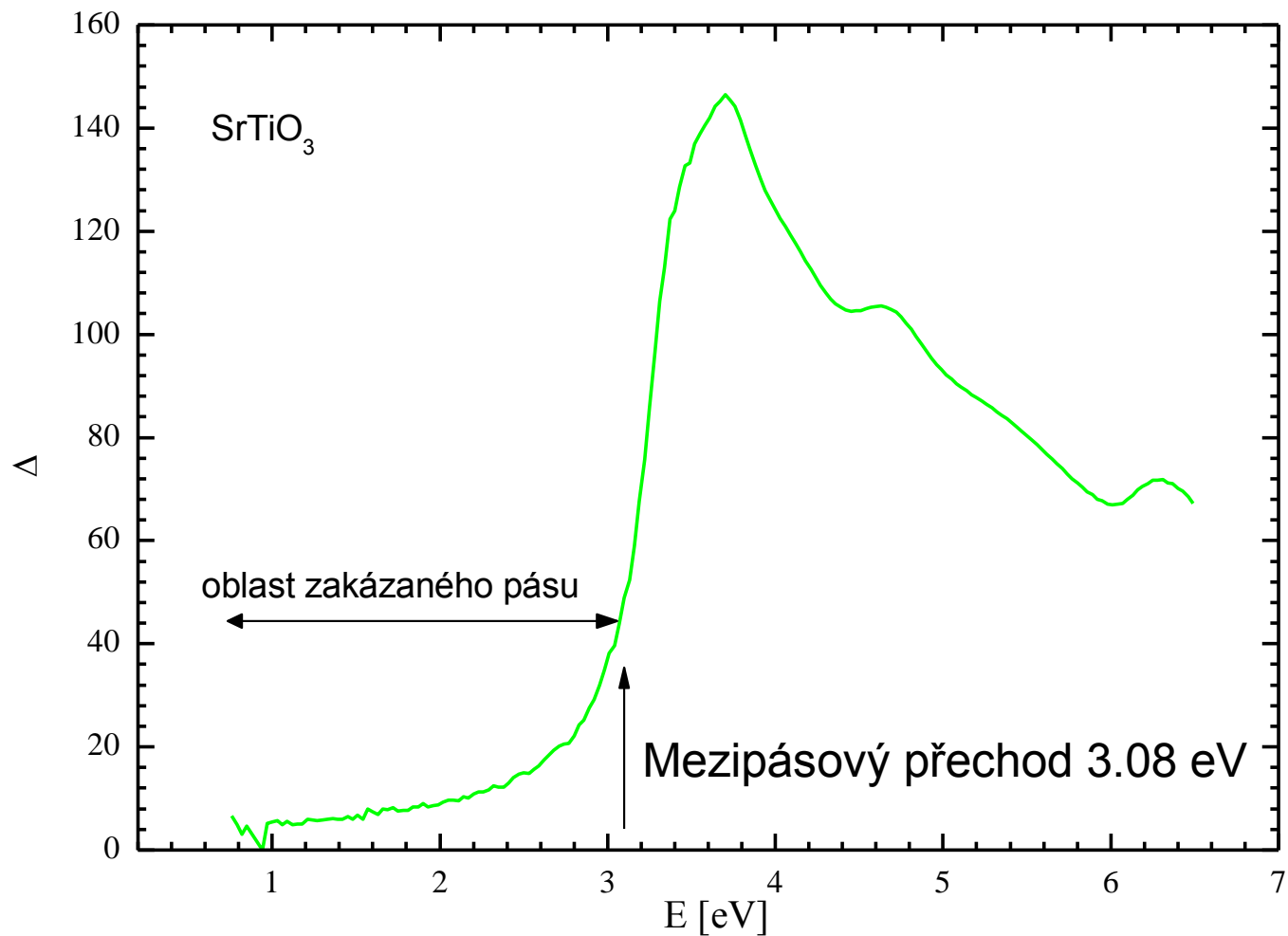
$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0$$

- N .. počet komponent, nejjednodušší případ $N=2$
- f_j ... objemový podíl komponenty

více informací o teoriích efektivního prostředí: A. Sihvola, electromagnetic mixing formulas and applications, 1999



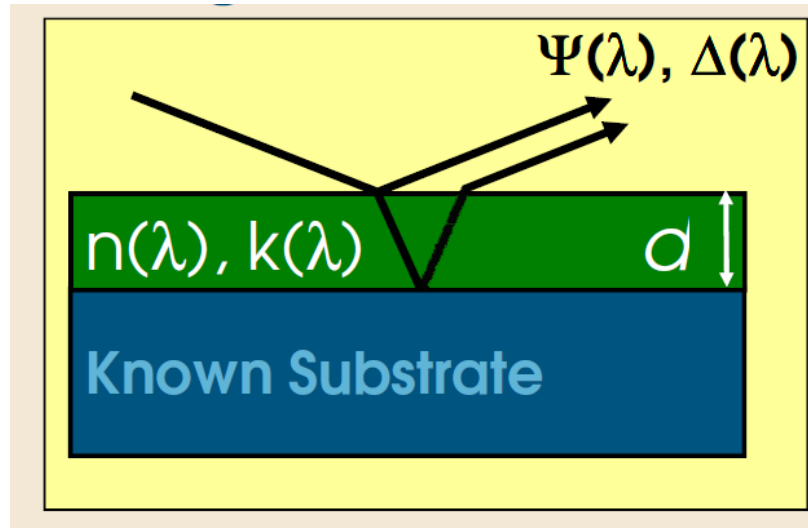
- pomocí korekce na drsnost povrchu lze obdržet již reálné hodnoty k v oblasti zakázaného pásu
- tyto hodnoty lze velmi zpřesnit, pokud se navíc započte i propustnost materiálu (citlivost na malé hodnoty k oproti reflexním metodám)



- v oblasti zakázaného pásu (pod 3 eV) by měla Δ být nula nebo 180 st., jelikož jsou Fresnelovy koeficienty reálné
- Δ má hodnoty v této oblasti až 20 stupňů, což je způsobeno právě povrchovou drsností cca 2 nm.
- Toto dává představu o citlivosti elipsometrie. Jelikož Δ se standardně měří s přesností na 1 stupeň až 0.1 stupně, elipsometrie je v principu citlivá na vrstvy tlusté v řádu desetin nanometru.

určení n , k , i d u tenké vrstvy

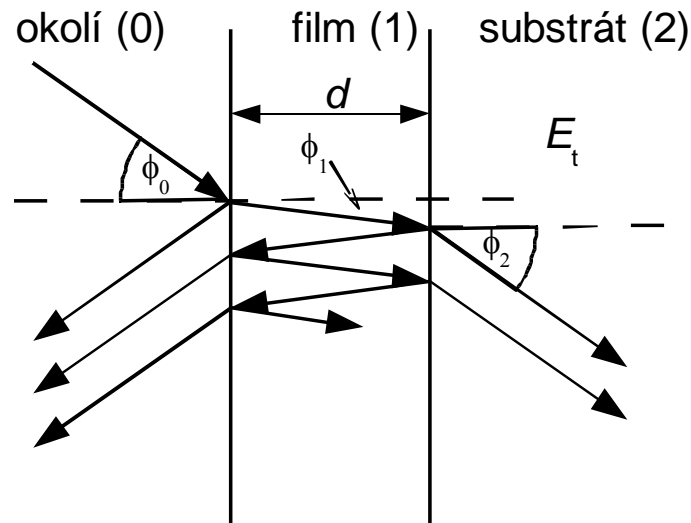
- Klasická úloha v optice tenkých (transparentních) vrstev: urči optické konstanty (reálnou a imag. část indexu lomu- n, k) u vrstvy, jejíž tloušťku d neznáme. K určení optických konstant potřebujeme určit tloušťku. Toto je ovšem třetí parametr, který ze dvou Ψ a Δ již neurčíme.



- Řešení: zjistí další nezávislou informaci nebo zmenší neznámé parametry
- Zmenšení neznámých parametrů: v případě transparentní oblasti je $k \sim 0$, potom určíme d , které použijeme na analýzu netransparentní oblasti. Materiál však nemusí mít transparentní oblast: co pak?

Mnohaúhlová elipsometrie: nástroj na určení n , k , i d

- Při různých úhlech dopadu však obdržíme v principu další dvě nezávislé hodnoty díky různé optické dráze ve vrstvě (faktoru β v interferenčních formulích) => VASE (variable angle spectroscopic ellipsometry)



$$r_p^{\text{tot}} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad r_s^{\text{tot}} = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

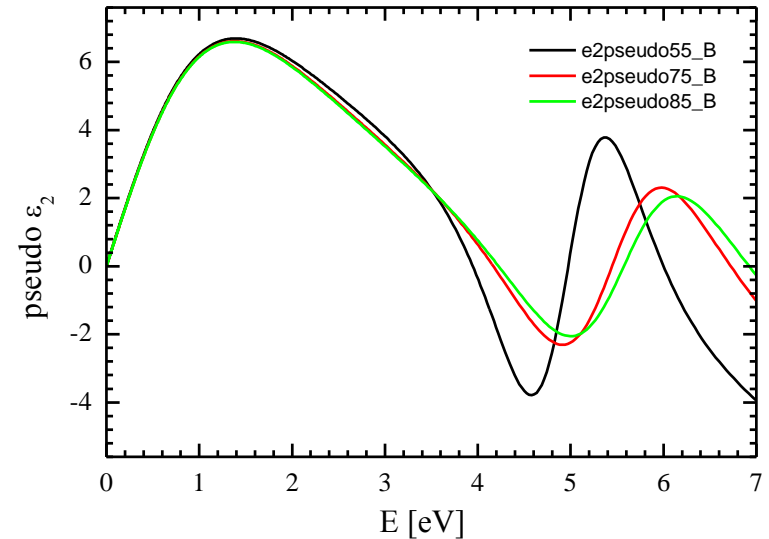
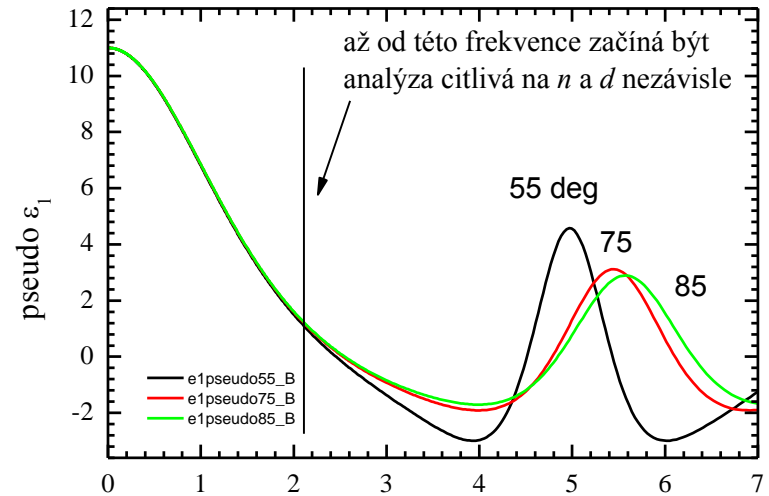
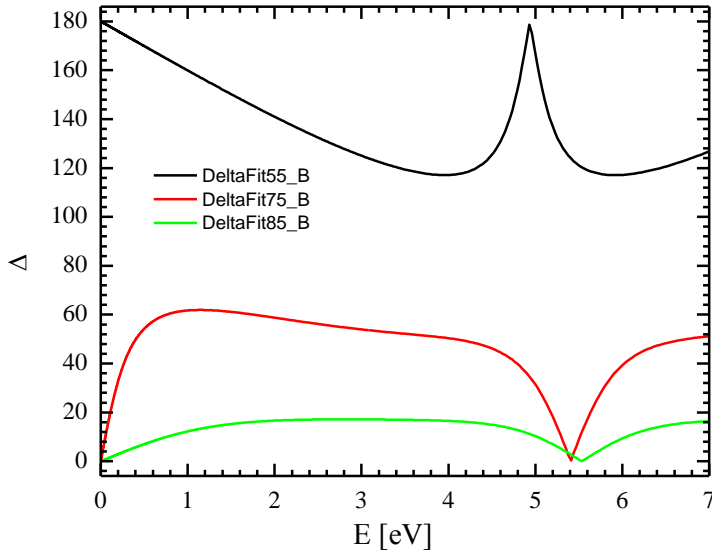
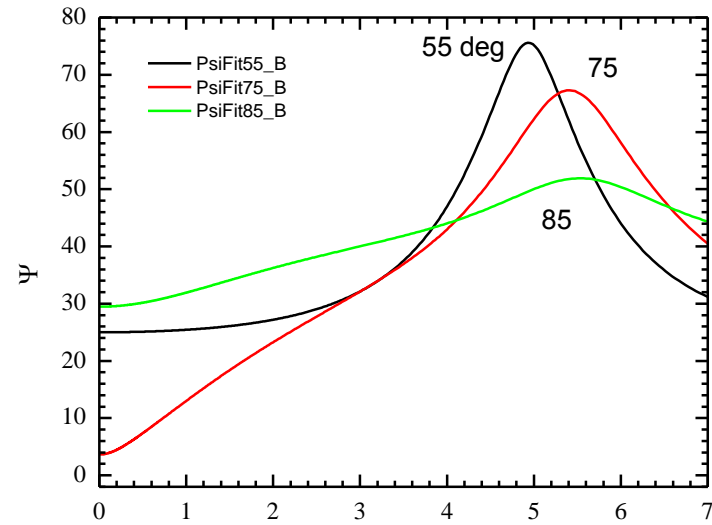
$$t_p^{\text{tot}} = \frac{t_{01p} t_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad t_s^{\text{tot}} = \frac{t_{01s} t_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$$

- Avšak index lomu a tloušťka vrstvy mohou být (jsou) korelované. Korelace se sejme pouze pokud měříme (alespoň částečně) v oblasti první destruktivní interference $dN/\lambda \sim 1/2$, tzn. vrstva je dostatečně tlustá nebo měříme s dostatečně malou vlnovou délkou. Pro UV ($\lambda=200\text{nm}$), $N=2$, dostáváme zhruba $d \sim 50 \text{ nm}$.

- Citlivost na tloušťku je v konkrétním případě kvantifikovaná chybou obdrženou při inverzní úloze. Korelace mezi různými parametry pak korelační maticí.

simulace odezvy vrstvy 50nm $n=1.5$ na substrátu $n=3.42$



- Převedení na pseudo dielektrickou funkci ukazuje „množství“ nezávislé informace v různých úhlech dopadu. Pseudodielektrická funkce je dielektrická funkce vypočtená za předpokladu izotropního polonekonečného vzorku
- Úhlová závislost pseudodielektrické funkce může být způsobena také anizotropií

metody zvýšení přesnosti určení tloušťky vrstvy (a tedy i její dielektrické funkce)

- víceúhlová elipsometrie – určení tloušťku typicky do oblasti 10-50nm na každé vlnové délce
- naměření další nezávislé informace: odrazivost, propustnost
- modelování dielektrické funkce vrstvy Kramers-Kronigovsky konzistentní funkcí: tloušťku již neurčujeme z každé frekvence nezávisle ale globálně pomocí modelové funkce

Inverzní (regresní) problém:

- měříme výsledek (odezvu), ne přímo vlastnosti materiálu
- vlastnosti materiálu (optické konstanty, anizotropie, tloušťky, nehomogenity...) jsou často spjaty s odezvou nelineárními a transcendentními rovnicemi, které nelze analyticky invertovat
- řešení je nutno hledat numericky, minimalizací rozdílu předpovědi modelu a měřených dat, typicky se jedná o sumu kvadrátů odchylek:

$$\sum_{\lambda, \theta} \left[\frac{(\Psi_{\text{exp}}(\lambda) - \Psi_{\text{teor}}(\lambda))^2}{\delta\Psi_{\text{exp}}(\lambda)^2} + \frac{(\Delta_{\text{exp}}(\lambda) - \Delta_{\text{teor}}(\lambda))^2}{\delta\Delta_{\text{exp}}(\lambda)^2} (\dots + t_{\text{corr}}T(\lambda) + r_{\text{corr}}R(\lambda)) \right]$$

← vážení pomocí chyb, které elipsometrické měření přímo naměří!

implementace regresního algoritmu („fitování“)

- hledání hodnot parametrů funkce prokládáním dat
 - resp. hledání hodnot parametrů, jejich chyb a korelační matice
- neoptimálnější numerická implementace minimalizace čtverců odchylek je Marquardt-Levenbergův (ML) algoritmus. Kdo chce vědět více, chodte na Numerické metody, J. Chaloupka
- implementace ML algoritmu:
 - gnuplot:
 - nejrychlejší způsob fitování („na pár řádků“)
 - volně stažitelný program
 - možnost definovat (i komplexní) složité funkce po částech
 - pro rozsáhlejší situace může být příliš jednoúčelové, avšak pro praktikum bohatě dostačující
 - implementace i Gaussova příp. Gassova-Lorentzova profilu
 - python:
 - skriptovací jazyk, nezávislý na platformách (linux, Windows)
 - implementovány různé minimalizační procedury včetně ML, viz scipy, numpy
 - pro složitější funkce pomalé

- C:
 - v GSL(Gnu scientific library) implementovány různé minimalizační procedury včetně ML
 - velmi rychlé
- C++:
 - přirozeně opět možno použít GSL, pro lin. algebru Eigen
 - implementace ML od P. Mikulíka na <http://www.sci.muni.cz/~mikulik/freewareCZ.html#marqfitp>
 - velmi rychlé, pro rozsáhlejší programy možnost využití všech výhod objektového programování
 - grafické rozhraní pomocí Qt + grafy v QCustomPlot
- řada dalších programových balíčků
 - Octave (zdarma) a Matlab, překvapivě nedávají chyby natož korelační matici
 - Origin, placené, (obtížné až nereálné pro složitější funkce)
 - LabView
 - Reffit: volně stažitelný program na analýzu optických dat s implementací ML algoritmu, viz <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html>

Vyhodnocení výsledku fitu

- Kvalitní regresní program vypočte kromě parametrů i jejich chyby. (Relativní) velikost chyby je mírou citlivosti metody na daný parametr. Vyhodnocení velikosti chyb je zcela zásadní krok v evaluaci:
koukat na chyby, koukat na chyby a koukat na chyby...
- dobrý regresní program by měl taktéž vypočítat korelační matici. Vysoké hodnoty elementů korelační matice (>95%) ukazují na korelované (svázané) parametry. Model není citlivý na parametry zvláště ale typicky na součin nebo podíl, případně součet apod.
- Více matematické metody zpracování měření, F. Munz

Ukázka kódu v gnuplotu pro fitování odrazivosti n-Si

```
#funkce musi byt v takovem poradí, aby az skript dojde k reflektivite, tak aby znal vsechny funkce co do ni ma vlozit
#Komplexni i se v terminologii gnuplotu pise jako {0,1}, coz znamena {0,1} = 0*Re + 1*i
e(x) = eINF+wp1**2/(-x**2-{0,1}*x*gamma1)

N(x) = sqrt(e(x)) #odmocnina z epsilon. Epsilon zavisi na w (omega).

R(x) = abs((N(x)-1)/(N(x)+1))**2 # ** je gnuplotovy termin pro ^; N(e) je N v zavislosti na e (epsilon)

# startovaci hodnoty parametru. Ve fitovani nelinearnimi funkcemi je nutne, aby byly dost blizko optimalnim hodnotam
eINF = 9
wp1 = 1780
gamma1 = 300

#fitovani. Jen pro zobrazeni funkce se startovacimi parametry --- DULEZITE!!! --- zaremovat znakem # nasledujici radku.
fit R(x) 'data.dat' using 1:2 via eINF, wp1, gamma1

#vykresleni dat a funkce
plot "data.dat" using 1:2 title "data" w l, R(x) w l title "fit,,

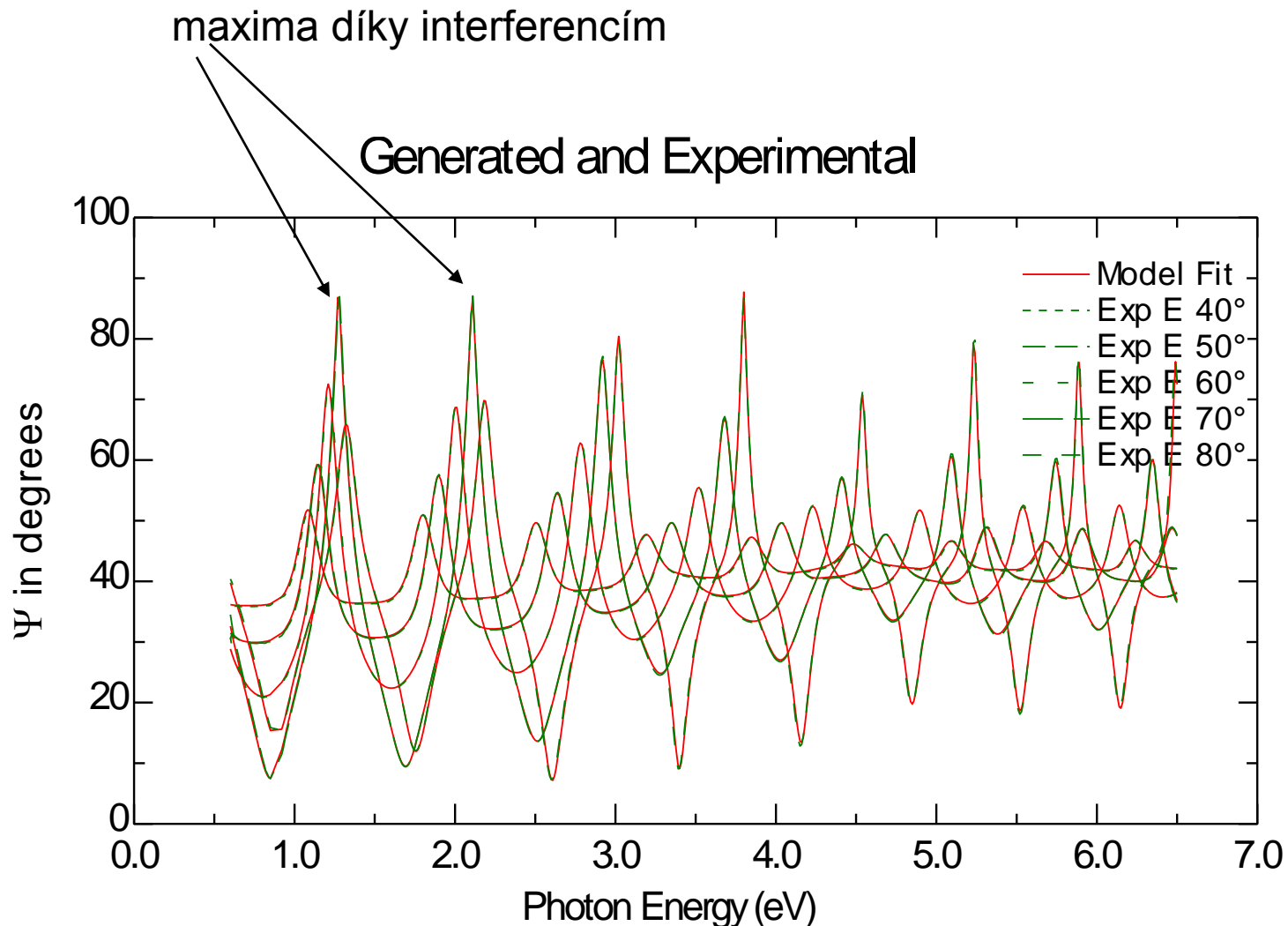
# vysledky fitu gnuplot uklada do souboru fit.log
```

Vědecká metoda

- Změřte data
- formulujte hypotézu (model)
- testujte hypotézu na naměřených datech včetně analýzy chyb
- opakujte od začátku

důležitá poznámka: Nikdy nemůžete dokázat, že hypotéza je správná. Pouze můžete ukázat, že je nesprávná, pokud neprojde testem, nebo že prošla testem (je koroborována). Více viz K. Popper, Logika vědeckého zkoumání

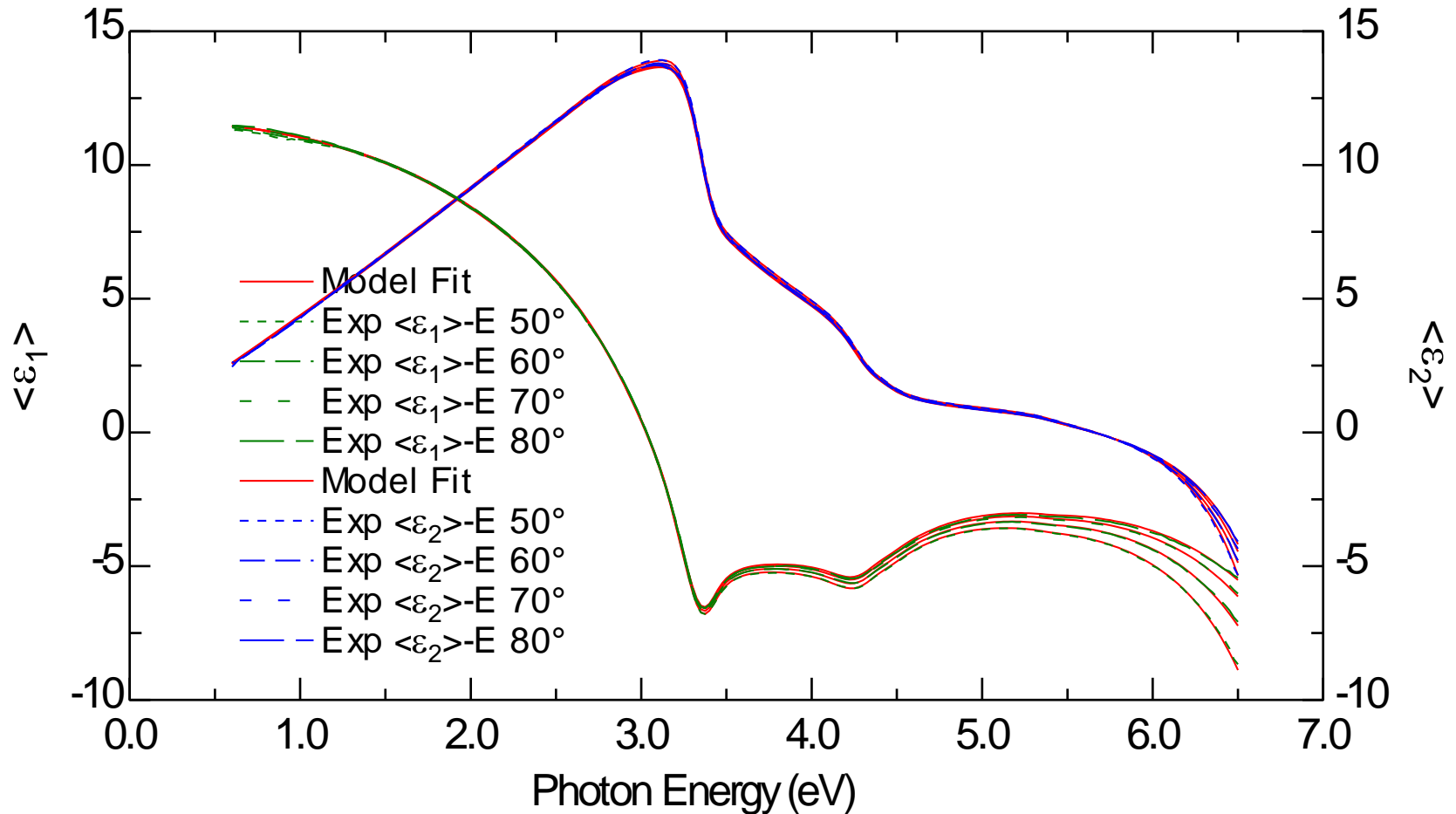
NIR-UV příklad 1: SiO₂ vrstva na Si



- fitováno modelem izolující vrstvy (Cauchy model) na Si substrátu $d=659 \pm 0.8\text{nm}$
- relativně tlustá vrstva, spektrum obsahuje několik interferenčních maxim, velmi dobře definovaný fit, malá chyba tloušťky

NIR-UV příklad 2: tenká SiO₂ vrstva na Si

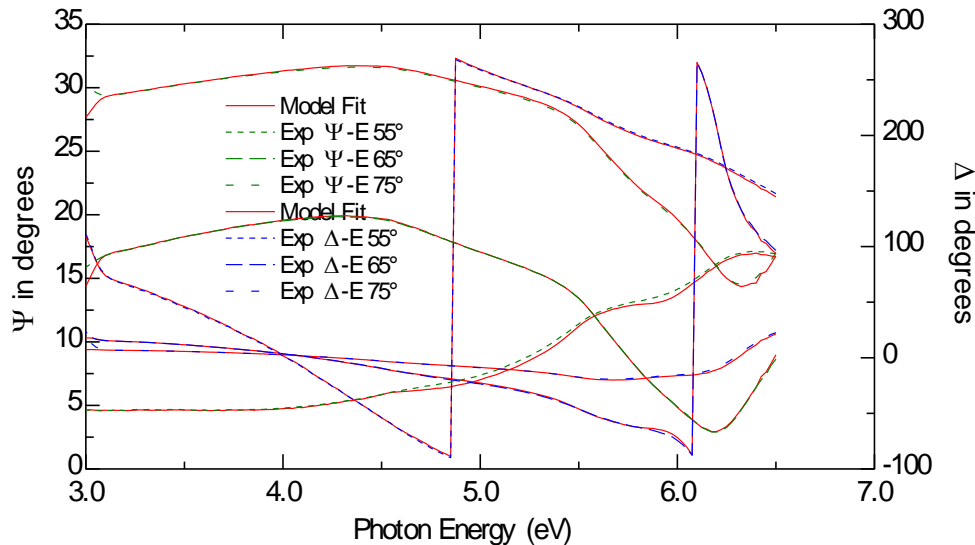
Generated and Experimental



- fitováno modelem izolující vrstvy (Cauchy model) na Si substrátu $d=22.5 \pm 0.1$ nm
- tenká vrstva, úhlová závislost pseudodielektrické vrstvy se oběhuje až nad 4 eV

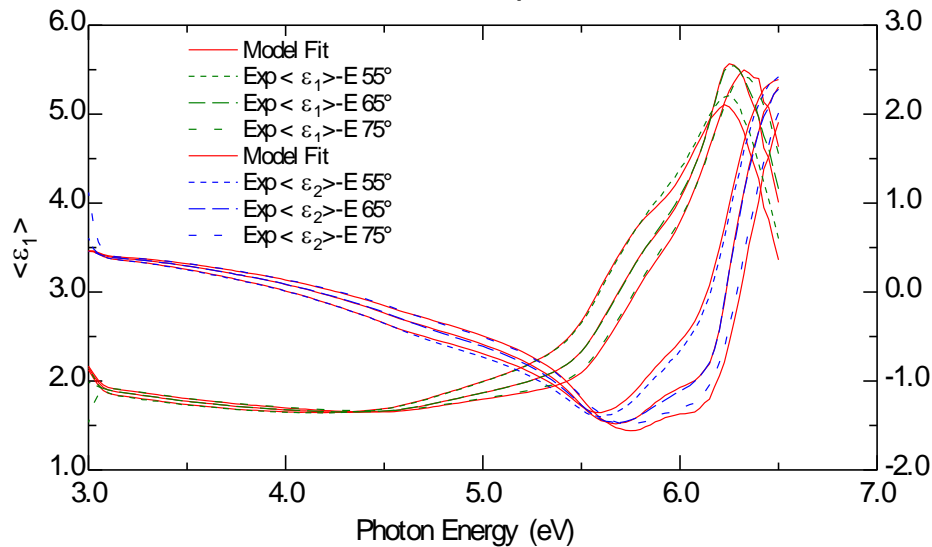
NIR-UV příklad 3: tloušťka styrenové vrstvy SAN

Generated and Experimental



- v závislosti Ψ a Δ můžou být špatně čitelné

Generated and Experimental



- nezávislost informace v různých úhlech dopadu odhalí přepočítání do pseudo-optických konstant

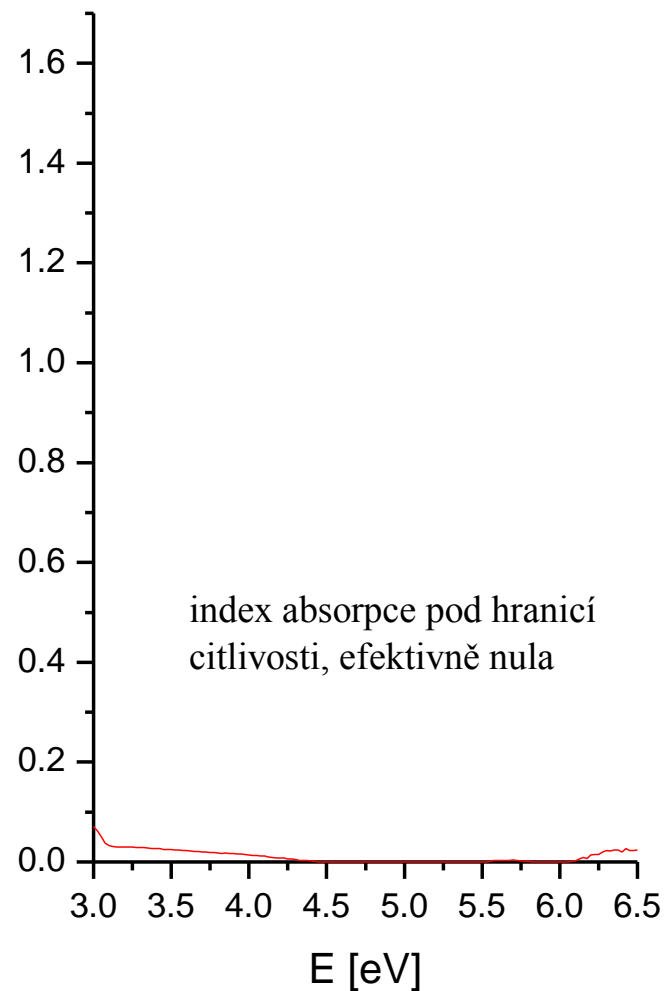
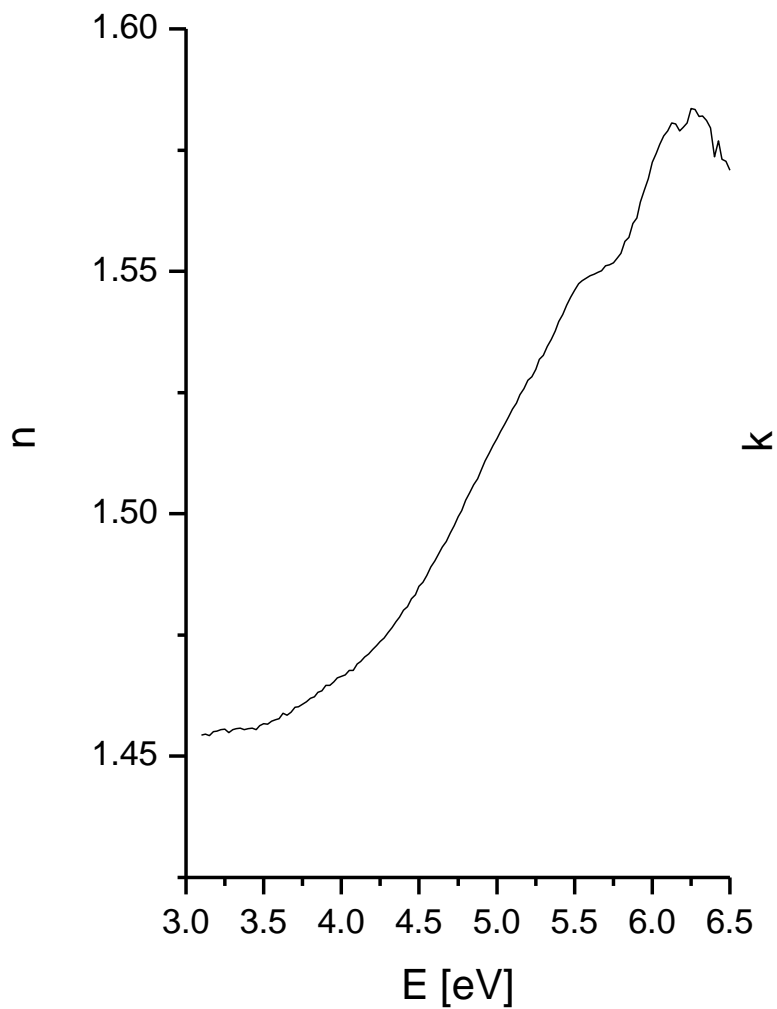
- modelováno bod po bodu, tzn. dielektrická funkce nezávisle na každé frekvenci + tloušťka. Substrát změřen nezávisle.

tloušťka 60.3 ± 0.3 nm

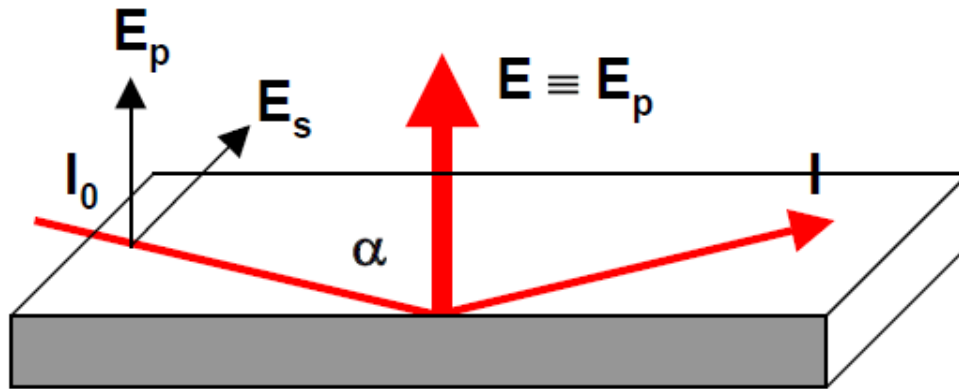
NIR-UV příklad 3: tloušťka styrenové vrstvy SAN

výsledek modelování bod po bodu

tloušťka 60.3 ± 0.3 nm



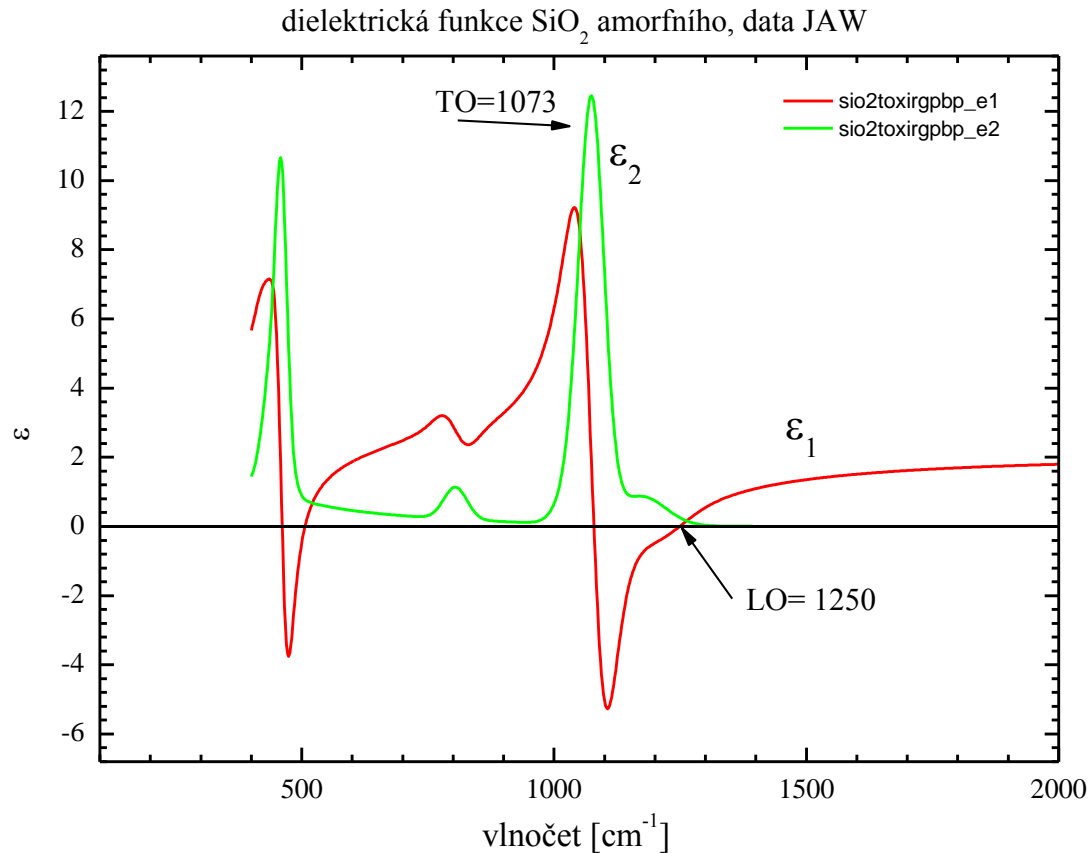
spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity



zdroj: M. Muller

- p-polarizovaná reflexe pod velkým úhlem 70-85 ° (v s-polarizaci není nic)
- excitace plasmonu polarizovaného kolmo na vrstvu v okolí longitudinálních (LO) frekvencí
- na LO frekvenci $\varepsilon_1(\text{LO})=0$, LO frekvence vždy větší než transversální optické (TO)

TO vs LO frekvence



- transversální optická (TO) frekvence : rezonance v ϵ_2 , „standardní“ frekvence rezonancí. Excitováno elmag. vlnou (transverzální sonda) v objemovém izotropním materiálu
- longitudinální optická (LO) frekvence: oblast kde $\epsilon_1=0$. „Standardně“ excitováno longitudinální sondou, např. elektrony (elektronová absorpční spektroskopie EELS). I s elmag. vlnou je možno pozorovat absorpce okolo LO za určitých podmínek: ohraničení materiálu rozhraními – Berremanův efekt (vrstvy, rozhraní), nebo v anizotropních materiálech

Berreman mode

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 130, NUMBER 6

15 JUNE 1963

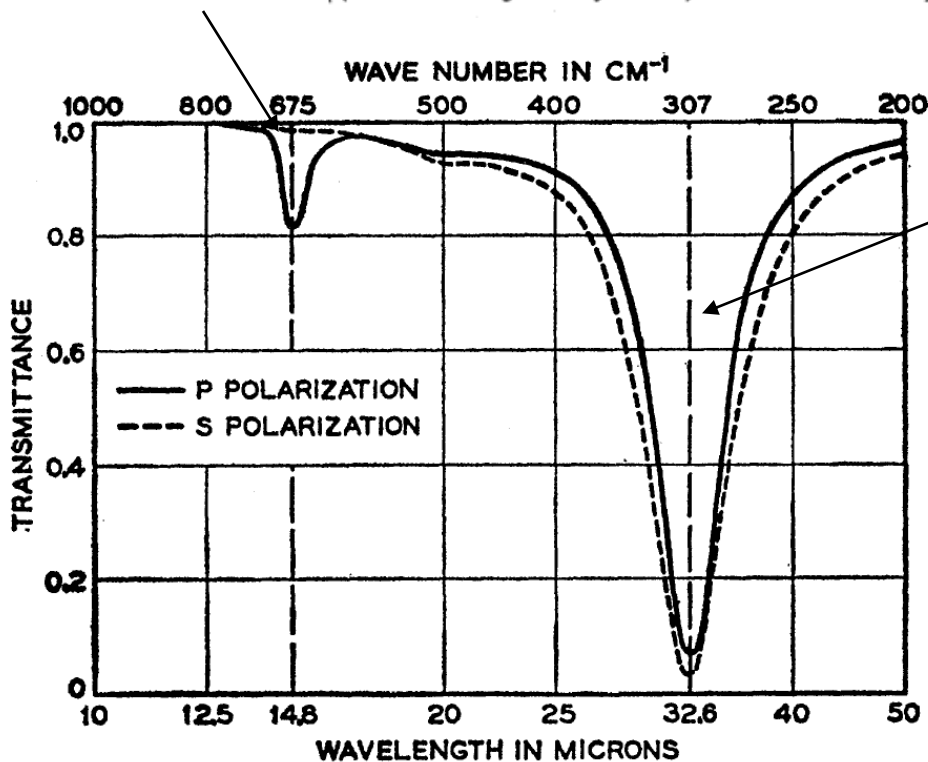
Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films

D. W. BERREMAN

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey

(Received 9 January 1963; revised manuscript received 26 February 1963)

LO frequency



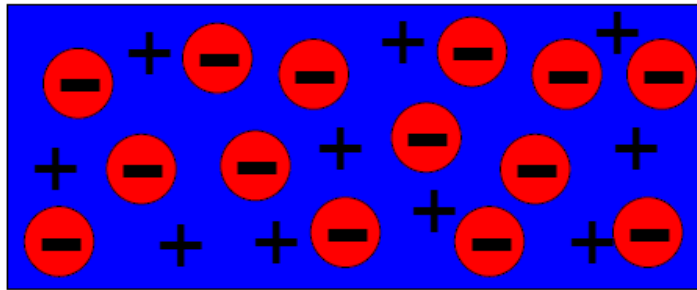
TO frequency

Times cited: 637

FIG. 1. Computed transmittance at room temperature of *s*-polarized and *p*-polarized radiation by a LiF film 0.20μ thick; radiation incident at 30 deg.

