

# 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:  $\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}$

vztah k elektrické indukci:

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

(P- polarizace, hustota dipólového momentu

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

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

$\lambda_0$ ... vln. délka ve vakuu

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

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

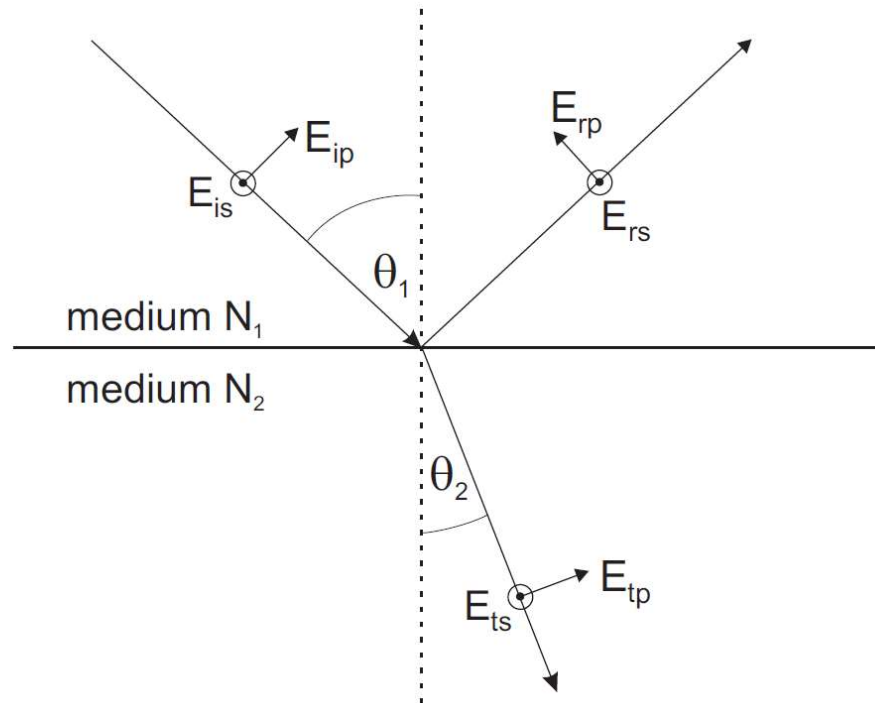
$$I(x, t) = |E(x, t)|^2 = I_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa(\omega) x} = I_0 e^{-\alpha x}$$

- 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:**

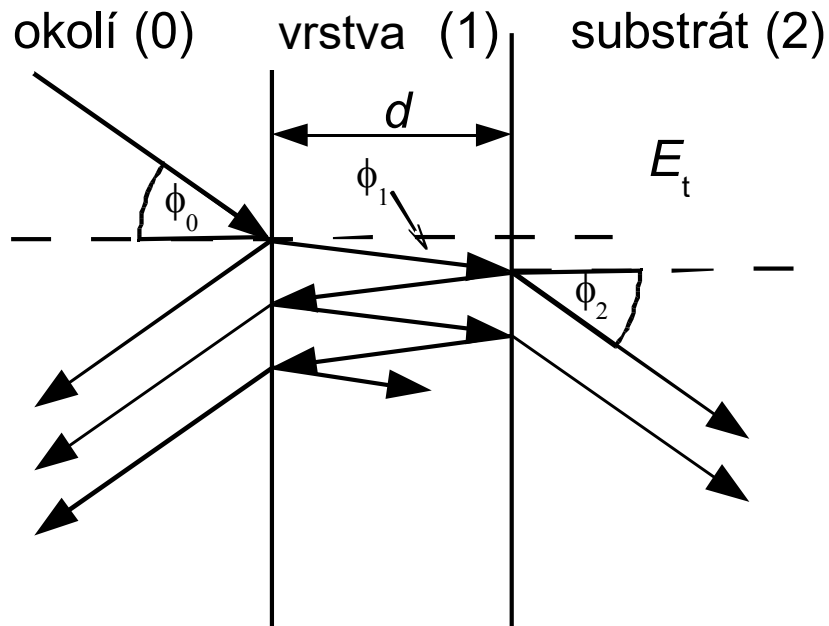
$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}$$

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

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

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

# 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:

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

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

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

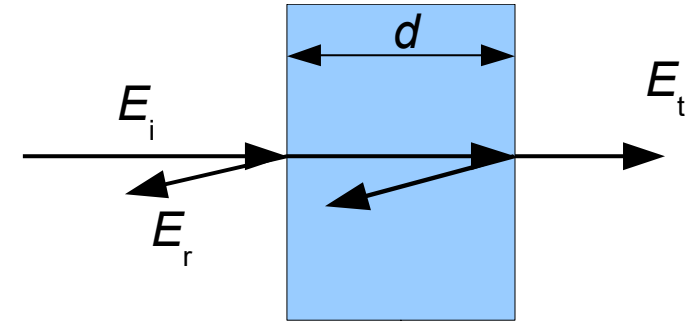
(viz např. Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light)

# „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: 
$$A = \epsilon c d = \sigma N d$$

$\epsilon$ ... absorpční koeficient  
 $c$ ... (molární) koncentrace mol/m<sup>3</sup>  
 $\sigma$ ... absorpční průřez  
 $N$ ... objemová koncentrace

Beerův-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  $\lambda_0$  ( $\sim 500$  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  $\kappa$  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

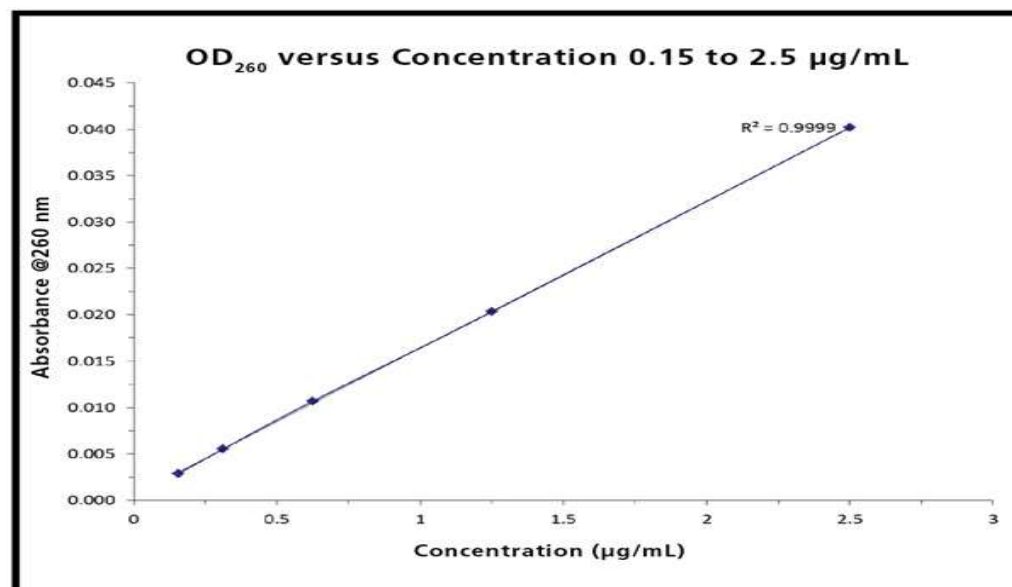
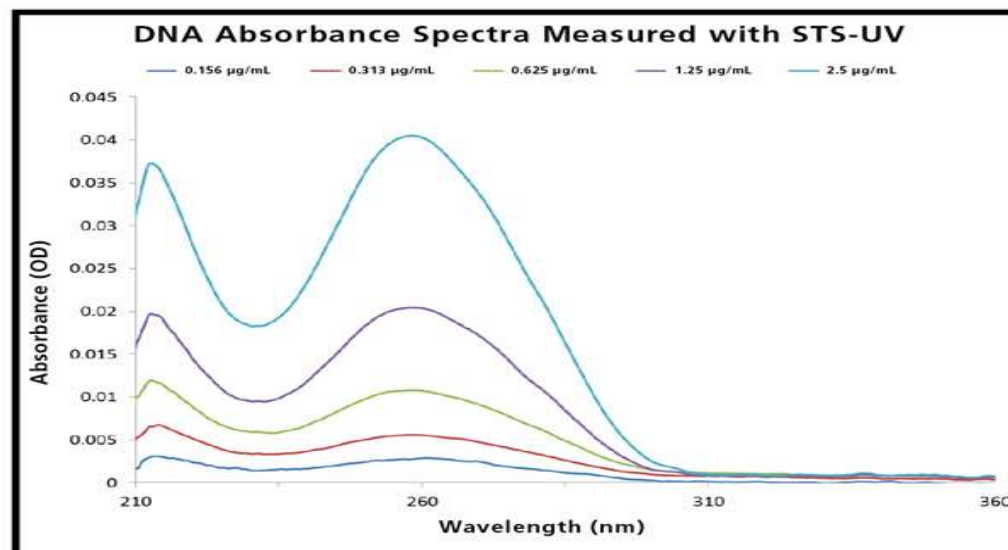
1... propustí se 10%