Ari Sihvola (*Electromagnetic mixing formulas and applications*):
 When conducting regions are embedded in an insulating matrix,
 charge is accumulated at the interfaces thus creating
 “macromolecules” - macroscopic polarization

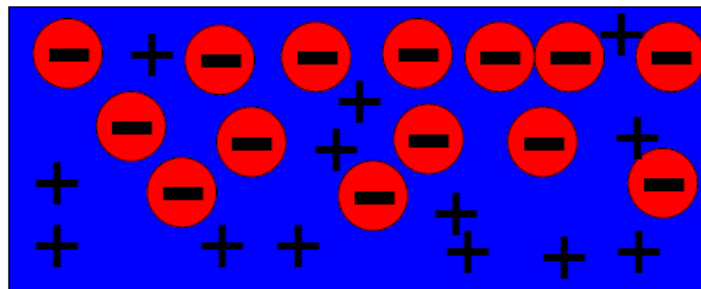
Microscopic view



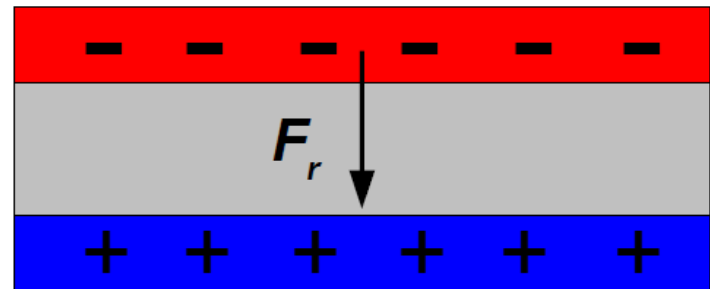
Averaged view



External electric field E

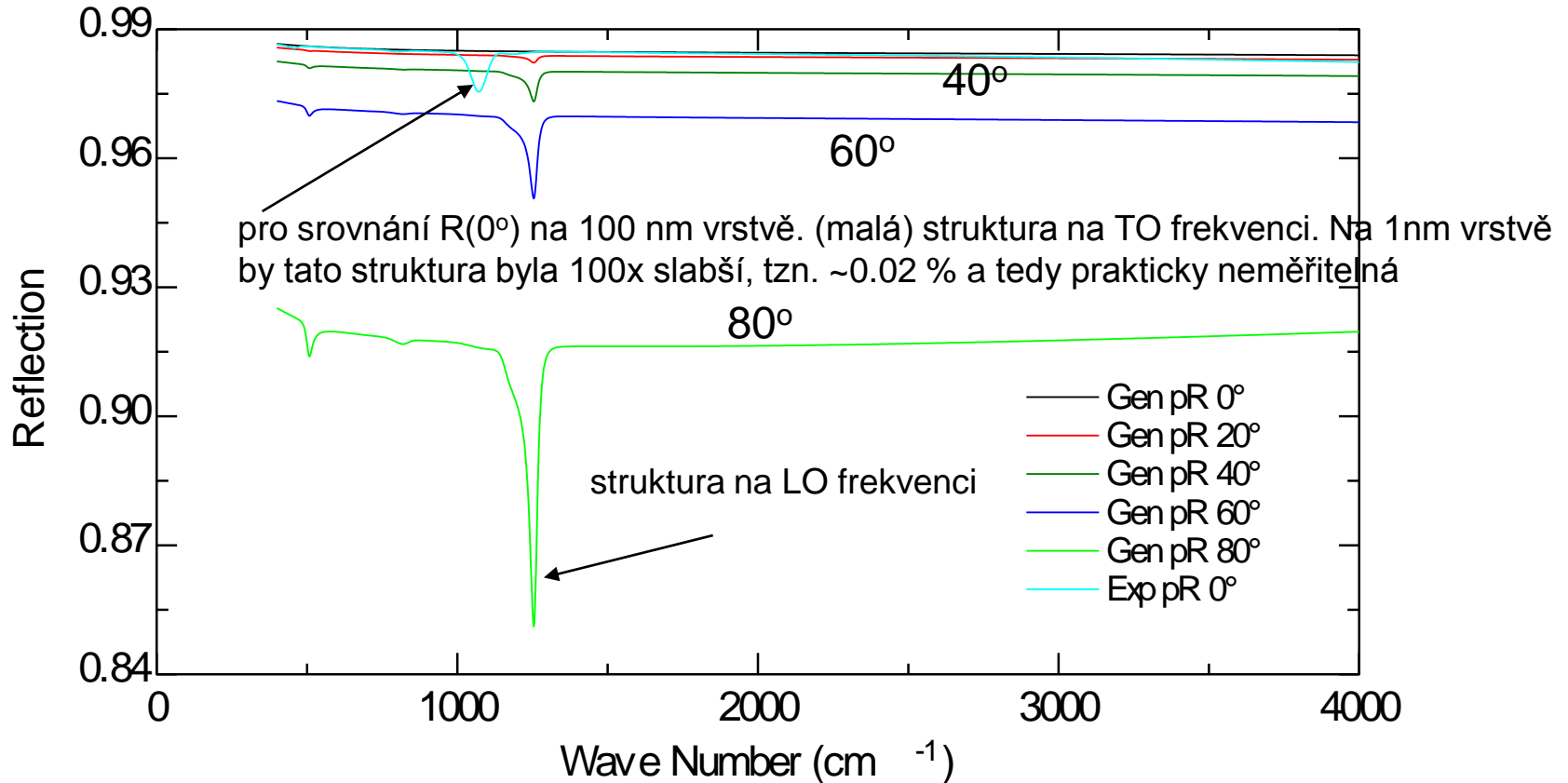


Restoring force $F_r \sim x^* e^* n$, $\omega^2 \sim e^* n / m^*$



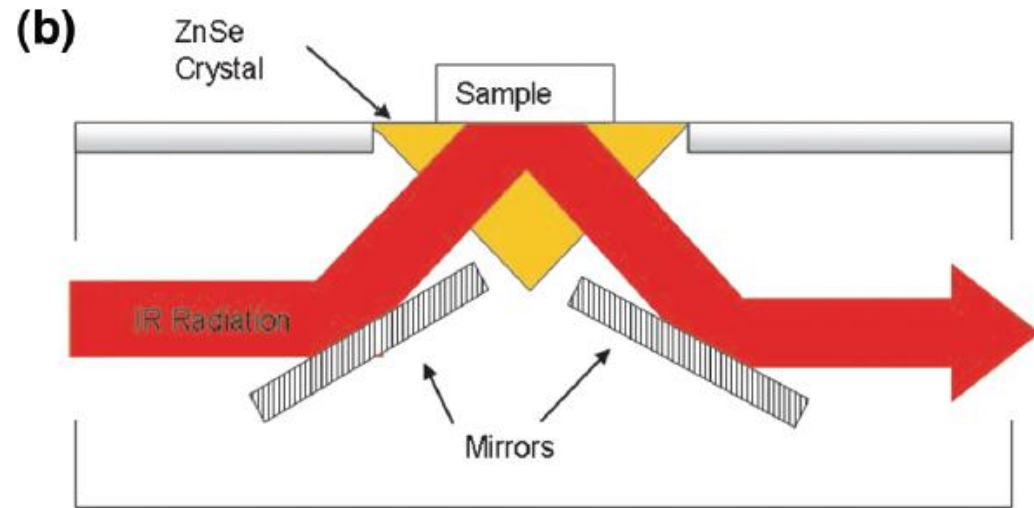
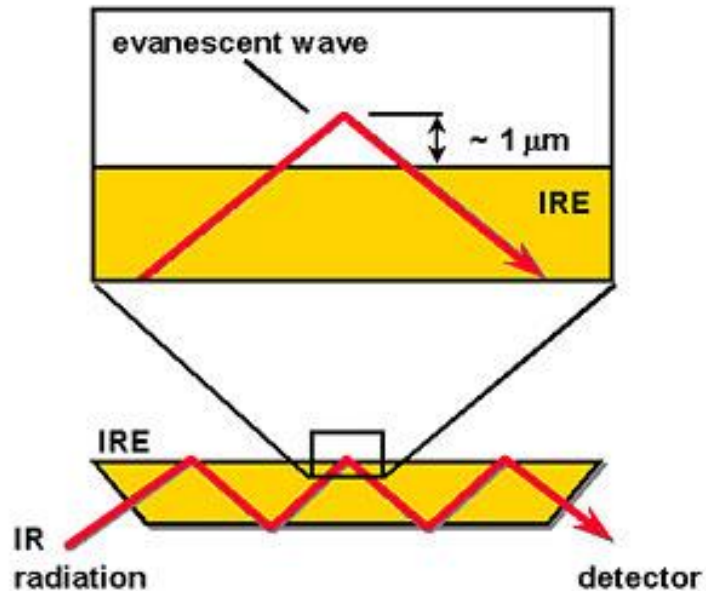
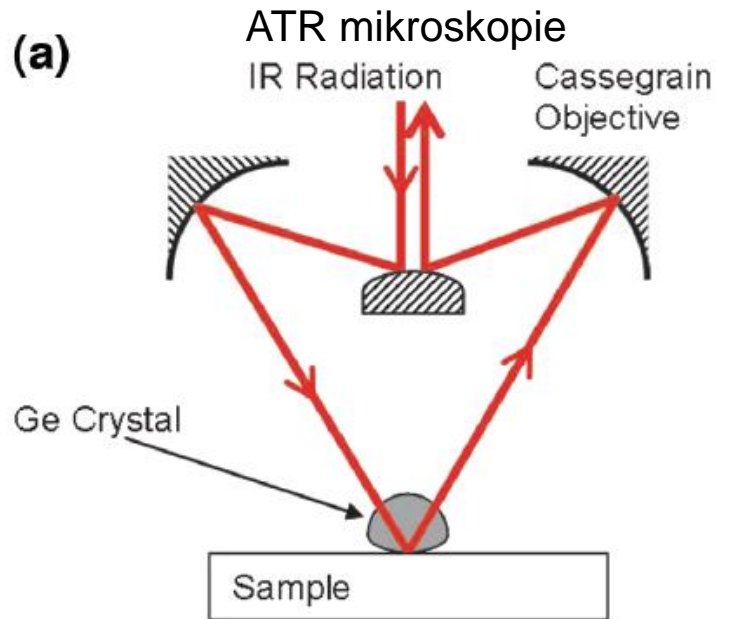
spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity

Generated and Experimental



- simulace p-polarizované odrazivosti 1nm vrstvy SiO₂ na zlatém substrátu pod různým úhlem dopadu
- tam kde na kolmém dopadu není prakticky nic měřitelné je na 80° až 8% struktura!
- citlivé na velmi tenké vrstvy – až mono atomární
- nejcitlivější na substrátech s velkou odrazivostí, např. na Si 10x slabší
- tento efekt se někdy nazývá Berremanův efekt, nebo Berremanův mód

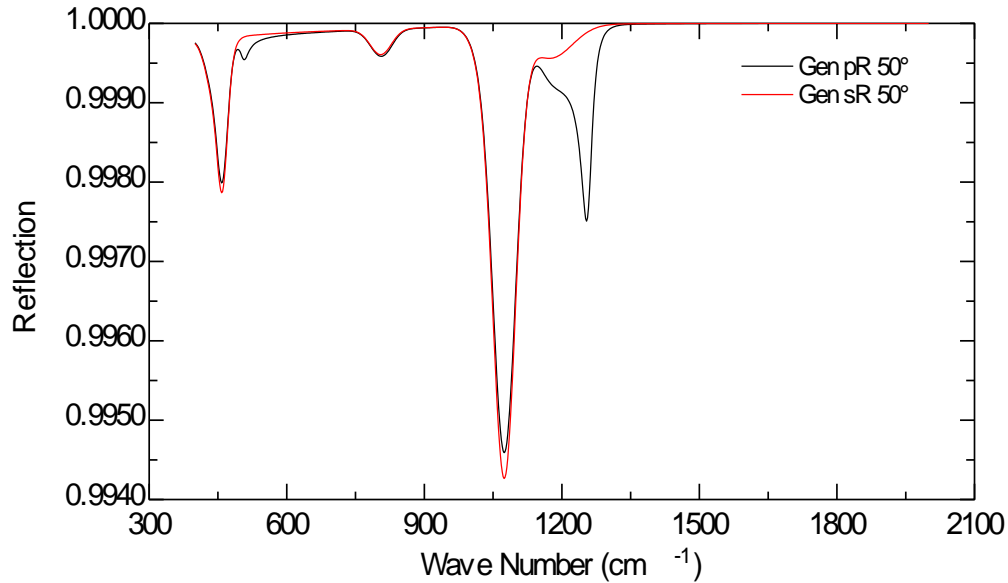
ATR – zeslabený úplný odraz (attenuated total reflection)



- záření prochází krystalem pod takovým úhlem, aby se totálně odráželo
- vzorek se přikládá do těsného kontaktu (max $1 \mu\text{m}$) s odraznou plochou
- již velmi slabé absorpční linie způsobí, velký pokles odrazivosti - velká citlivost na slabé čáry
- vhodné k měření kapalin a vzorků v kapalinách (např. biologické materiály)
- vlnová délka je v krystalu n -krát menší -> zlepšení prostorového rozlišení v mikroskopii

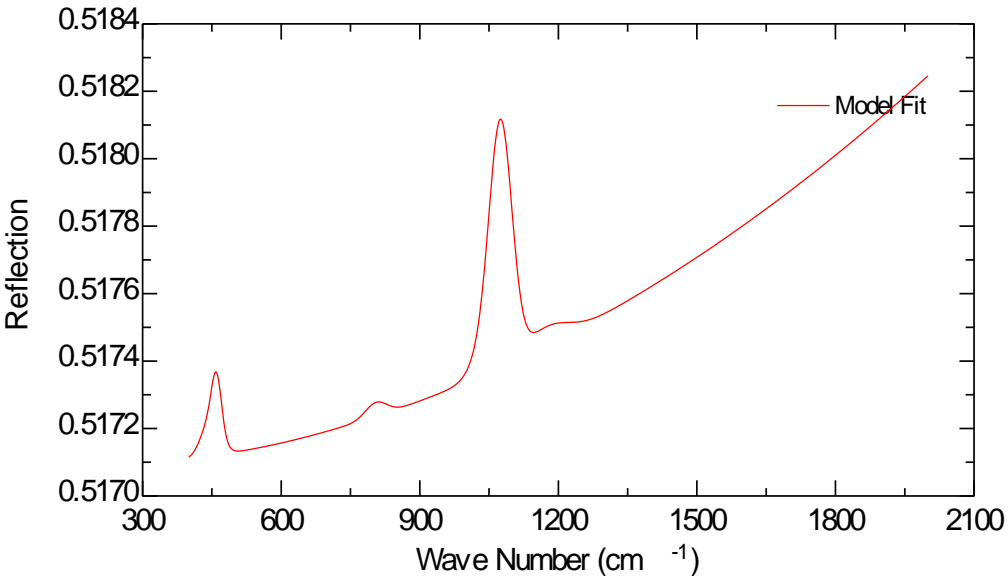
simulace ATR s 1nm vrstvou SiO₂

Generated Data

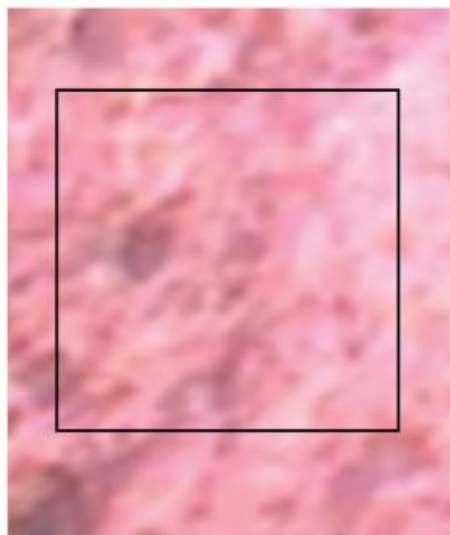


- simulace dopadu z Ge kryystalu pod 50°, na odrazné ploše je vrstva 1nm SiO₂
- až 0.5 % struktury. V p-polarizaci vidět i LO frekvence (Berremanův efekt)
- oproti GIR jsou dobře vidět i slabé absorpční čáry

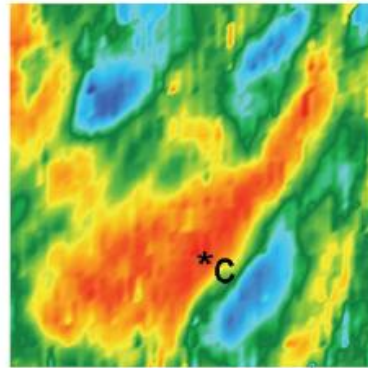
Generated Data



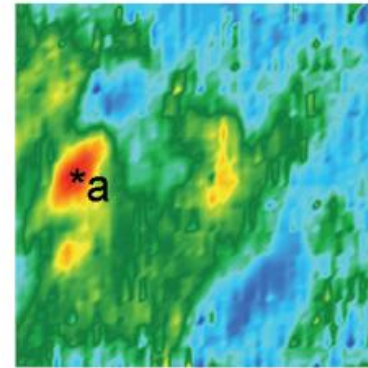
- stejná simulace, ale „opačně“ - s-polarizovaná reflexe na 1nm vrstvě SiO₂ na Ge substrátu
- struktury jsou asi o řád menší, zde už pod tyčkou úrovní šumu



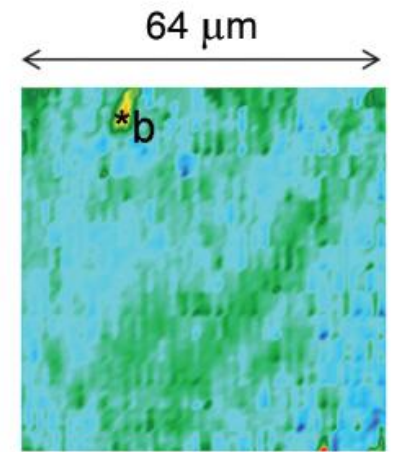
vysoké rozlišení!



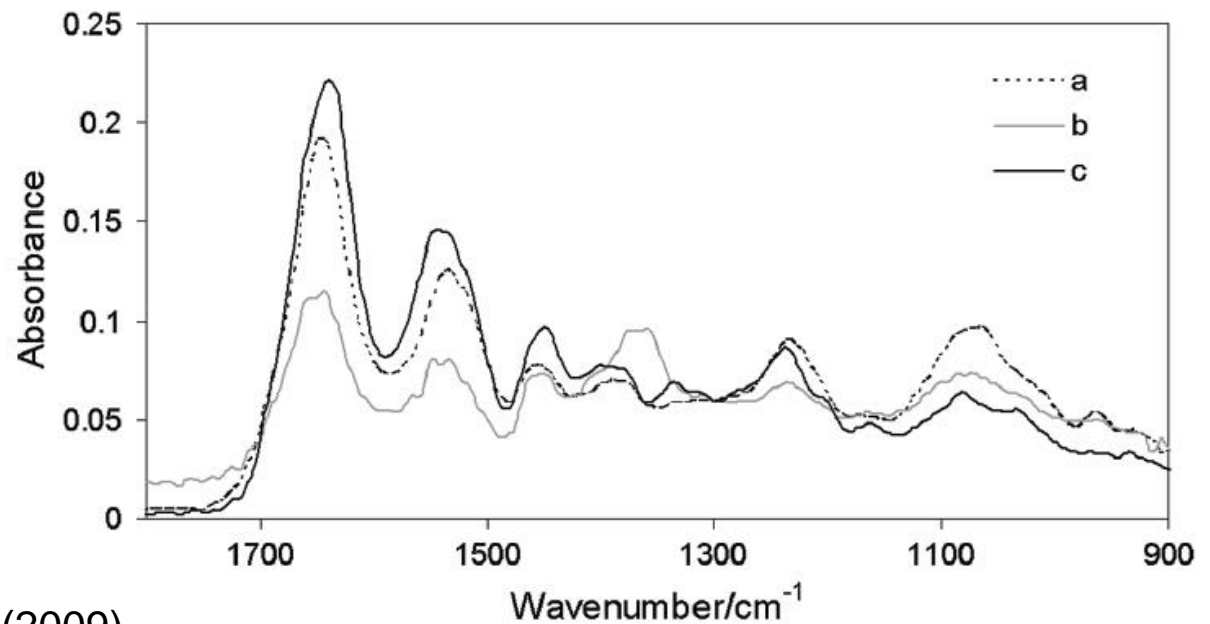
Protein (Amide I)



DNA/RNA (1080 cm⁻¹)



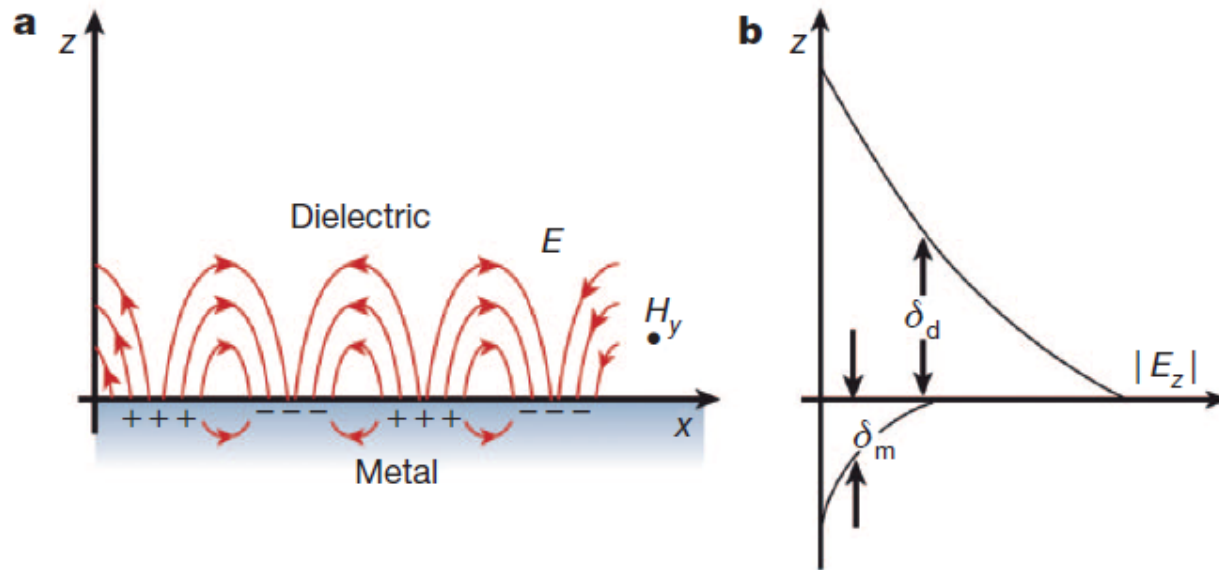
Carbonate (1354 cm⁻¹)



zdroj: S. G. Kazarian et al,
Applied spectroscopy 135A (2009)

FIG. 5. Micro-ATR-FT-IR images of an unstained 7 μm thick microtomed breast cancer tissue section. Representative images were created by plotting the integrated area of the corresponding IR bands with a straight baseline with appropriate integration limits. Spectra were extracted from the areas indicated on the images. The consecutive section (shown top left) was stained with hematoxylin and eosin to enable location of relevant tissue domains.

SPR (surface plasmon resonance)

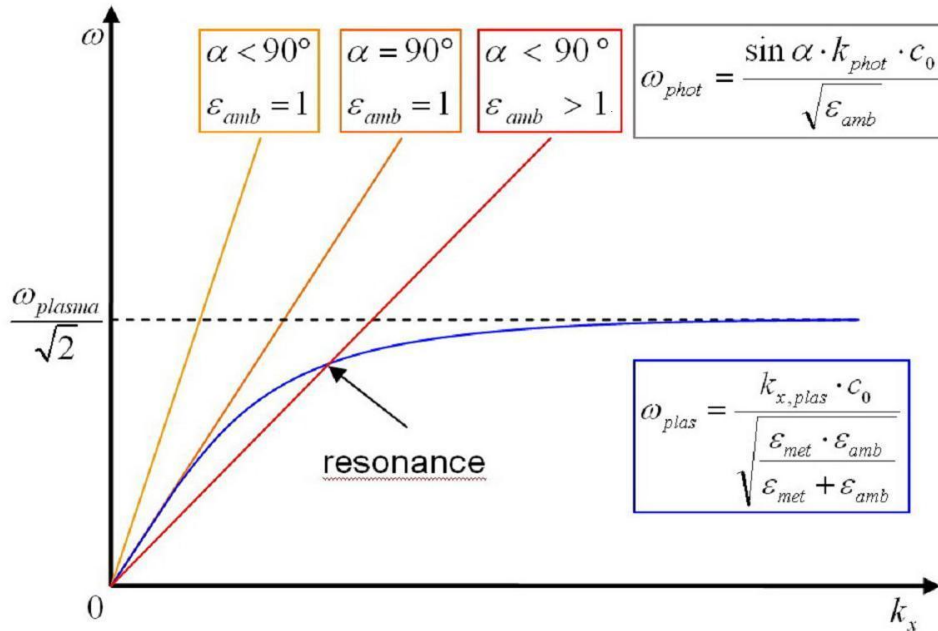


Box 2 Figure | Basics of surface plasmon polaritons. **a**, An SPP as a collective excitation at a metal–dielectric interface⁹⁹. The electromagnetic field (electric field, E , plotted in the z – x plane; magnetic field, H_y , sketched in the y direction) is drastically enhanced. **b**, The perpendicular field E_z decays exponentially with a characteristic length δ_d (of the order of the optical wavelength) in the dielectric and a characteristic length of δ_m (the skin depth) in the metal.

- povrchový plasmon (surface plasmon-polariton)=povrchová vlna náboje a elektrického pole

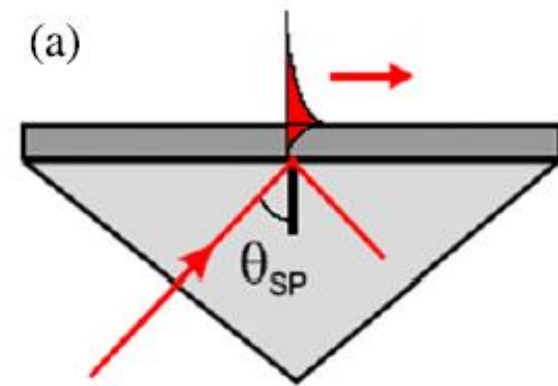
SPR (surface plasmon resonance)

projekce vlnového vektoru
dopadající vlny ve směru povrchu



zdroj: KIT, electrochemical surface systems

Excitace povrchového plasmonu zkrze hranol (tzv. Kretschmannova konfigurace)

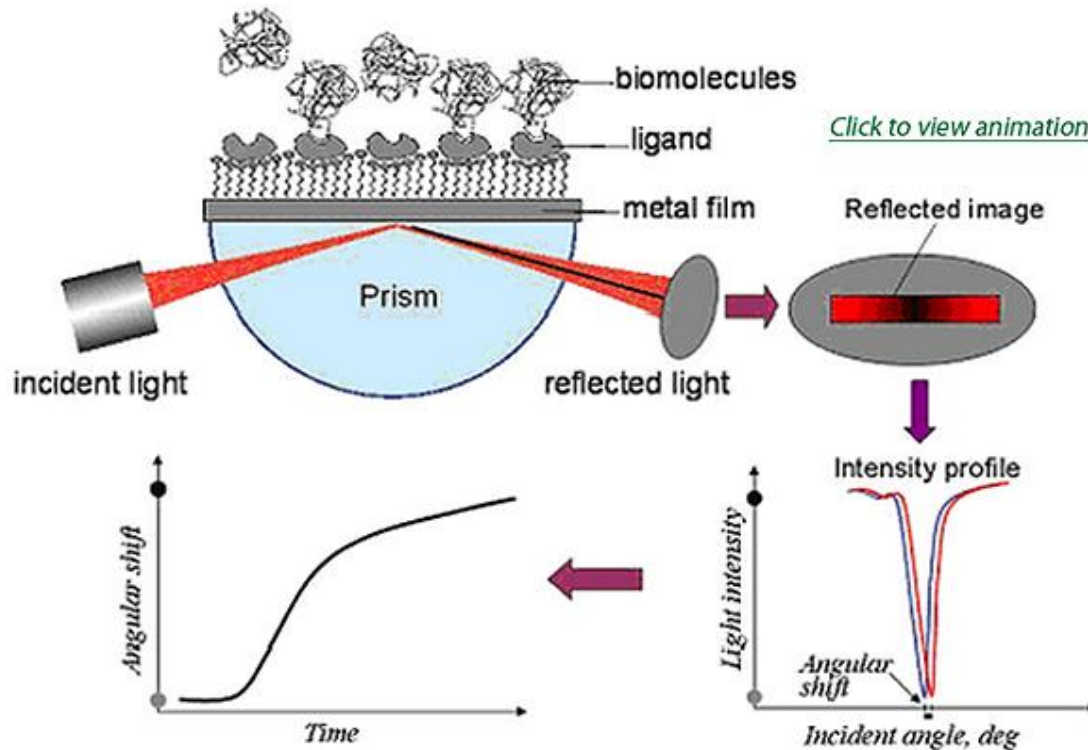


Zhang JPD 2012

- disperzní relace povrchového plasmonu (modrá) je vždy menší než energie volné vlny ve vakuu. Na ose x je projekce vlnového vektoru ve směru povrchu. α je úhel od kolmic
- aby se disperze světla protнула s disperzí plasmonu (jen tak dojde k excitaci) je nutno zvětšit vlnový vektor světla. To se děje za pomoci vstupu z prostředí s indexem lomu > 1
- je třeba odlišovat od plasmonu excitovaného při GIR. Plasmon v GIR je „mezirozhranní“ - potřebuje dvě rozhraní, nepotřebuje vstup z indexu lomu větší než 1

SPR (surface plasmon resonance)

zdroj: Biosensing instruments

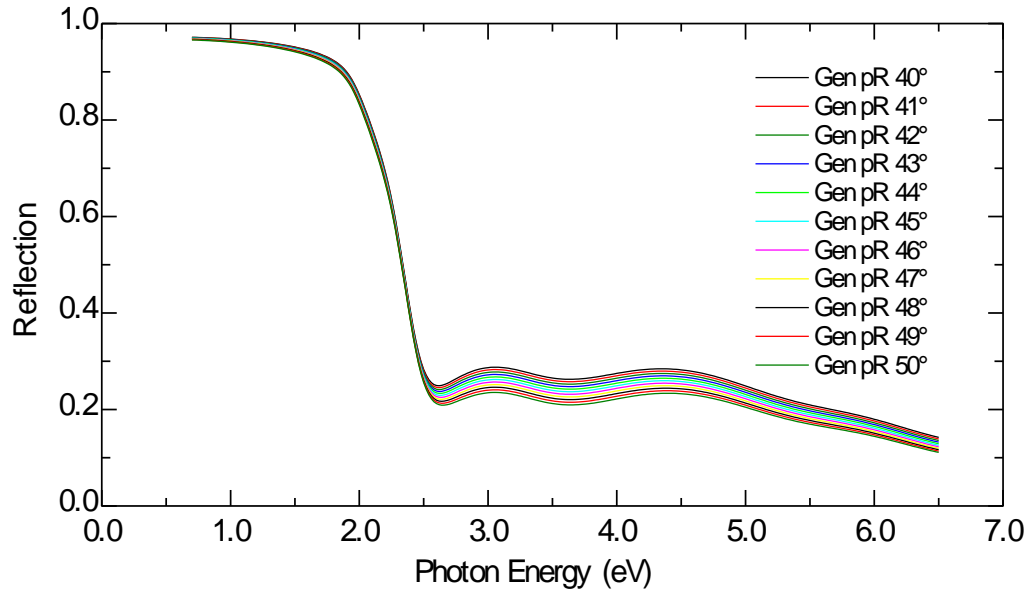


- vstup z prostředí o $n > 1$ je zprostředkovan polokoulí (umožňuje měnit úhel dopadu)

- SPR je extrémně citlivá na změny indexu lomu prostředí v bezprostřední blízkosti kovového filmu blízko frekvence rezonance
- při aktivaci povrchu ligandem je specifická citlivost na určitou biomolekulu – používané v detektorech

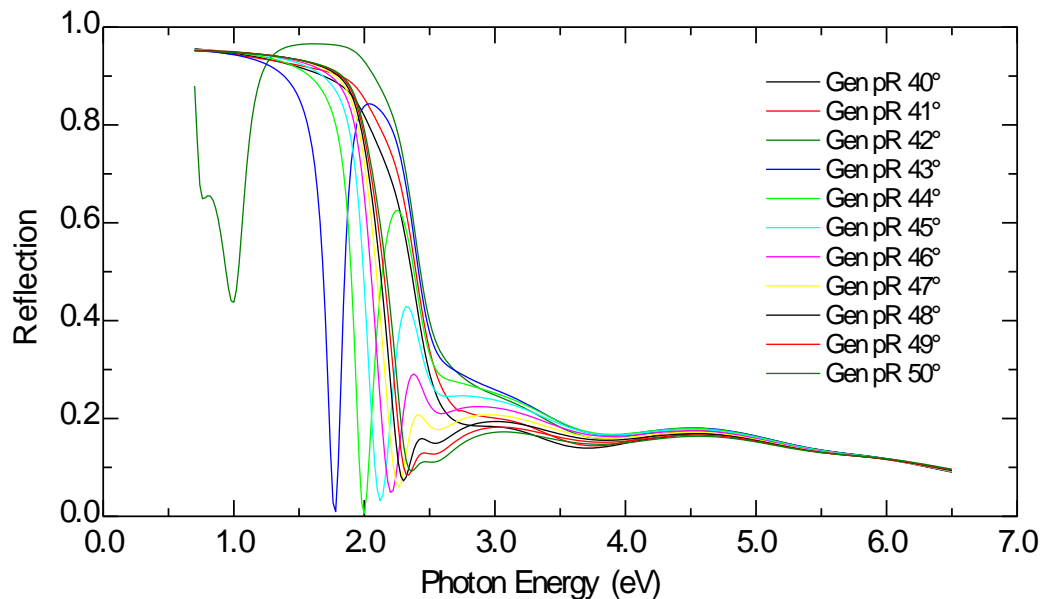
SPR (surface plasmon resonance)

Generated Data



- simulace p-polarizované odrazivosti 50nm vrstvy Au při dopadu ze vzduchu při úhlech 40-50°

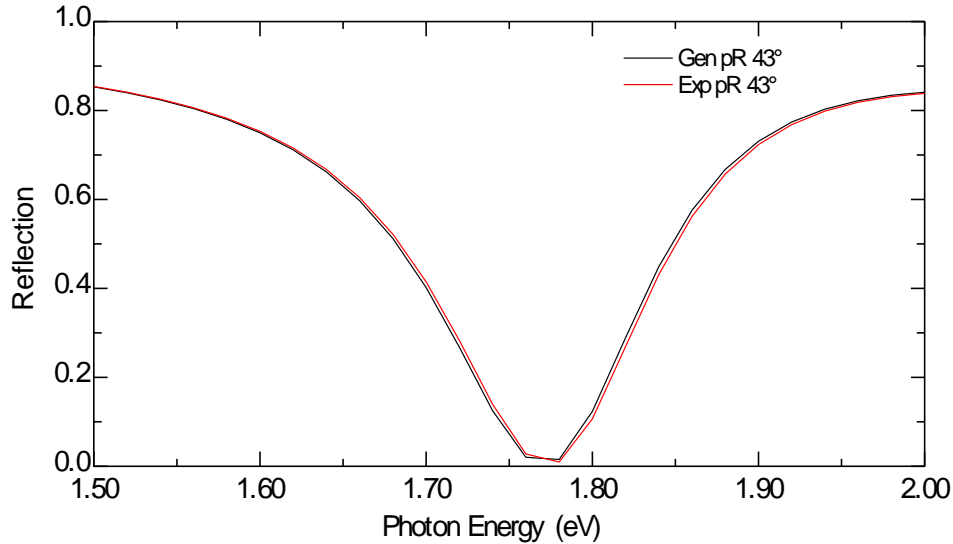
Generated Data



- stejná situace, ale dopad z prostředí z indexu lomu skla (BK7, $n \sim 1.5$)
- obrovské změny reflektivity až 90% odpovídají vybuzení (absorpci) na povrchovém plasmonu

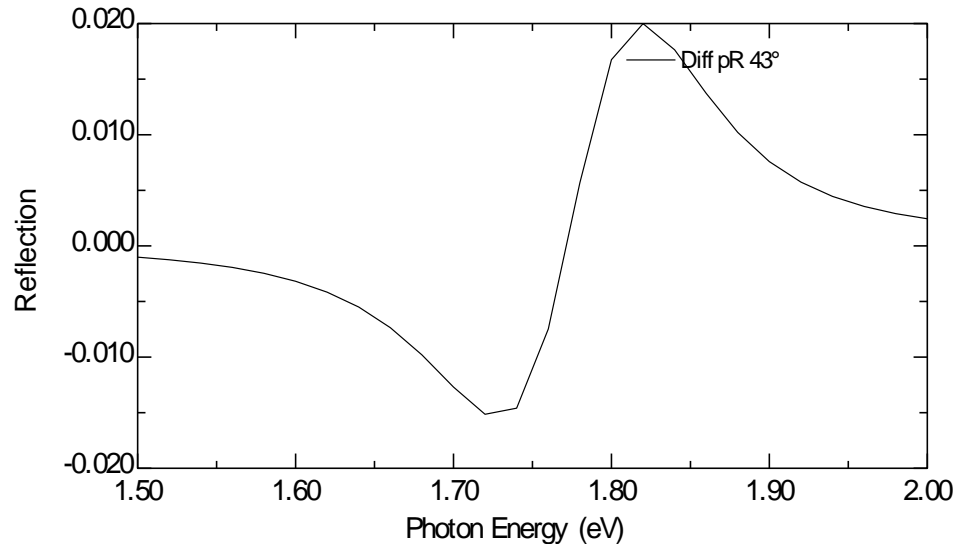
SPR (surface plasmon resonance)

Generated and Experimental



- úhel 43°
- posunutí resonance při depozici 1Å vrstvy izolantu -CaF₂, (méně než 1 atomová vrstva)
- nezáleží na charakteru vrstvy

Difference: Generated-Experimental Data



- rozdílové spektrum předcházejícího případu, změny až 2%, tedy lehce detekovatelné

CD – cirkulární dichroismus

- rozdíl v absorpci levo- (L) a pravotočivě (R) kruhově polarizovaného světla
- typicky generované látkama s chirální (šroubovitou strukturou), tedy typicky proteiny, DNA atp.
- optická aktivita je rozdíl indexu lomu pro levo a pravotočivě kruhově polarizované látky (např. fruktóza). Způsobuje stáčení roviny polarizace.

rozdílová absorbance $\Delta A = A_L - A_R$

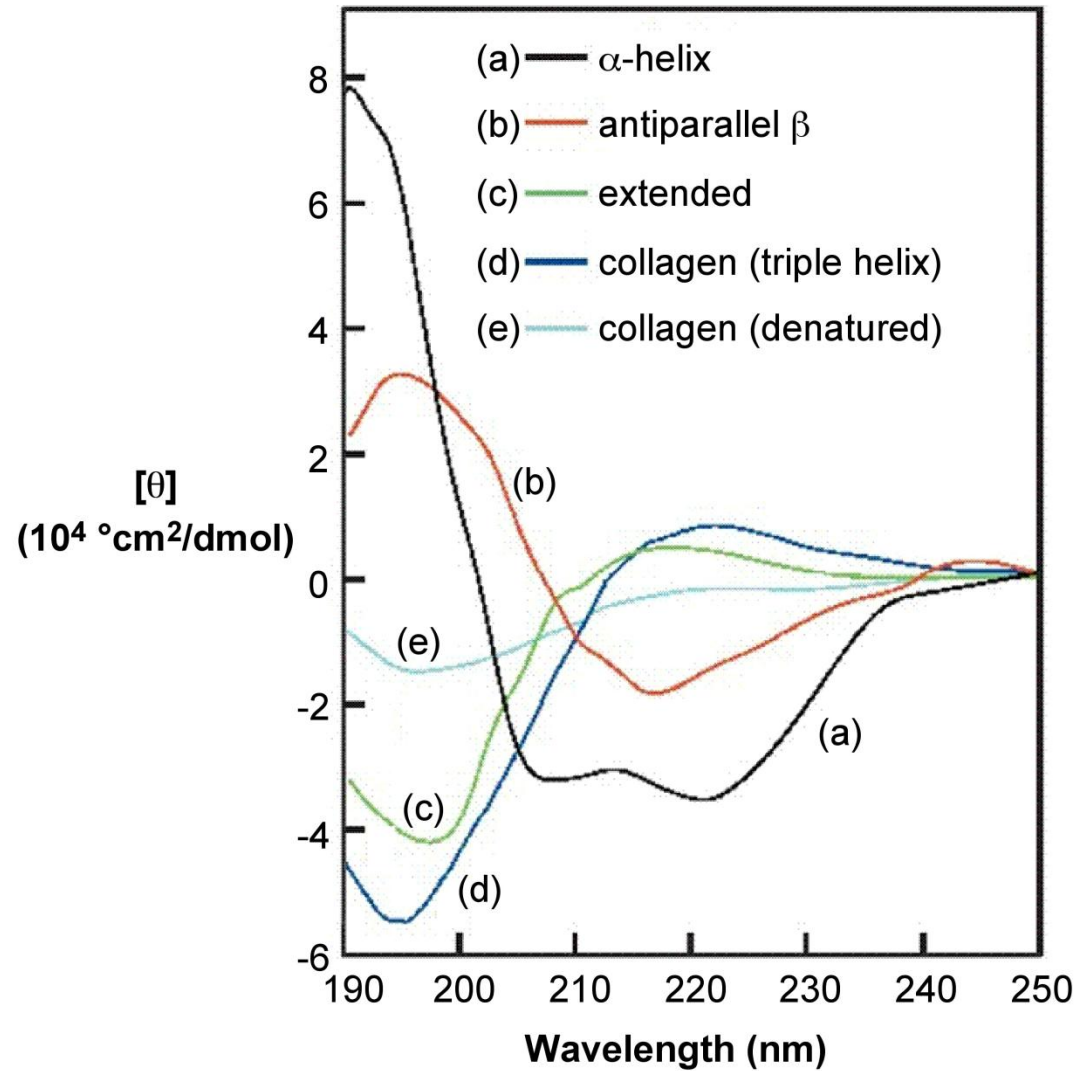
s použitím Beer-Lambertova zákona $\Delta A = (\varepsilon_L - \varepsilon_R)cd = \Delta \varepsilon cd$

d - délka kyvety, c – molární koncentrace
 $\varepsilon_L, \varepsilon_P$ – molární absorpční koeficienty

- z historických důvodů se vynáší data pomocí molární elipticity $\theta[\text{deg}] = 3298 \Delta \varepsilon$
- používaná v VIS-UV oblasti, NIR i IČ.

CD – sekundární struktura proteinů

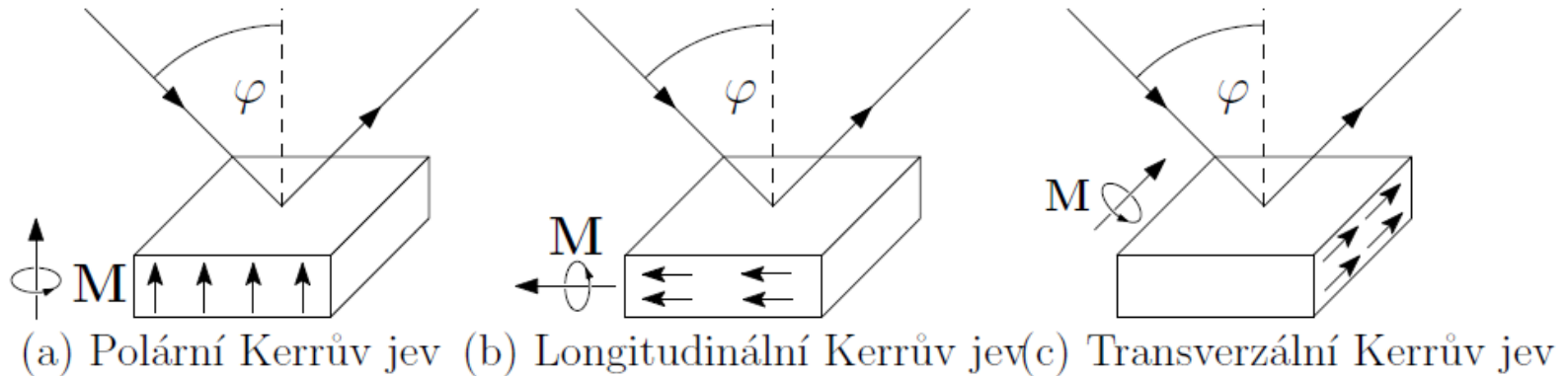
- typická ukázka CD z UV oblasti demonstrující citlivost CD na sekundární strukturu proteinů (α -helix, β -skládání list)



Kerrův jev

- jedná se o stáčení polarizační roviny lineárně polarizovaného světla při odrazu vzorku s magnetizací (nebo v magnetickém poli)
- Faradayův jev je to samé, jen při průchodu vzorkem

Konfigurace Kerrova měření:



Kerrův jev

- Newtonovy rovnice Lorenzova oscilátoru v magnetickém poli:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + \frac{eB_Z}{m} \frac{dy}{dt} = eE_{x,0} \frac{e}{m} e^{i\omega t},$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \Gamma \frac{dy}{dt} + \omega_0^2 y - \frac{eB_Z}{m} \frac{dx}{dt} = eE_{y,0} \frac{e}{m} e^{i\omega t},$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \Gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = eE_{z,0} \frac{e}{m} e^{i\omega t},$$

$$\tilde{x}_0 = \frac{e}{m} \frac{i\omega_c \omega E_{y,0} - E_{x,0} \omega^2 + iE_{x,0} \omega \Gamma + E_{x,0} \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega \Gamma)^2 - \omega^2 \omega_c^2},$$

$$\tilde{y}_0 = \frac{e}{m} \frac{-i\omega_c \omega E_{x,0} - E_{y,0} \omega^2 + iE_{y,0} \omega \Gamma + E_{y,0} \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega \Gamma)^2 - \omega^2 \omega_c^2}.$$

$$\tilde{z}_0 = \frac{eE_{z,0}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)}.$$

cyklotronová frekvence:

$$\omega_c = -\frac{eB_Z}{m}$$

Kerrův jev

- odpovídající tenzor dielektrické funkce obsahuje nediagonální komponenty. Právě nediagonální komponenty vedou ke stáčení roviny polarizace

$$\tilde{\epsilon}_{xx} = \tilde{\epsilon}_{yy} = 1 + \omega_p^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma)^2 - \omega^2\omega_c^2},$$

$$\tilde{\epsilon}_{zz} = 1 + \omega_p^2 \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega},$$

$$\tilde{\epsilon}_{xy} = -\tilde{\epsilon}_{yx} = \omega_p^2 \frac{i\omega\omega_c}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma)^2 - \omega^2\omega_c^2},$$

plasmová frekvence:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

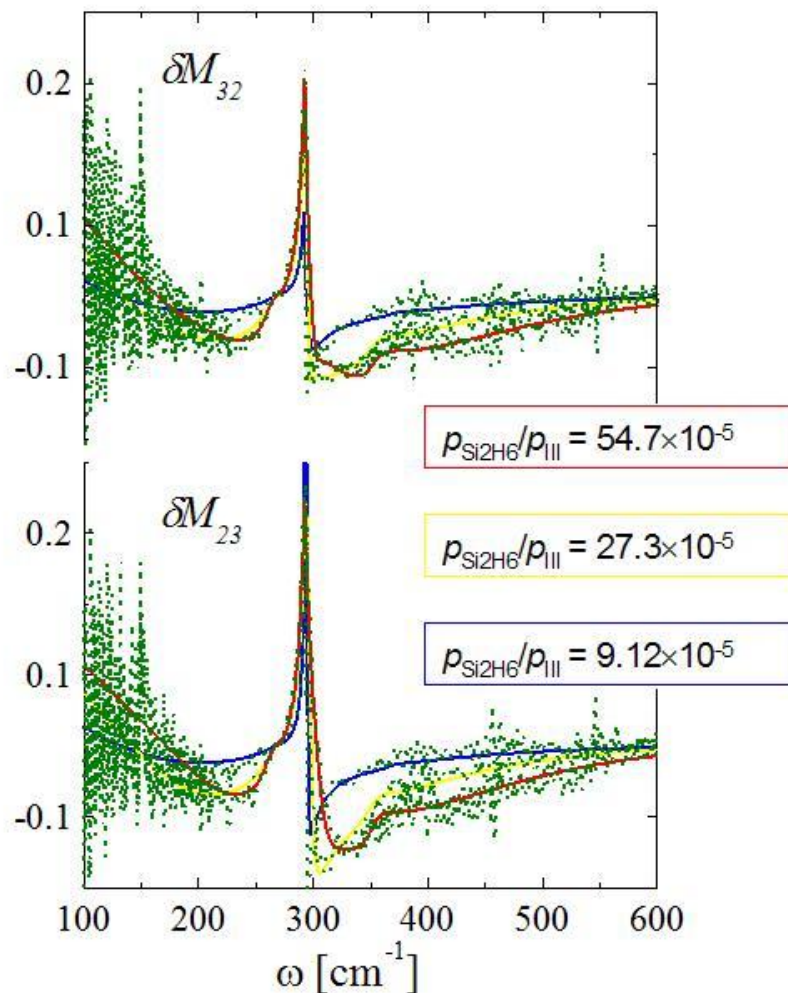
$$\omega_c = -\frac{eB_z}{m}$$

$$\hat{\epsilon}_p = \begin{bmatrix} \tilde{\epsilon}_1 & -i\tilde{\epsilon}_2 & 0 \\ i\tilde{\epsilon}_2 & \tilde{\epsilon}_1 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\epsilon}_3 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{xx} &= \tilde{\epsilon}_{yy} = \tilde{\epsilon}_1, \\ \tilde{\epsilon}_{xy} &= -i\tilde{\epsilon}_2, \end{aligned}$$

z nediagonální komponenty můžeme určit efektivní hmotnost nezávisle na koncentraci nositelů

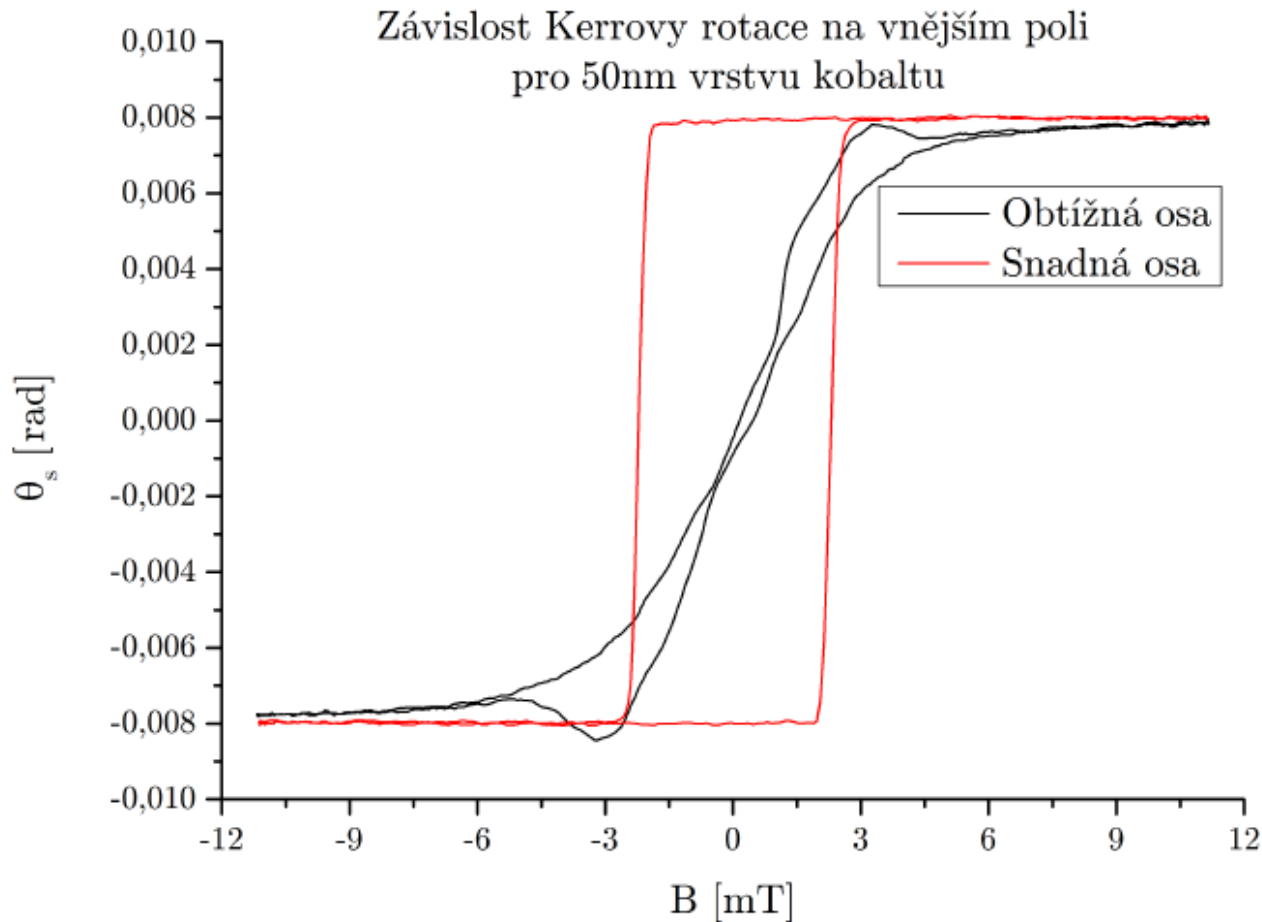
Určení efektivní hmotnosti pomocí Kerrova jevu

- diferenční (v $B \pm 3T$) elementy Muellerovy matice M_{32} a M_{23} (jsou to elementy úměrné stočení polarizace) ve třech různě borem dopovaných vrstvách InGaAs na GaAs substrátu,
- analýzou bylo možno zjistit efektivní hmotnost – bezkontaktně, pod krycí vrstvou



m^* [m_0]	N [10^{17} cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]
GaAs		
0.067		
$B_{0.037} \text{In}_{0.06} \text{Ga}_{0.903} \text{As:Si}$		
0.093 ± 0.003	5.9 ± 0.3	888 ± 22
0.097 ± 0.003	4.1 ± 0.2	976 ± 19
0.100 ± 0.004	2.3 ± 0.3	803 ± 20
InAs		
0.023		

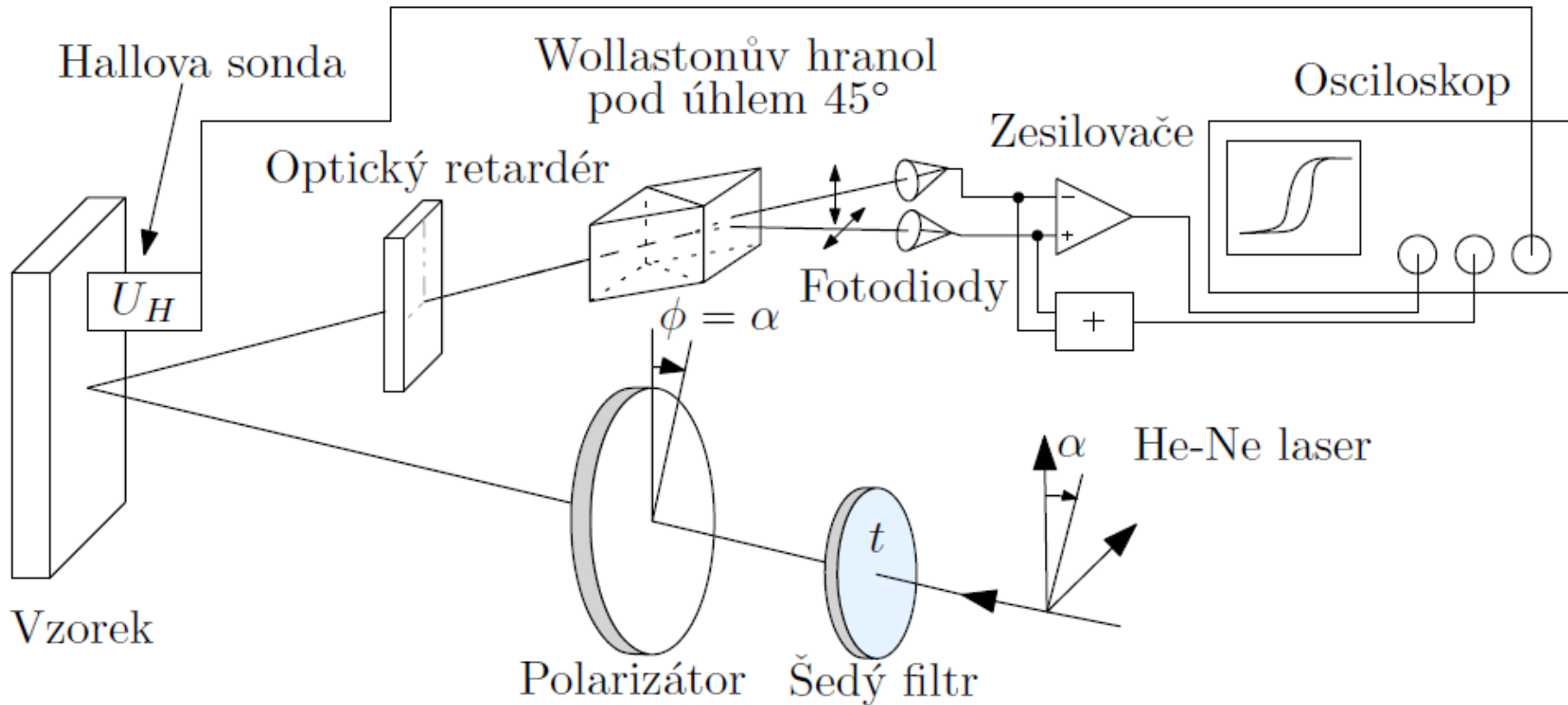
Kerrův jev



- Pomocí Kerrovy rotace můžeme měřit např. hysterezní smyčku magnetických materiálů. Měřeno s He-Ne laserem. Velikost signálu cca 0.6° . Signál šum je asi 1:100, tzn. pod 0.01° . Pro takovou citlivost je potřeba speciální dedikované aparatury, viz následující slide.

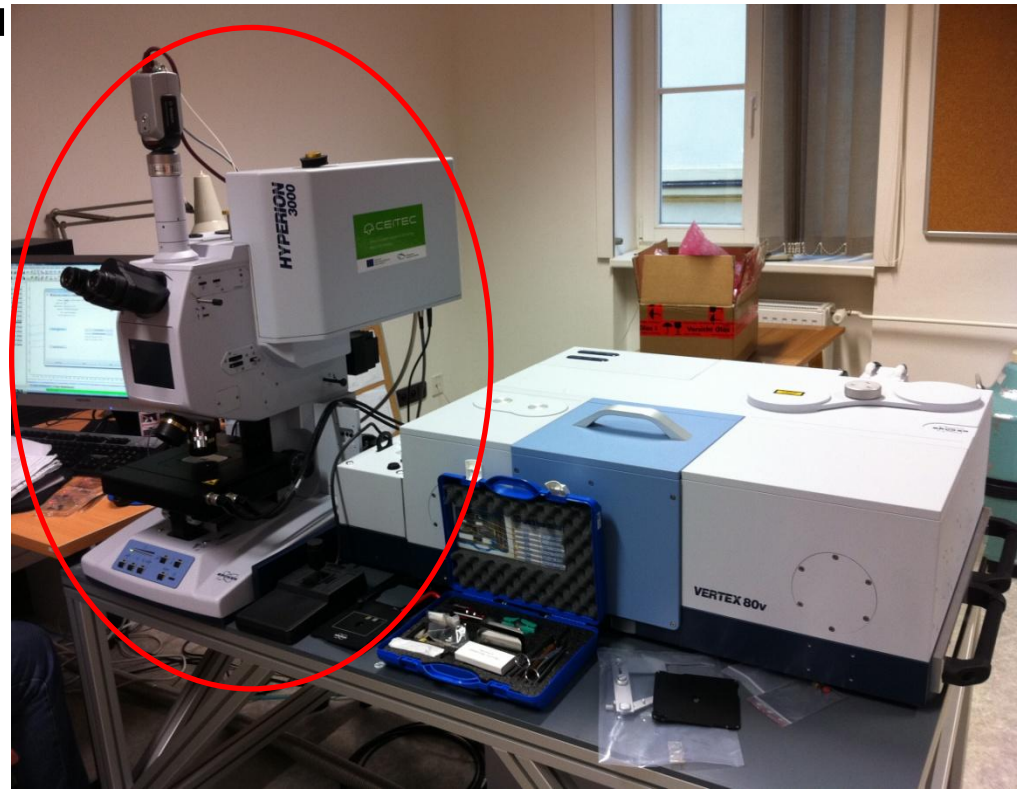
Kerrův jev

- princip měření malých úhlů díky Kerrově jevu ve VIS:



Infračervená mikro-spektroskopie

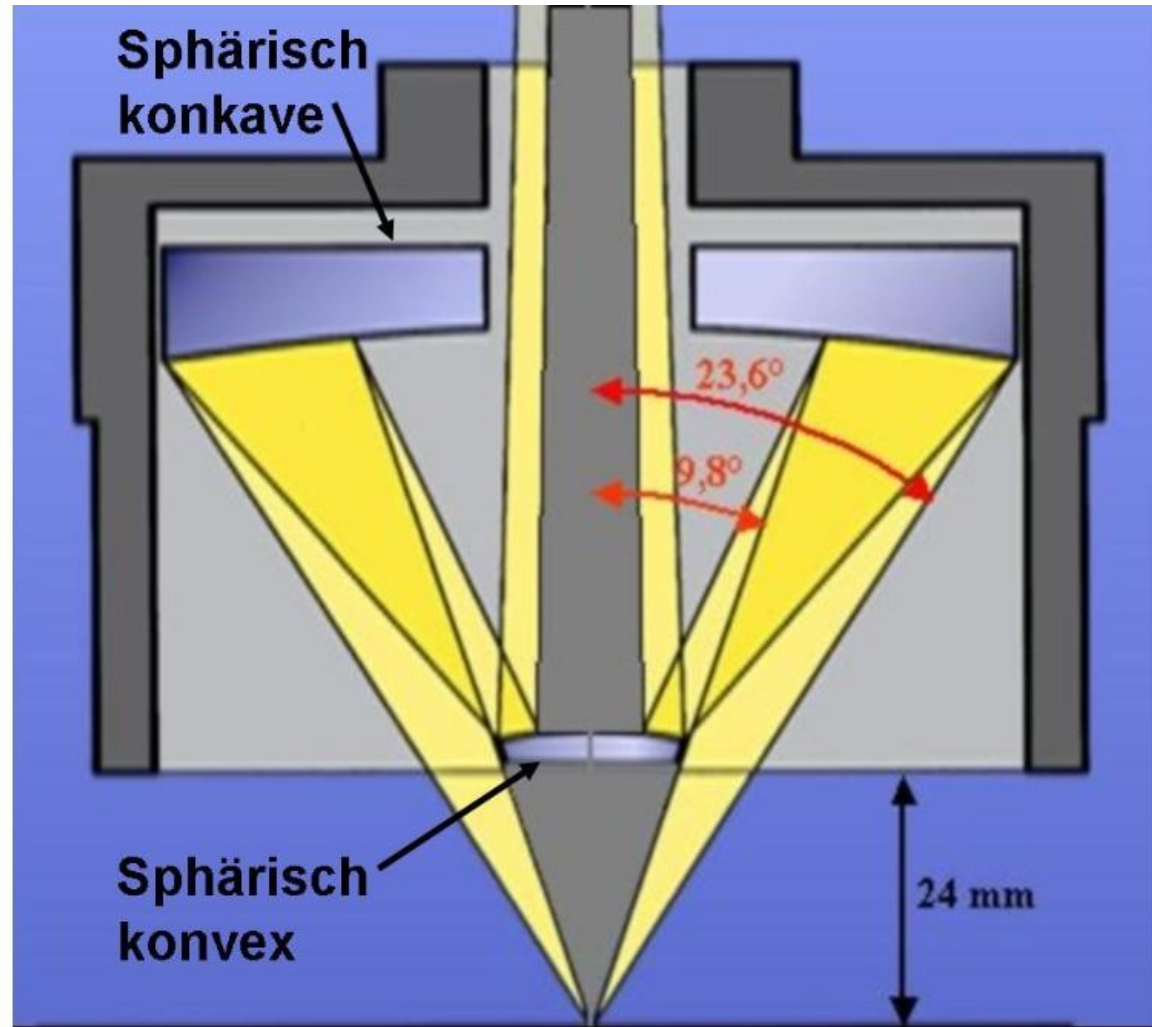
- jednobodový detektor MCT (Hg-Cd-Te), chlazený LN, rozsah 600-7000 cm^{-1}
- plošný MCT detektor 128x128 pixelů, rozsah 900-4000 cm^{-1}
- objektivy
 - reflexe, transmise 15x, 36x
 - ATR (attenuated total reflection, porušený totální odraz)
 - objektiv na reflexi 80 stupňů



Infračervený mikroskop
Bruker Hyperion 3000
(CEITEC)

Schwarzschildův objektiv

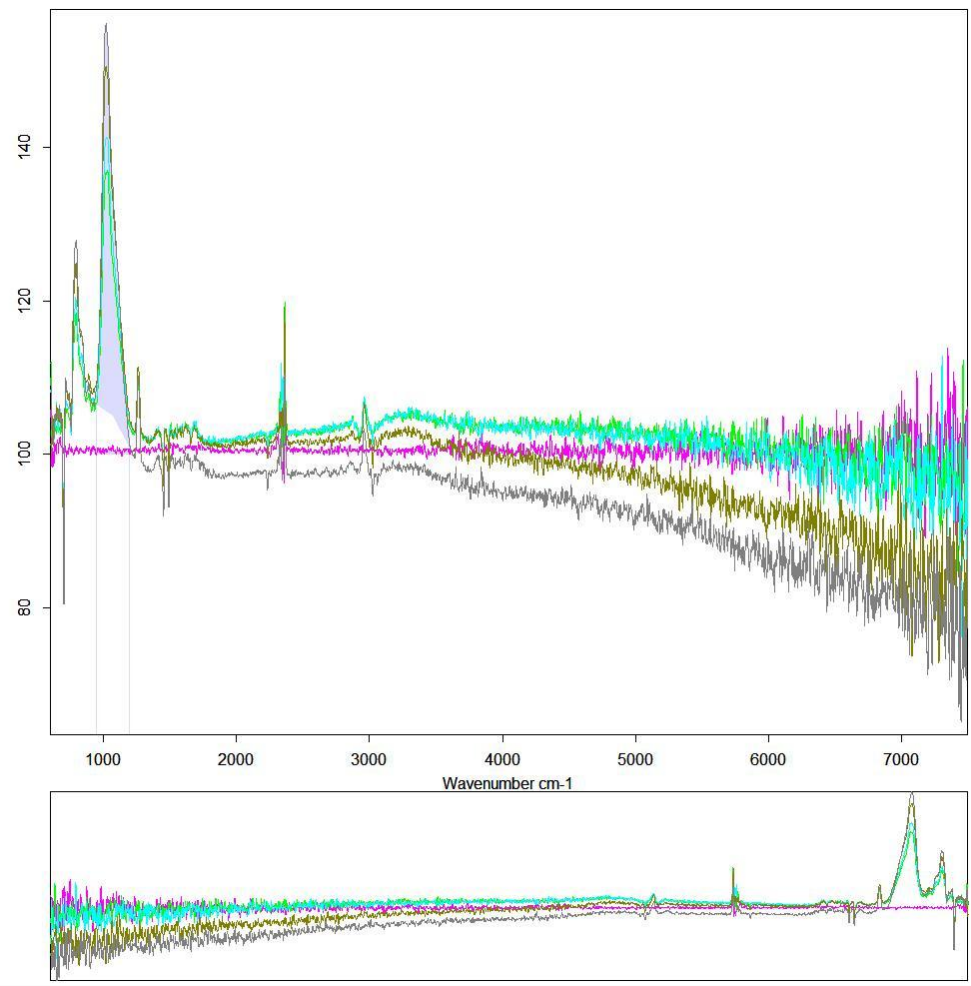
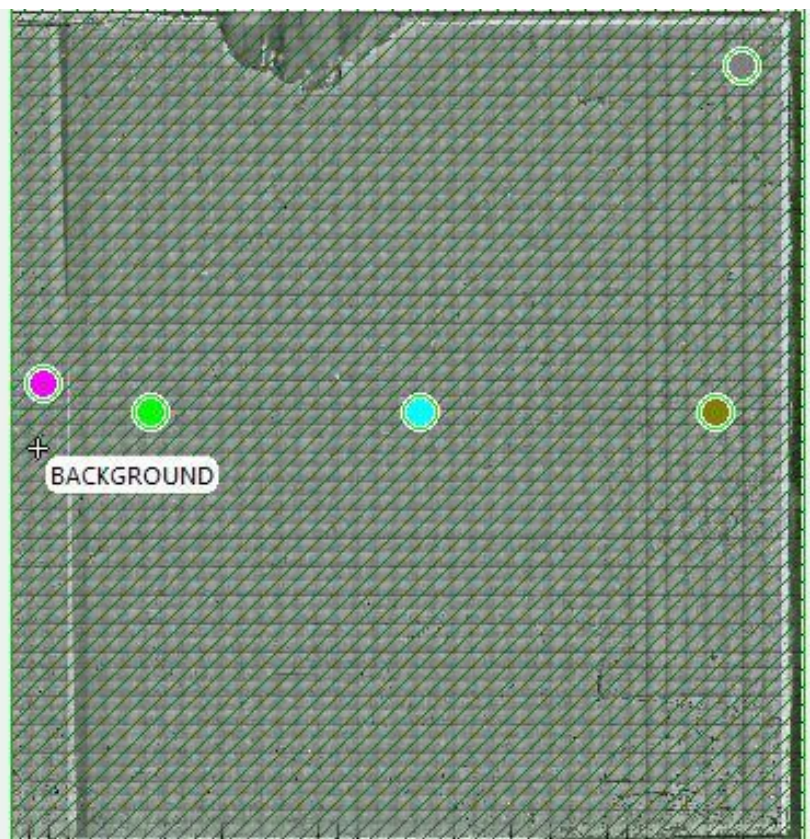
- schéma Schwarzschildova objektivu 15x,
- používá pouze zrcadla, tzn. prostupné jak pro viditelné tak pro IČ záření
- rozlišení až $\lambda/2$, difrakční limita ve vzdáleném poli – far field. Pro střední infra $\lambda/2 \sim 2\mu\text{m}$. Pod tuto hranici je možno jít technikama blízkého pole (Near field) - mnohem komplikovanější



převzato z Uni. Augsburg

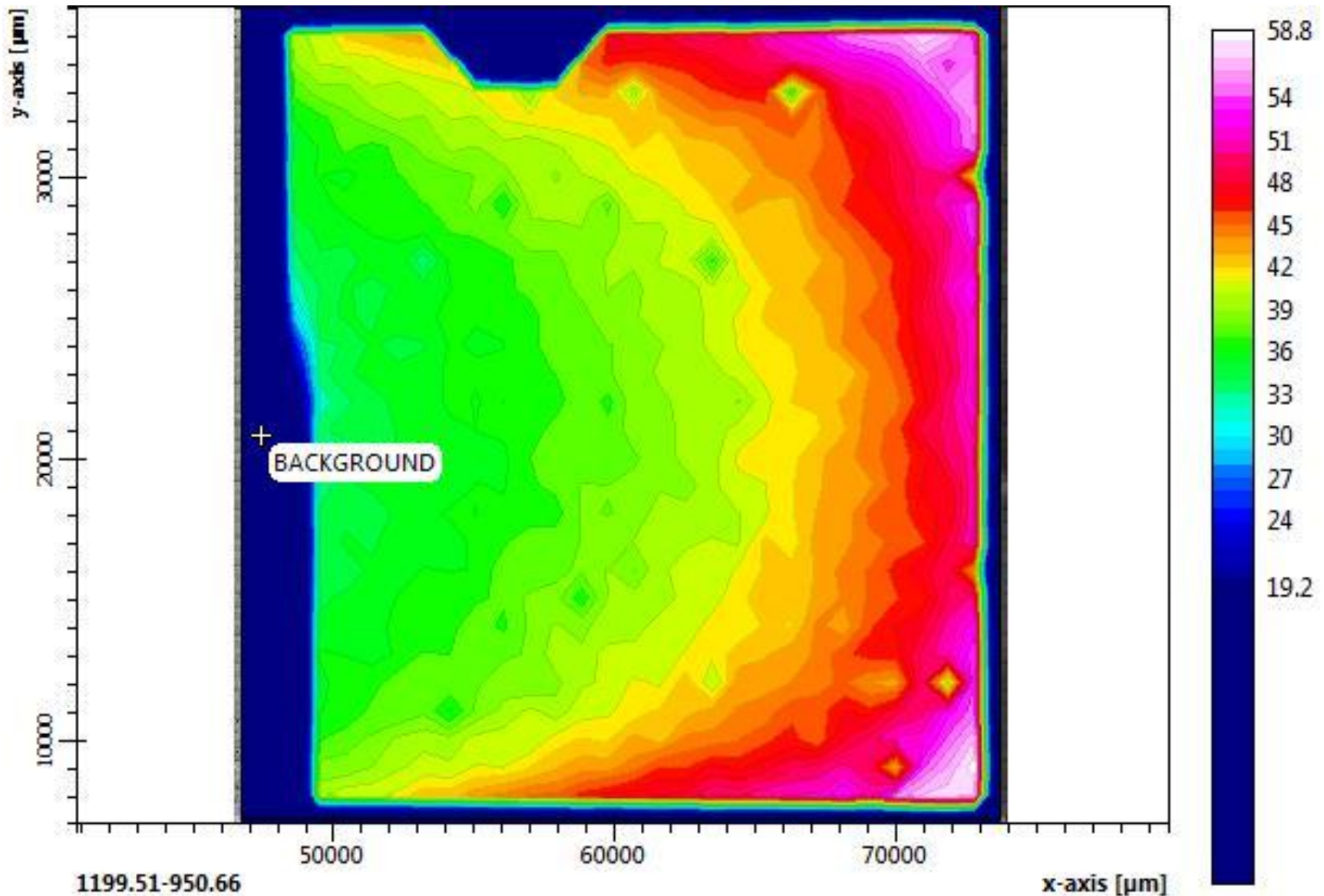
IČ-mapování s jednobodovým detektorem

plast SAN s povrchovou vrstvou, 30x30 spekter (~2 hodinové měření)

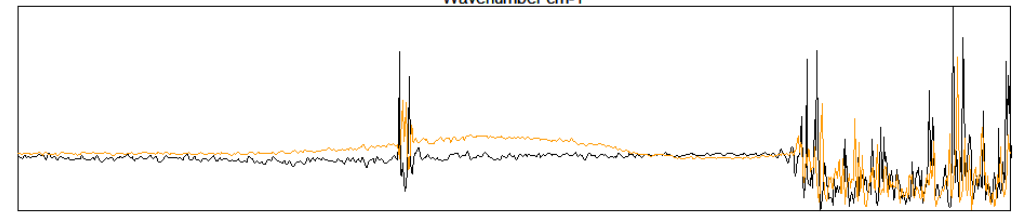
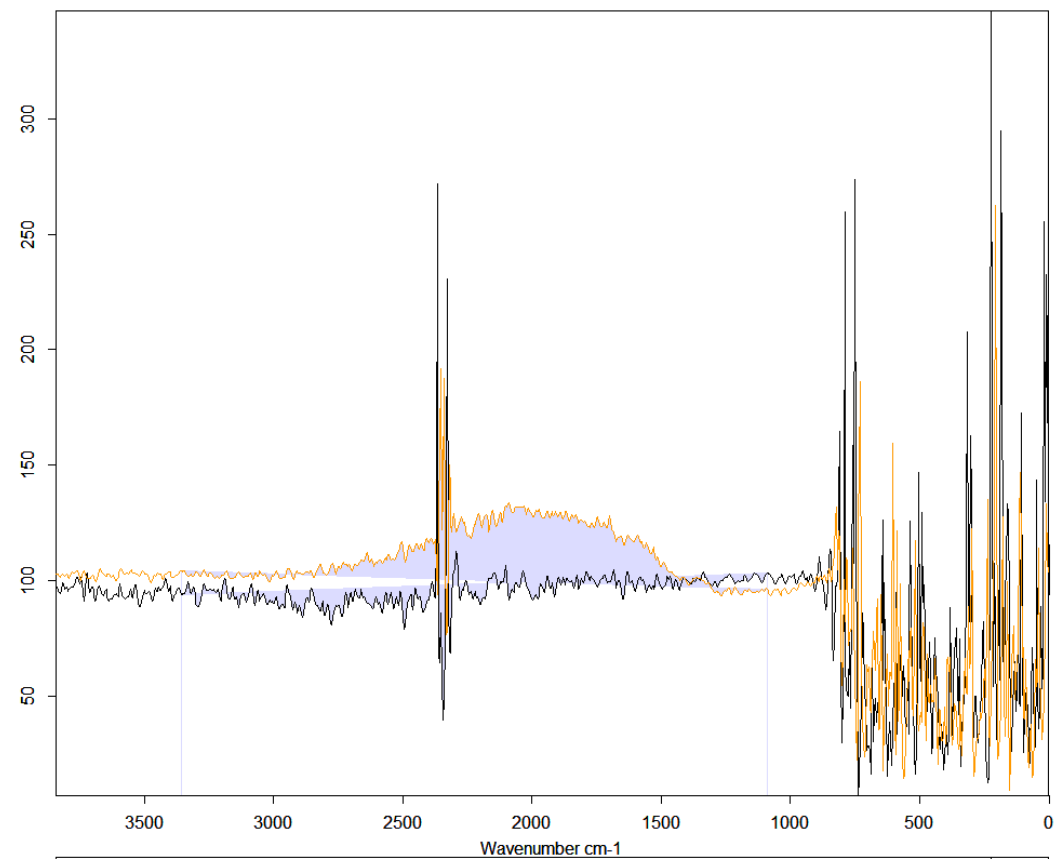
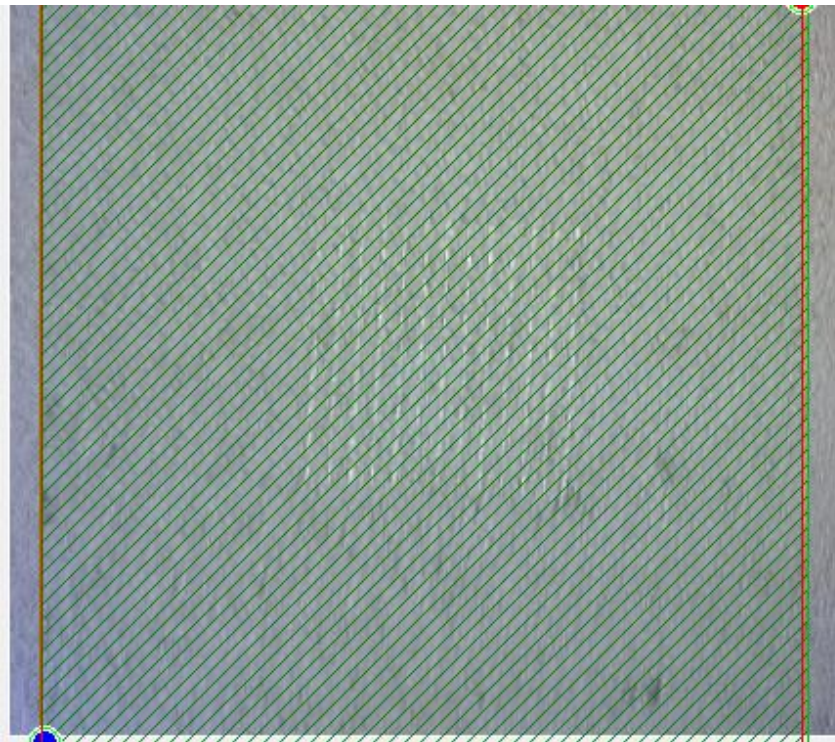


IČ-mapování s jednobodovým detektorem,

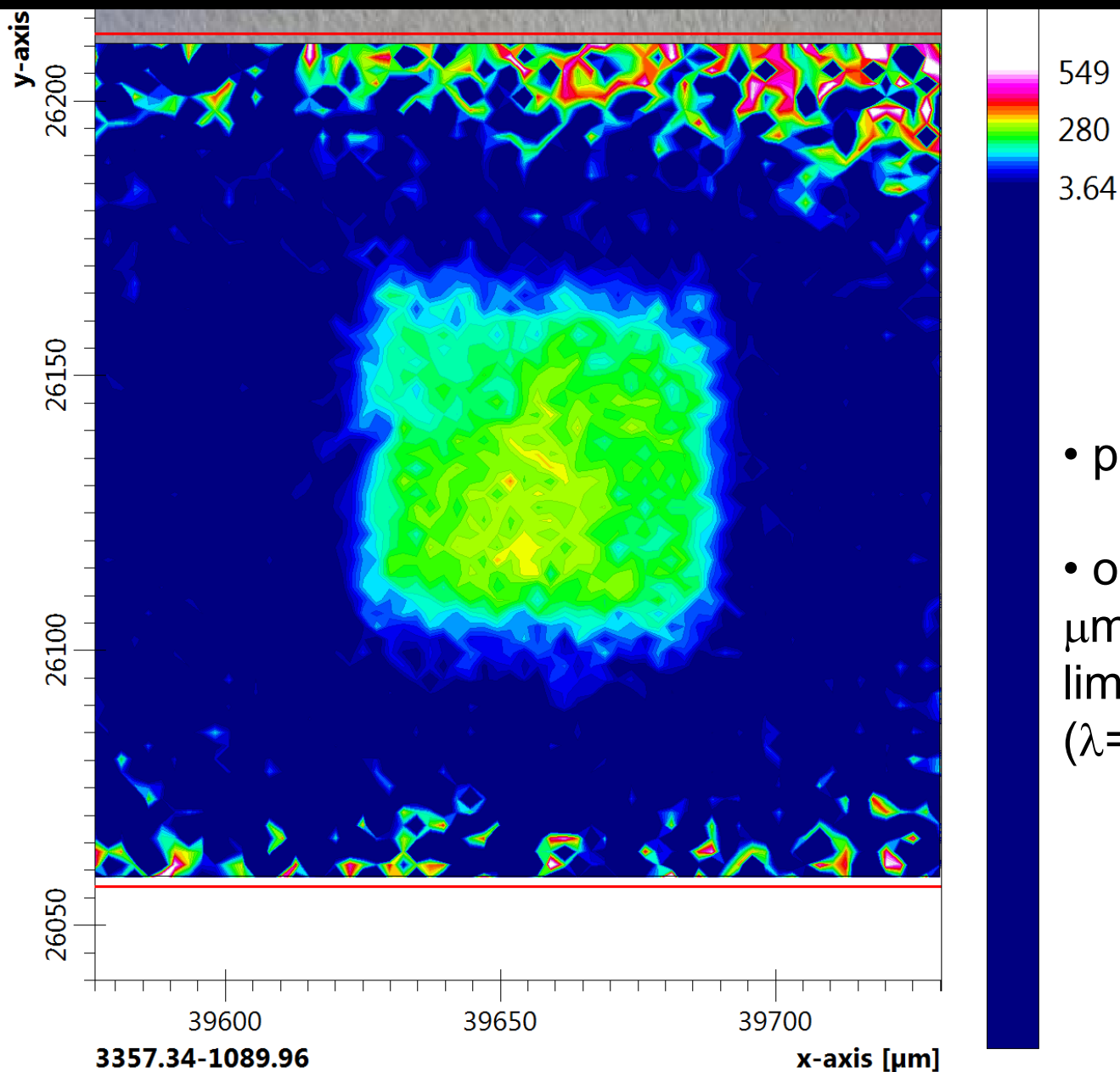
mapa 30x30, plocha 2.5 x 2.5 cm, intenzita pásu 1000-1200 cm^{-1}



mapování IČ antén, (se svolením M. Kvapila)