ideální citlivost měření je mezi

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

$A=1-0.05$

lineární závislost absorbance na koncentraci demonstruje Beer-Lambertův zákon

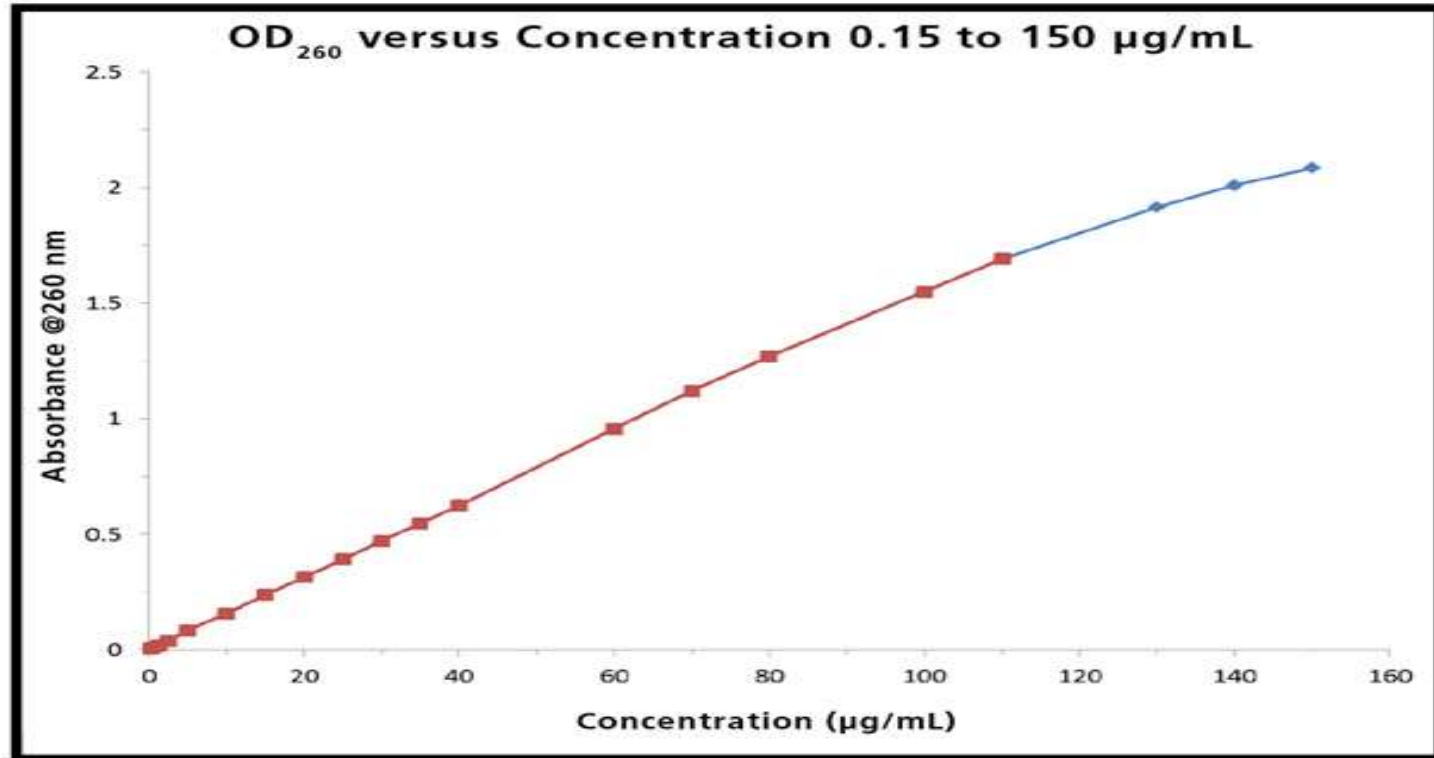


zdroj: ocean optics



# ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

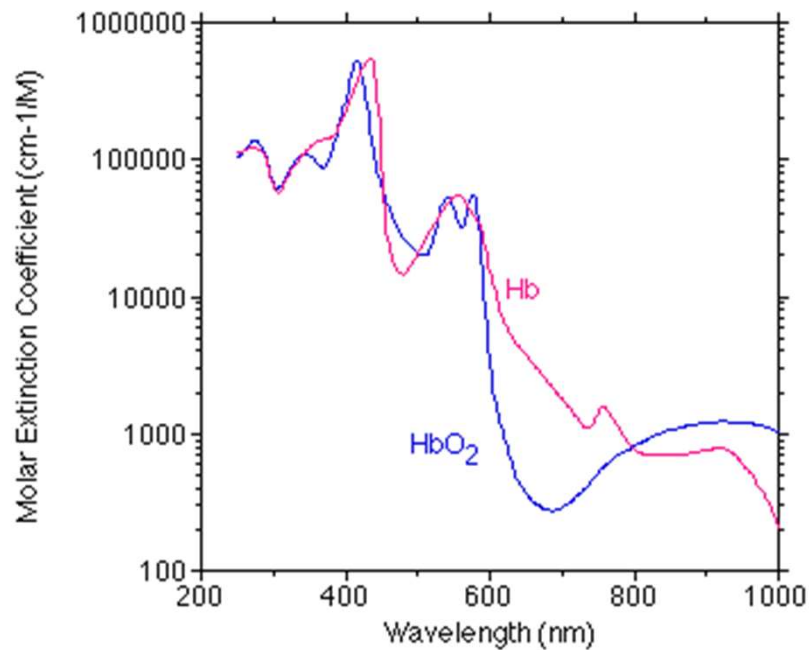
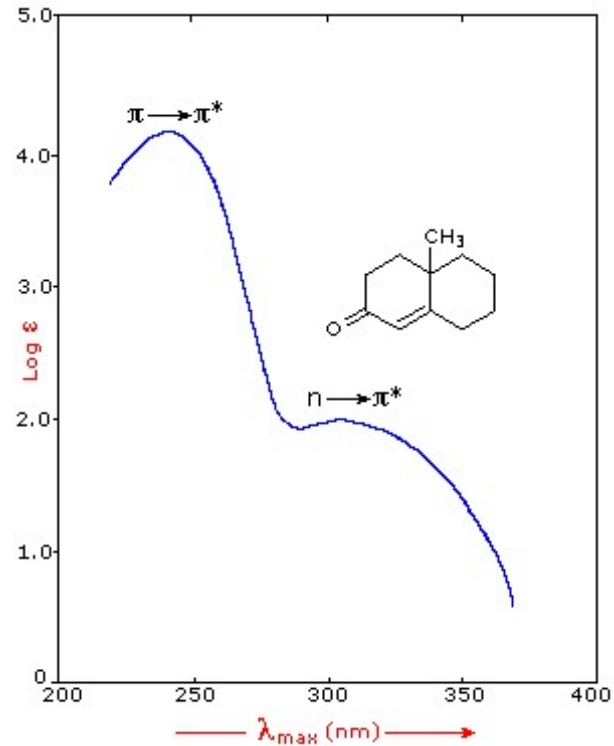
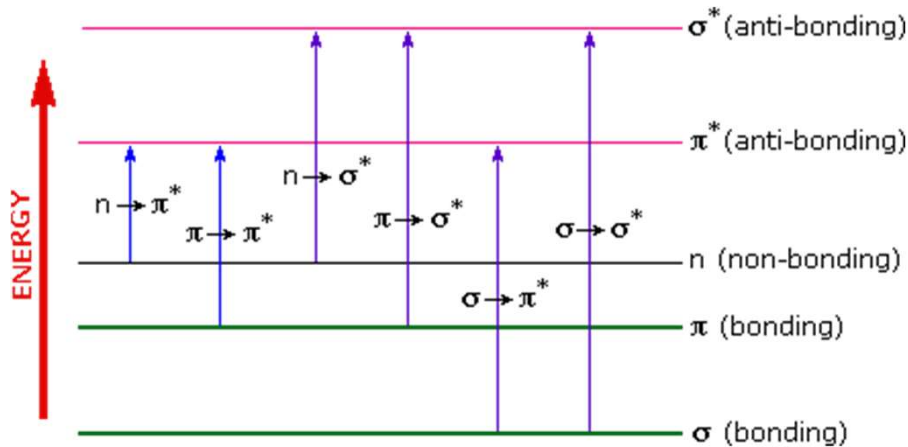
- absorbance roztoku DNA



- 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



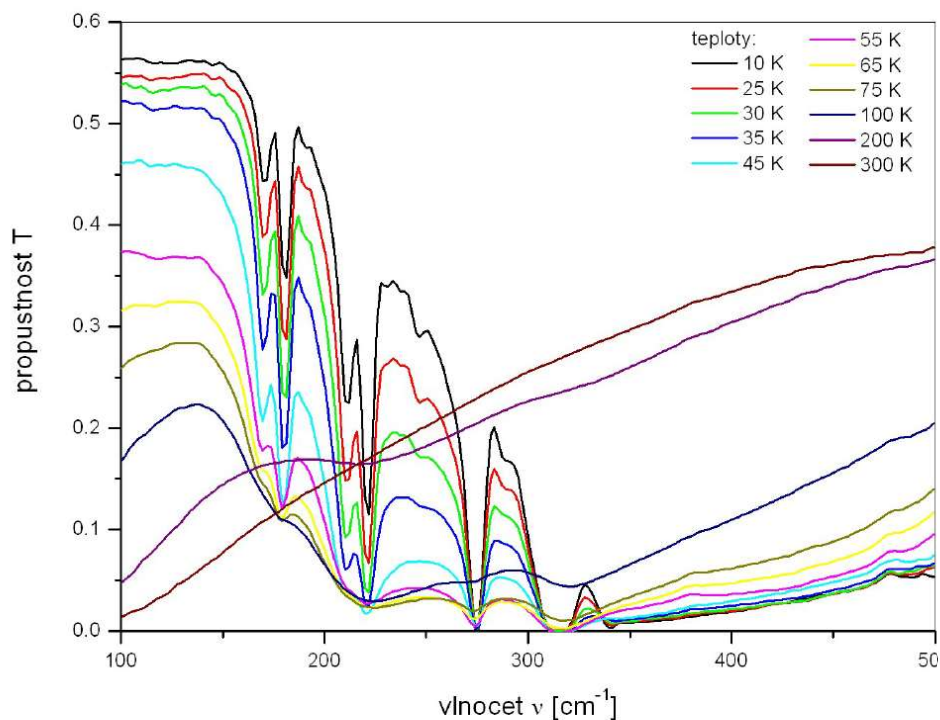
hemoglobin a hemoglobin vázaný na kyslík