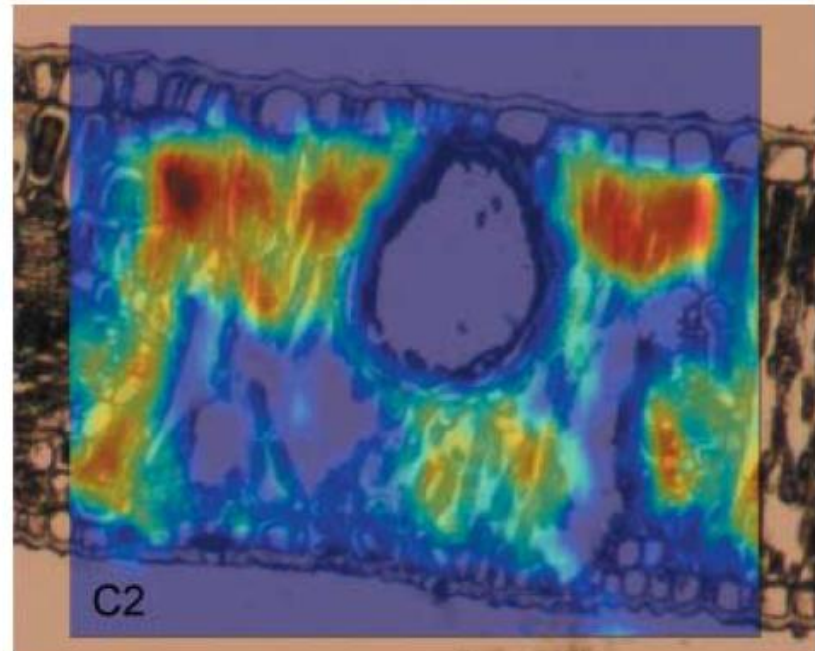
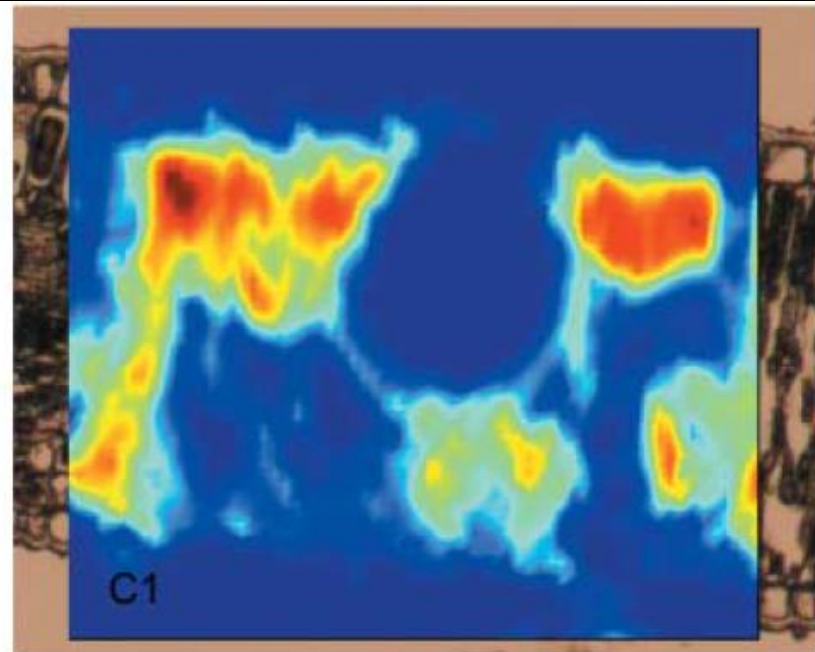
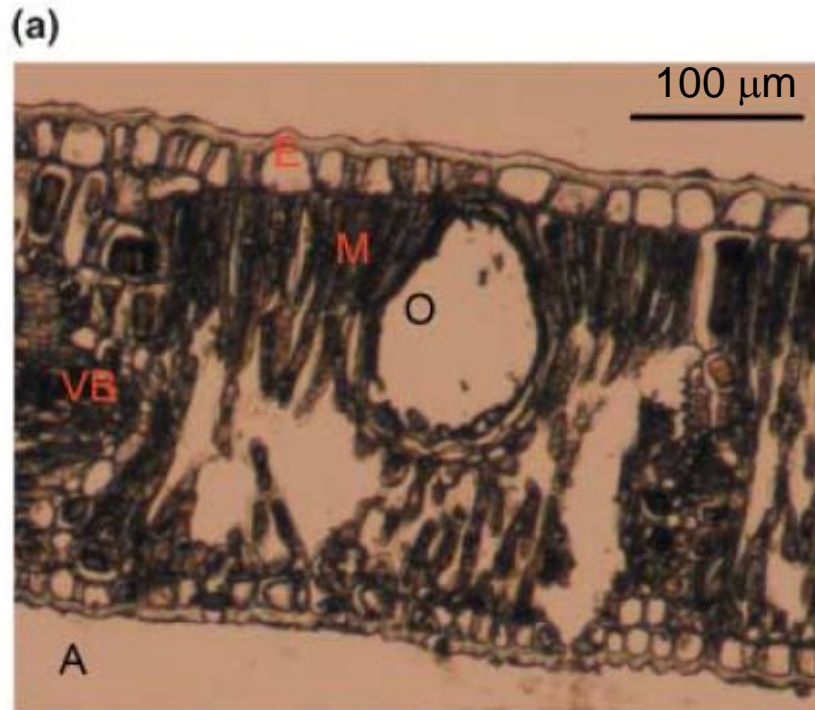
mapování antén s FPA detektorem 128x128 (se svolením M. Kvapila)



- použit objektiv 36x
- oblasti odpovídající $\sim 2\text{-}3$ μm rozlišení - difrakční limita pro $\omega=2000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda=5\mu\text{m}$)

Ukázka FPA detektor na listu *Eucalyptus botryoides*

Řez listem



Intenzita I amidového pásu 1580-1700 cm^{-1}

50% průhledné

zdroj: P. Heraud et al, New Phytologist, (2006)

Konfigurace experimentu v optické spektroskopii

Technika	zkratka	Typické pro měření
odrazivost	R	velké hodnoty imaginární části indexu lomu k
propustnost	T	malé hodnoty imaginární části indexu lomu k
elipsometrie	Elli	Tenké vrstvy, není potřeba reference a Kramers-Kronig
dopad pod velkým úhlem	GIR	Tenké vrstvy, signál v p-polarizaci na LO frekvenci
Porušený totální odraz	ATR	měření i kapalin, citlivé i na malé hodnoty k ,
povrchový plasmon	SPR	velmi citlivý na malé změny n a k v oblasti rezonance (typicky 2 eV)
cirkulární dichroismus	CD	měření chirálních molekul, typicky polymery
Kerrova/Farradayova rotace		magnetické vlastnosti, efektivní hmotnost volných nositelů

Emisní (luminiscenční) spektroskopie

- excitovaná látka (opticky, termálně, elektricky ...) emituje elmag. záření, o jehož spektrální intenzitu resp. polarizační stav se zajímáme

- typu excitace se typicky promítá do názvu:

- foto-luminiscence (v chemii často fluorescence, případně pro dlouho žijící stavy fosforescence). - excitace opticky, typicky laserem. Je třeba odlišovat od Ramanské spektroskopie

- Ramanská spektroskopie – neelastický rozptyl, energie rozptýleného záření jsou v charakteristickém odstupu od excitační energie. Koherentní proces

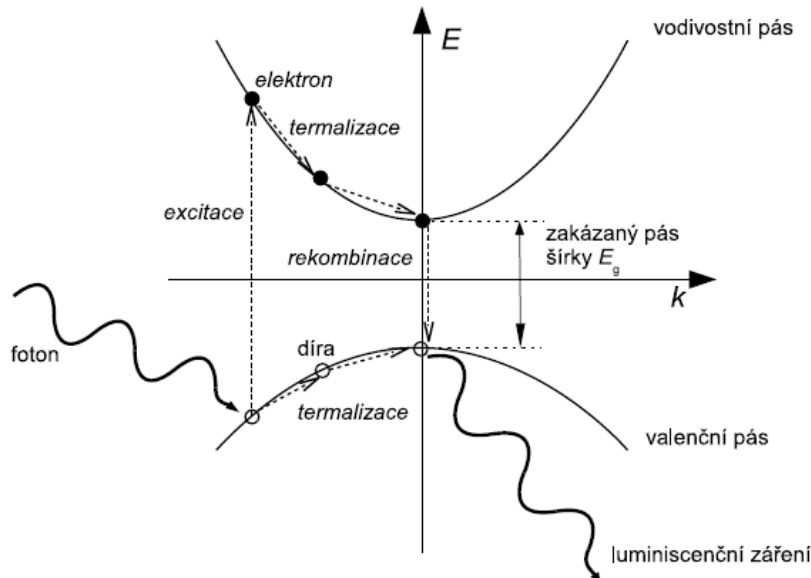
- foto-luminiscence: deexcitace z termálně relaxovaných stavů – nekoherentní proces, energie nezávisí na energii excitačního laseru.

- elektro-luminiscence – excitace náboje elektricky (foto-diody)

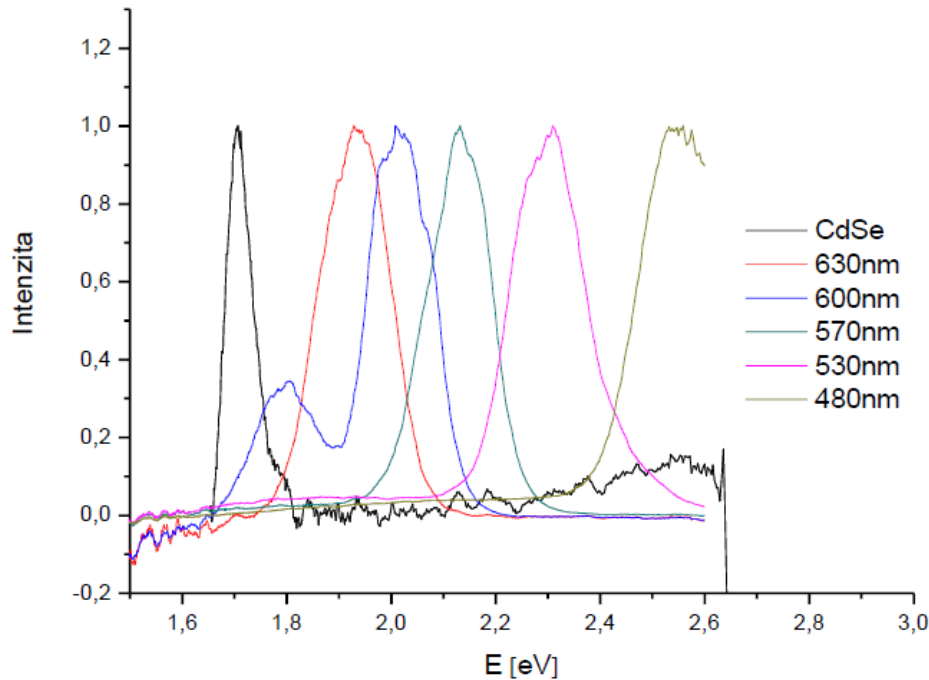
- emisní spektroskopie: pozorování termálního záření (typicky astronomie)

- termo-luminiscence: emise záření dlouhožijících excitovaných stavů po zahřátí vzorku

fotoluminiscence



- v procesu termalizace se „ztratí“ informace o energii excitačního záření



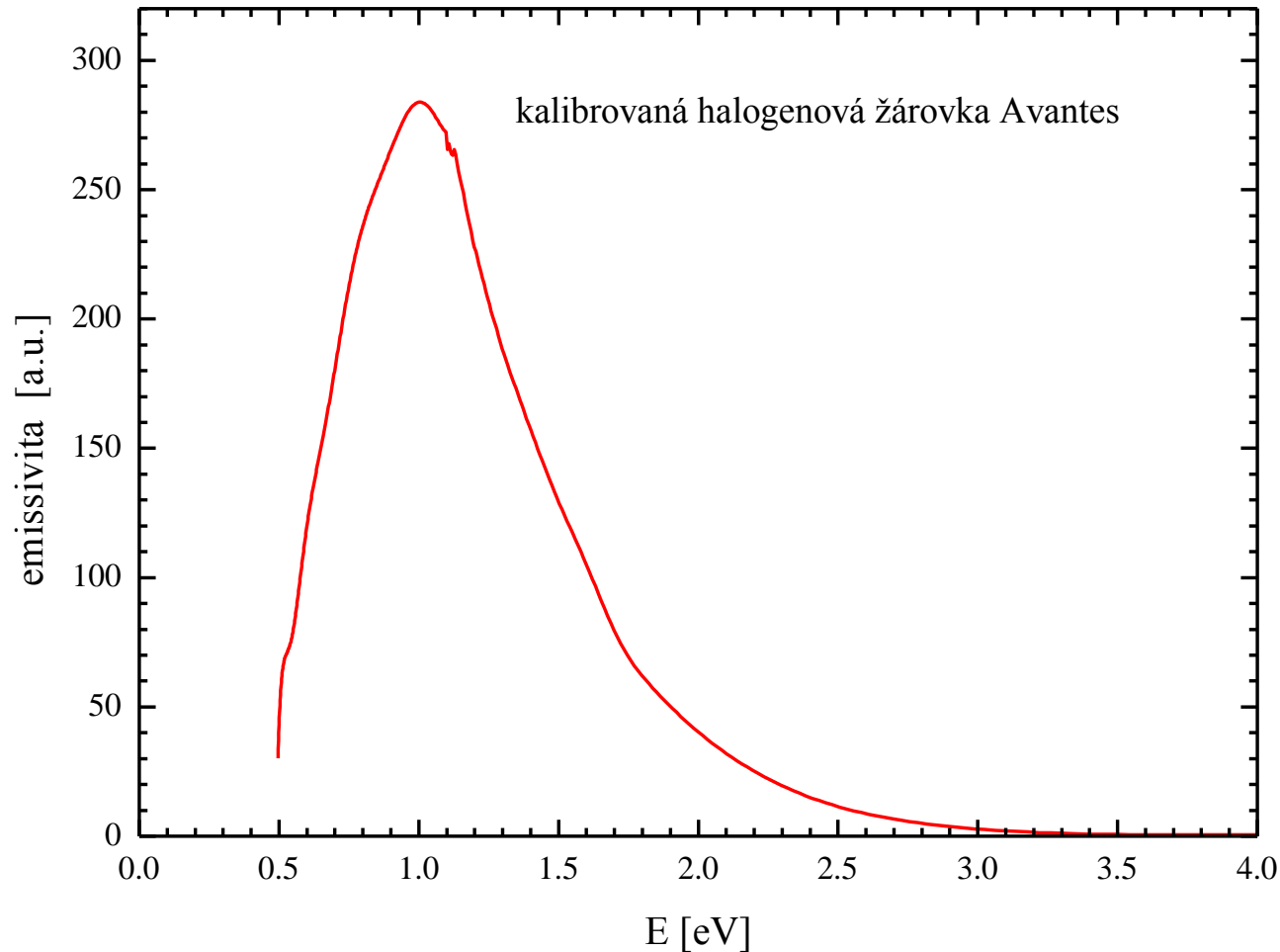
- Luminiscence v CdSe koloidních kvantových tečkách různé velikosti, excitace laserem na 3.08 eV

- měřené spektrum je ovlivněno spektrální funkcí přístroje (spektrální citlivost detektoru, propustnost komponent atp.). Je potřeba celou detekční dráhu intenzitně kalibrovat

zdroj: protokol praktika FP4, A. Kúkoľová, P. Gono,

intenzitní kalibrace spektrometru

- nutná hlavně pro emisní spektroskopii, luminiscenci, ramanskou spektroskopii v širokém frekvenčním rozsahu
- kalibrované lampy (D, Xe výbojky, halogenové žárovky)
- tato propustnost spektrometru závisí na polarizaci



Příklady fotoluminiscence (převzato z Yu & Cardona)

fotoluminiscence
mezipásového přechodu

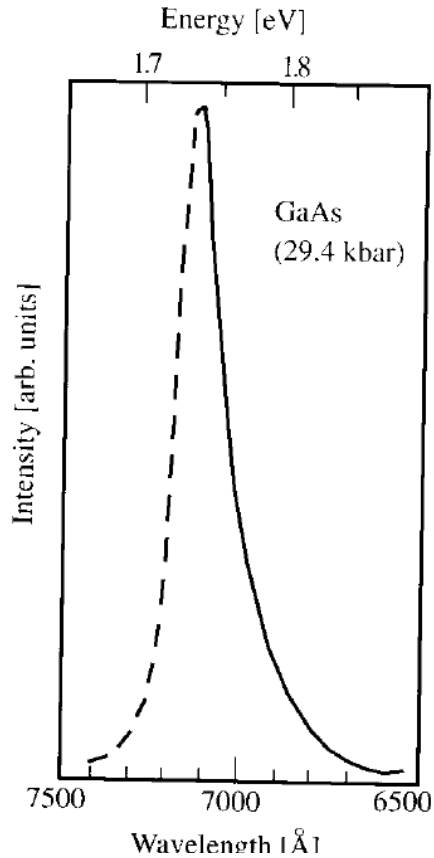


Fig. 7.3. Photoluminescence spectrum due to band-to-band transition in GaAs measured (*broken line*) at room temperature and a pressure of 29.4 kbar. The theoretical curve (*solid line*) is a plot of the expression (7.12) intensity, approximately proportional to $\exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$, with $T = 373$ K. (From [7.16])

fotol. mezi donorovými – akceptorovými stavy (DAP)

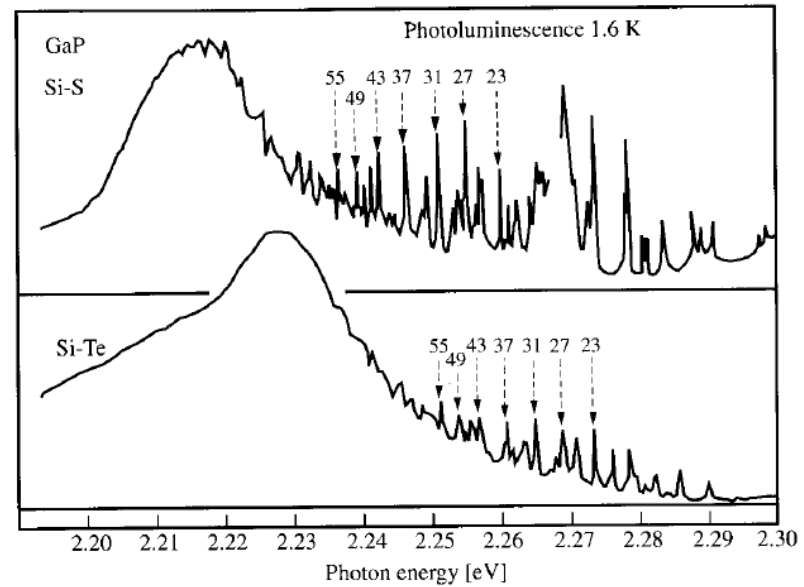


Fig. 7.6. DAP recombination spectra in GaP containing S-Si and Te-Si (type I) pairs measured at 1.6 K. The integers above the discrete peaks are the shell numbers of the pairs which have been identified by comparison with theoretical plots similar to those in Fig. 7.5. (From [7.22])

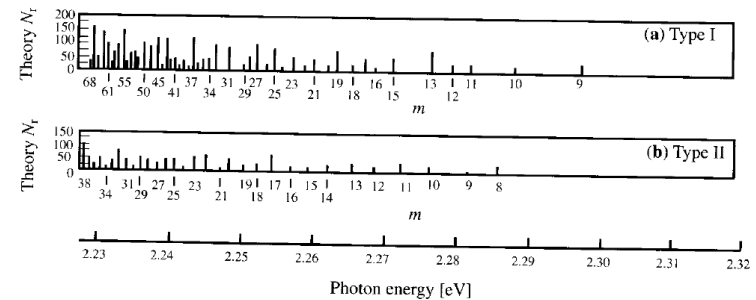


Fig. 7.5. Calculated pair distribution for type I (a) and type II (b) DAP spectra in GaP. The horizontal scale is given in terms of m , the shell number for the neighboring pairs. The bottom energy scale has been obtained by translating the shell number into the emitted photon energy by using the energy $E_g - E_A - E_D$ (7.17) appropriate for S-Si (type I) and S-Zn (type II) pairs. (From [7.22])

Ramanova spektroskopie

- Část záření dopadajících na materiál se rozptýlí na nehomogenitách materiálu (bud' statických nebo dynamických). V případě dynamických nehomogenit (vibrace a jiné excitace) se záření rozptyluje na odlišných frekvencích než dopadající záření.
- Ramanova spektroskopie je nejčastějším zástupcem rodiny rozptylových spektroskopií.
- Brillouinova spektroskopie – rozptyl na akustických fononech – principiálně to samé co Ramanova spektroskopie, jen na frekvencích mnohem blíže excitačnímu záření



Sir Chandrasekhara
Venkata Raman
- 1930 nobelova
cena za objev
neelastického
rozptylu

princip Ramanova rozptylu

- Elektromagnetická vlna v mediu indukuje polarizaci

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}_i(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t).$$

Vztah mezi amplitudami je dán elektrickou susceptibilitou

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i).$$

Medium je modulováno vibrační vlnou (fononem)

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t)$$

Tuto (malou) modulaci vyjádříme pomocí Taylorova rozvoje

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots,$$

Celková polarizace se potom skládá z komponenty indukované vnějším polem

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

a vibrací

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

celková polarizace je tedy:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}),$$

princip Ramanova rozptylu

polarizaci indukovaná
vibrací je tedy

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \\ \times \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

což pomocí vzorců pro
trigonometrické funkce
lze přepsat na

$$= \frac{1}{2} (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i t) \\ \times \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0)t] \\ + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \}.$$

rozptýlené záření je na frekvenci nižší
(Stokesova větev)

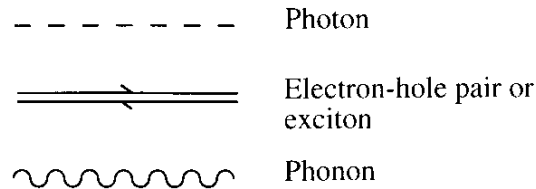
$$\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$$

a vyšší (anti-Stokesova větev)
než dopadající záření

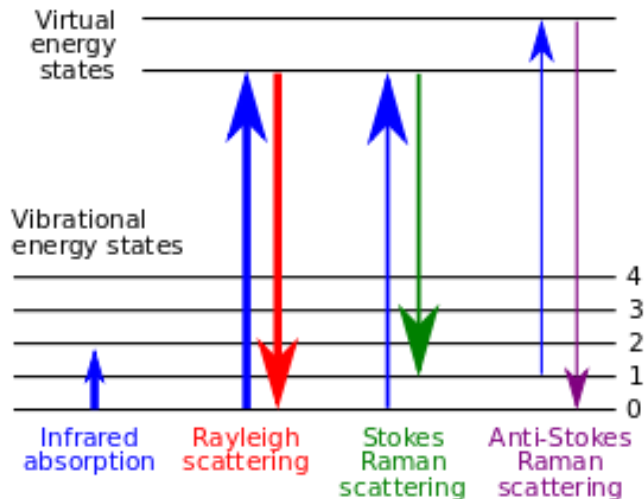
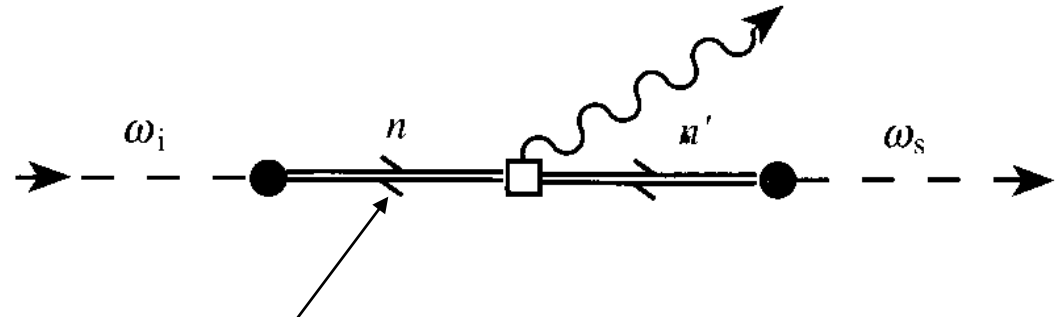
$$\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0).$$

Kvantový popis Ramanova rozptylu

Propagators



Feynmanův diagram Ramanova rozptylu (jedna z několika možností, viz. Yu-Cardona)



excitované stavy jsou tzv. virtuální (žijí krátkou dobu danou relacemi neurčitosti mezi energií a časem). Můžou být např. uvnitř zakázaného pásu. Toto je zásadní rozdíl oproti luminiscenci, která excituje pár elektron-díra pouze do reálných stavů uvnitř pásové struktury

Ramanský spektrometr

- monochromatické buzení laserem nejčastěji ve viditelné oblasti, ale možno v infra nebo UV
- velmi častá kombinace se standardním (optickým) mikroskopem - fokusace svazku na difrakční limitu cca ~ mikrometry. Malá fokální stopa je výhodou oproti infračervené spektroskopii.
- spektrometry:
 - klasické řešení pomocí trojného monochromátoru – nutnost odstínit primární laser
 - velmi časté moderní řešení pomocí notch filteru (blokuje pás frekvencí) + jednomřížkový monochromátor
- typicky multikanálová detekce pomocí CCD (chlazeného peltierovsky nebo kap. dusíkem)
- i přesto že se jedná o rozptyl (tedy jev vyššího řádu než infračervená spektroskopie) tak použití velmi citlivých multikanálových detektorů (viditelná oblast) vede k rozumně krátkým akumulacním dobám v řádu 1s-10 min

geometrie měření Ramanského rozptylu

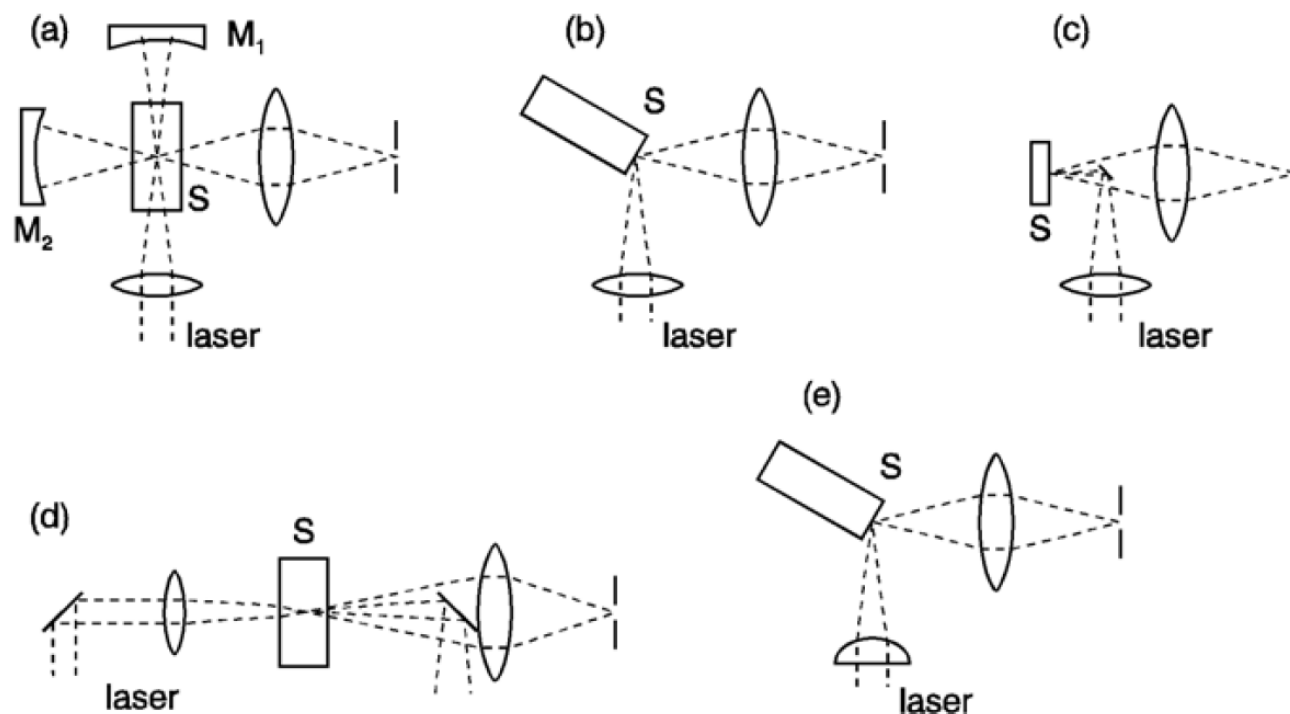
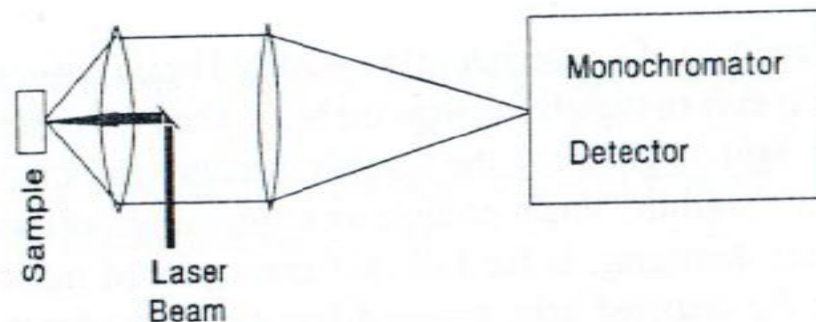
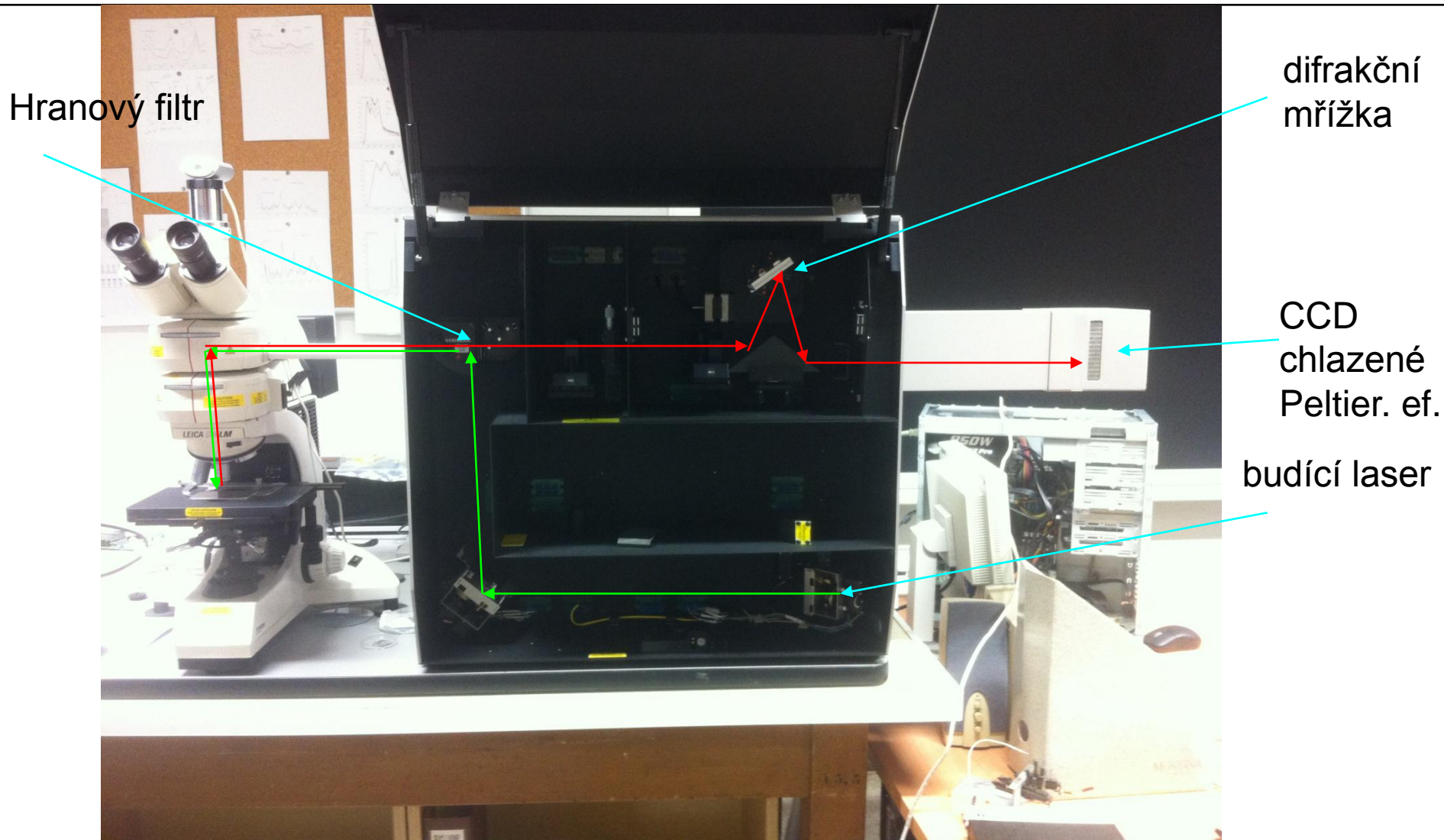


Fig. 9.1. Various geometries for light-scattering experiments: 90° scattering for transparent crystals (a), 90° scattering for absorbing crystals (b), 180° backscattering (c), 0° forward scattering (d), and line focus (e); (S: sample, M_{1,2}: mirrors)



- zpětný rozptyl použitý kompatibilní s mikroskopem. Fokuse laseru a sběr Ramanova záření je tou samou čočkou.

Ramanský spektrometr Renishaw na UFKL



- dnes nejčastější geometrie zpětného rozptylu s použitím mikroskopu. Fokuse laseru a sběr je tou samou čočkou. Použití hranového filtru (edge filteru) na odstínění primárního laseru

Ramanův tenzor

celková rozptýlená intenzita

$$I_s \propto |\mathbf{e}_i \cdot (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\omega_0) \cdot \mathbf{e}_s|^2$$

směr dopadajícího zář.

směr
odraženého
zář.

závisí na tenzoru druhého řádu,
kterému se říká Ramanův

$$\mathcal{R} = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \hat{\mathbf{Q}}(\omega_0)$$

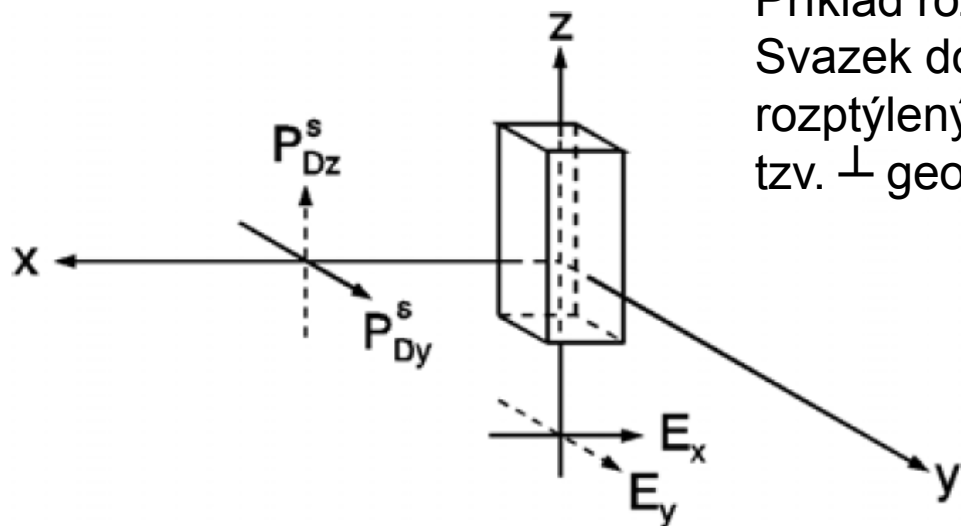
- symetrie krystalu a vibrací určuje, které komponenty Ramanova tenzoru jsou nenulové.
- např. v centrosymetrických krystalech jsou vibrace buď sudé nebo liché při inverzi. Jelikož je krystal invariální při inverzi, jeho tenzorové vlastnosti musí zůstat zachovány při této operaci. Jelikož však Q mění znaménko,

$$(\partial\chi/\partial\mathbf{Q})$$

musí být rovno nule (je to tenzor třetího řádu)

proto Ramanský tenzor lichých vibrací v centrosymetrických krystalech je nula

Porto notace



Příklad rozptylové geometrie pod 90 stupni.
Svazek dopadá podle osy z, polarizovaný v ose x
rozptýlený svazek podél osy x, polarizovaný v ose y
tzv. \perp geometrie

Fig. 9.5. Beam and sample geometry for 90° scattering; (full drawn arrows: (\parallel , \perp)-geometry, dashed arrows: (\perp , \parallel)-geometry)

Porto notace

a(bc)d, písmena odpovídají
kartézským osám

Příklad na obrázku má porto notaci z(xy)x

a,d ... směr dopadajícího
a rozptýleného záření

b,c... polarizace dopadajícího a rozptýleného záření

příklad Ramanova tenzoru pro sfaleritovou strukturu (GaAs, ZnSe, InSb...)
transversální optický fonon polarizovaný ve směru:

$$\mathcal{R}(X) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad \mathcal{R}(Y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathcal{R}(Z) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Table 7.2. Raman selection rules for backscattering geometries in zinc-blende-type crystals. d_{TO} and d_{LO} denote the non-zero Raman tensor elements for the TO and LO phonons, respectively. y' and z' denote the $[011]$ and $[0\bar{1}1]$ axes, while x'' , y'' and z'' denote the set of three mutually perpendicular $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ and $[11\bar{2}]$ axes (see Problem 7.4)

Infračerveně aktivní jak
TO tak LO fonony.
Toto je rozdíl oproti
infračervené spektroskopii

Scattering geometry	Selection rule	
	TO phonon	LO phonon
$x(y, y)\bar{x}; x(z, z)\bar{x}$	0	0
$x(y, z)\bar{x}; x(z, y)\bar{x}$	0	$ d_{\text{LO}} ^2$
$x(y', z')\bar{x}; x(z', y')\bar{x}$	0	0
$x(y', y')\bar{x}; x(z', z')\bar{x}$	0	$ d_{\text{LO}} ^2$
$y'(x, x)\bar{y}'$	0	0
$y'(z', x)\bar{y}'$	$ d_{\text{TO}} ^2$	0
$y'(z', z')\bar{y}'$	$ d_{\text{TO}} ^2$	0
$x''(z'', z'')\bar{x}''$	$(2/3) d_{\text{TO}} ^2$	$(1/3) d_{\text{LO}} ^2$
$x''(z'', y'')\bar{x}''$	$(2/3) d_{\text{TO}} ^2$	0

Ramanská spektra sfaleritové struktury pod 90°

geometrie 90 stupňů, nepolarizované spektra

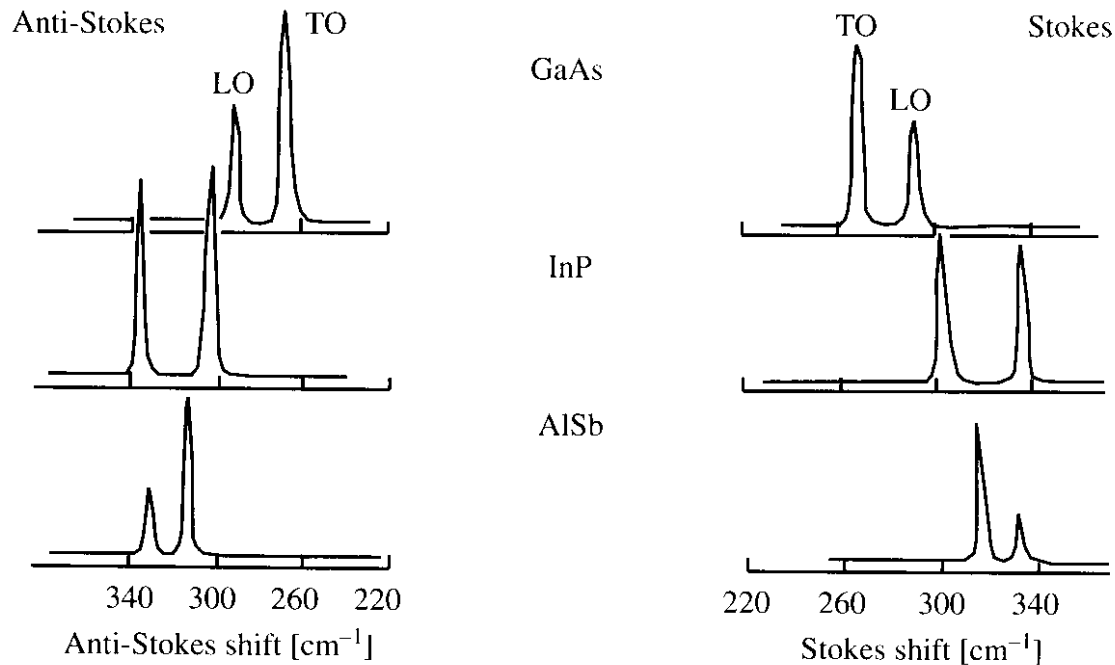
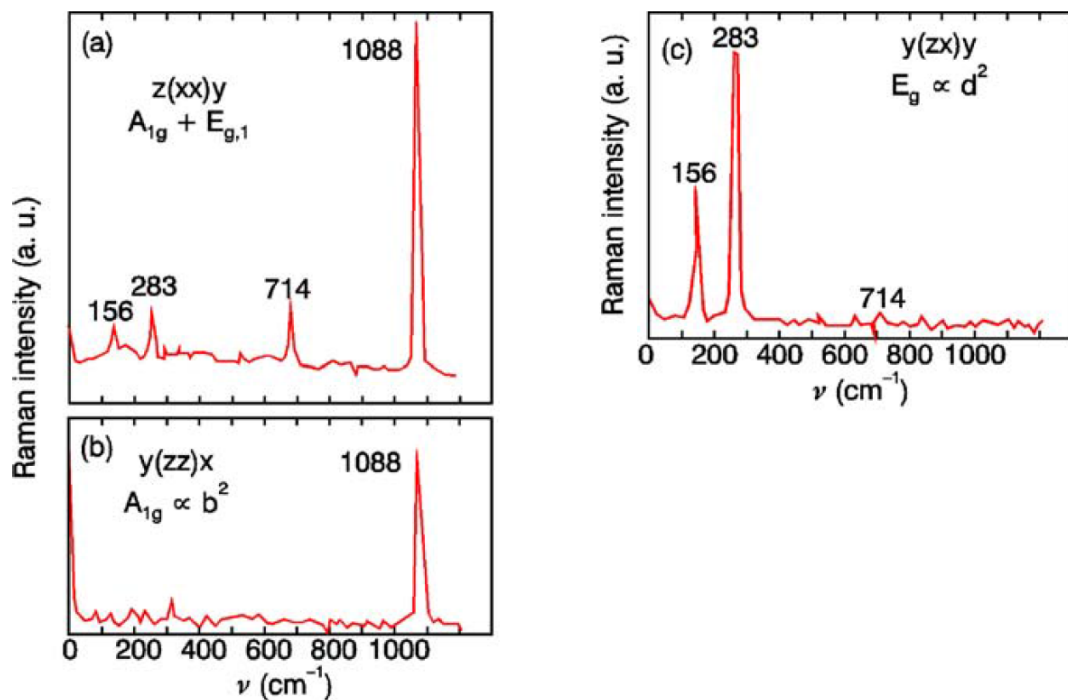


Fig. 7.21. Raman spectra of three zinc-blende-type semiconductors showing the TO and LO phonons in both Stokes and anti-Stokes scattering. (From [7.61])

- typickým ramanským signálem jsou vibrační pásy. Ramanská spektroskopie se tedy vedle infračervené spektroskopie řadí k tzv. vibračním spektroskopiím
- velmi vzácně se v ramanském spektru detekují příspěvky vodivostních elektronů

Ramanská spektra kalcitu CaCO_3



Porto notace
 a(bc)d, písmena odpovídají
 kartézským osám

a,d ... polarizace dopadajícího
 a rozptýleného záření

b,c... krystalový směr polarizací
 (natočení krystalu)

Fig. 9.6. Raman spectra of calcite for different scattering geometries. The four lines in (a) can be either A_{1g} or E_g . From (b) the mode at 1088 cm^{-1} is A_{1g} , from (c) the modes at 156 and 283 cm^{-1} are E_g , and thus the mode at 714 cm^{-1} is also E_g ; after [9.4]

CaCO_3 má bodovou grupu symetrie D_{3d} s 27 optickými módy:

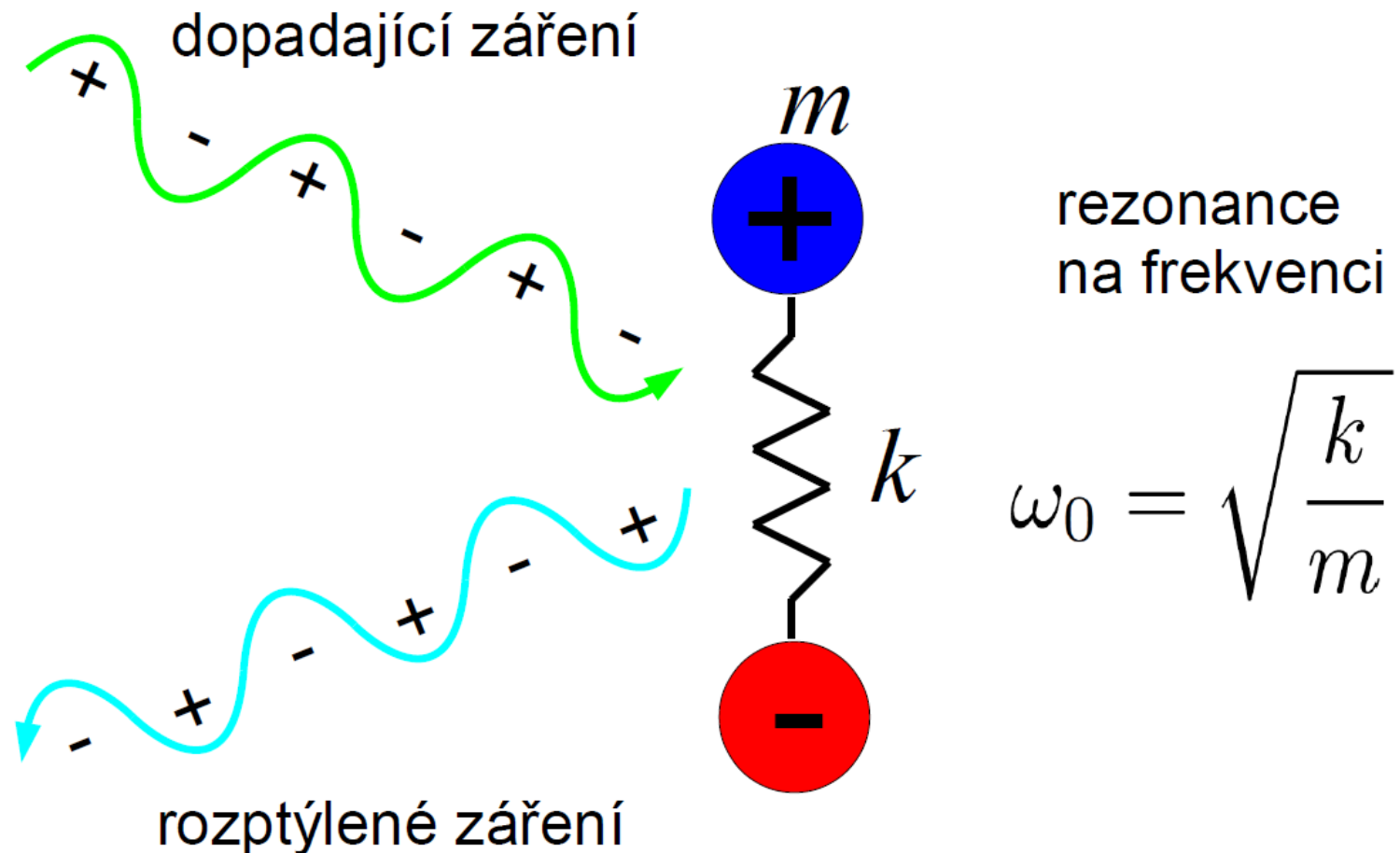
$$\Gamma^{(3N-3)} = A_{1g}(\text{R}) + 3A_{2g} + 4E_g(\text{R}) + 2A_{1u} + 3A_{2u}(\text{IR}) + 5E_u(\text{IR})$$

$$A_{1g} : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad E_{g1} : \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad E_{g2} : \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ramanské tenzory pro
 dané módy

Klasická představa o interakci světla s vibrujícími ionty

- ve většině případů se k identifikaci pásů používá frekvence pásů měřená v (nepolarizované) geometrie se zpětným rozptylem



rezonanční Ramanova spektroskopie

pokud se však excitační energie budícího záření přiblíží mezipásovému (meziorbitalovému) přechodu, nastává řádové zvýšení účinnosti rozptylu, tzv. rezonanční Ramanův rozptyl. Toto je možno použít pro měření velmi tenkých vrstev nebo velmi zředěných roztoků.