zdroj: S. Prahl, Oregon Medical Laser Center

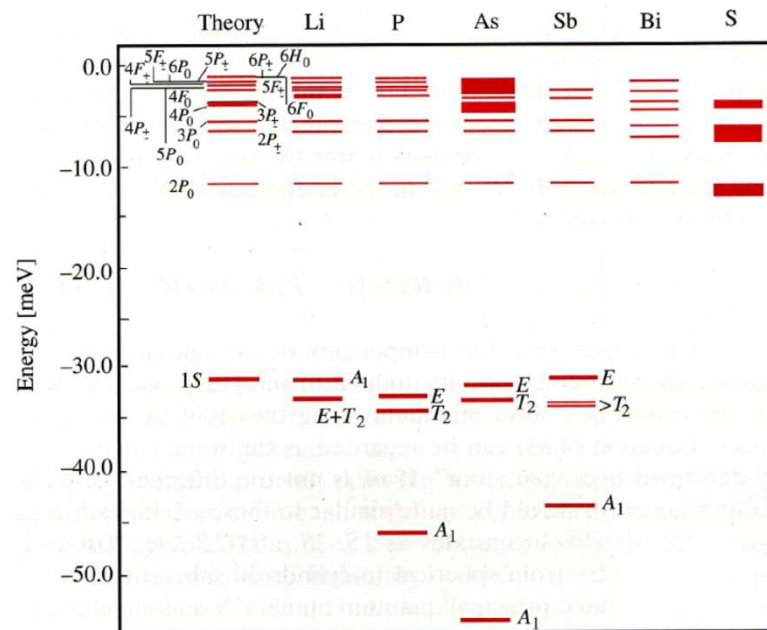
# ukázka transmisního měření: dopovaný křemík

- fosforem dopovaný křemík (n typ), tloušťka vzorku 320  $\mu\text{m}$
- 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  $\text{SiO}_2$  substrátu

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

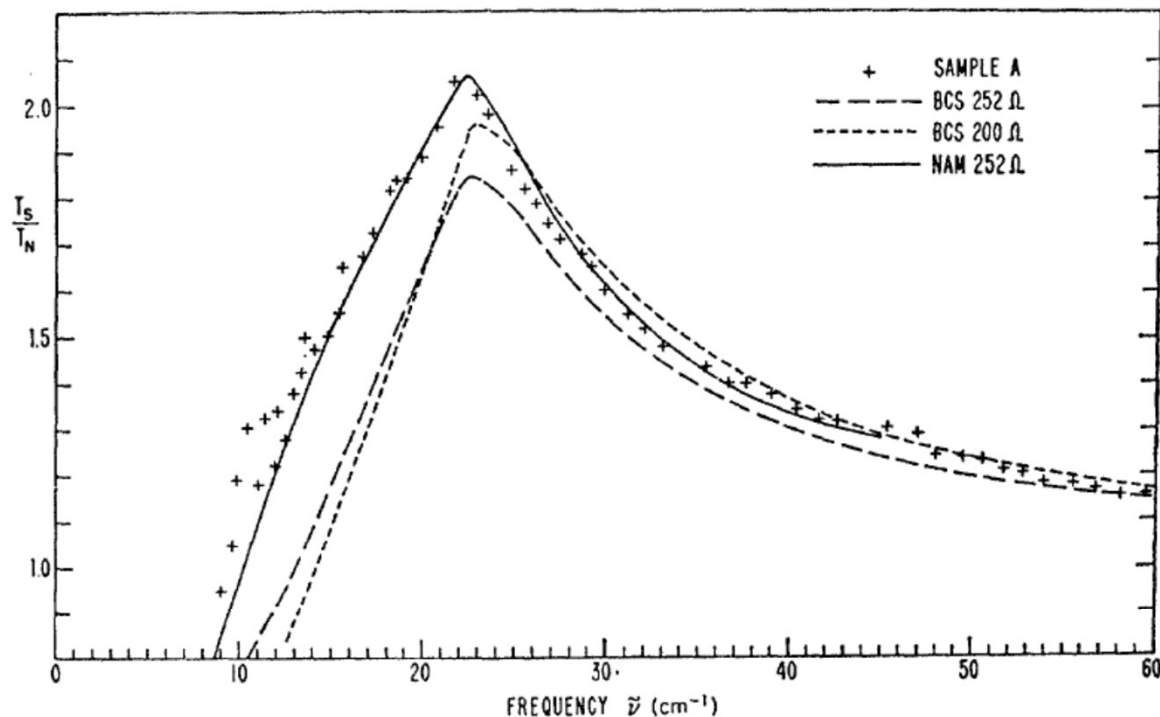


FIG. 5. Detail of transmittance ratio data showing excess of experimental transmittance over that of BCS theory for frequencies at and below the energy gap. The measured film resistance was  $252 \Omega/\text{square}$ . The  $200 \Omega$  curve was calculated for an assumed film resistance 20% lower 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

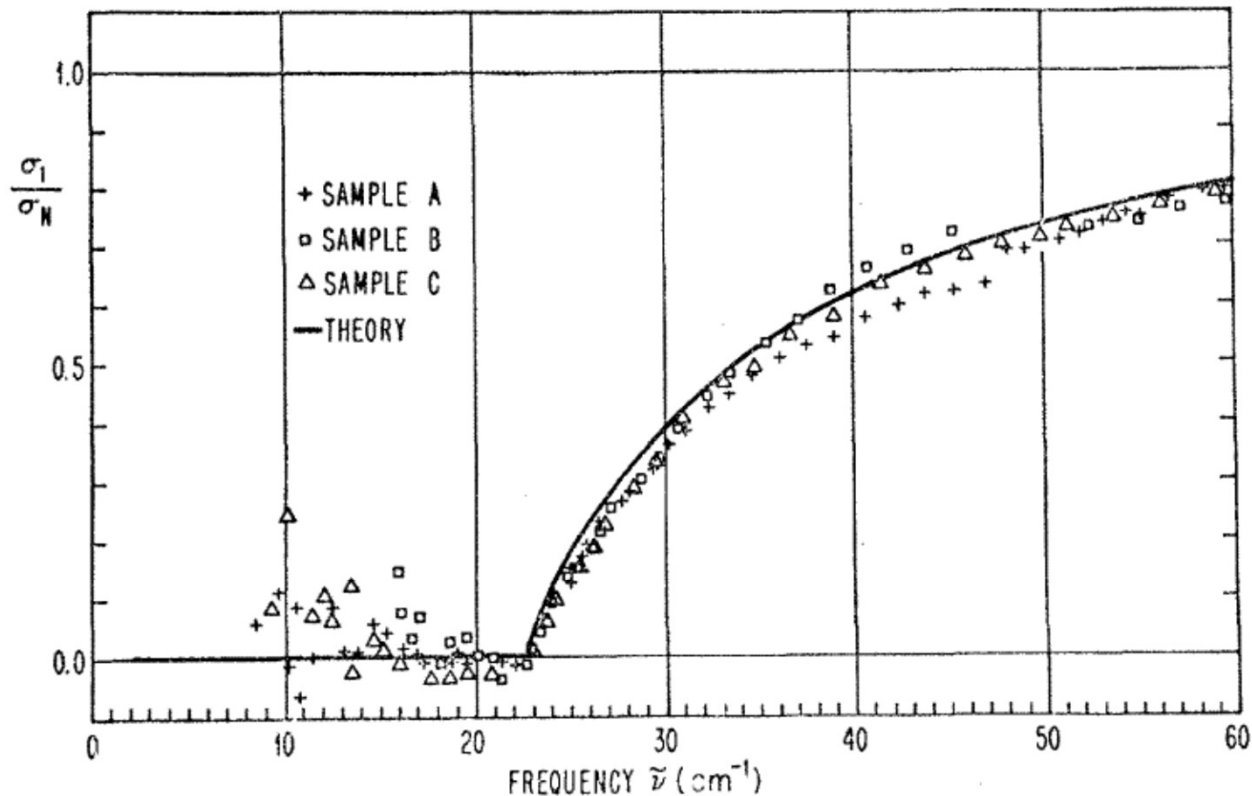
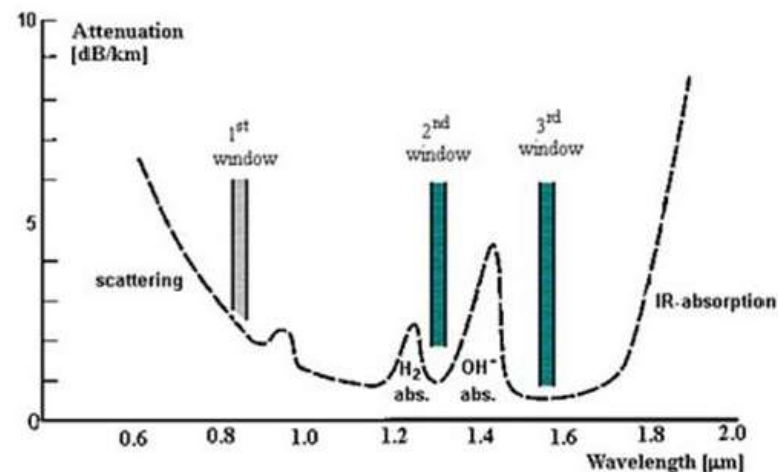
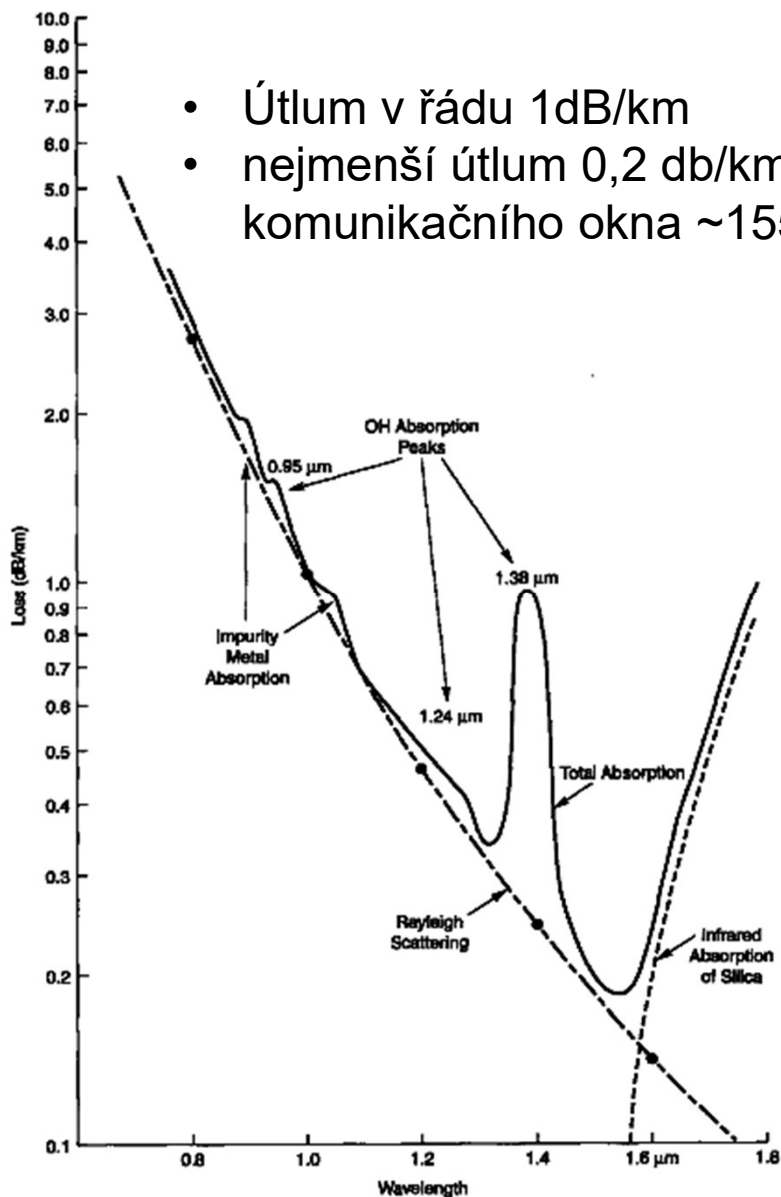


FIG. 3. Results of measurements of the real part of the normalized conductivity of three thin lead films at 2°K, compared with Mattis-Bardeen theory with gap frequency fitted to 22.5  $\text{cm}^{-1}$ . To reduce the clutter in the figure, only about one fourth as many points are shown as were taken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

# ukázka transmisního měření: útlum v optickém vlákně z křemenného skla pro optické komunikace

- Útlum v řádu 1dB/km
- nejmenší útlum 0,2 db/km okolo třetího komunikačního okna ~1550 nm



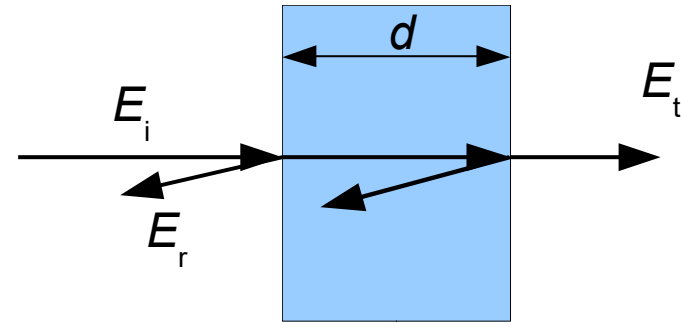
## Laserové zdroje pro optické komunikace

- FC/PC Interface for Single Mode Fiber
- Available Wavelengths: 1310 nm and 1550 nm
- Stable Output with Temperature Control
- Built-In 40 dB Optical Isolator



# Odrazivost (Reflectance)

$$R = \frac{I_r}{I_t} = \frac{|E_r|^2}{|E_t|^2}$$



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

# 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  $< 10^{\circ}$ ), kde  $\cos(\text{uhel dopadu}) \sim 1$  a pak

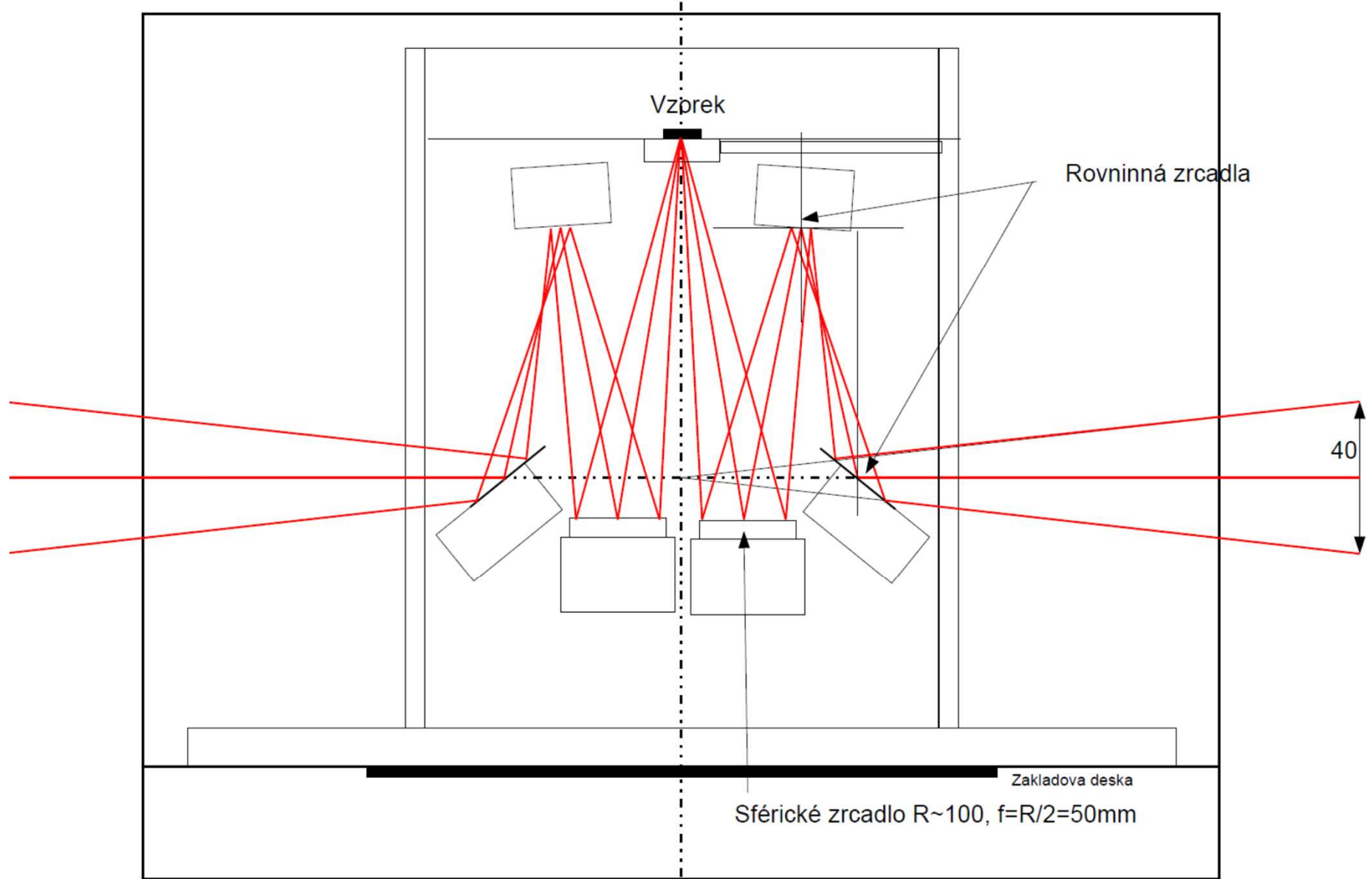
$$r = \frac{1 - N}{1 + N}, \quad R = |r|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}$$

- 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  $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$