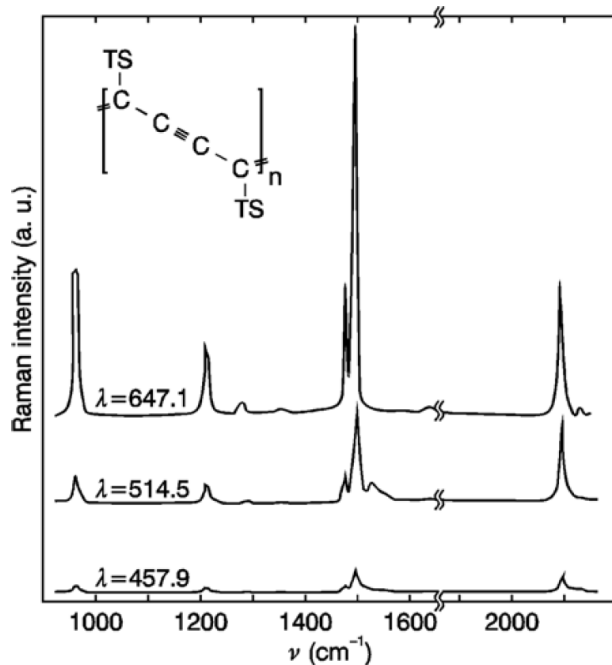


Fig. 9.14. Raman spectra of polydiacetylene-TS as excited with different lasers of equal intensity; after [9.8]. Insert: chemical structure of the polymer

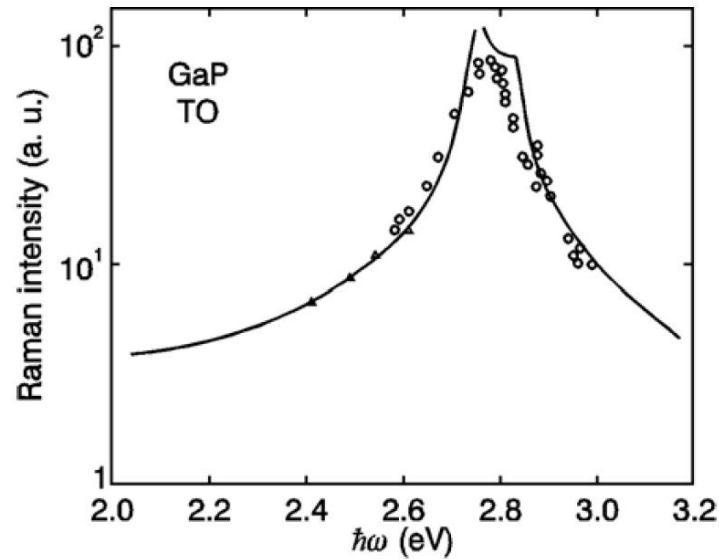
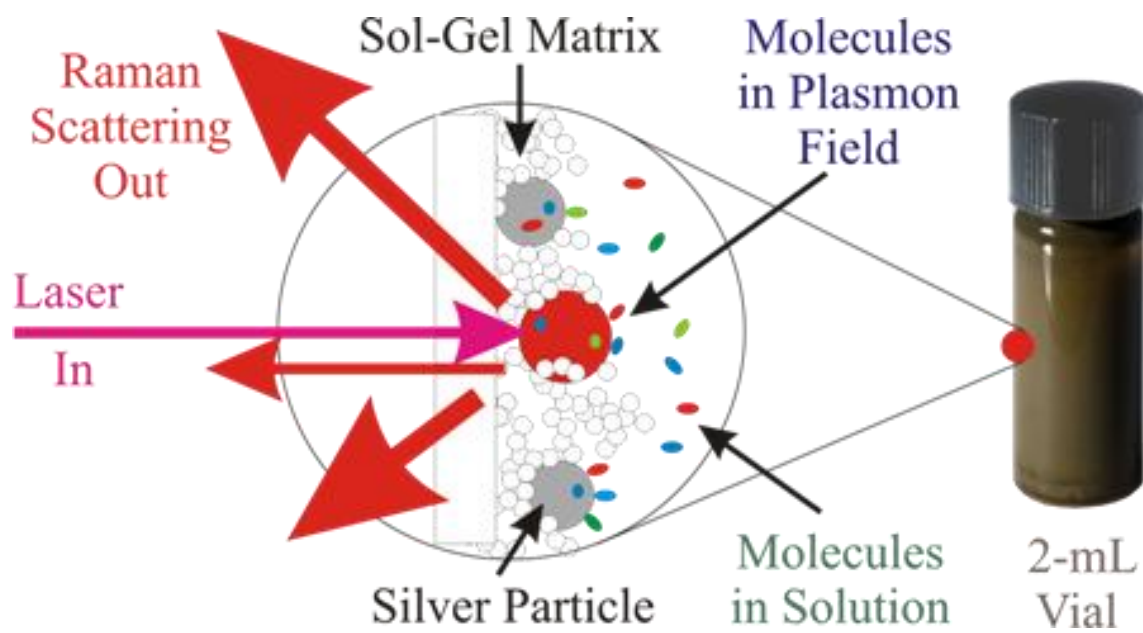


Fig. 9.15. Resonance Raman cross section for the optical mode at 365 cm^{-1} in GaP. The full drawn line is calculated; after [9.9]

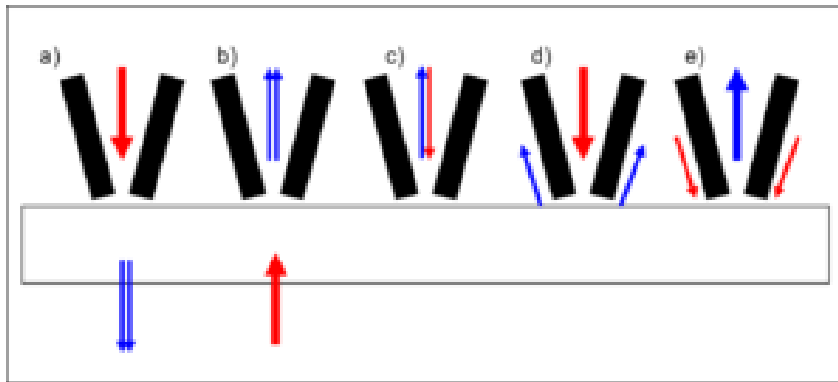
SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)

- Ramanský signál může být zesílen o mnoho řádů (až 10^7 i vyšší) když je detekovaný materiál v blízkosti strukturovaného kovového materiálu. Typicky se používá buď drsná kovová podložka nebo nanokuličky (zlato, stříbro).
- Světlo vybudí v kovu povrchový plazmon který na rezonanční frekvenci řádově zesílí pole a tedy i ramanský signál.



Techniky blízkého pole

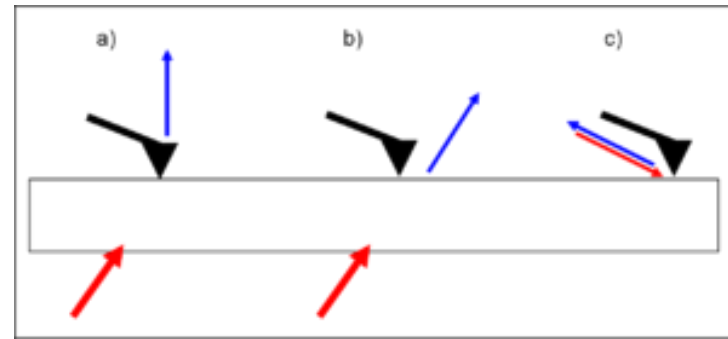
- SNOM – (scanning nearfield optical microscope), měření vzorku v blízkém poli
- aperturní SNOM – signál se sbírá velmi blízko osvitu s aperturou (protáhlé optické vlákno) s poloměrem menší než vlnová délka, typicky 20-50nm pro VIS



módy měření v aperturním snomu

zdroj: wiki snom

- bezaperturní SNOM – vlastně kombinace AFM s optickou metodou. V okolí hrotu dochází k zesílení signálu. Principiálně lepší prostorové rozlišení než aperturní SNOM, ale obtížnější na realizaci i interpretaci. Do této kategorie patří taktéž TERS (tip enhanced raman scattering)



SNOM modes:

illumination transmission/reflection
collection transmission/reflection

AFM non-contact mode

AFM conductive

STM

Lasers:

fiber coupler + bandpass filters
Nd:YAG $\lambda = 532$ nm - green,
power 20 mW, PGL-020-11-A
HeNe $\lambda = 632,8$ nm - red,
power 10 mW, JDSU 1135/P

Detectors:

Avalanche PhotoDiode (APD)
- SPCM-AQR-14 Perkin Elmer
- $\lambda \in <400, 1100>$ nm
- photoncounting mode
PhotoMultiplier Tube (PMT)
- MP942 Perkin Elmer
- $\lambda \in <165, 650>$ nm
- photoncounting mode

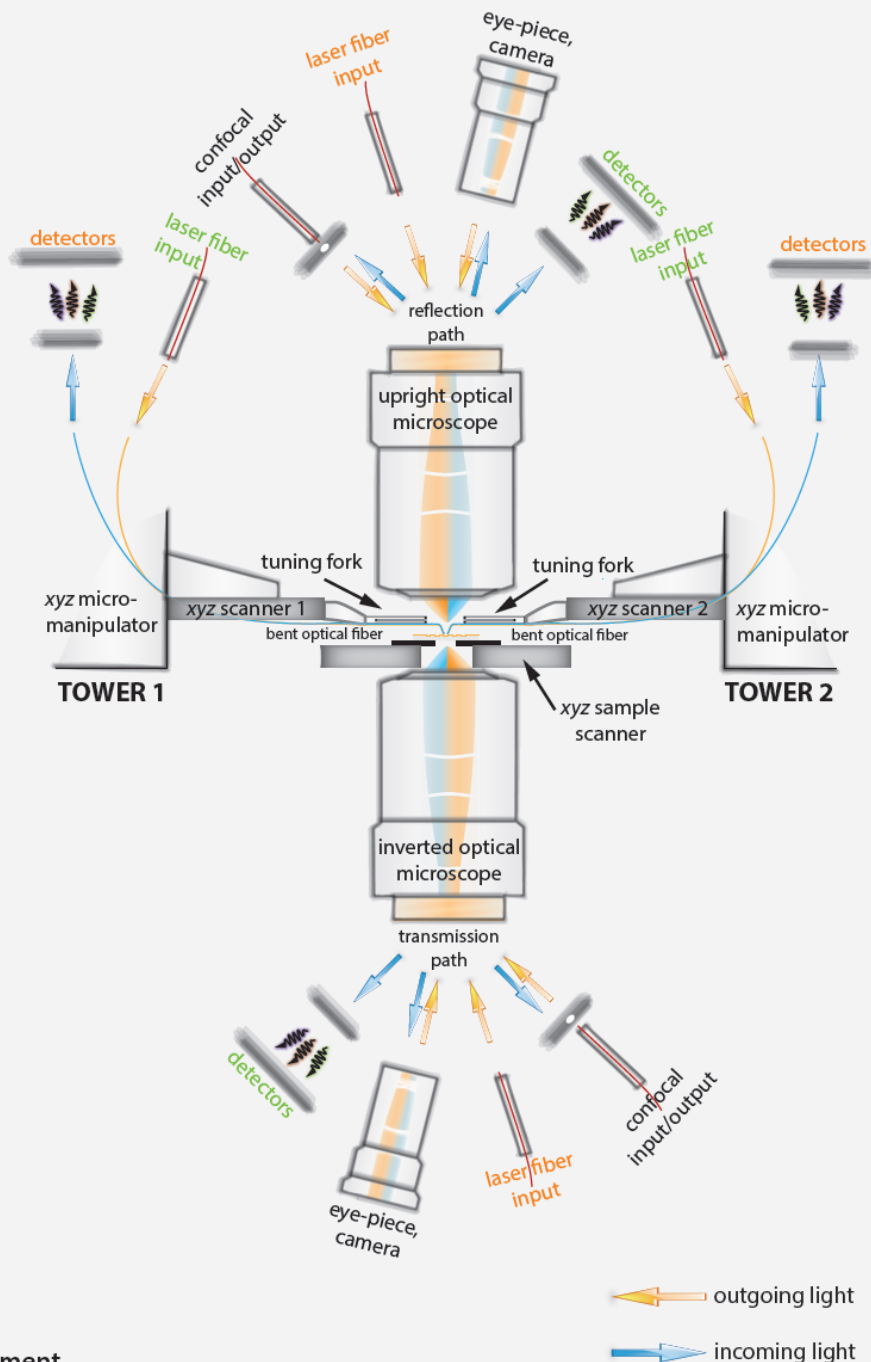
Optical microscopes:

upright - Olympus BXFM
inverted - Olympus BXFM
objectives - 50x NA 0,45 , 10x
confocal input/output module - pinhole 50 μ m
Attenuated Total Reflection module

Manipulators:

xyz scanner 1: 40 mm x 40 mm x 30 mm
xyz scanner 2: 40 mm x 40 mm x 30 mm
xyz sample scanner: 80 mm x 80 mm x 30 mm
xyz micromanipulators: 5 mm x 5 mm x 10 mm

fiber probes optimized for selected measurement



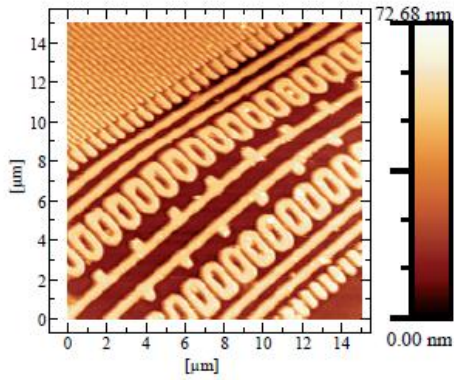
- aperturní SNOM v Ceitecu Multiview 4000
- kombinace mikroskopu AFM a SNOMu
- laterální rozlišení cca 100 nm
- útlum signálu 10^4 - 10^6 . Jsou potřeba velmi citlivé detektory.
- Nejedná se o spektroskopii, typicky se měří s laserem

outgoing light

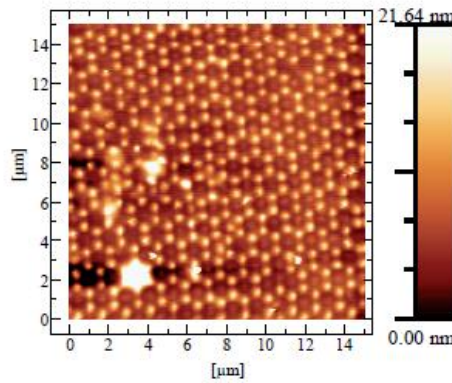
incoming light

SNOM v Ceitecu

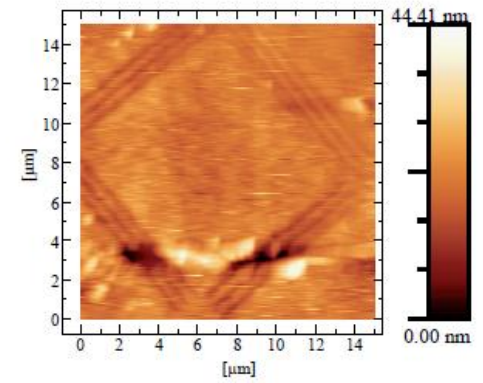
Lithographic structure



Hexacomb structure

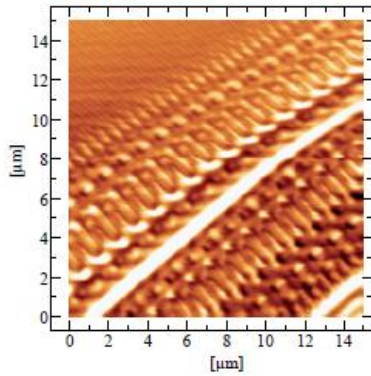


Square of three slits structures



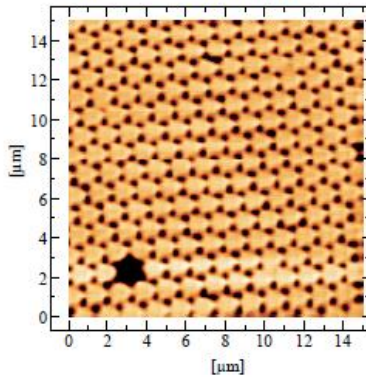
Topography images

illumination reflection



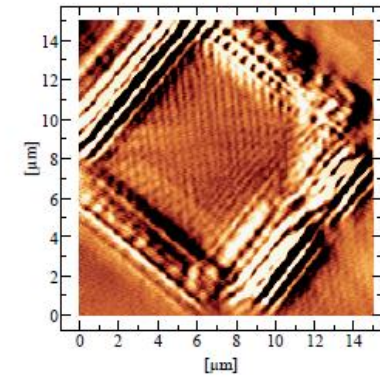
interaction of near-field illumination with nanometer scale structure

collection transmission



binary sample - transparent (centers) opaque (corners) features

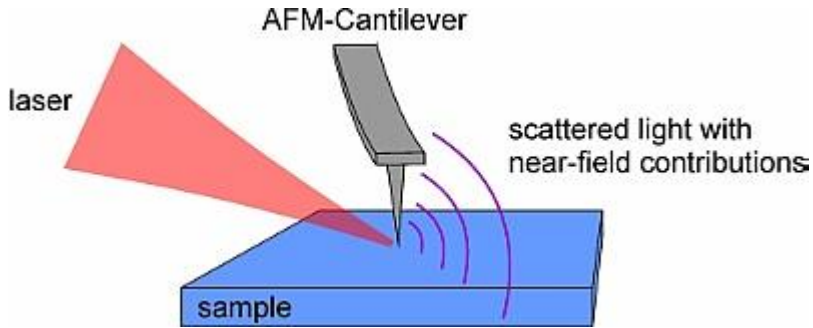
collection reflection



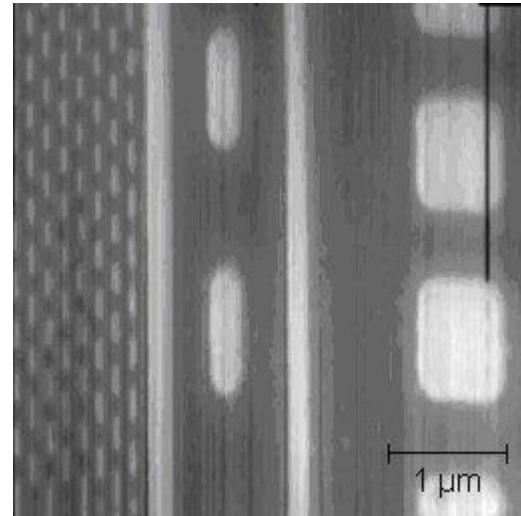
four-way evanescent waves interaction

SNOM images

bezaperturní SNOM



zdroj: Helmholtz centrum Dresden

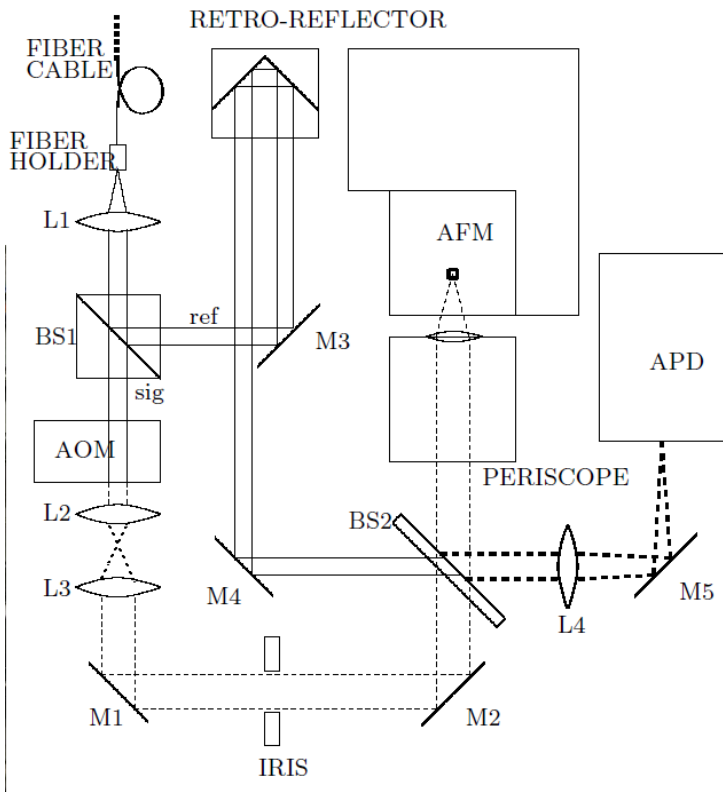


Fotka blízkeho pole modulu DRAM.
Rozlišení odpovídá $\lambda/100$

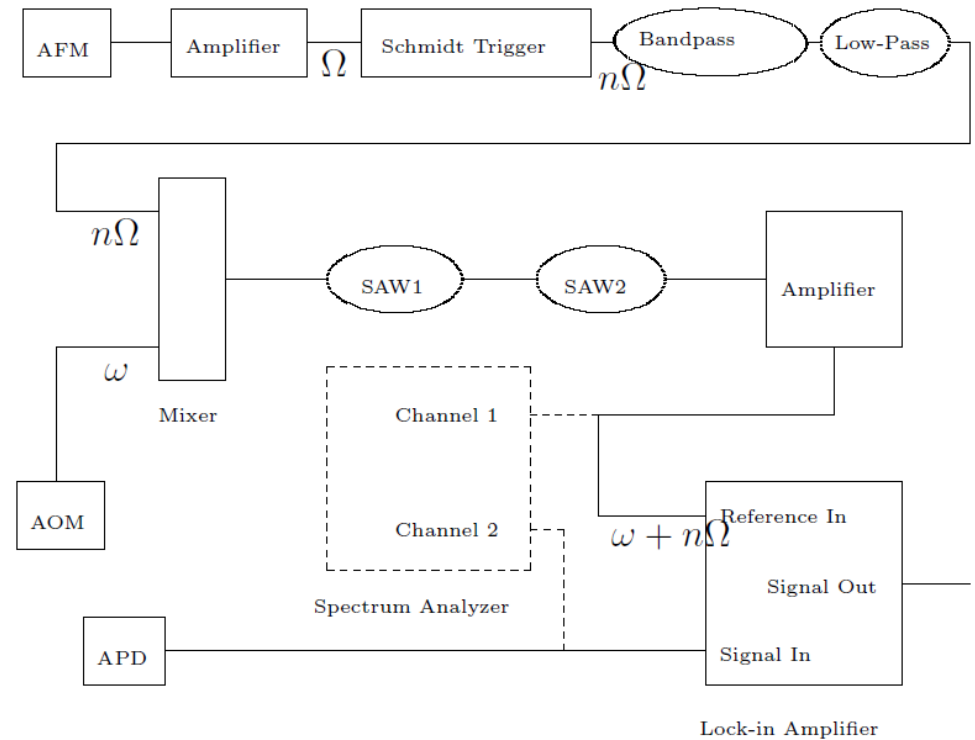
schema SNOMu: 1 dělič svazku
2: optické vlákno
3: vzorek

komplikovanost bezaperturního SNOMu

schéma experimentu:



schema synchronní detekce:



BS: dělič svazku

AOM: akusticko-optický modulátor

APD: avalanche photodiode

SAW: surface acoustic wave filter

Pozorování plasmonových stojatých vln v graphenu pomocí SNOMu

Fei et al (Basov), Nature 487 82

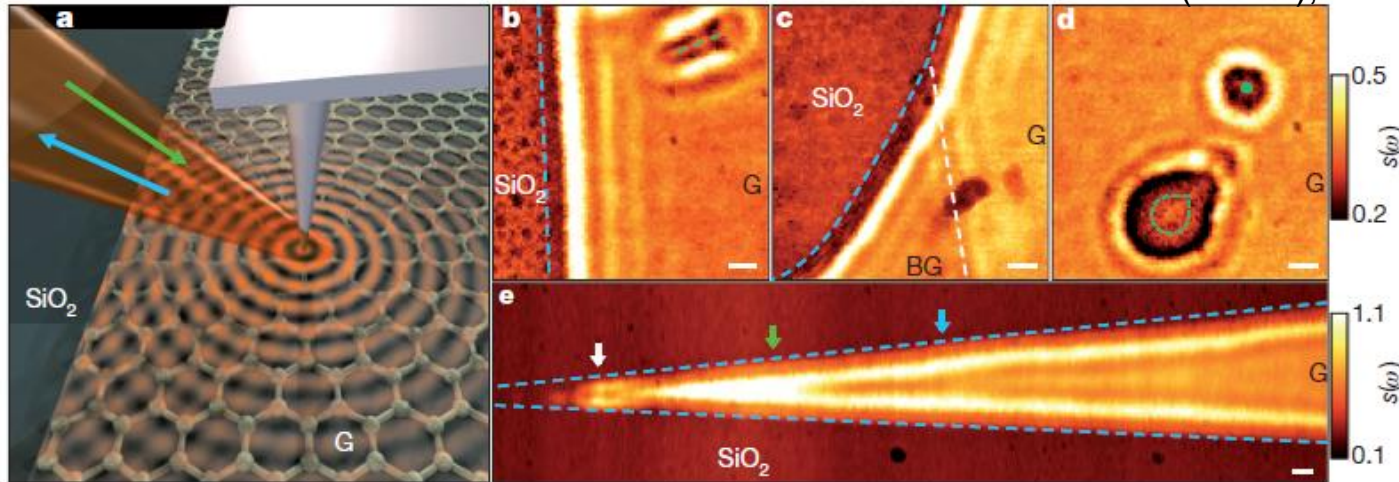


Figure 1 | Infrared nano-imaging experiment and results. a, Diagram of an infrared nano-imaging experiment at the surface of graphene (G) on SiO₂. Green and blue arrows display the directions of incident and back-scattered light, respectively. Concentric red circles illustrate plasmon waves launched by the illuminated tip. b–e, Images of infrared amplitude $s(\omega = 892 \text{ cm}^{-1})$ defined in the text taken at zero gate voltage. These images show a characteristic

interference pattern close to graphene edges (blue dashed lines) and defects (green dashed lines and green dot), and at the boundary between single (G) and bilayer (BG) graphene (white dashed line). Additional features marked with arrows in e are analysed in refs 27 and 30. Locations of boundaries and defects were determined from AFM topography taken simultaneously with the near-field data. Scale bars, 100 nm. All data were acquired at ambient conditions.

infračervený SNOM tabákového viru

Brehm et al (Keilmann)
NanoLetters 2006

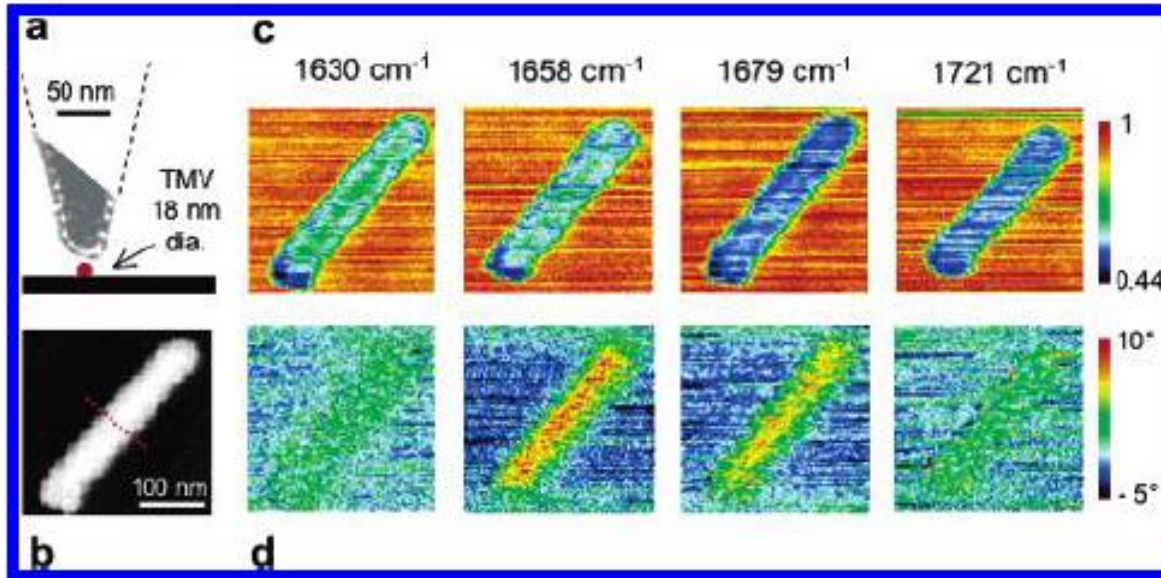


Figure 1. Infrared near-field images of a single tobacco mosaic virus (TMV) on Si. (a) Scale sketch of TMV under the probing tip, with inserted TEM micrograph of the actually used Pt-coated Si tip. (b) Topography. (c, d) Near-field amplitude and phase contrast images repeatedly recorded at different infrared frequencies as indicated.

TERS – tip enhanced raman spectroscopy

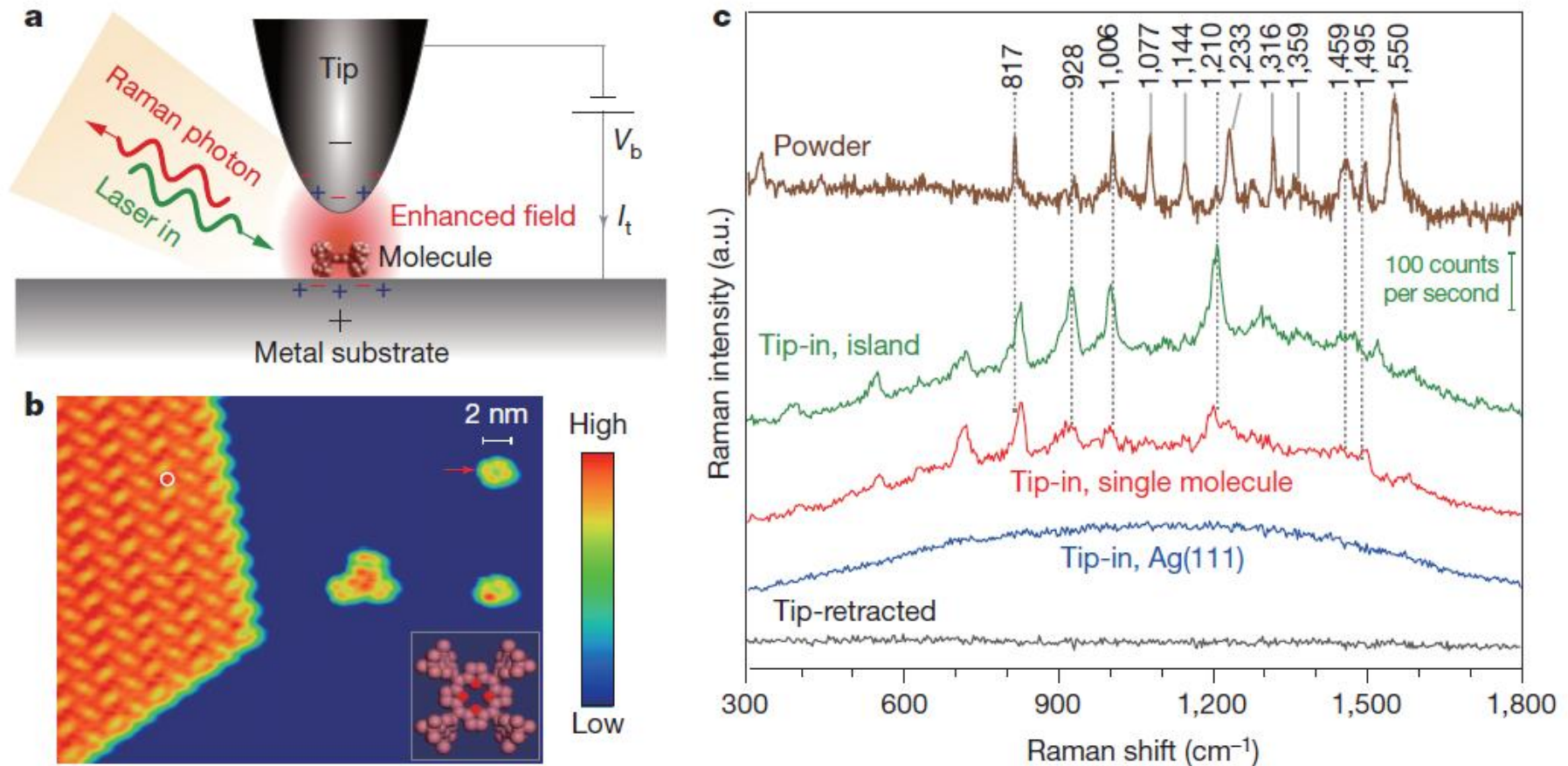
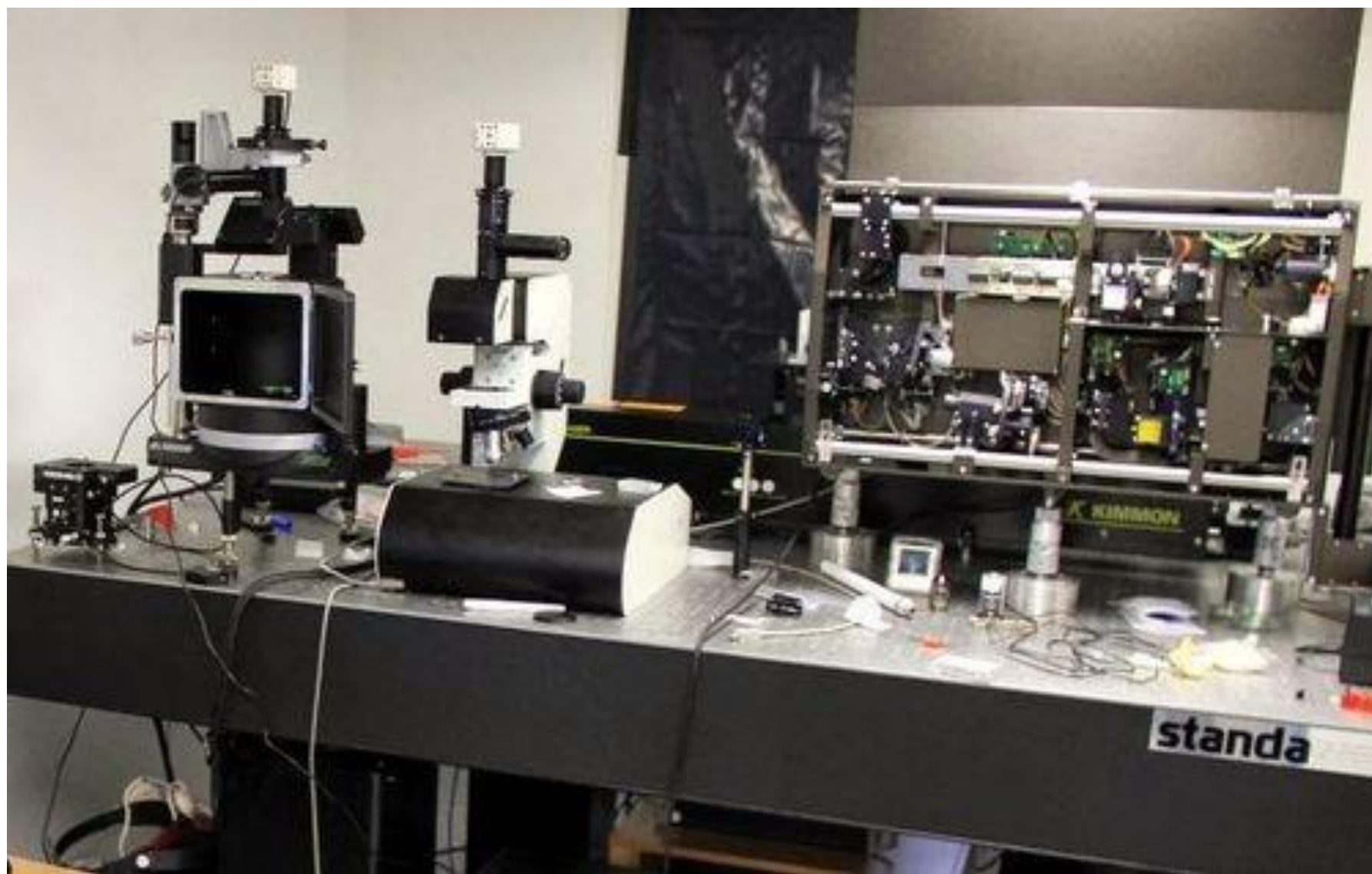


Figure 1 | Clean TERS spectra using well-defined tip and sample.

a, Schematic tunnelling-controlled TERS in a confocal-type side-illumination configuration, in which V_b is the sample bias and I_t is the tunnelling current. **b**, STM topograph of sub-monolayered H_2TBPP molecules on $Ag(111)$ (1.5 V, 30 pA, 35 nm \times 27 nm). The inset shows the chemical structure of H_2TBPP and the white circle indicates one representative site for TERS measurements on the molecular islands. **c**, TERS spectra for different conditions. The tip-in spectra were acquired at 120 mV, 0.5 nA and 3 s. The green spectrum is taken on top of

the molecular island (the green scale bar shows the signal level detected by charge-coupled device (CCD)). The red spectrum is taken on top of a single molecule (marked by the red arrow in **b**). The blue spectrum is taken on bare $Ag(111)$. The black spectrum is taken on top of the molecular island but with the tip retracted 5 nm from the surface (120 mV, 3 s). For comparison, a standard Raman spectrum (brown) is shown on the top for a powder sample of H_2TBPP molecules.