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

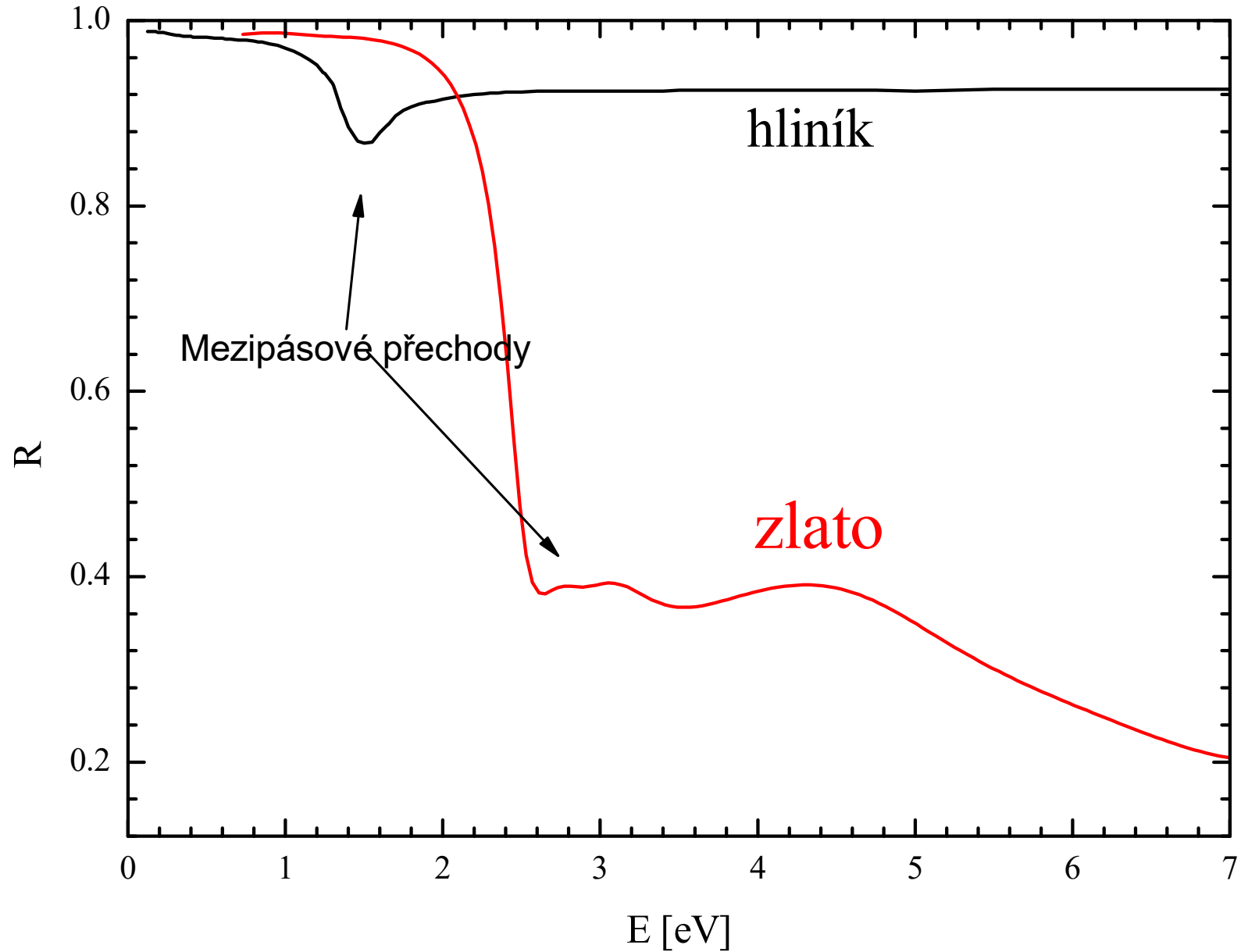


- vzorek optickou stranou dolů leží na clonce
- clonka zajišťuje stejnou pozici vzoru a reference

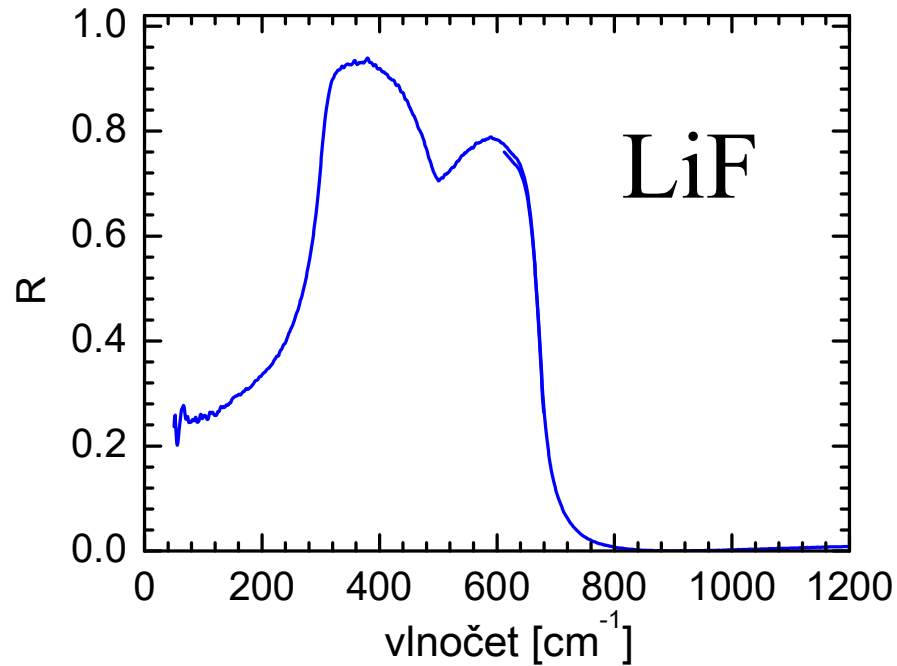
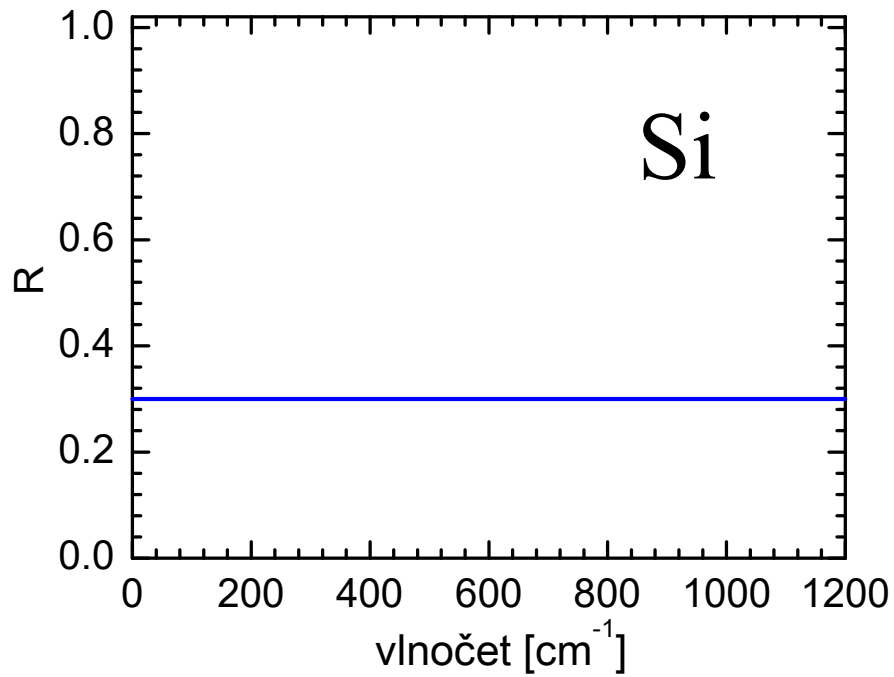
# Normály pro odrazivost

- množství dopadajícího světla je třeba experimentálně zjisit pomocí měření se vzorkem se známou reflektivitou.
- ve střední a vzdálené infračervené oblasti se používá vrstva zlata, odrazivost 98.5%
- pro vyšší frekvence se často používá hliník (avšak pozor na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 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)

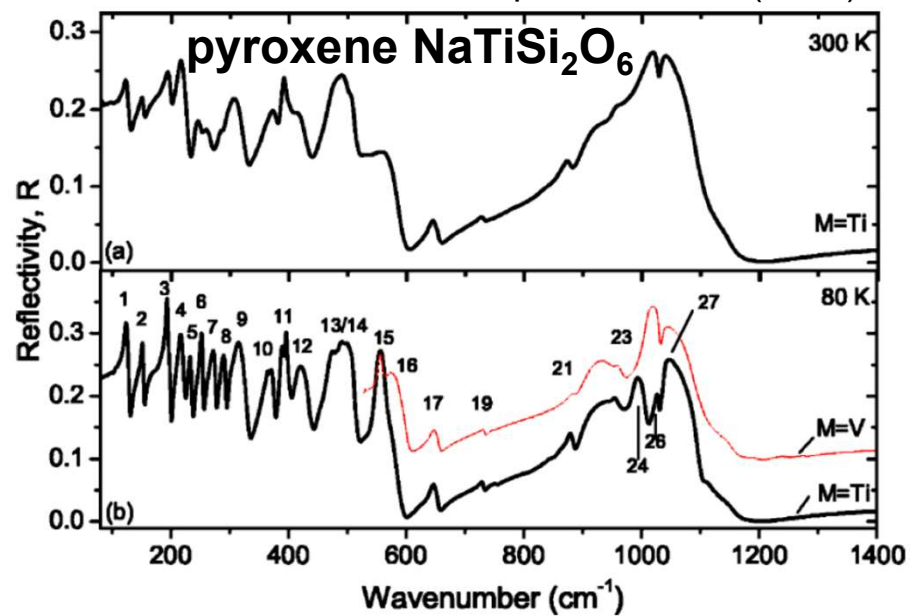
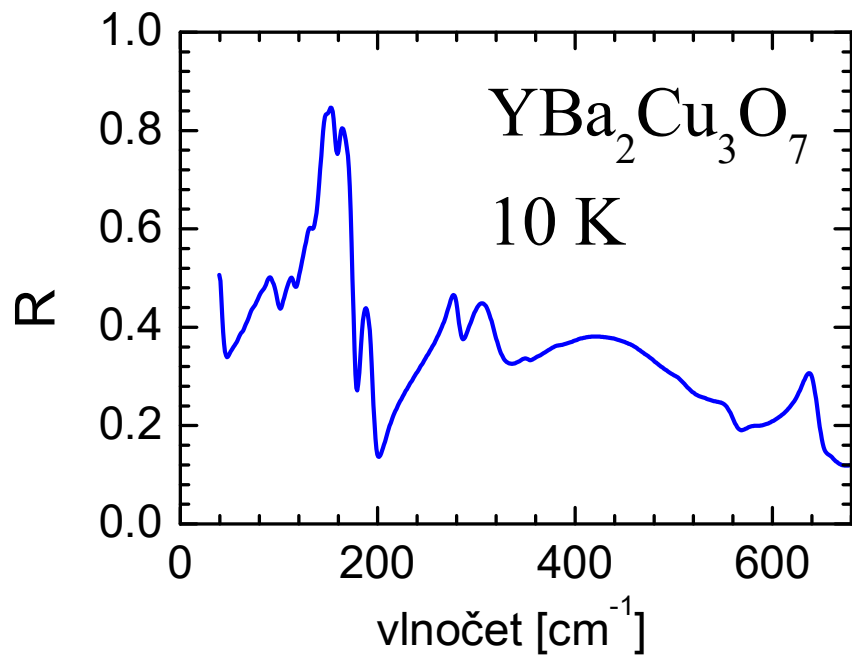
## Normály pro odrazivost