TERS – tip enhanced raman spectroscopy



zařízení potenciálně pro TERS od firmy NTMDT na CEITECu (UFKL)

Profily spektrálních čar

- **Lorenzův oscilátor** - neinteragující oscilátory, odpovídá standardní exponenciální době života kvazičástice
- **Lorenzův oscilátor s komplexní vahou** – interagující oscilátory (pomocí rychlostí), efektivně dává asymetrický oscilátor. Ekvivalentní Fanovu oscilátoru.
- **Gaussův oscilátor**: oscilátor s gaussovsky náhodou frekvencí s šířkou mnohem větší, než Lorentzova šířka.
- **Gauss-Lorenzův (Voigtův) oscilátor**: konvoluce Gauss-Lorentzova oscilátoru pro případ kdy šířka Lorentzova a Gaussova oscilátoru je podobná.

Lorentzův oscilátor

Newtonova rovnice harmonicky buzeného mechanického oscilátoru:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -k x(t) - m\gamma \frac{dx(t)}{dt} + qE_0 e^{-i\omega t}$$

Řešení:

$$x_0(\omega) = \frac{F}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad F = \frac{qE_0}{m}$$

polarizace je hustota dipólového momentu

$$P(\omega) = \sum_j n q x_{0,j}(\omega) \quad n: \text{koncentrace}$$

z definice dielektrické funkce:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{E(\omega)} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{\text{pl},j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

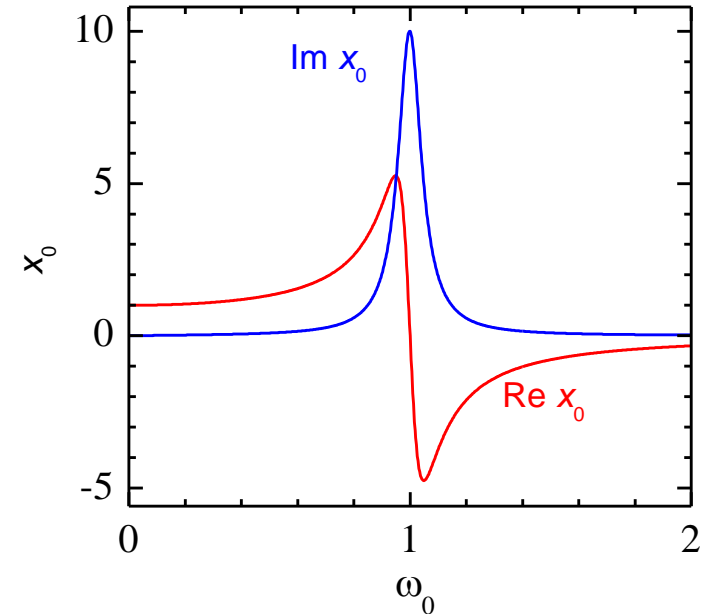
plasmová frekvence:

$$\omega_{\text{pl},j} = \sqrt{\frac{q_j^2 n_j}{\epsilon_0 m_j}}$$

příspěvek vysokofrekvenčních přechodů lze nejhruběji aproximovat konstantou:

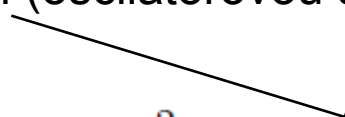
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{\text{pl},j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

- dielektrická funkce nezávislých Lorentzových oscilátorů. Typicky dobře funguje pro fonony. Drudeův model kovů dostaneme dosazením $\omega_0=0$



Lorentzův oscilátor s komplexní plasmovou frekvencí

- v případě interakce oscilátorů skrze polohu (typický příklad spřažených oscilátorů z mechaniky) dostaneme jen sadu neinteragujících zobecněných oscilátorů
- v případě interakce oscilátorů skrze člen rychlostí obržíme oscilátory s komplexní plasmovou frekvencí (oscilátorovou silou), viz např. J. Humlíček, PRB 61, 14554 (2000)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pl,j}^2 + i\omega\omega_{c,j}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$


- aby dielektrická funkce byla Kramersově-Kronigovsky konzistentní, je potřeba aby

$$\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(\omega)$$

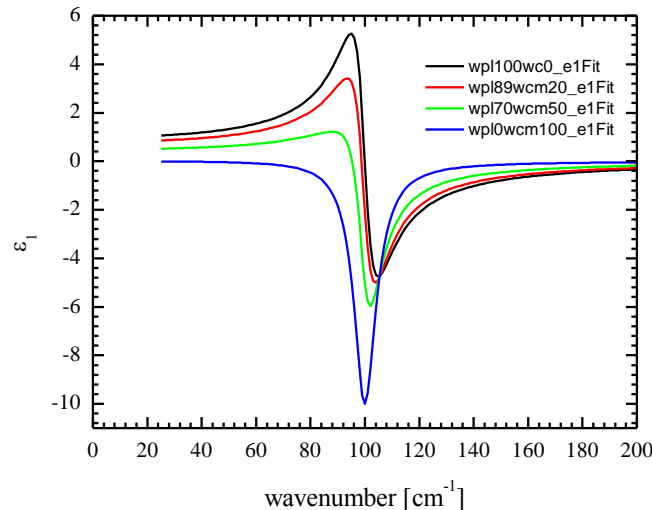
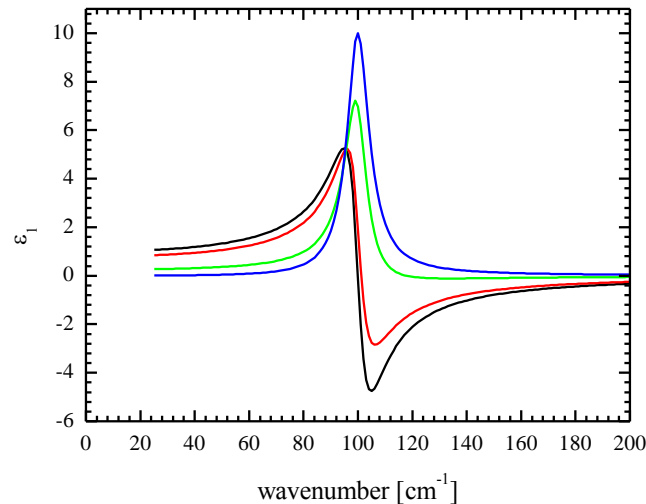
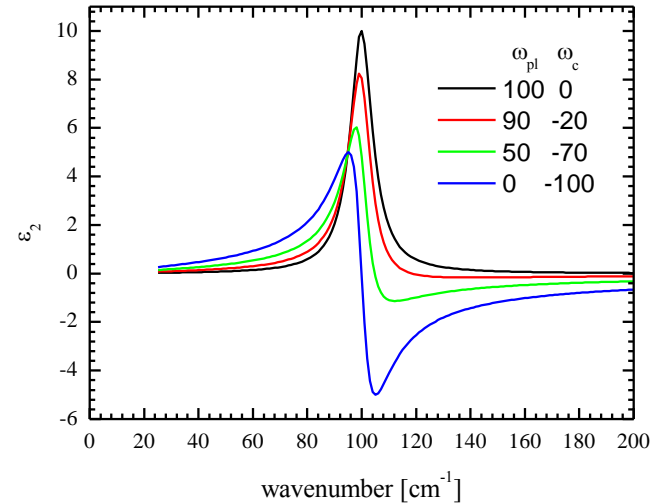
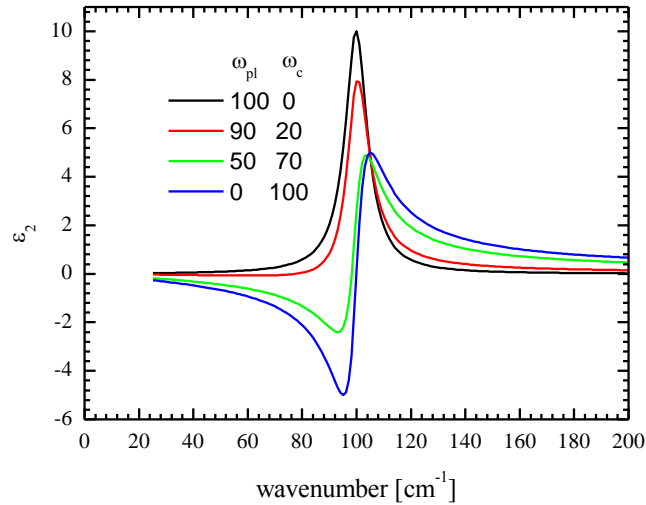
- z tohoto důvodu je ω_c násobeno frekvencí
- na vyšších frekvencích než ω_{0j} musí $\epsilon(\omega)$ klesat jako $1/\omega^2$, aby byla KK konzistentní také vodivost

$$\sigma(\omega) = -i\omega\epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1)$$

- z tohoto důvodu

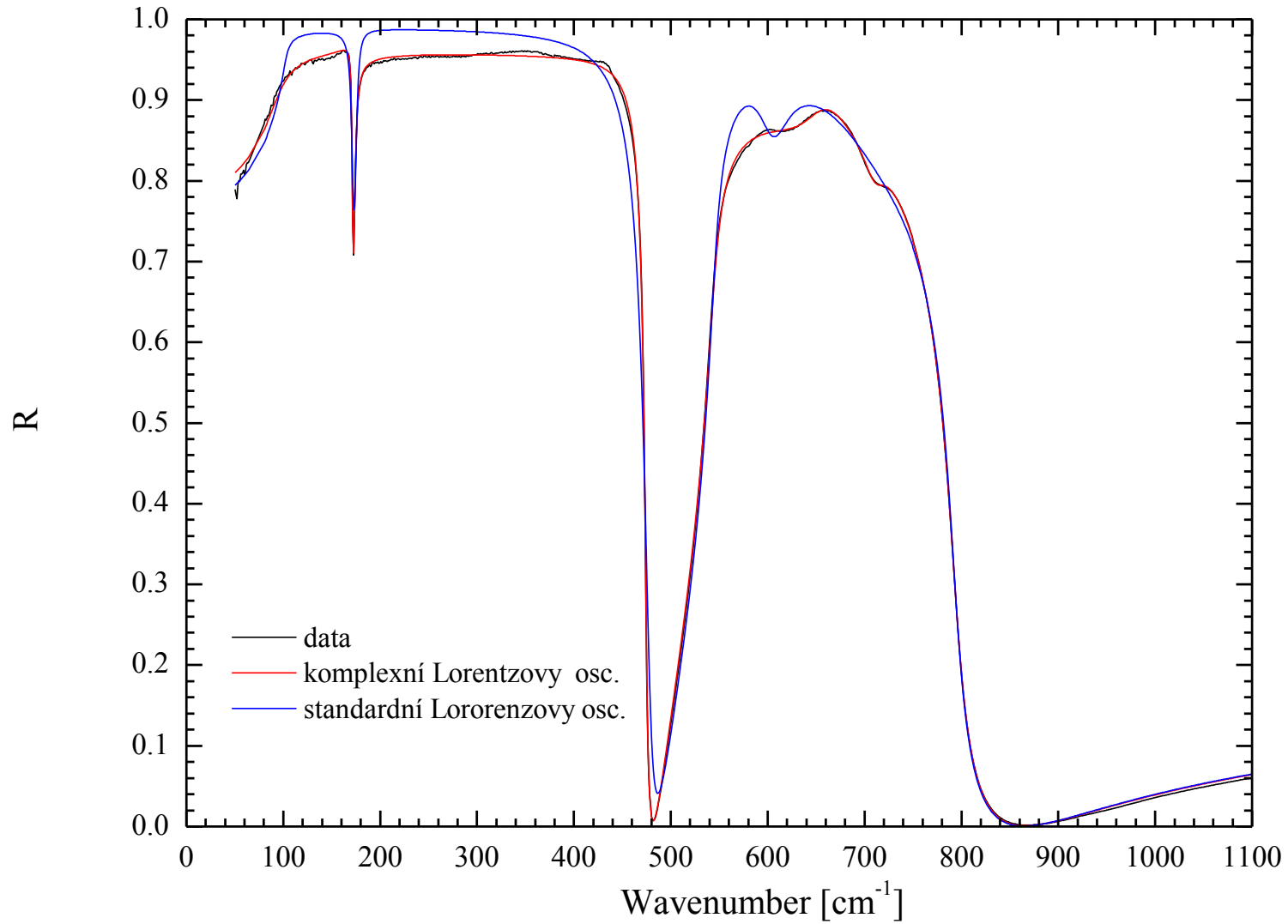
$$\sum_j \omega_{c,j} = 0$$

nabírání komplexní fáze v Lorenzově oscilátoru



- simulace pro $\omega_0=100$, $\gamma=10$
- při zvětšování imaginární části plasmové frekvence odpovídá mícháni reálné a imaginární části standardního Lorenzova oscilátoru
- nebezpečí nefyzikálních výsledků při špatném zacházení (negativní ϵ_2)

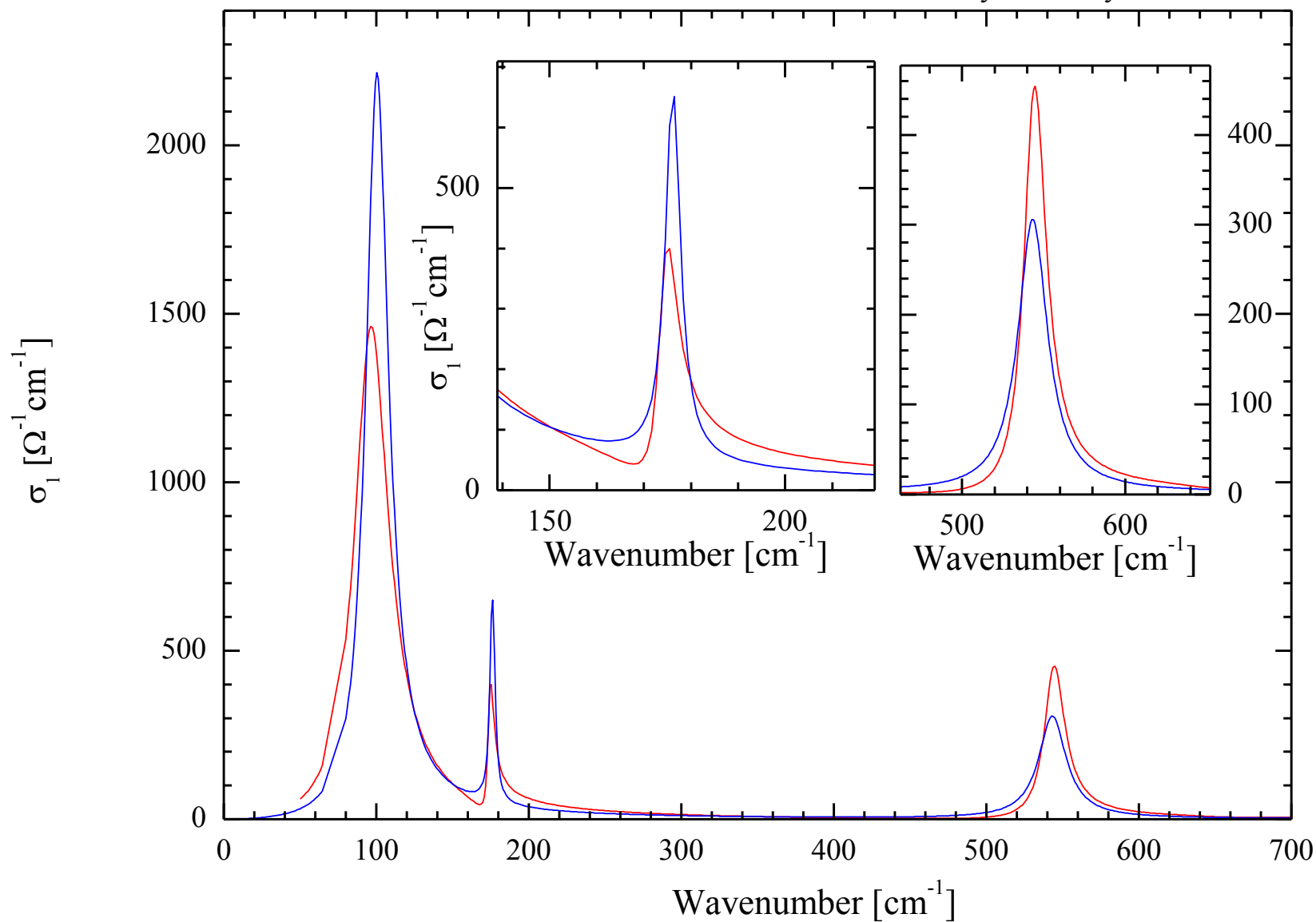
aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO₃ ve FIR



aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO₃ ve FIR

SrTiO₃, 300K

— Lorentzovy oscilátory s komplexní pl.fr.
— standardní Lorentzovy oscilátory



časově rozlišená spektroskopie c-osy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

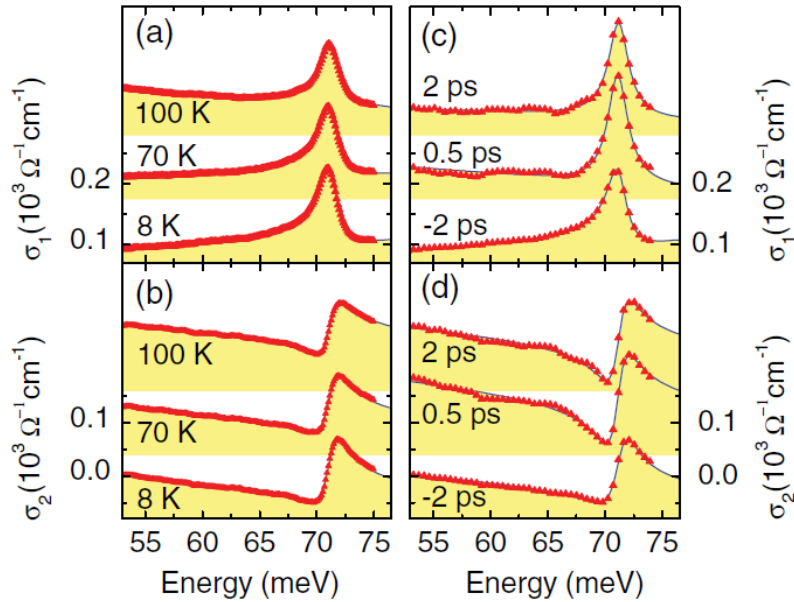


FIG. 3 (color). Spectra of the optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ and $\sigma_2(\omega)$ of YBCO for $\mathbf{E} \parallel c$: (a),(b) Equilibrium spectra at selected temperatures; (c),(d) transient spectra at selected pump-probe delay times τ measured at $T = 20$ K with $\Phi = 0.3$ mJ/cm². The solid lines show the fitting curves according to Eq. (1).

zdroj: A. Pashkin et al, PRL 105 67001 (2010)

- fonon na 71 meV je asymetrický díky interakci s (supra-)vovdivostními elektrony
- frekvence a asymetrie (extrahované s pomocí Lor. osc. s komplexní plasmovou frekvencí) se chovají jinak během 1ps po excitaci silným pulsem záření

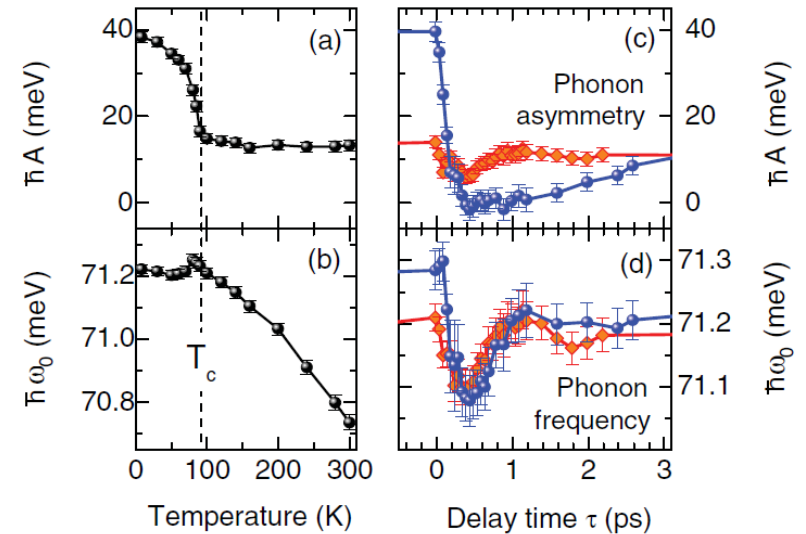


FIG. 4 (color). (a) Asymmetry factor and (b) eigenfrequency of the apex mode as functions of temperature. (c),(d) The corresponding quantities as functions of the pump-probe delay time τ . The blue dots and red diamonds denote excitations of the SC ($T = 20$ K) and normal state ($T = 100$ K), respectively. The error bars indicate 95% confidence intervals for the fitting parameters.

Gaussův oscilátor

$$\epsilon_2(\omega) = A \left(e^{-\left(\frac{\omega-\omega_0}{\sigma}\right)^2} - e^{-\left(\frac{\omega+\omega_0}{\sigma}\right)^2} \right)$$

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi$$

$$\text{FWHM} = \sigma 2\sqrt{2}$$

- symetricky vzata gausovka aby $\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(-\omega)$

- imaginární část je třeba dopočítat pomocí Kramersových – Kronigových relací. Tato funkce je neanalytická, je třeba jí počítat numericky.

- Gaussův oscilátor je možno chápat jako odezva vibrace náhodného prostředí, kde intisická Lorentzova šířka je mnohem menší než Gaussovská. Pokud jsou šířky srovnatelné, je potřeba použít Voitův profil (Gauss-Lorentzův profil)

- Voigtův profil je dán konvolucí mezi Gaussovským a Lorentzovským profilem. Je to neanalytická funkce, kterou je potřeba počítat numericky, viz např. J. Humlíček JQSRT 27, 437 (1982), a (1972), dohromady 450 citací

- implementován v programu Gnuplot

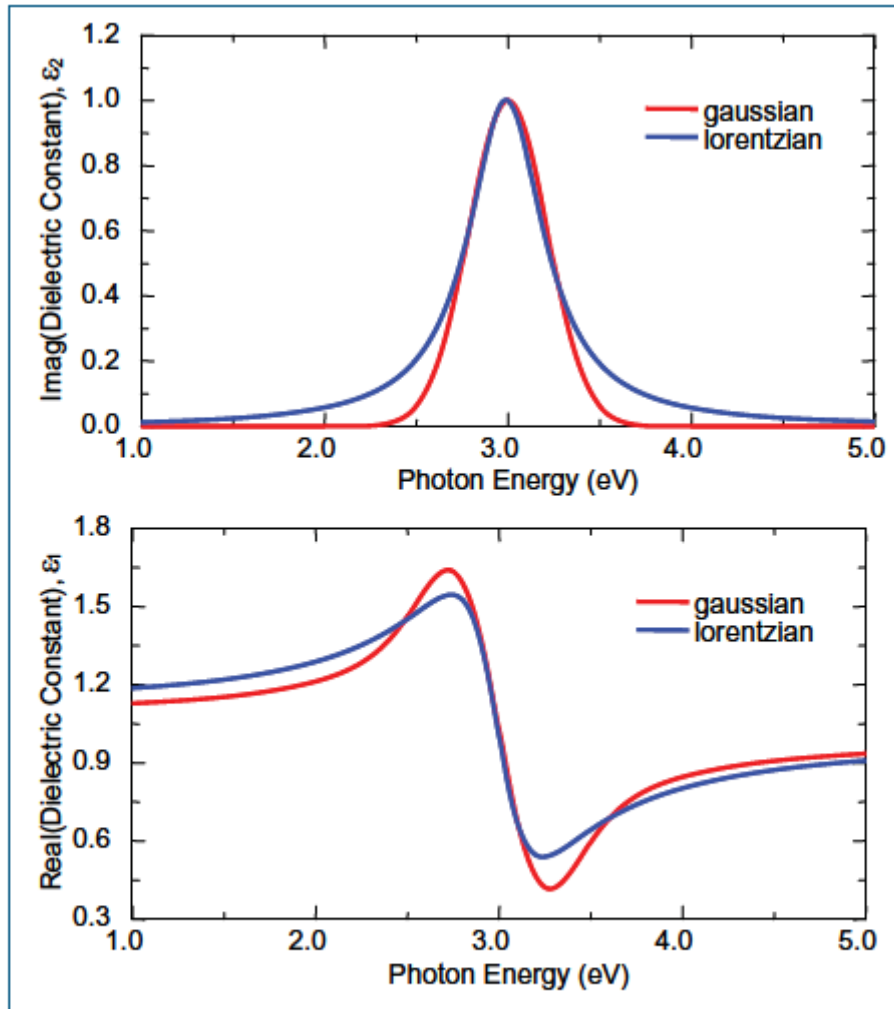


Figure 1. Comparison of Gaussian and Lorentz oscillators.

- Gaussův oscilátor je možno používat zcela fenomenologicky, např. pro fitování mezipásových přechodů, které nemají nic do činění ani s Lorentzovkami, ani s Gaussovkami. S Gaussovkami se v tomto případě lépe pracuje, protože rychleji mizí dále od rezonance (Lorentzoka má delší „ocas“)

Rychlokurz „symetrie a výběrová pravidla“

- Jedná se úvod s cílem seznámení se s notací. Cíl pasivního „přečtení“ zápisu, např. v člancích.
- Detailní popis s cílem aktivního použití teorie grup viz přednášky
 - F9800 Fyzika kondenzovaných látek II, prof. J. Humlíček
 - doporučená literatura:
 - H. Kuzmany Solid state spectroscopy,
 - Yu, Cardona, fundamentals of semiconductors,
 - M. Diem, Introduction to modern vibrational spectroscopy – vhodné (nejen) pro biofyziku, biology
- C6310 Symetrie molekul, prof. Kubáček,

symetrie a výběrová pravidla

- pouhá symetrie molekuly (krystalu) udává, kolik vibračních módů je pozorovatelných (tzv. aktivních) v Ramanských a infračervených spektrech
- operace všech symetrií dané molekuly (krystalu) tvoří grupu
- rozklad grupy na ireducibilní reprezentace řekne kolik módů s danou symetrií viditelné v dané spektroskopii struktura má

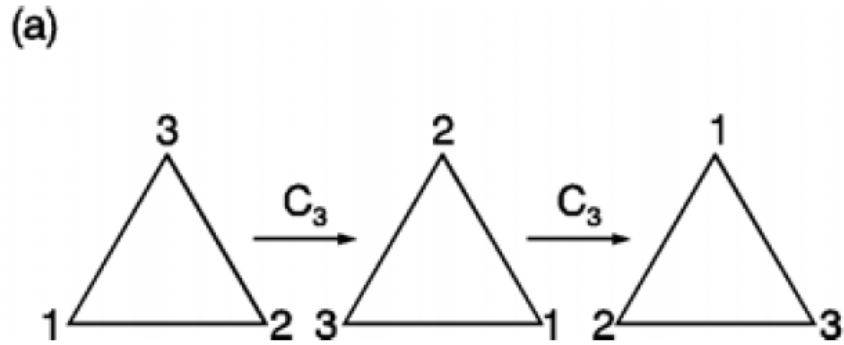
Table 8.1. Symmetry elements in crystals

symmetry element	Schönflies international	
rotation axes	$C_n(U_n)$	$n = 1, 2, 3, 4, (5), 6, (...)$
mirror planes	$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d,$	m
inversion	I	$\bar{1}$
rotatory reflection axes	S_n	\bar{n} (rotation inversion) = $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
translations	t_n	t_n
screw axes	C_n^k	n_k
glide planes	σ^g	a, b, c, n, d

bodové symetrie
(molekuly)

další symetrie (nekonečných)
prostorových mříží

příklad bodové symetrie C_3



příklad tranlační symetrie u krystalu

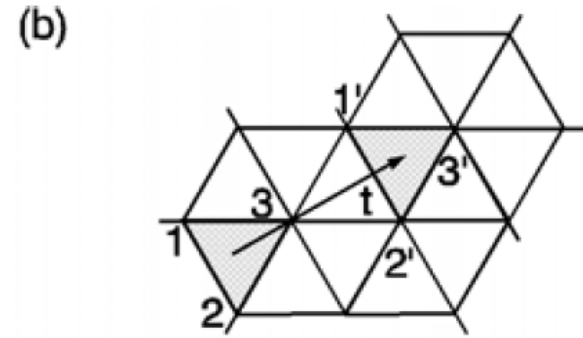


Fig. 8.1. Symmetry operations for a triangle: point symmetry (a), and translational symmetry (b)

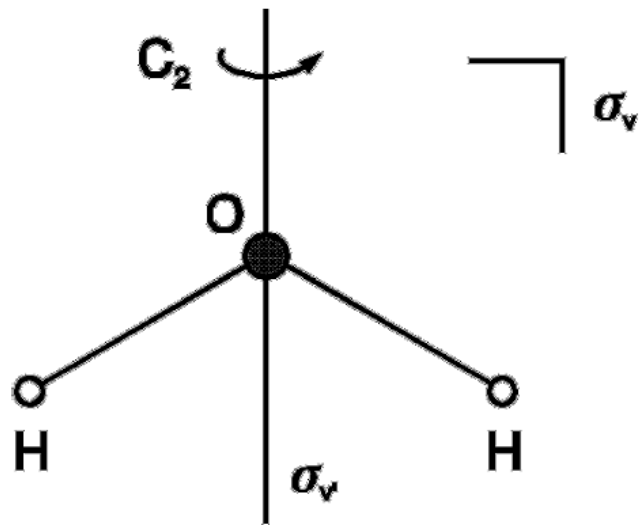
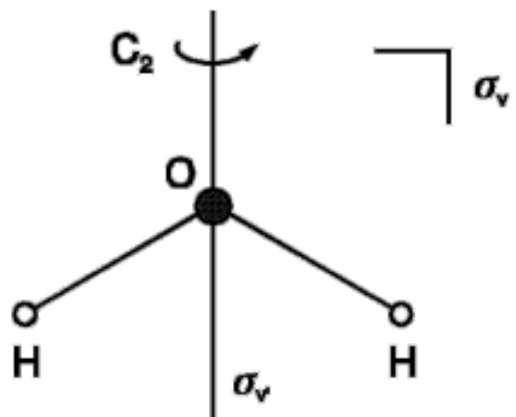


Fig. 8.4. Geometry and symmetry elements of the water molecule

symetrie molekuly vody:



ireducibilní
representace

tabulka charakterů grupy C_{2v}

symetrie grupy

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	T_z	
A_2	1	1	-1	-1		R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x	R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y	R_x

s použitím charakterových tabulek grupy C_{2v} lze ukázat, že rozklad na ireducibilní reprezentace je

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

↖ tři módy symetrické

konvence:

Nedegenerované módy:

A ... symetrické vzhledem k hlavní ose

B ... antisymetrické vzhledem k hlavní ose

dvojitě degenerované módy: E

trojitě degenerované módy: T, nebo F

tabulka charakterů grupy C_{2v}

symetrie grupy

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	T_z	R_z
A_2	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	T_x	R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y	R_x

translace

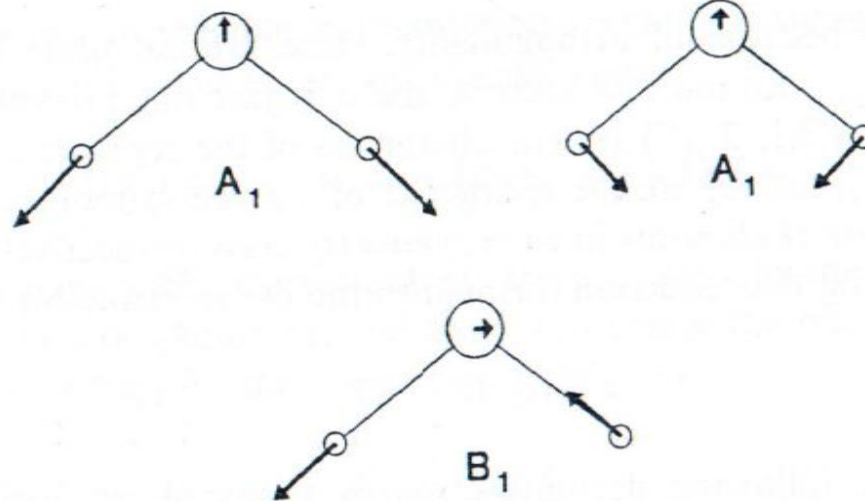
rotace

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

- molekula vody má celkem 9 stupňů volnosti.
- z toho 3 jsou translační a 3 rotační, které jsou v tabulce charakterů označeny v posledním sloupci (malé písmena pro translace, velké pro rotace)
- po odečtení translačních a rotačních stupňů volnosti zůstávají pouze 3 vibrační stupně

$$\Gamma_{\text{vibr}} = 2A_1 + B_1$$

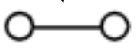




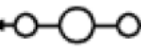
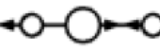




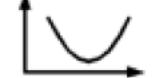




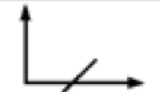
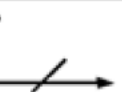
Vlastní vektory vibračních módů



obrázkové shrnutí symetrie a výběrových pravidel

molekula se středem inverze

molekula bez středu inverze

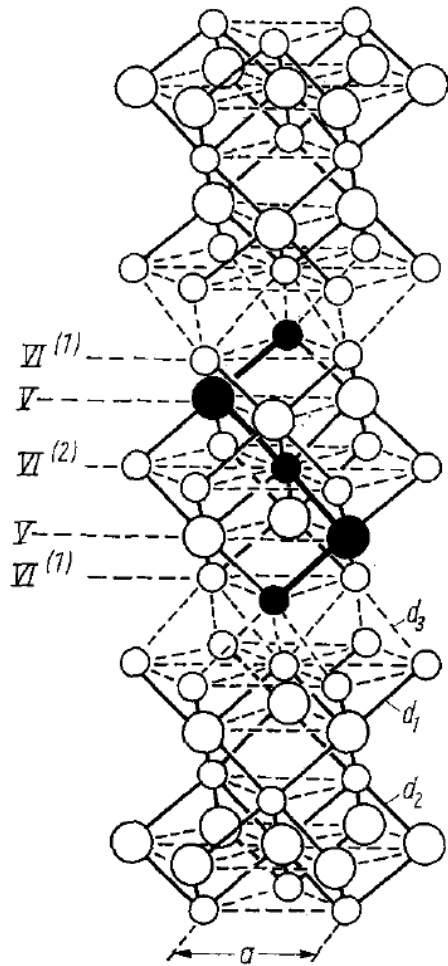
molecule					
vibration					
change of α with Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman active	yes	yes	yes	no	no
change of \vec{P}_D with Q					
$\frac{d\vec{P}_D}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared active	no	yes	no	yes	yes

změna susceptibility

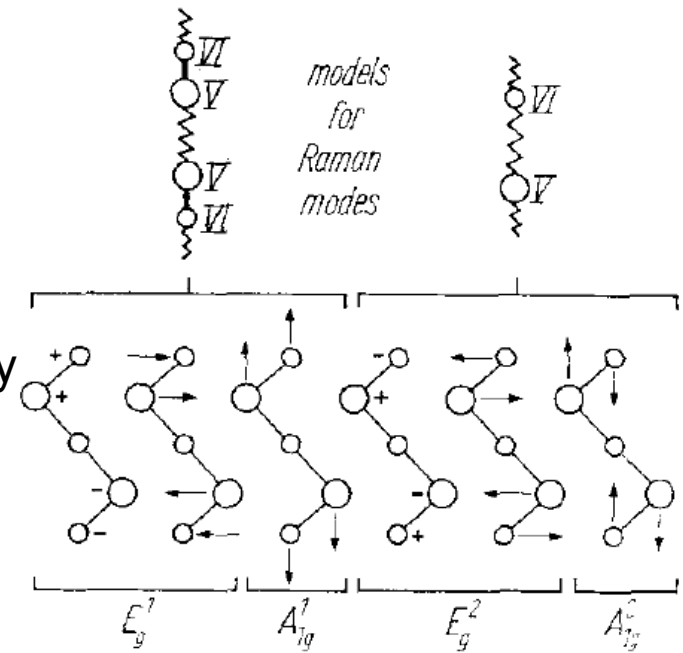
změna dipólového momentu

- pokud má struktura střed symetrie (inverzi) pak Ramansky aktivní módy nejsou infračerveně aktivní a naopak.

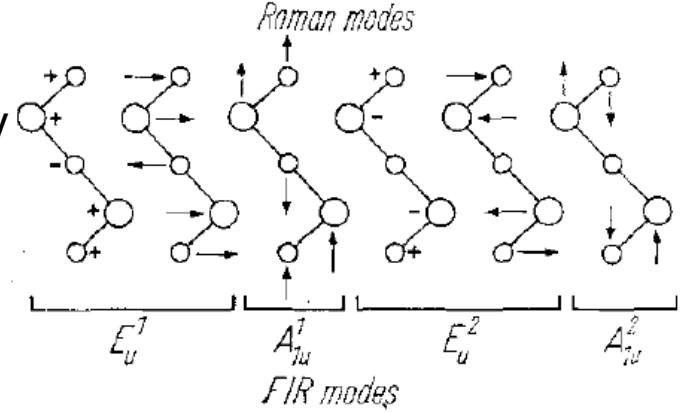
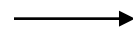
Příklad krystalu: topologický izolátor Bi_2Se_3



Ramansky aktivní módy
(mění susceptibilitu)



infraveně aktivní módy
(indukují dipól)



prostorová grupa $R3m(D_{3d}^5)$

$\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 5$ atomů na primitivní buňku, tzn. 15 stupňů volnosti.

3 dávají vzniknout akustickým módům

12 je optických:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 2A_{1u} + 2E_u$$

index g... gerade (přímý) – výchylky stejným směrem

index u... ungerade (nepřímý) – výchylky opačným směrem

Příklad krystalu: topologický izolátor Bi_2Se_3

Selection rules for one-phonon infrared absorption (IR) and Raman scattering in $V_2\text{-VI}_3$ compounds having $R\bar{3}m$ symmetry

modes		selection rules		
symmetry	number	Raman		IR
A_{1g}	2	$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$		—
E_g	2	$\begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}$	—
A_{1u}	2		—	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$
E_u	2		—	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$

- struktura má střed symetrie (inverzi). Pro každou strukturu s inverzí lze odvodit, že Ramansky aktivní módy nejsou infračerveně aktivní a naopak.

Ovládání experimentu počítačem

- kolik jazyků umíš, tolikrát jsi ...

existuje předmět F3300 Řízení experimentu počítačem, doc. Brablec

- nízkourovňové jazyky: c, c++, (a další jako fortran)
 - výhody: velká rychlost, numerická knihovna GSL
 - nevýhody: dlouhý kód, nutnost vytvoření hardwarové komunikace, nepřenositelný mezi platformami
 - rada (některých) zkušených: vyhni se nízkourovňovým jazykům pro ovládání experimentu, resp. kombinuj vysokoúrovňový a nízkourovňový jazyk
 - grafické prostředí Qt je ke stazeni (nekomerční licence)
- vysokoúrovňové jazyky:
 - python:
 - interpretovaný jazyk, tedy univerzálnější ale pomalejší
 - důraz na jednoduchost
 - velké množství dobře dokumentovaných utilit pro komunikaci s hardwarem
 - přenositelný mezi platformami, ale potřebuje instalaci pythonu
 - často používaný v praxi
 - velké numerické knihovny používané i teoretiky

- vysokoúrovňové jazyky:
 - LabView
 - komerční jazyk speciálně vyvinut na ovládání experimentu počítačem (National Instruments), cena cca 40 000 Kč.
 - tedy velké množství nástrojů po ruce které se nemusí „shánět“
 - grafické programování G
 - velmi jednoduchá implementace grafického rozhraní
 - obtížné a pomalé pro složitější výpočty, ideálně propojit s nízkoúrovňovým jazykem
 - velmi rozšířený v komerční sféře
 - např. LHC je naprogramováno v LabView

The image displays the LabView software interface. On the left, the 'Block Diagram' window shows a complex flowchart with various functional blocks such as 'open', 'Table', 'Cols', 'Read', 'columns', 'count(*)', 'status', 'close', and 'SQL Str'. On the right, the 'Front Panel' window shows a graphical user interface with several control elements:

- Start/Stop:** A toggle switch currently set to 'OFF'.
- Serial Port:** A dropdown menu set to 'COM1'.
- Program Running:** A green indicator light that is currently 'OFF'.
- Device Address:** A table showing addresses for four channels:

Channel	Device Address	Threshold Value	Status
Channel 1	6144	16160	HIGH
Channel 2	6144	16351	HIGH
Channel 3	6144	431	LOW
Channel 4	6144	977	LOW
- Refresh ADC Input:** A red button.
- Write/Read:** Two green indicator lights for 'Write' and 'Read'.
- Power Driver:** Two toggle switches for 'Driver 1' and 'Driver 2', both currently 'OFF'.
- Speed:** A gauge with a needle pointing to approximately 300,000. Range: 0 to 300,000. Increment: 10,000.
- Acceleration:** A gauge with a needle pointing to approximately 1,000. Range: 0 to 3,000. Increment: 100.
- Hold Current:** A gauge with a needle pointing to approximately 10. Range: 0 to 50. Increment: 5.
- Move Current:** A gauge with a needle pointing to approximately 25. Range: 0 to 100. Increment: 10.
- Absolute Position:** A slider set to 0. Range: 0 to 300,000. Increment: 5,000.