- u hliníku je třeba dát pozor na oxidaci, vznik  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- vysoká odrazivost hliníku až do 15 eV



Z. V. Popovic PRB 71 (2005)



# 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:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pl,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

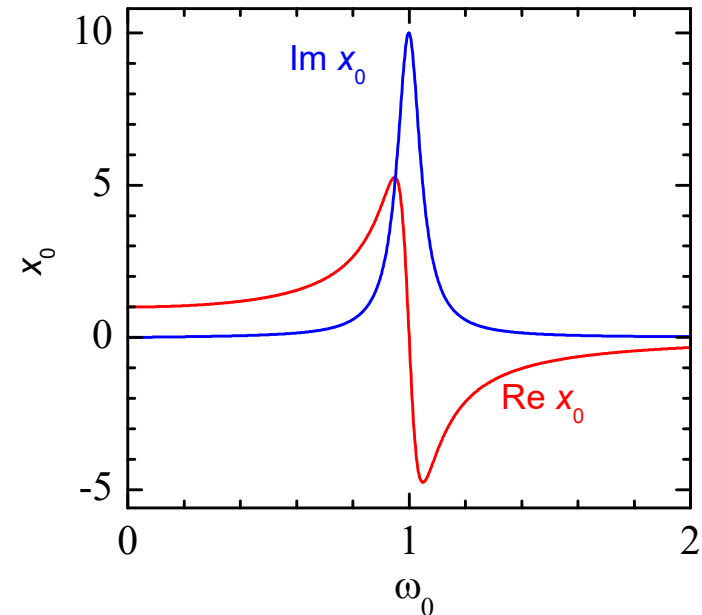
plasmová frekvence:

$$\omega_{pl,j} = \sqrt{\frac{q_j^2 n_j}{\varepsilon_0 m_j}}$$

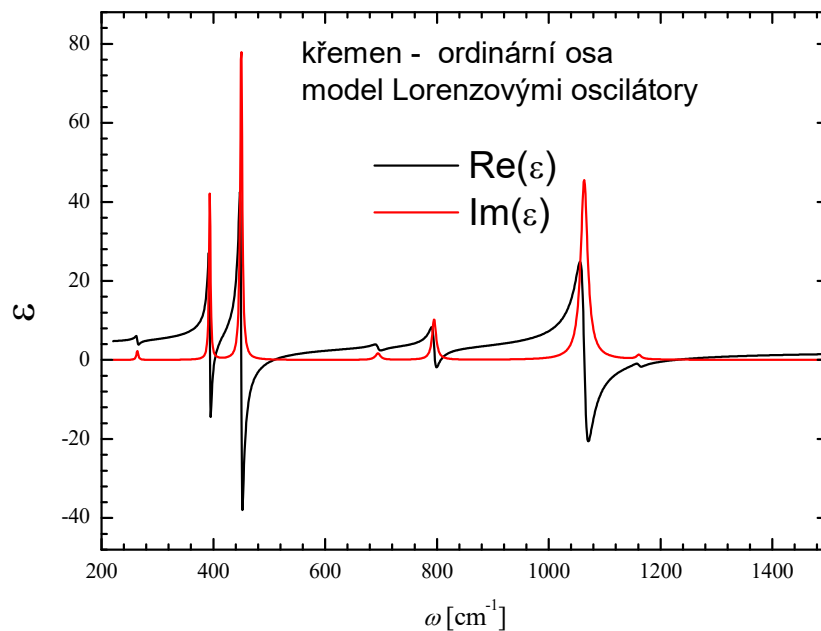
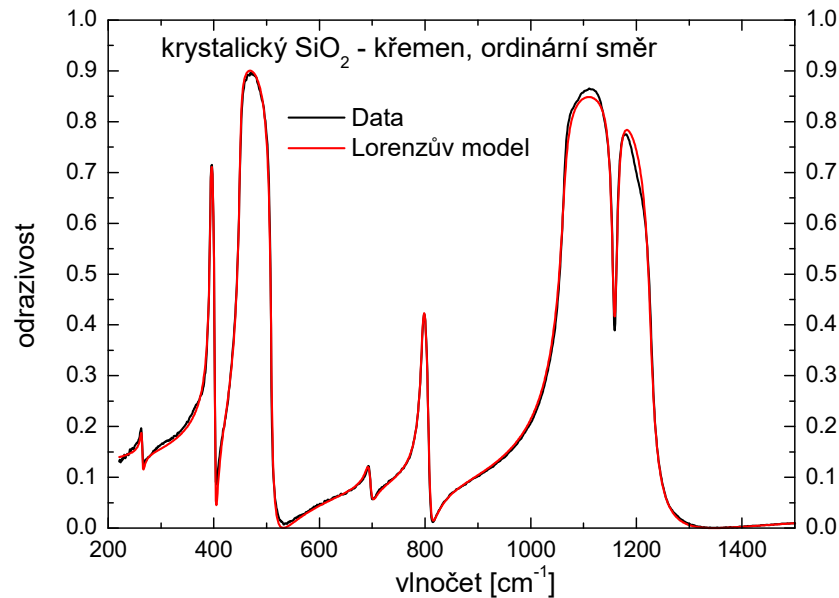
příspěvek vysokofrekvenčních přechodů lze nejhruběji aproximovat konstantou:

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

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



# Ukázka použití Lorentzova oscilátoru: odrazivost křemene



- Na každou strukturu použit jeden Lorentzův oscilátor
- 7 infračerveně aktivních fononů

$$\epsilon_{\infty}=2.3$$

| $\omega_{pl}$ | $\omega$ | $\gamma$ |
|---------------|----------|----------|
| 7.3E+05       | 1063     | 14       |
| 1.3+04        | 1161     | 10       |
| 1.6E+05       | 4.98     | 4.1      |
| 7.1E+04       | 794      | 8.6      |
| 1.2E+04       | 694      | 11       |
| 5.3E+04       | 393      | 3.1      |
| 2.3E+03       | 264      | 3.8      |

# Drudeova formule

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

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

plasmová frekvence  $\omega_{pl} = \sqrt{\frac{q^2 n}{\epsilon_0 m^*}}$

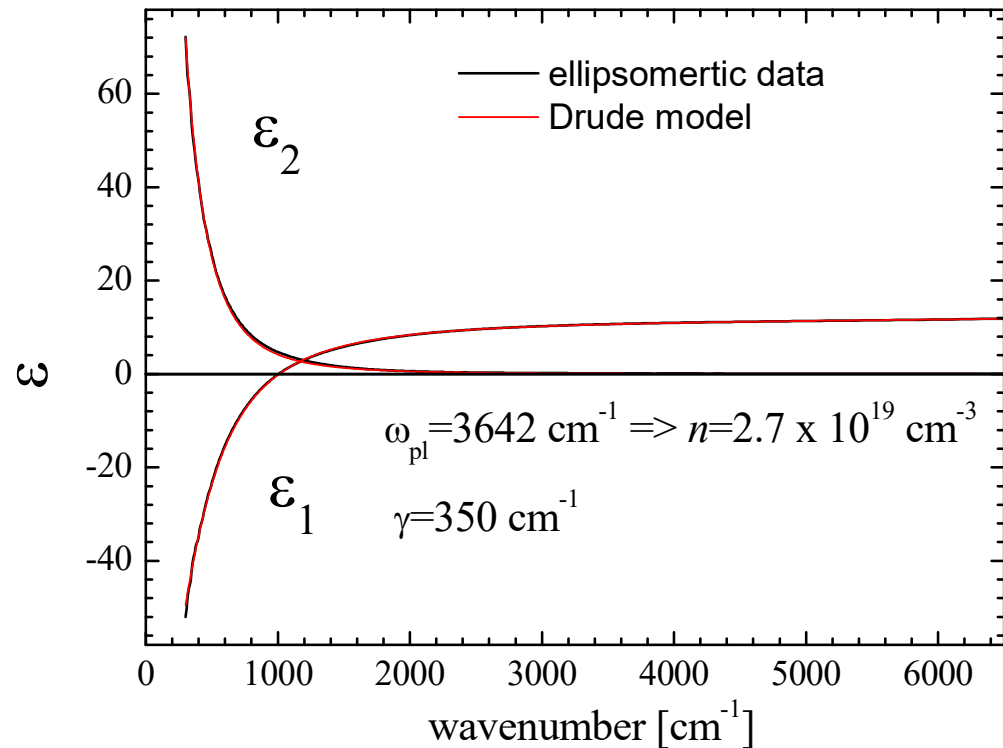
závisí na koncentraci nositelů  $n$  a na jejich efektivní hmotnosti  $m^*$

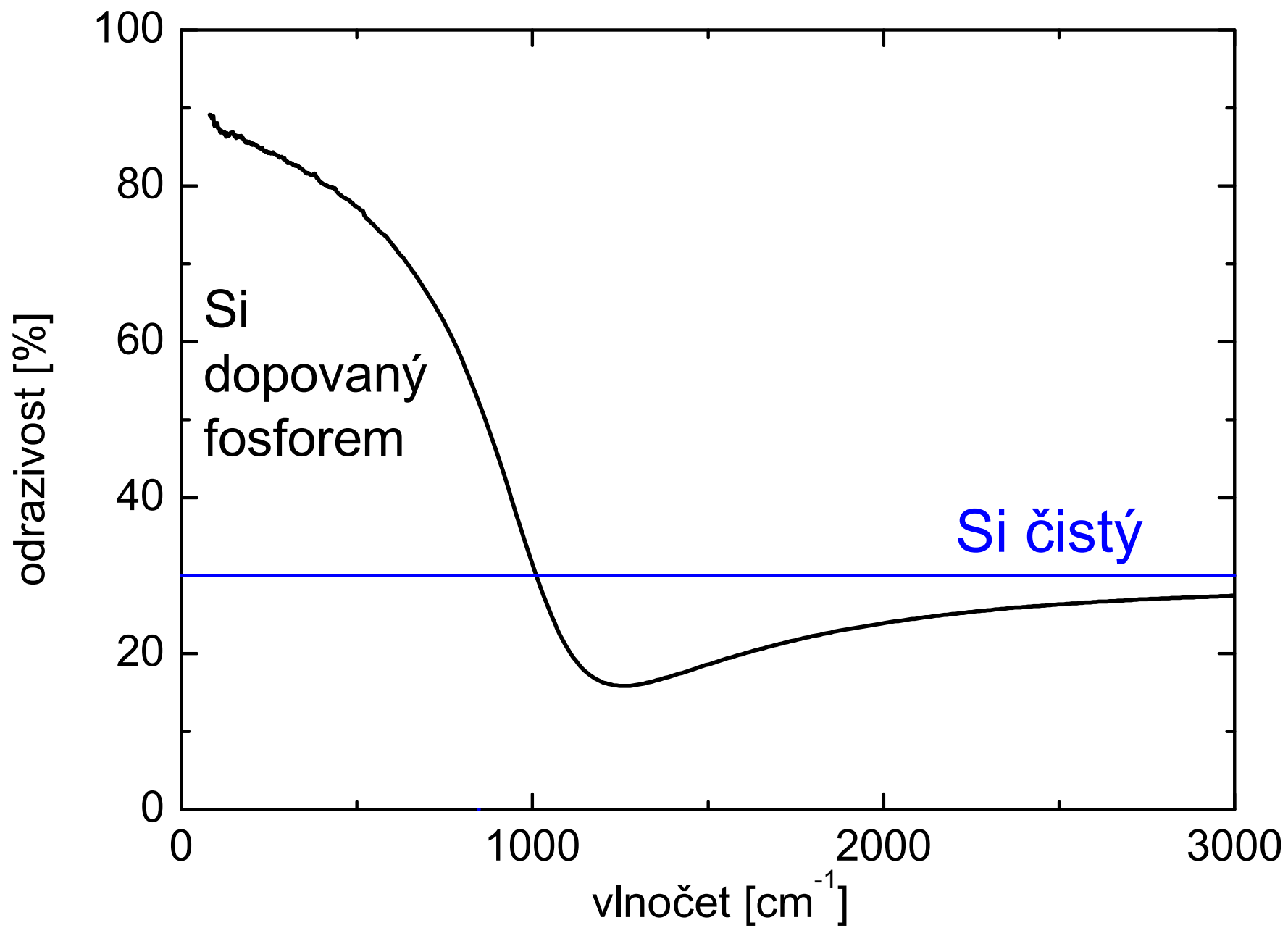
$\epsilon_1$  prochází nulou (pro  $\gamma \sim 0$ ) pro

$$\omega = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$$

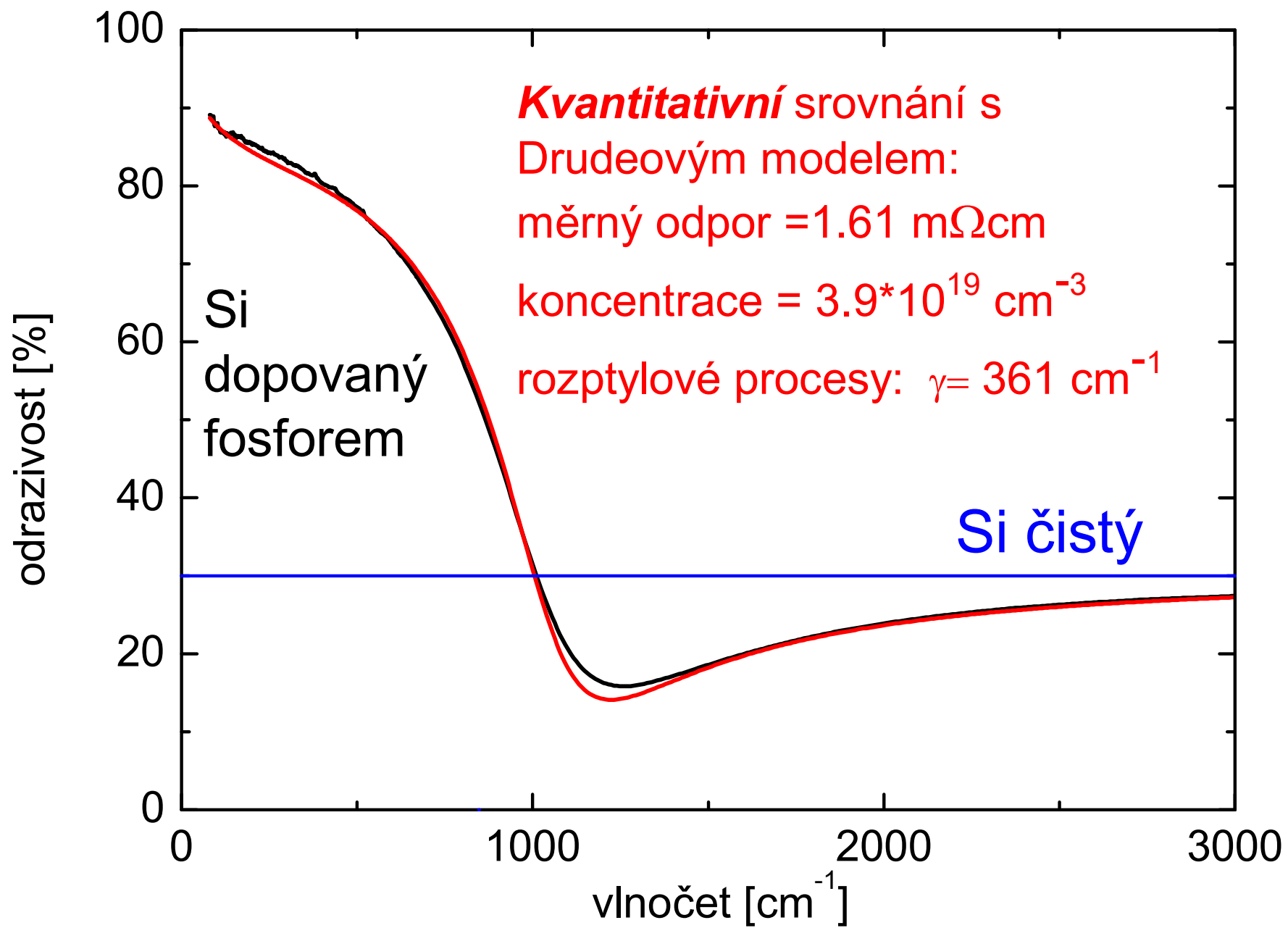
pro  $\epsilon_\infty = 1$  je to přímo  $\omega_{pl}$ . Na této frekvenci se v látce propaguje longitudinální plasmon, proto se této frekvenci říká plasmová.