- kombinační přístup (moderní): pro zastřešení, komunikaci, grafické rozhraní použijí vysokoúrovňový jazyk. V případě potřeby rychlosti volám rutinu naprogramovanou v nízkoúrovňovém jazyku (přes dll nebo přímé volání a rouru)

Rozhraní mezi přístrojem a počítačem

- seriový port
- GPIB
- USB
- LAN

Sériový port



- nebo také RS-232
- jeden z nejstarších (založen) a nejjednodušších způsobů propojení. Standard stále udržován u velké řady přístrojů.
- možnost dokoupit kartu s RS-232 portem pro nové počítače (doporučeno pro rychlost), možnost dokoupit také redukci USB/RS 232
- rychlost přenosu max 115 kb/s, ale standardně méně, typicky 9600 b/s
- komunikace probíhá (většinou) kříženým kabelem, ne prodlužovacím (řečeno v manuálu přístroje)
- řada USB propojení simuluje sériový port

ukázka komunikace přes sériový port v pythonu 2.7

```
#Program na testovani reakce instrumentu na rs232, Keithley 325 teplotni kontroler
import sys
import serial #knihovna pro praci se seriovym portem

# rutina pro posilani RS-232 prikazu
def scpi(msg):
    global ser
    ser.write(msg+"\r\n") #ukonceni slova entrem (/r) a znakem pro novy radek (\n), dane typem pristroje
    return

# main program -----
NoSerPort=2 # COM3
ser=serial.Serial(NoSerPort)
print "Oteviram RS232 port cislo ", NoSerPort+1
#parametry komunikace, dane pristrojem
ser.baudrate=9600
ser.parity = serial.PARITY_ODD
ser.bytesize = serial.SEVENBITS
ser.stopbits = serial.STOPBITS_ONE
ser.xonxoff = 0

# poslani prikazu na odezvu instrumentu "IDN?"
scpi("*IDN?")
#vypsani odpovedi
print "odpoved na *IDN?:", ser.readline()

raw_input('press Enter...') # cekani pred zavrenim obrazovky
ser.close()
```

GPIB (general purpose interface bus)



- GPIB (general purpose interface bus)
- standard založen ~1960, je stále aktualizován a používán
- možnost připojení až 15-30 zařízení na jeden port v počítači
- relativně rychlá komunikace (8Mb/s) vzhledem k RS 232 (typicky ~10kb/s)
- drahá karta (~ 15 kkč)

ukázka USB komunikace v pythonu 2.7 přes VISA

- VISA = virtual instruments software architecture
- toto je obecný projekt pro unifikaci komunikace mezi počítačem a přístrojem implementovaný velkými společnostmi [Rohde & Schwarz](#), [Agilent Technologies](#), [Anritsu](#), [Bustec](#), [National Instruments](#), [Tektronix](#) a [Kikusui](#).
- je potřeba nainstalovat balík ovladačů od některé z těchto společností (doporučuji National Instruments, ~100 MB)
- v rámci pythonu (podobně v LabVview) vznikl interface pyVISA na jednoduché ovládání tohoto balíku

```
#Demo pro studenty na ovladani Source Measurement Unit Keithley 2450 pro měření proudu
import visa
rm = visa.ResourceManager()
res = open("VISAresources.txt",'w')

print >> res, "vypis VISA kompatibilnich portu:", rm.list_resources()

keithley = rm.get_instrument("USB0::0x05E6::0x2450::04039713::INSTR") #definice objektu s USB adresou
print(keithley.ask("*IDN?"))      # univerzalni prikaz na identifikacni (odezvu) pristroje

keithley.write(":SOUR:VOLT 1) # nastav napeti 1V ve voltech
print "proud je:", keithley.ask("MEAS:CURRENT?") # precti proud
```

syntaxe typu portů VISA (resources)

ENET-Serial INSTR	ASRL[0]::host address::serial port::INSTR
GPIB INSTR	GPIB[board]::primary address[::secondary address][::INSTR]
GPIB INTFC	GPIB[board]::INTFC
PXI BACKPLANE	PXI[interface]::chassis number::BACKPLANE
PXI INSTR	PXI[bus]::device[::function][::INSTR]
PXI INSTR	PXI[interface]::bus-device[.function][::INSTR]
PXI INSTR	PXI[interface]::CHASSISchassis number::SLOTslot number[::FUNCfunction][::INSTR]
PXI MEMACC	PXI[interface]::MEMACC
Remote NI-VISA	visa://host address[:server port]/remote resource
Serial INSTR	ASRLboard[::INSTR]
TCPIP INSTR	TCPIP[board]::host address[::LAN device name][::INSTR]
TCPIP SOCKET	TCPIP[board]::host address::port::SOCKET
USB INSTR	USB[board]::manufacturer ID::model code::serial number[::USB interface number][::INSTR]
USB RAW	USB[board]::manufacturer ID::model code::serial number[::USB interface number]::RAW
VXI BACKPLANE	VXI[board][::VXI logical address]::BACKPLANE
VXI INSTR	VXI[board]::VXI logical address[::INSTR]
VXI MEMACC	VXI[board]::MEMACC
VXI SERVANT	VXI[board]::SERVANT

GPIB - GPIB komunikace

ASRL – seriový port (RS-232 nebo RS-485)

PXI keyword - PXI and PCI resources.

TCPIP - Ethernet communication.

syntaxe typu portů VISA (resources): příklady

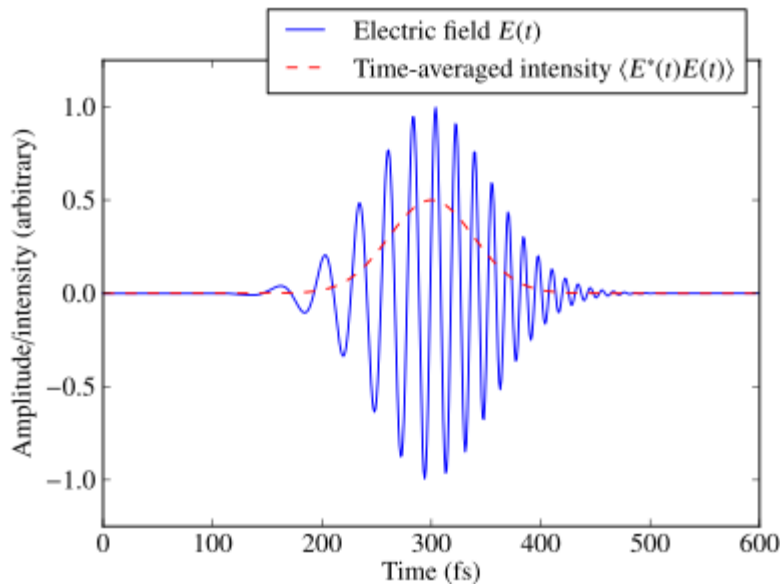
ASRL::1.2.3.4::2::INSTR	A serial device attached to port 2 of the ENET Serial controller at address 1.2.3.4.
ASRL1::INSTR	A serial device attached to interface ASRL1.
GPIB::1::0::INSTR	A GPIB device at primary address 1 and secondary address 0 in GPIB interface 0.
GPIB2::INTFC	Interface or raw board resource for GPIB interface 2.
PXI::15::INSTR	PXI device number 15 on bus 0 with implied function 0.
PXI::2::BACKPLANE	Backplane resource for chassis 2 on the default PXI system, which is interface 0.
PXI::CHASSIS1::SLOT3	PXI device in slot number 3 of the PXI chassis configured as chassis 1.
PXI0::2-12.1::INSTR	PXI bus number 2, device 12 with function 1.
PXI0::MEMACC	PXI MEMACC session.
TCPIP::dev.company.com::INSTR	A TCP/IP device using VXI-11 or LXI located at the specified address. This uses the default LAN Device Name of inst0.
TCPIP0::1.2.3.4::999::SOCKET	Raw TCP/IP access to port 999 at the specified IP address.
USB::0x1234::125::A22-5::INSTR	A USB Test & Measurement class device with manufacturer ID 0x1234, model code 125, and serial number A22-5. This uses the device's first available USBTMC interface. This is usually number 0.
USB::0x5678::0x33::SN999::1::RAW	A raw USB nonclass device with manufacturer ID 0x5678, model code 0x33, and serial number SN999. This uses the device's interface number 1.
visa://hostname/ASRL1::INSTR	The resource ASRL1::INSTR on the specified remote system.
VXI::1::BACKPLANE	Mainframe resource for chassis 1 on the default VXI system, which is interface 0.
VXI::MEMACC	Board-level register access to the VXI interface.
VXI0::1::INSTR	A VXI device at logical address 1 in VXI interface VXI0.
VXI0::SERVANT	Servant/device-side resource for VXI interface 0.

časově rozlišená spektroskopie

- časově rozlišená spektroskopie –
 - zaměřená na dynamiku materiálu
 - časové rozlišení až 10^{-16} s (0.1 fs)
 - použití femtosekundových laserů
 - sledování materiálu po excitaci (metoda pump-probe)

Příklady:

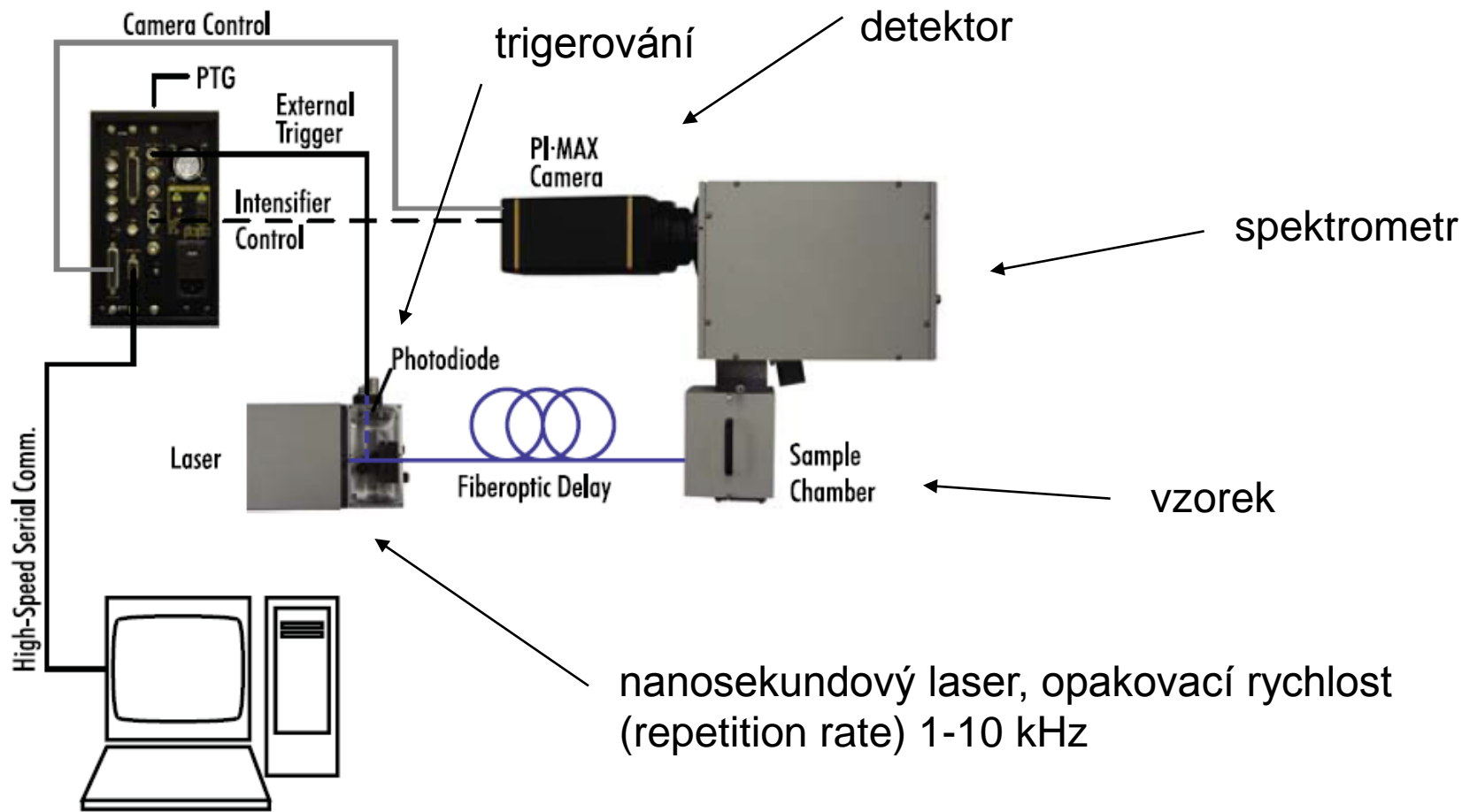
- časově rozlišená fluorescence (luminiscence)
- časově rozlišená absorpční/reflexní spektroskopie, typicky NIR-VIS
- časově rozlišená THz spektroskopie, generace THz záření pomocí fs pulzů
- časově rozlišená fotoemise



simulace pulzu pulsního laseru ~100 fs

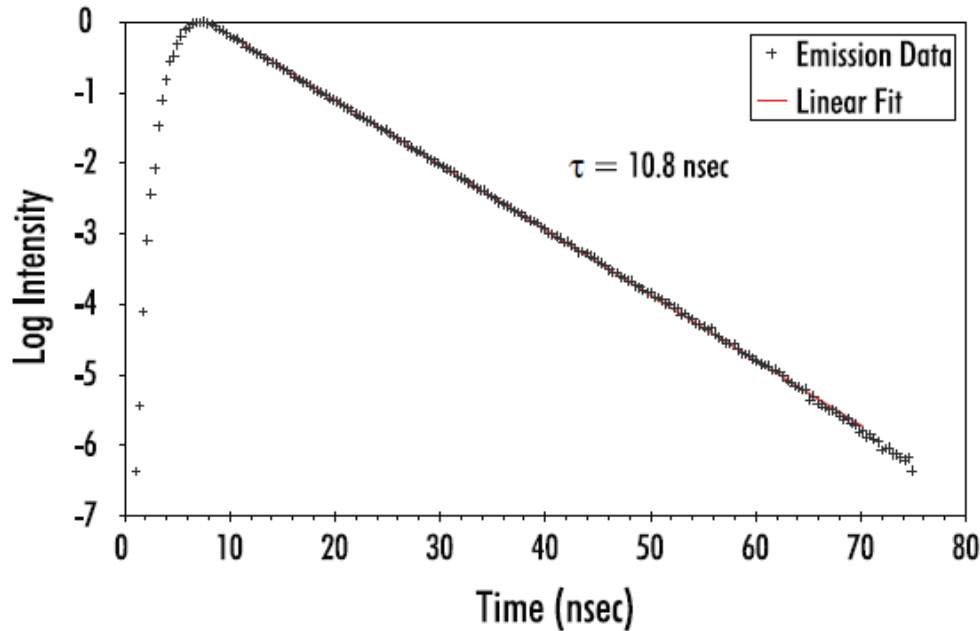
zdroj: wiki, ultrashort pulses

časově rozlišená luminiscence (fluorescence)

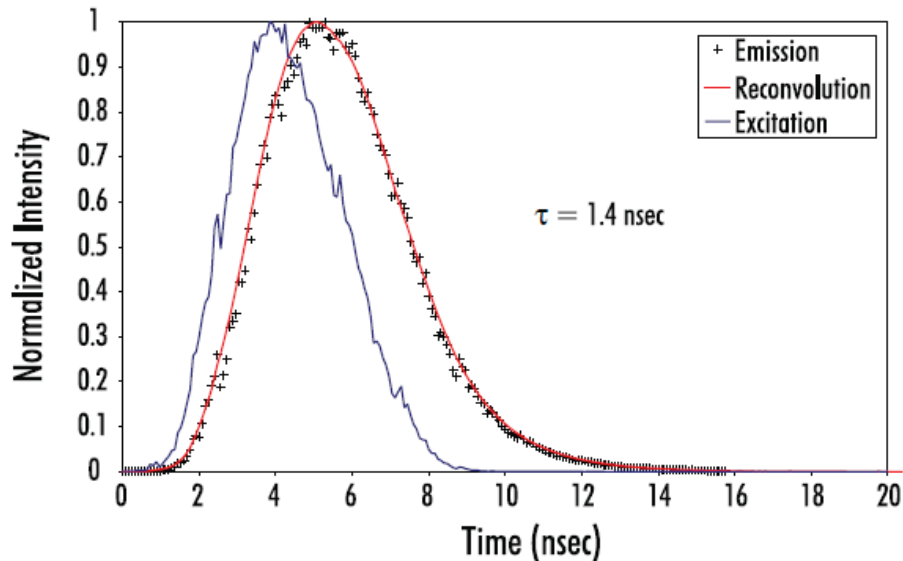


elektronika vyčítá intenzitu na detektoru synchronně s pulsy od laseru pomocí spuštění s referenčním signálem

časově rozlišená luminiscence (fluorescence)



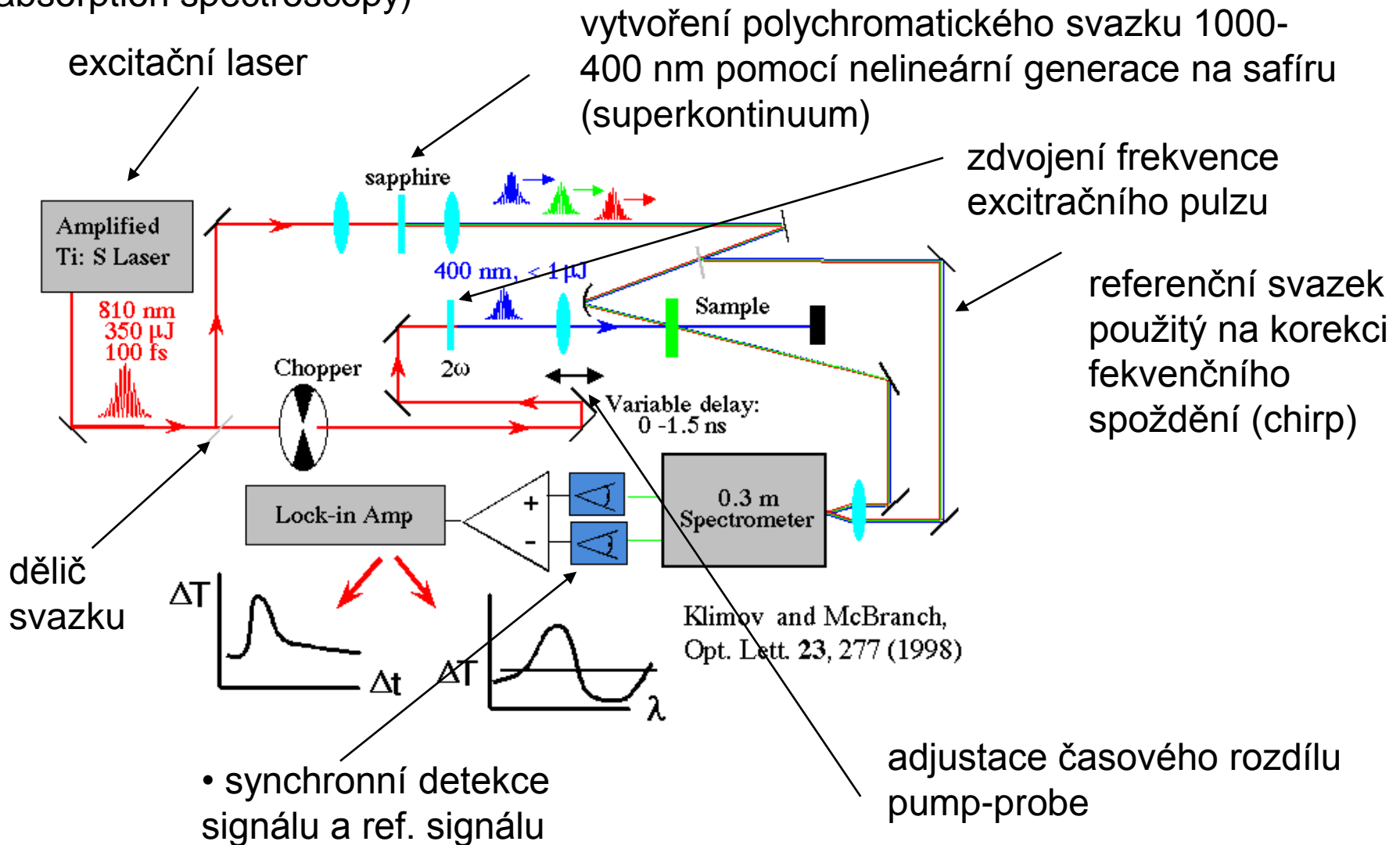
Vyhasínání luminiscence pro případ, kdy doba života je větší než doba pulsu. vzorek: 9-kyanoantracen



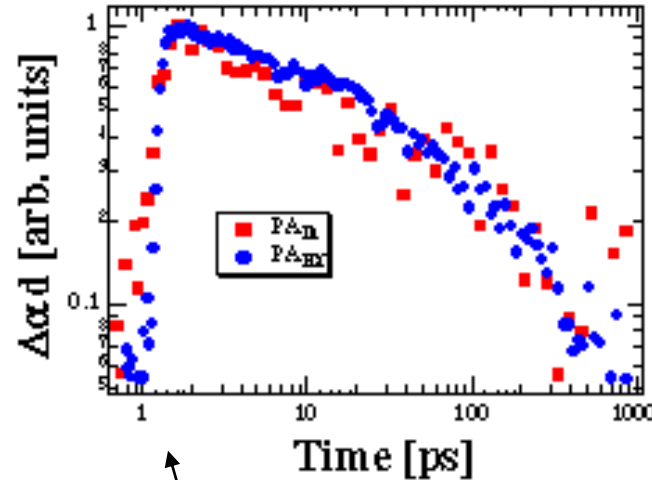
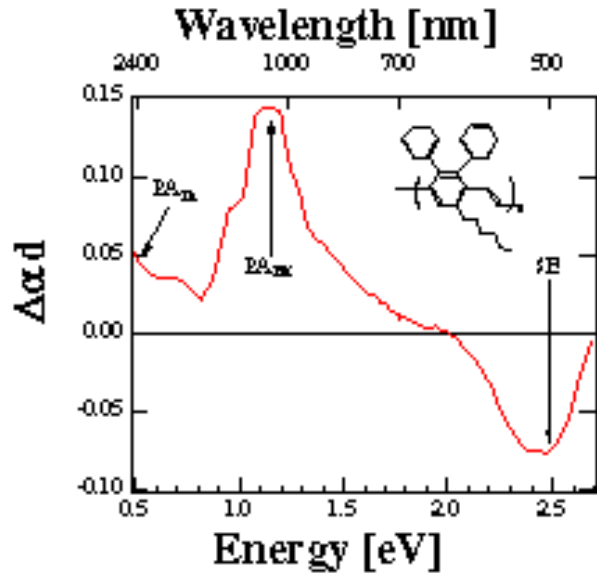
Luminiscence v případě, kdy doba života je kratší než doba pulsu. (vzorek: 1,4-bis (5-phenyloxazol-2-yl) benzen

pump – probe techniky

- pump-probe (excitace-detekce): detekce optické odezvy látky po excitaci. Typicky jedna část intenzity pulzního laseru se použije na excitaci a část na detekci.
- ukázka aparatury měřící propustnost ve VIS po excitaci na 2ω Ti:S laseru (transient-absorption spectroscopy)



časově rozlišená absorpční spektroskopie (transient absorption spectroscopy)

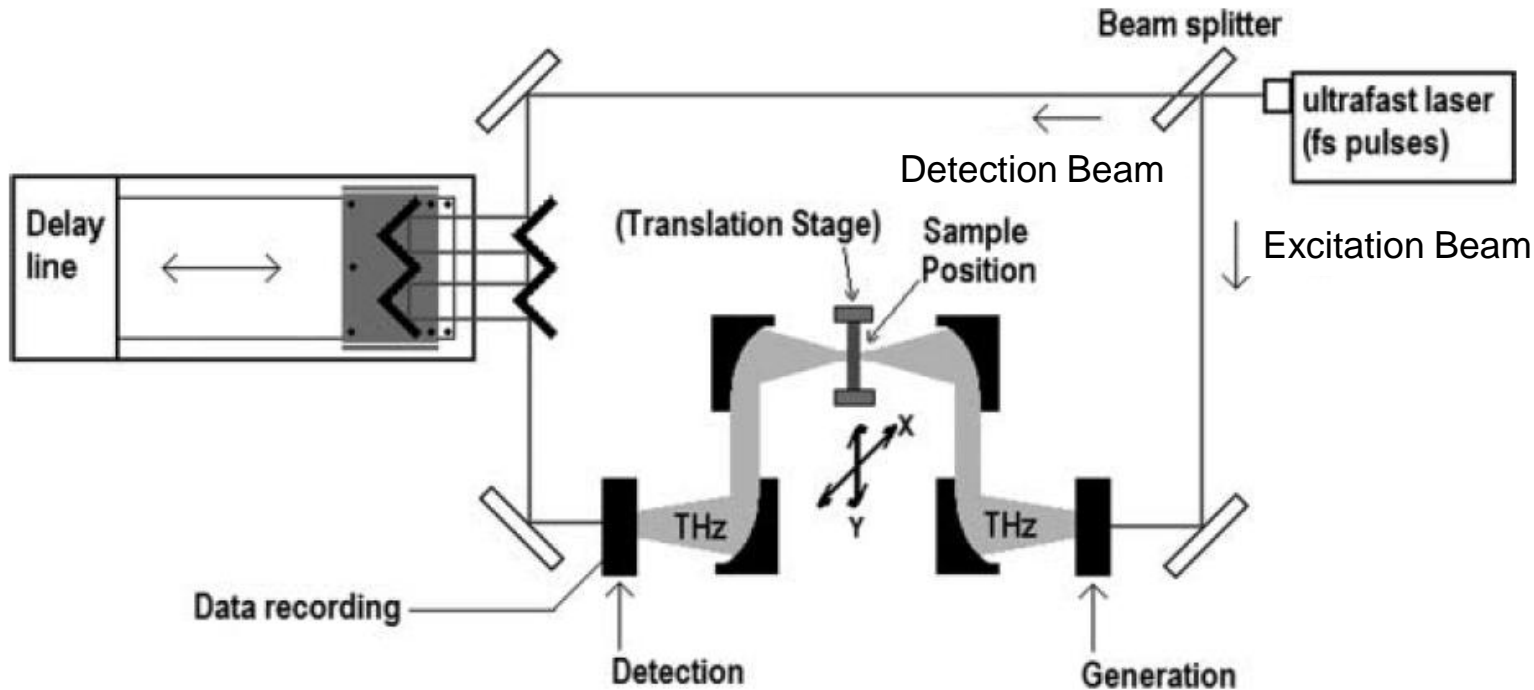


zdroj: Klimov a Mcbranch, Opt. Lett. (1998)

absorpční koeficient vybraných pásů v časovém odstupu po excitaci s ~ 100 fs rozlišením

Terahertzová spektroskopie v časové doméně (Time domain THz spectroscopy – TD THz)

zdroj: R.M. Smith, M. A. Arnold, Appl. Spect. Rev. (2011)



- záření z femtosekundového laseru (typicky NIR nebo VIS) se rozdvojí na děliči svazku na excitační paprsek a detekční paprsek
- Excitační paprsek generuje THz záření v generátoru. THz záření prochází vzorkem a dopadá na detektor
- Detekční paprsek prochází spoždovacím modulem (delay line), který umožňuje řízeně opožďovat detekční paprsek vůči excitačnímu
- K detekci THz záření na detektoru dochází pouze v okamžiku, kdy na něho dopadá detekční paprsek

Princip generace a detekce THz záření v TD THz spektr.

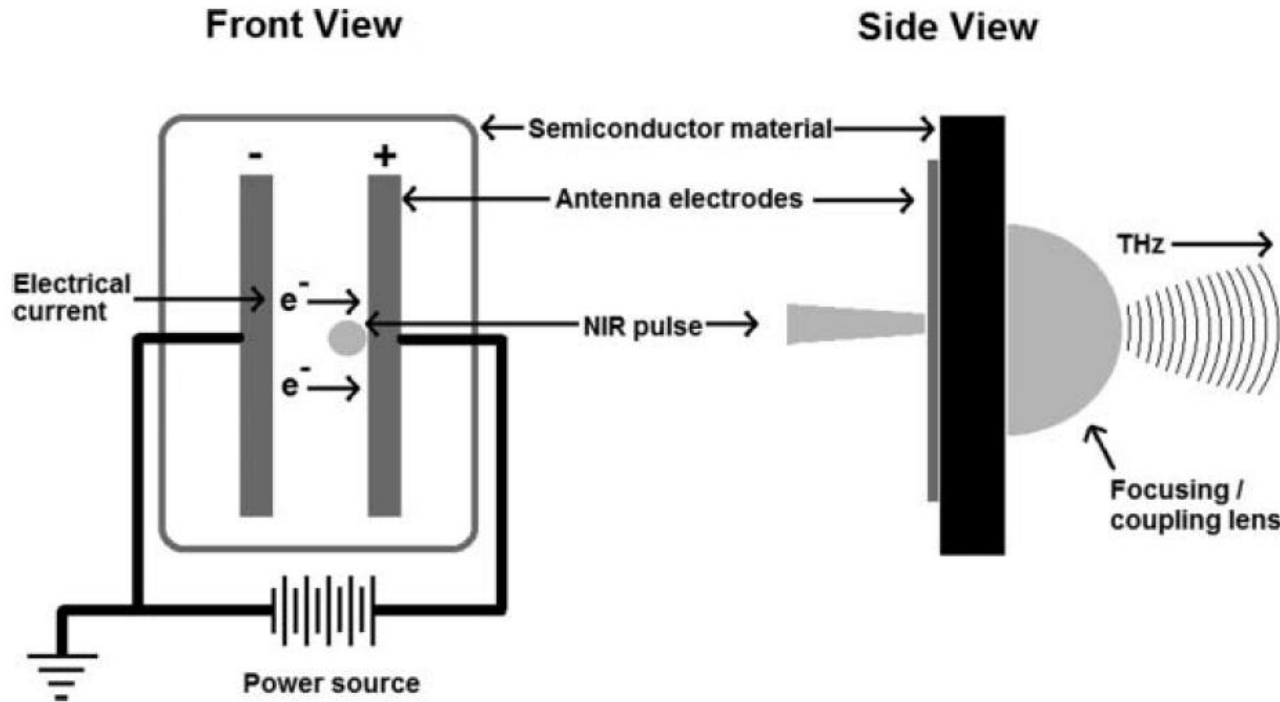


Figure 2. Schematic diagram of a typical biased semiconductor THz emitter.

- generace záření pomocí THz antény:
 1. na nedopovaném substrátu je kovová anténa pod napětím.
 2. Na anténu dopadá fs puls, který generuje volné nositele proudu.
 3. Nositelé proudu se urychlují pod vlivem elektrického pole. Tento krátký proudový pulz generuje krátký pulz elektrického pole.
 4. Fourierova transformace takového pulzu dává široký pás intenzity typicky mezi 20GHz a 3THz.
- detekce je založená na tom samém principu, jen místo zdroje napětí je voltmetr.

Princip generace a detekce THz záření v TD THz spektr.

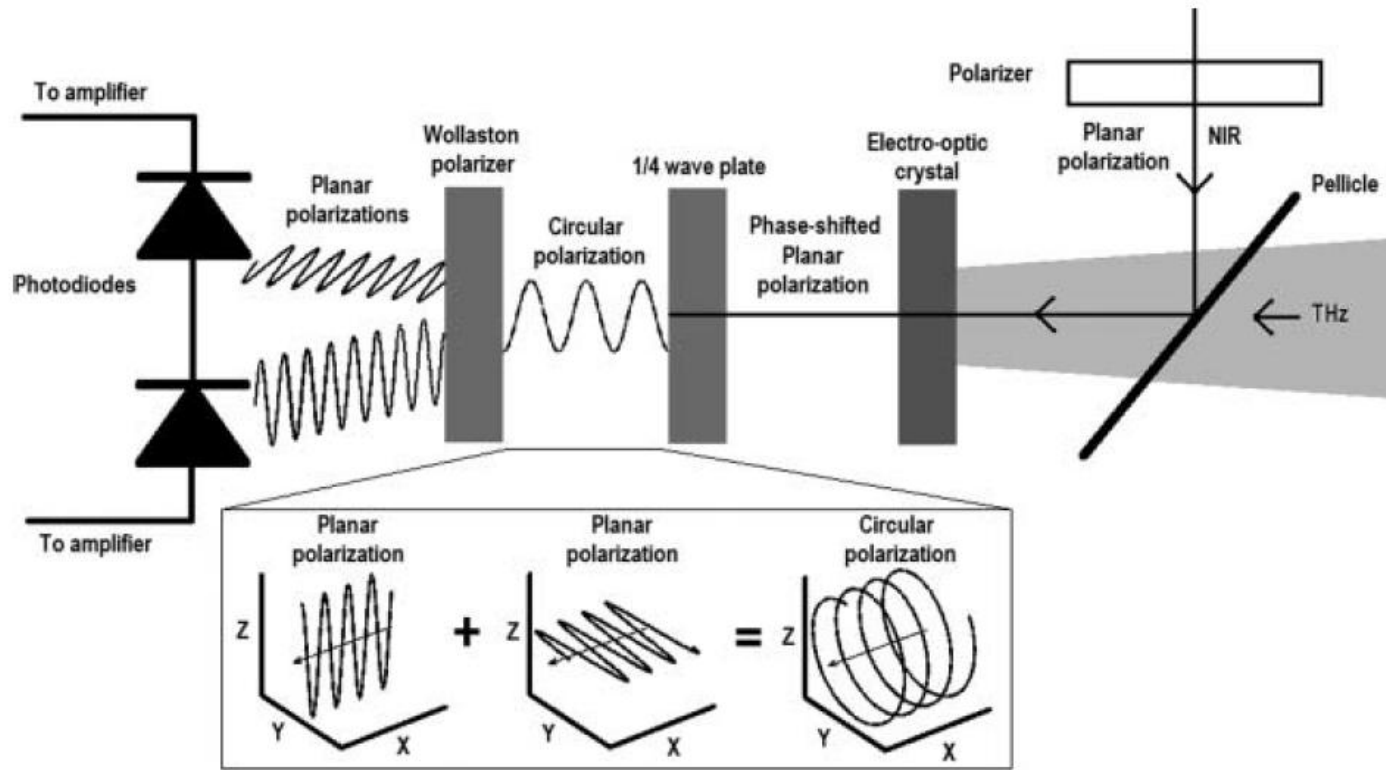


Figure 4. Configuration of optical components for EO detection.

- alternativně se THz záření může generovat nebo (v tomto případě) detekovat pomocí elektro-optického (EO) kryystalu. Elektro-optický jev je modulace dvojlomu pomocí elektrického pole, materiály např. ZnTe, GaSe .

- EO krystalem prochází současně polarizované NIR záření a THz záření. THz záření moduluje dvojlom v krystalu a ten generuje fázi mezi komponentama NIR pulzu.
- Komponenty NIR pulzu jsou rozděleny Wollastonovým hranolem a separátně detekované pomocí fotodiód. Signál zesílený diferenčním zesilovačem.

- tímto způsobem je možno detekovat a generovat THz pulzy až do vysokých frekvencí 60 THz ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$)

TD THz transmisní spektroskopie Si waferu

zdroj: Khazan, dis. práce (2002)

- detekce přímo elektrického pole, nikoliv intenzity. Neztrácí se tedy informace o fázi.

- Lze tedy vypočítat přímo obě části dielektrické funkce bez použití Kramersových-Kronigových transformací

- Stále se jedná o transmisní měření, potřebujeme tedy normalizaci při průchodu bez vzorku, a znalost o tloušťce vzorku.

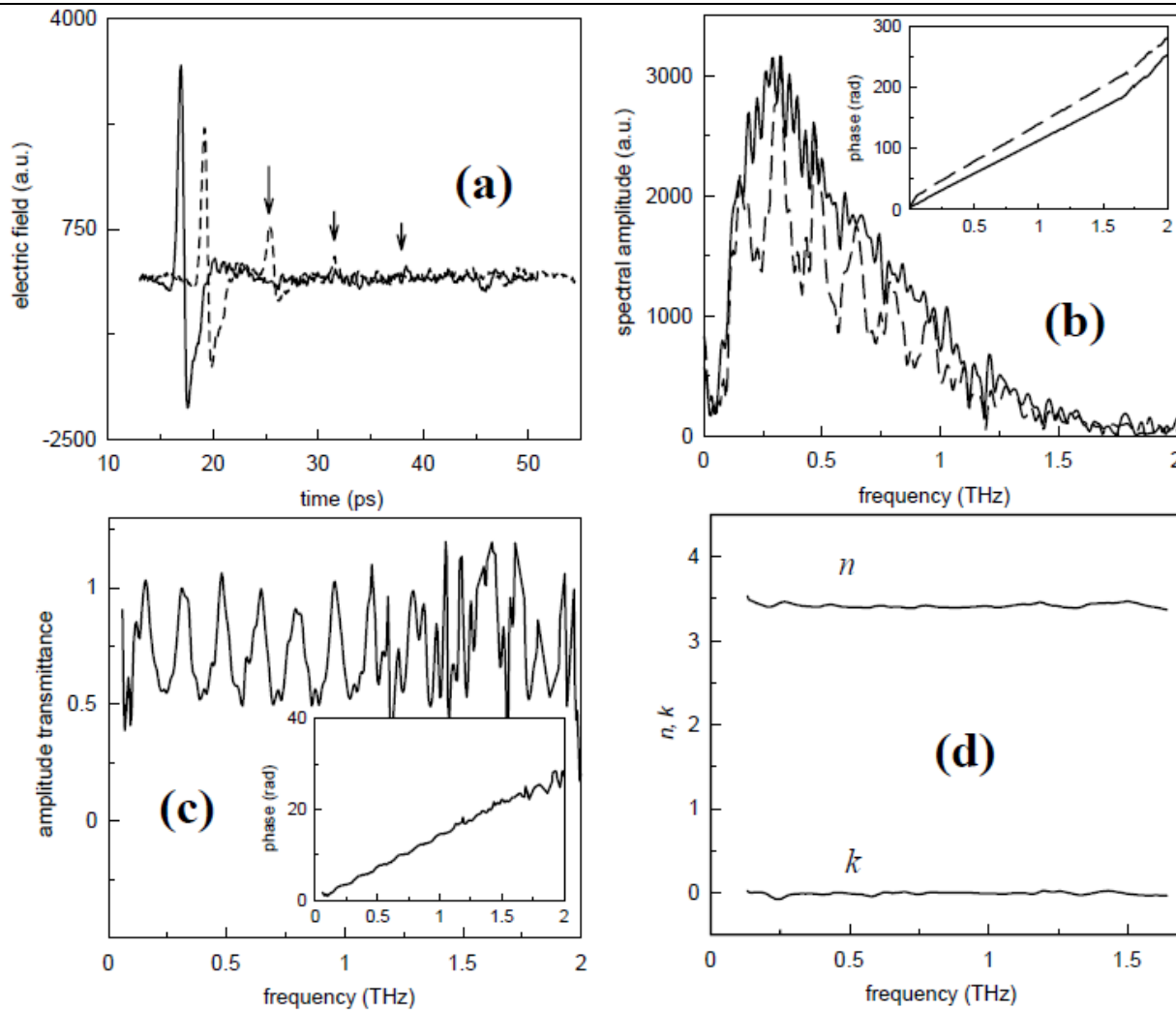
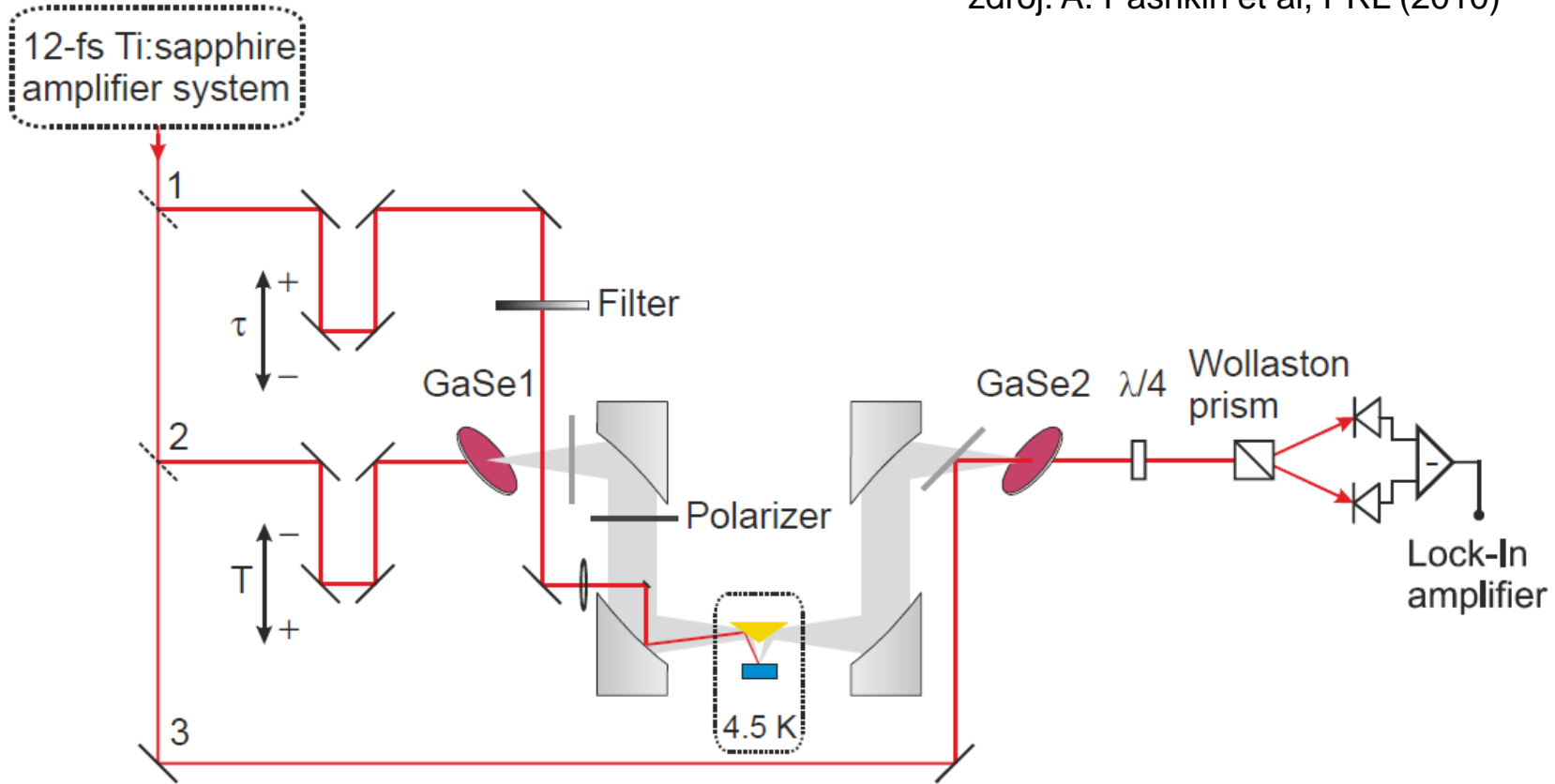


Fig. II.1 From time profiles to complex refractive index. (a) THz waveforms: a freely propagating pulse (solid line) and a pulse transmitted through a 0.3 mm thick silicon wafer (dashed line). Arrows mark multiple reflections of the THz pulse within the wafer; (b) corresponding complex Fourier spectra, (c) complex transmittance of the sample, (d) calculated real and imaginary parts of the complex refractive index $n^*=n+ik$. Strong oscillations in amplitude spectra and the transmittance are caused by the multiple reflections in the sample.

pump-probe TD THz spektroskopie

zdroj: A. Pashkin et al, PRL (2010)



- TD THz spektroskopie v rovnovážném stavu lze už relativně jednoduše rozšířit na detekci excitovaných stavů (pump-probe), jelikož 1. k detekci dochází ve velmi krátkém časovém okamžiku, 2., systém už obsahuje fs laser.
- přibývá zde tedy NIR paprsek 1., kterým se excituje vzorek.
- v tomto případě ten paprsek je na frekvenci fs laseru (NIR) (optické čerpání, THz detekce). Tento paprsek lze konvertovat na jinou frekvenci až do THz oblasti. Pak lze dělat spektroskopii THz čerpání, THz detekce

pump-probe TD THz spektroskopie

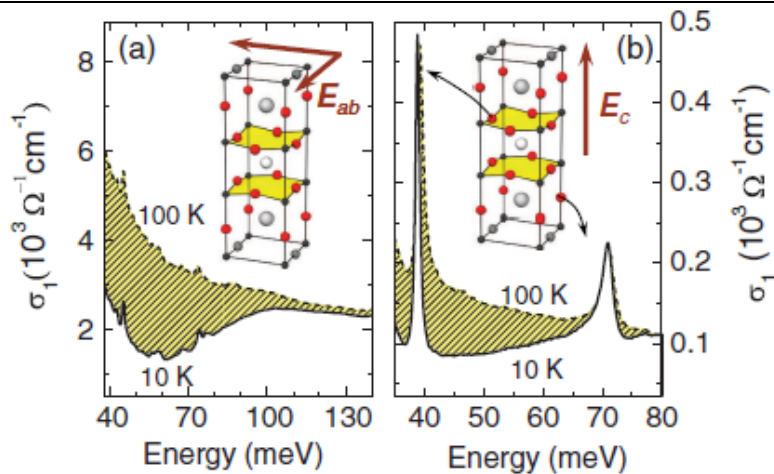


FIG. 1 (color). Optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ of YBCO in the SC ($T = 10$ K, solid curve) and normal ($T = 100$ K, broken curve) states for (a) $\mathbf{E} \perp c$ and (b) $\mathbf{E} \parallel c$. Insets: Unit cell of YBCO and directions of the probe electric field. The oxygen ions involved in the observed vibrations are shown in red. The modes centered at 39 and 71 meV in (b) correspond to the bond-bending and apex oxygen vibrations, respectively.

zdroj: A. Pashkin et al, PRL (2010)

- pozorování regenerace supravodivého stavu v $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ podél a kolmo na CuO_2 roviny (vlevo a v pravo) po excitaci optickým pulzem

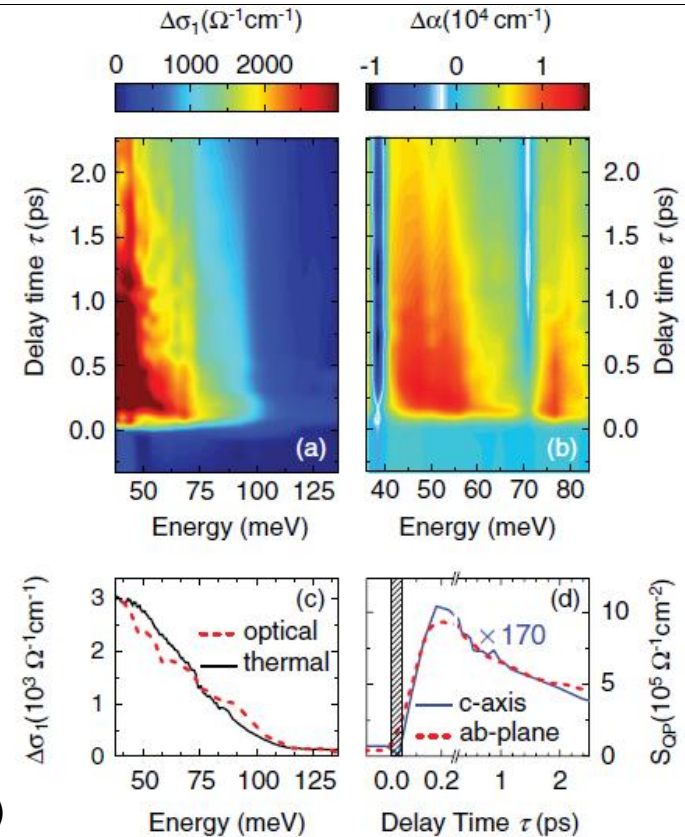


FIG. 2 (color). 2D optical pump-THz probe data: (a) Pump-induced changes $\Delta\sigma_1(\omega, \tau)$ as a function of the photon energy and the pump delay time τ , for $\mathbf{E} \perp c$. (b) Corresponding changes of $\Delta\alpha(\omega, \tau)$, for $\mathbf{E} \parallel c$. Both experiments are performed at $T = 20$ K with $\Phi = 0.3$ mJ/cm². (c) Conductivity difference between normal and SC states (solid curve) for $\mathbf{E} \perp c$ and pump-induced $\Delta\sigma_1(\omega, \tau)$ at delay time $\tau = 1$ ps after photoexcitation (broken curve). (d) Dynamics of the photoinduced QP spectral weight as a function the delay time τ . Dashed curve: Spectral weight for $\mathbf{E} \perp c$ integrated between 40 and 130 meV. Blue line: Spectral weight (scaled by factor 170) for $\mathbf{E} \parallel c$ between 45 and 60 meV. The experimental time resolution is indicated by the hatched area.

dodatky

in-situ napařování, C. Homes et al.

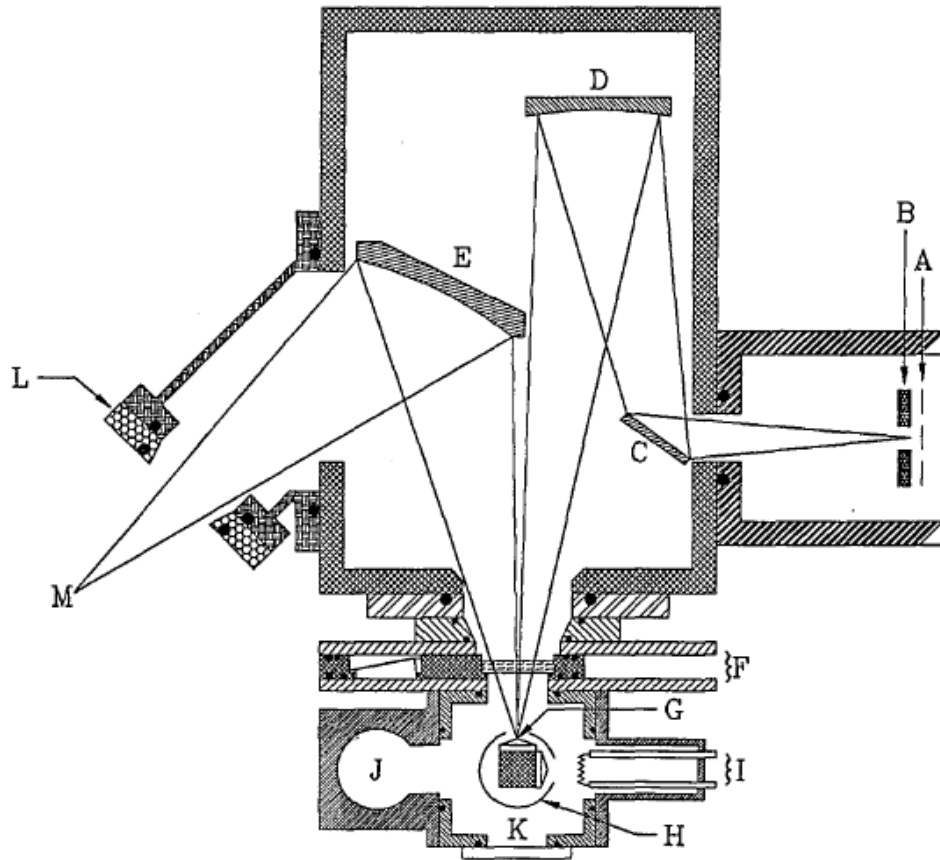
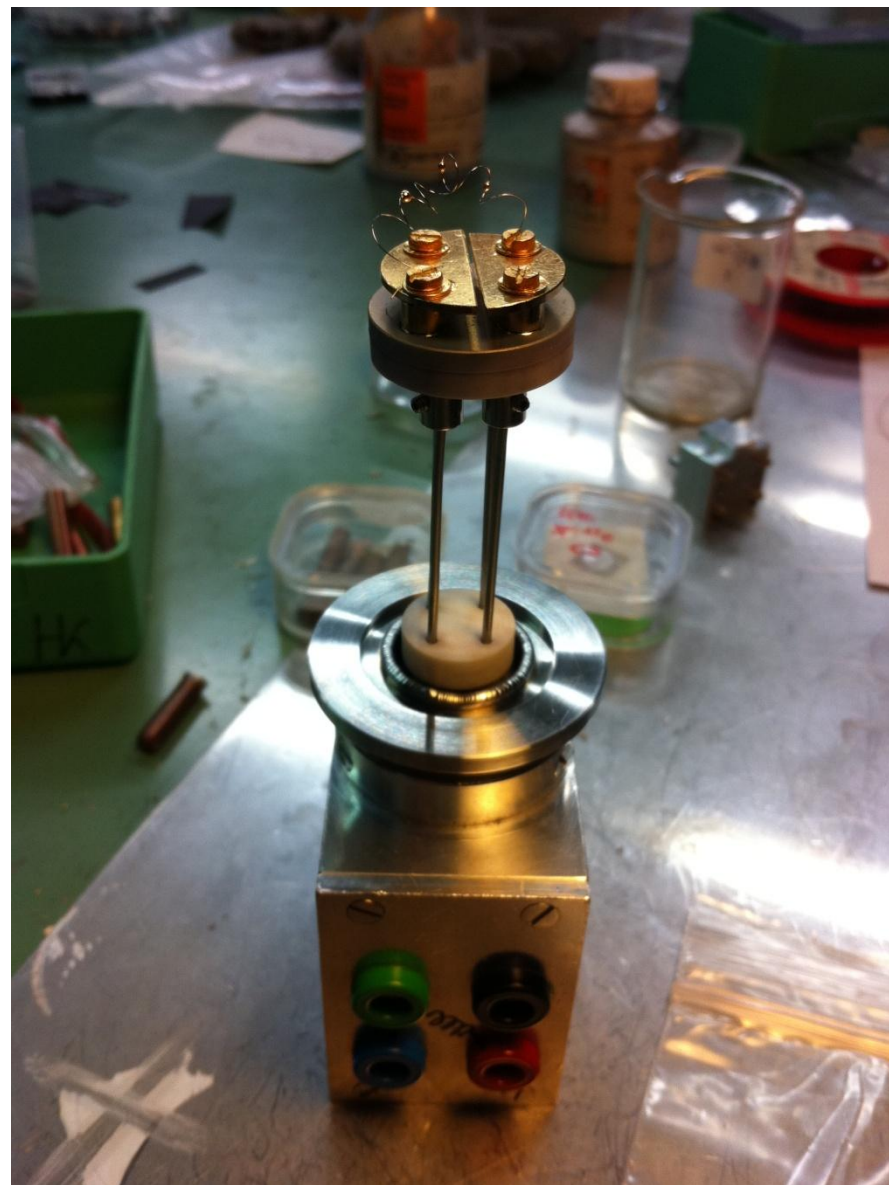


Fig. 2. Horizontal optical arrangement of the reflectance module. The following elements are used: A, vibrating blade chopper; B, adjustable aperture; C, plane mirror; D, $f/8$ toroidal mirror; E, $f/2.5$ toroidal mirror; F, sliding window holder shown with the thick window in position; G, cold tail of cryostat and sample mounts (cones); H, aluminum radiation shield; I, evaporator apparatus; J, ionization tube fitting; K, optical viewing port; L, insulating flange; M, the detector focus. The solid circles represent O-ring seals, and the solid rectangles represent Teflon backup O-rings. (All dimensions are approximate.)

Kryostat pro in-situ napařování uni Fribourg



optika pro kryostat uni Fribourg

rovinné
zrcadlo

mimofokální
apertura

rovinné
zrcadlo

fokusační
zrcadlo
(eliptické)

fokusační
zrcadlo
(eliptické)

fokální
apertura
(filtrace odrazů od
oken)

polarizátor

rovinné
zrcadlo

rovinné
zrcadlo

fokus na vzorek přes okno (mylar, PE, KBr) v kryostatu mimo záběr

elipsometrie = samokalibrující se technika

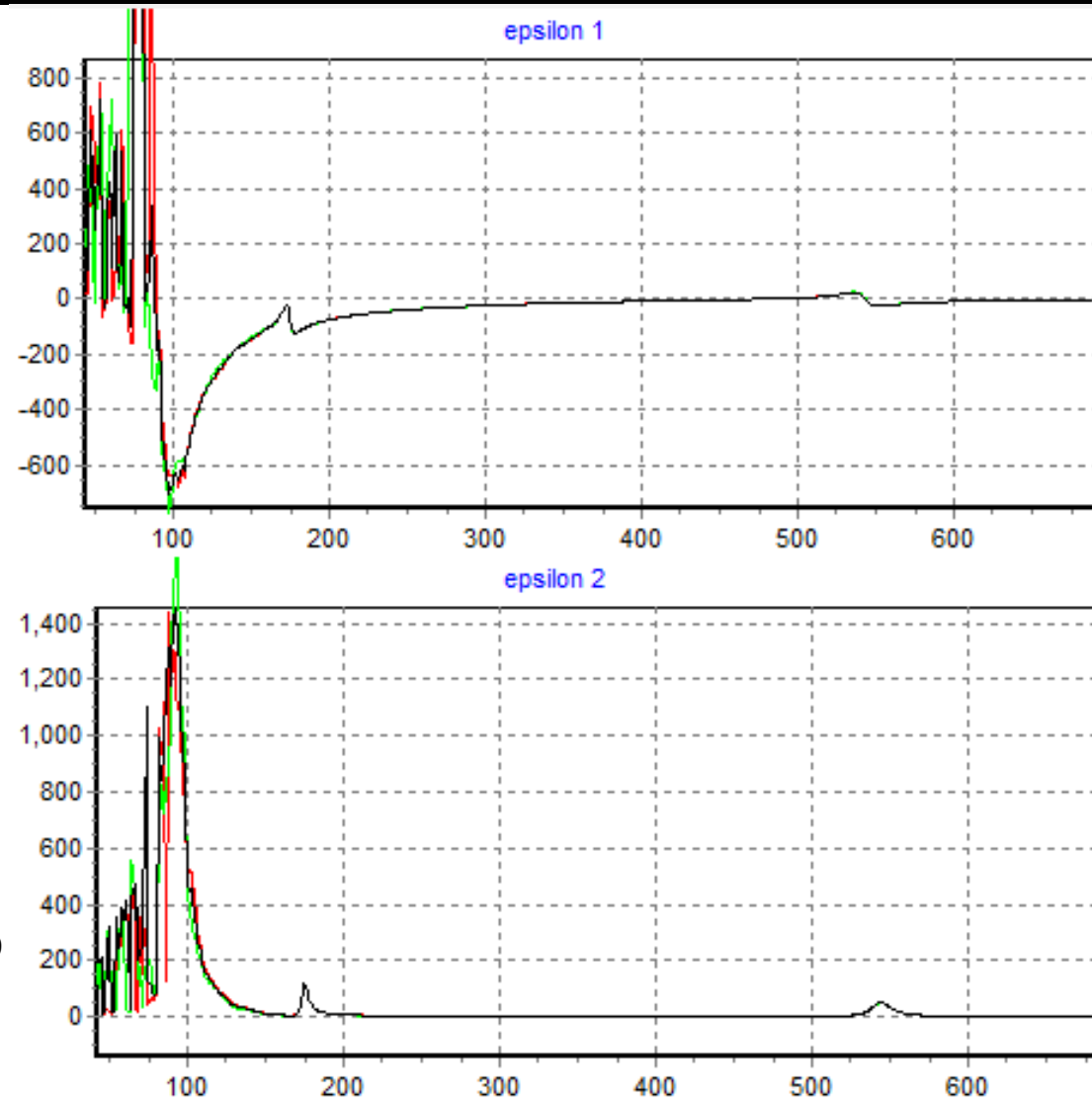
krok 4=>

přepočítání na pseudo dielektrickou funkci (se znalostí úhlu dopadu). Pseudodielektrická funkce je pro polonekonečný vzorek rovna dielektrické funkci.

Principiálně je možné i úhel dopadu určit pomocí měření s goniometrem v symetických polohách +/- úhlu dopadu.

Získáváme tak dielektrickou funkci **nezávisle na jakýchkoliv předpokladech** typu

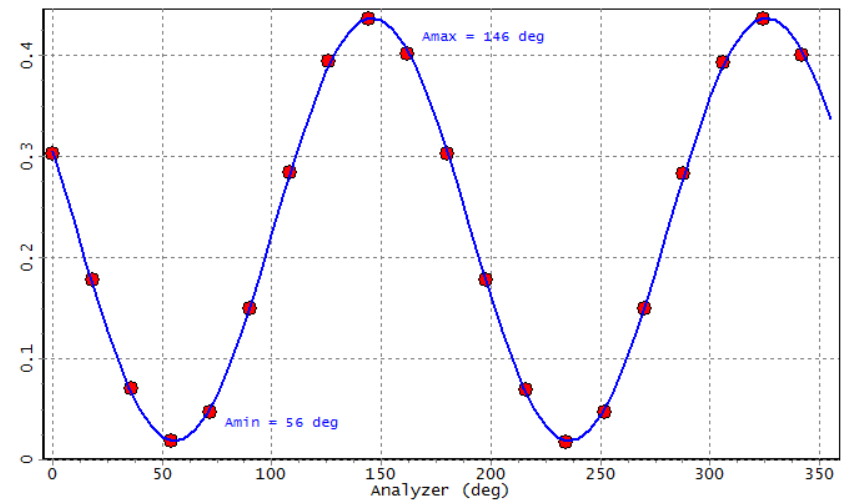
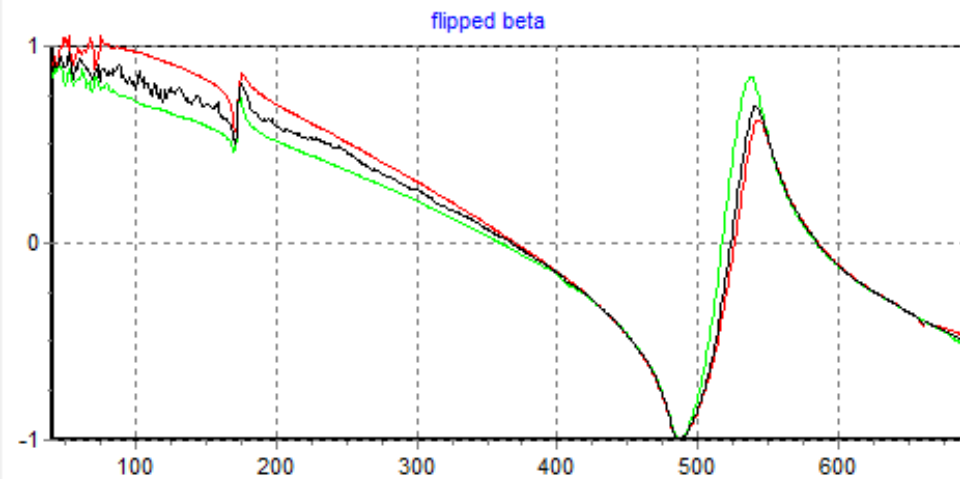
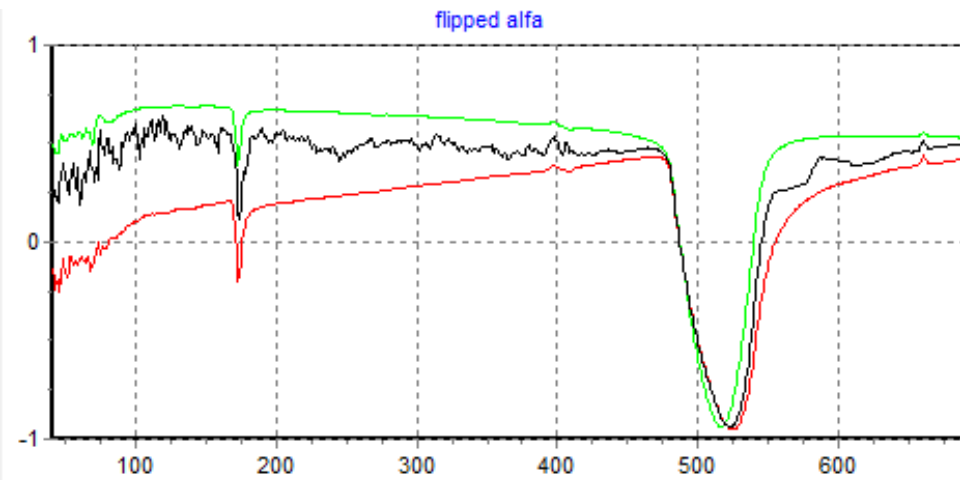
- referenčního normálu jako při měření odrazivosti
- extrapolací nutných pro Kramersovy-Kronigovy relace



elipsometrie = samokalibrující se technika

krok 1=>

- Přímo měřená veličina: intenzita na detektoru v závislosti na poloze analyzátoru. Je závislá na spektrální funkci přístroje



krok 2:

<=

aplikujeme fit pro obržení Fourierových koeficientů α a β , které jsou již nezávislé na spektrální funkci, ale stále závislé na konkrétní hodnotě P , a na přesné znalosti nulových poloh P_0 a A_0 . Zobrazeny jsou dvě měření pro P a $-P$ (zelená a červená), které se odlišují díky neznalosti P_0 a A_0 .

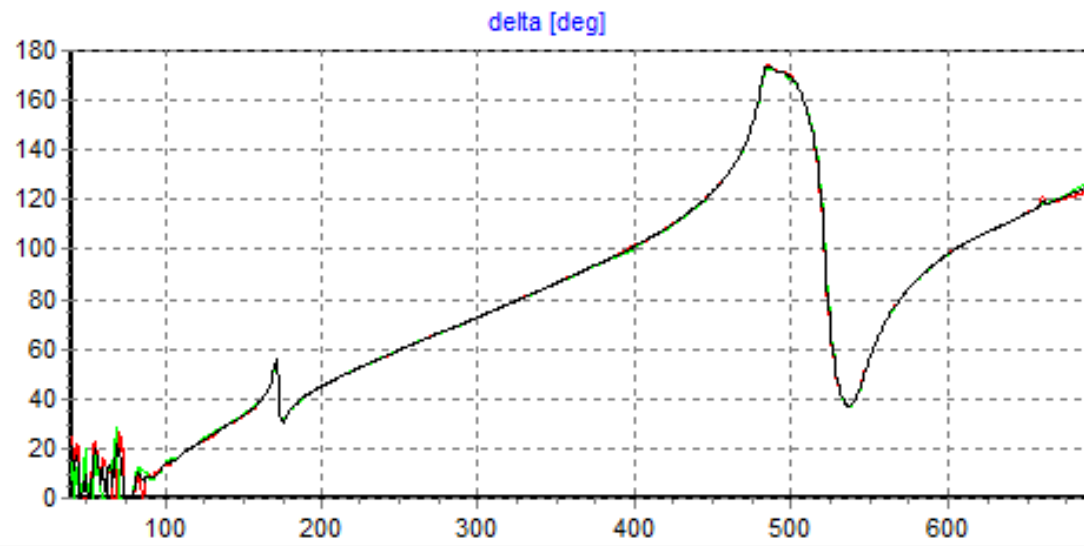
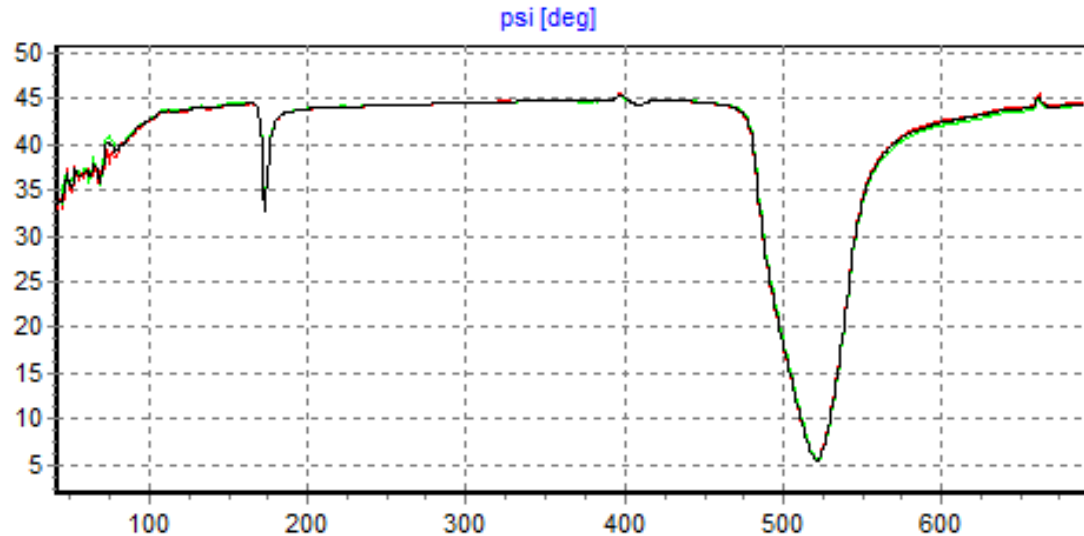
elipsometrie = samokalibrující se technika

krok 3=>

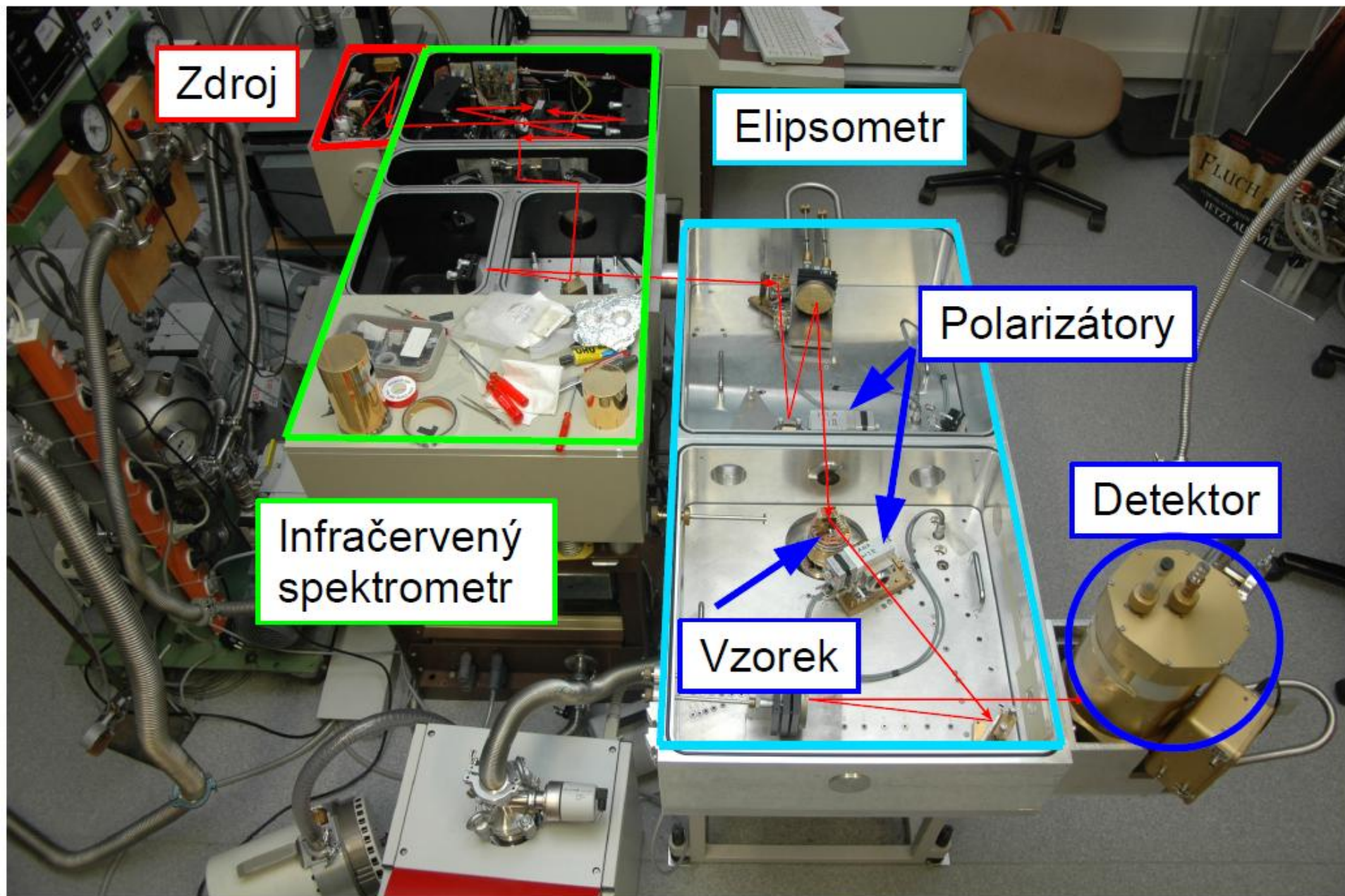
kalibrace nulových poloh P_0 a A_0 . Hledání P_0 a A_0 takových, aby se Ψ a Δ od měření na P a $-P$ shodovaly

Ψ a Δ již nezávisí na poloze polarizátoru, ale závisí na úhlu dopadu.

Korektně zkalibrované Ψ a Δ jsou typickým výstupem komerčních elipsometrů



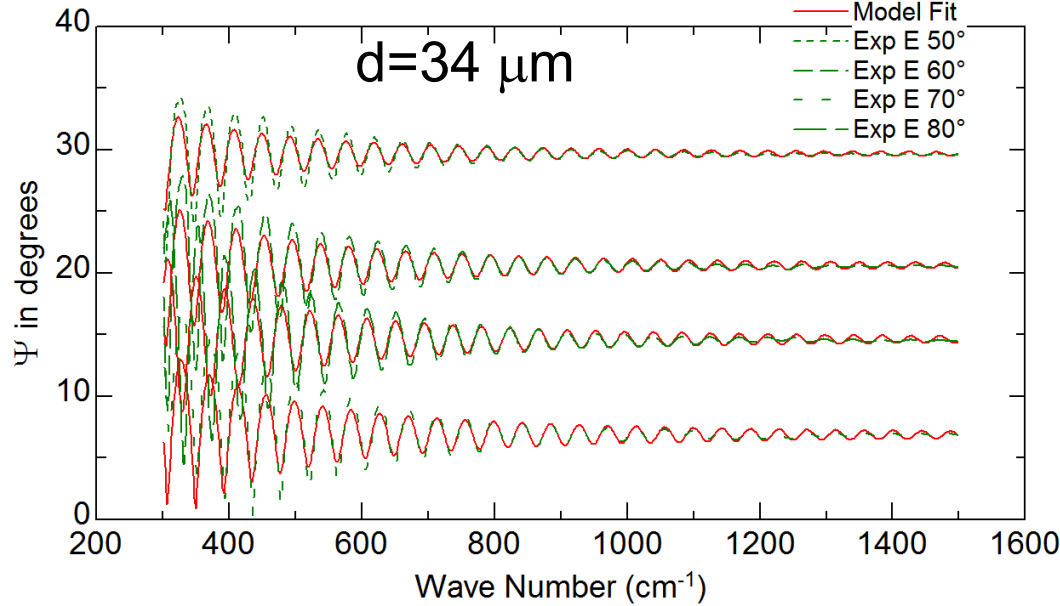
Infračervený elipsometr na univ. ve Fribourgu (prof. C. Bernhard)



MIR příklad: epitaxní Si vrstva na dopovaném Si

Generated and Experimental

$d=34 \mu\text{m}$

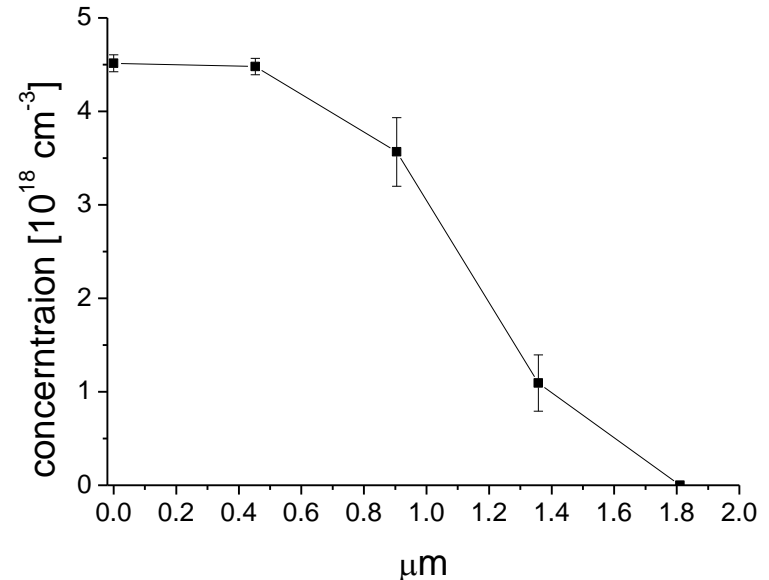
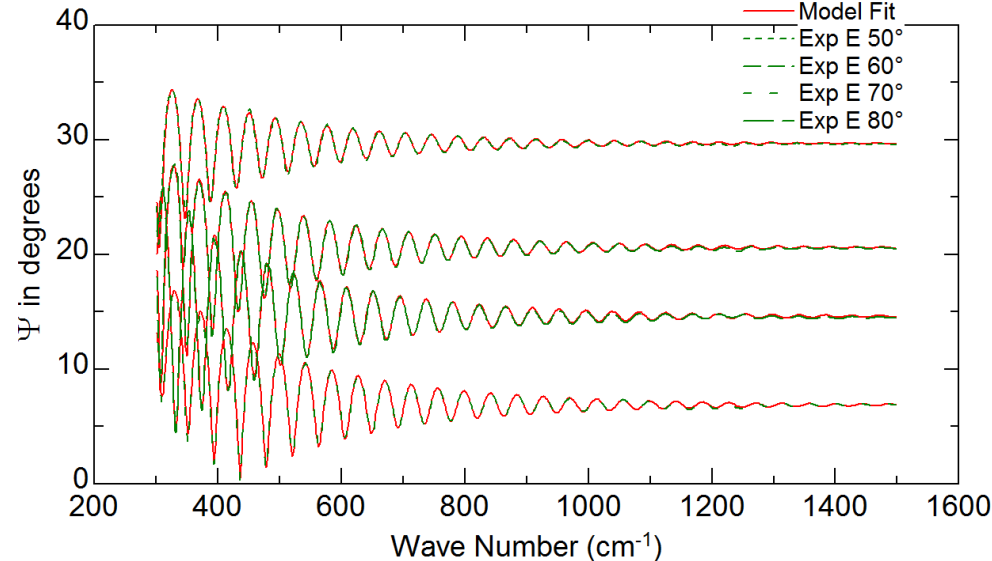


- měřeno na Woollam IR-VASE
- model: vrstva na dopovaném substátu, viditelné odchyly
- co je špatně: měření? vzorek? model?

- model s gradovaným přechodem koncentrace

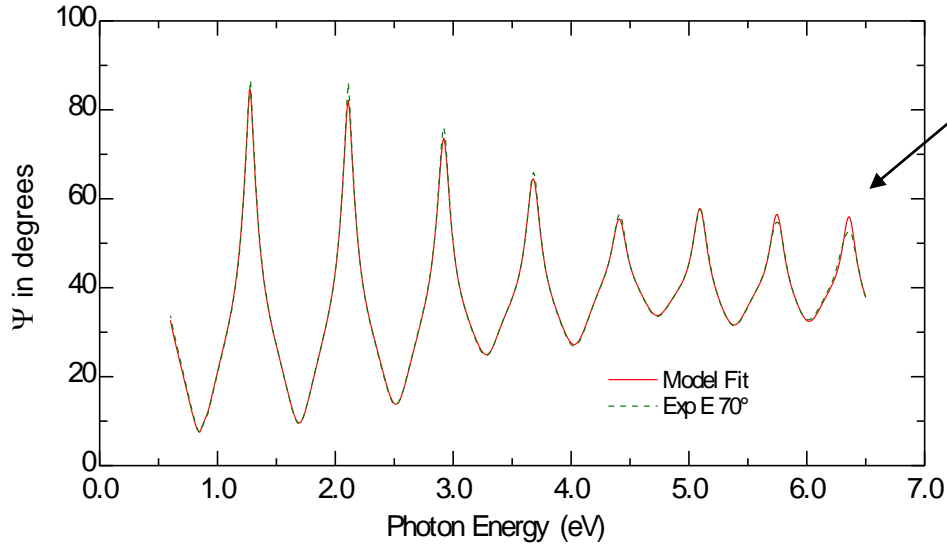
profil koncentrace u rozhraní

Generated and Experimental



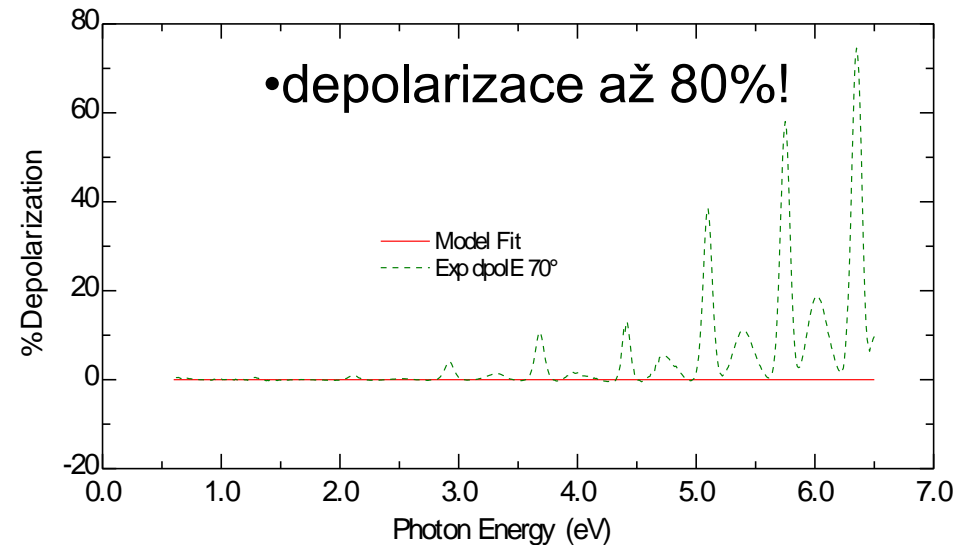
NIR-UV příklad 2: SiO₂ vrstva na Si

Generated and Experimental

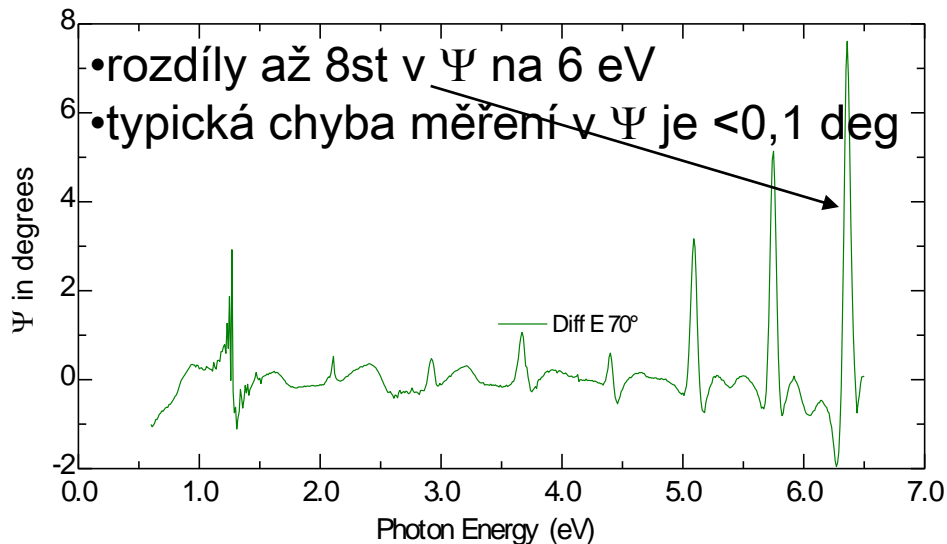


- měřeno na Wollam VASE s automatickou šířkou štěrbinou
- Fitováno s předpokladem Cauchyho závislosti pro vrstvu
- $d=659 \pm 0.8\text{nm}$

Generated and Experimental



Difference: Generated-Experimental Data

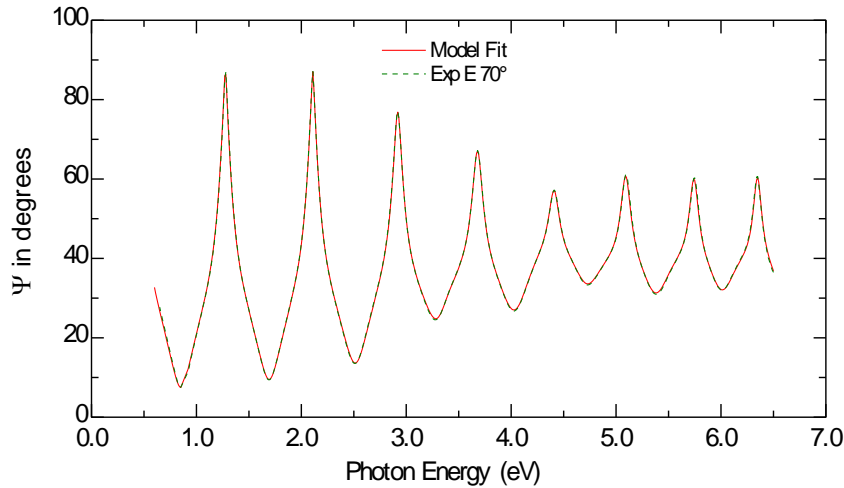


co je špatně?

- vzorek? (nehomogenní vrstva?)
- měření?

NIR-UV příklad 2: SiO₂ vrstva na Si

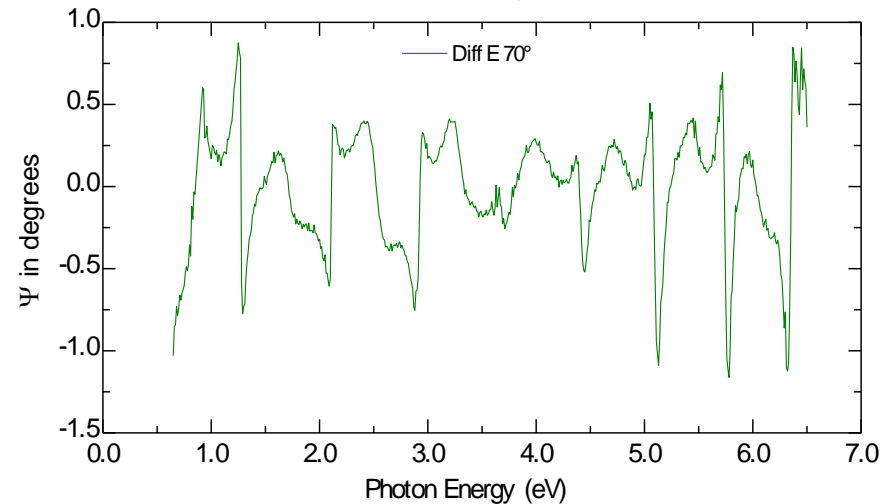
Generated and Experimental



- nyní měřeno s přivřenou štěrbinou na 180 μm
- $d=657.4 \pm 0.1\text{nm}$

- nyní depolarizace řádově nižší – je způsobena konečným rozlišením
- možno modelovat, model dává 0.5 nm pro 180 μm štěrbinu

Difference: Generated-Experimental Data



Generated and Experimental