Example on n-doped silicon:

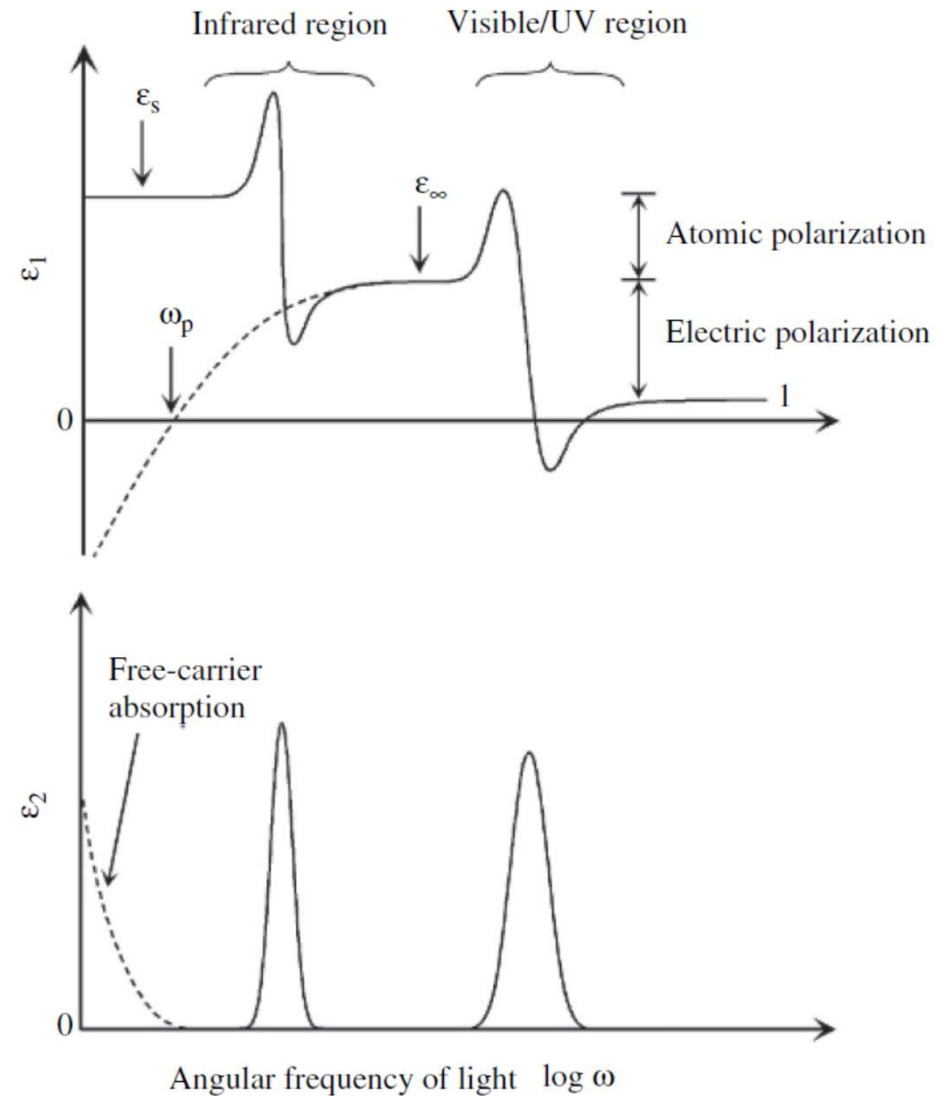








- v obecnosti jsou příspěvky do dielektrické funkce aditivní, tedy se můžou sčítat různé oscilátory, Drudeův příspěvek atp.



# Kramersovy-Kronigovy relace

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

$\sigma_{\text{DC}}$  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

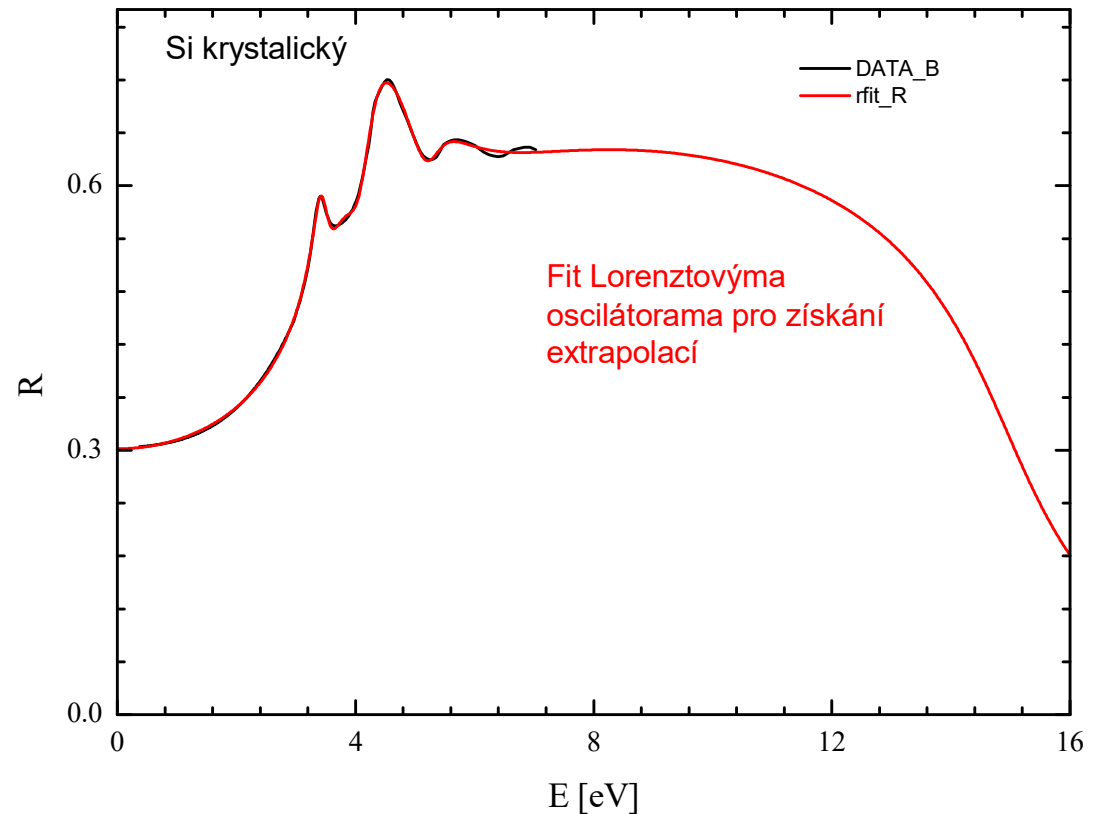
$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\phi(\omega)$$

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

- ze znalosti fáze a amplitude lze dopočítat libovolnou odezвовou funkci

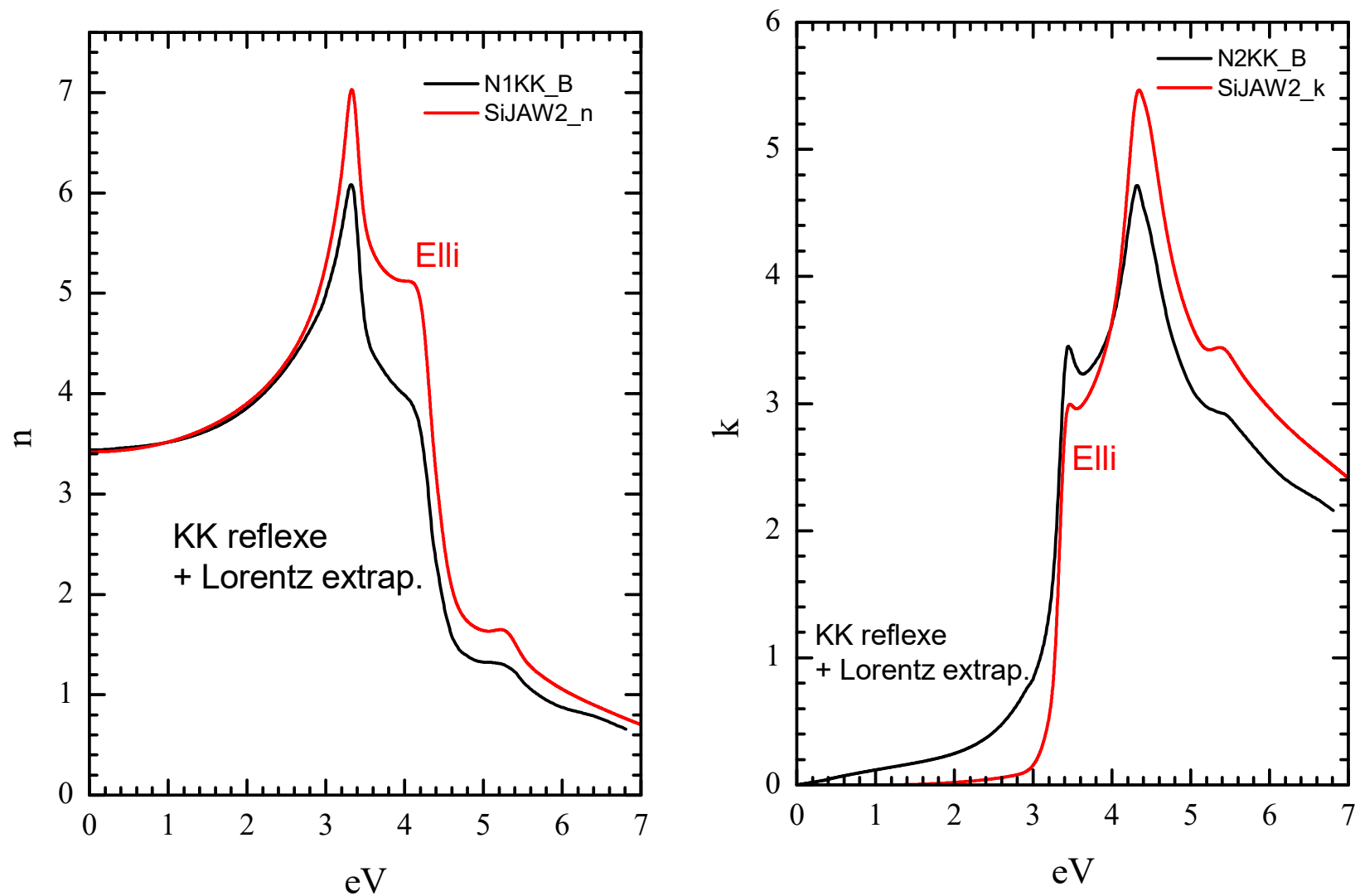
# Příklad aplikace Kramersových Kronigových relací na reflektivitu křemíku

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

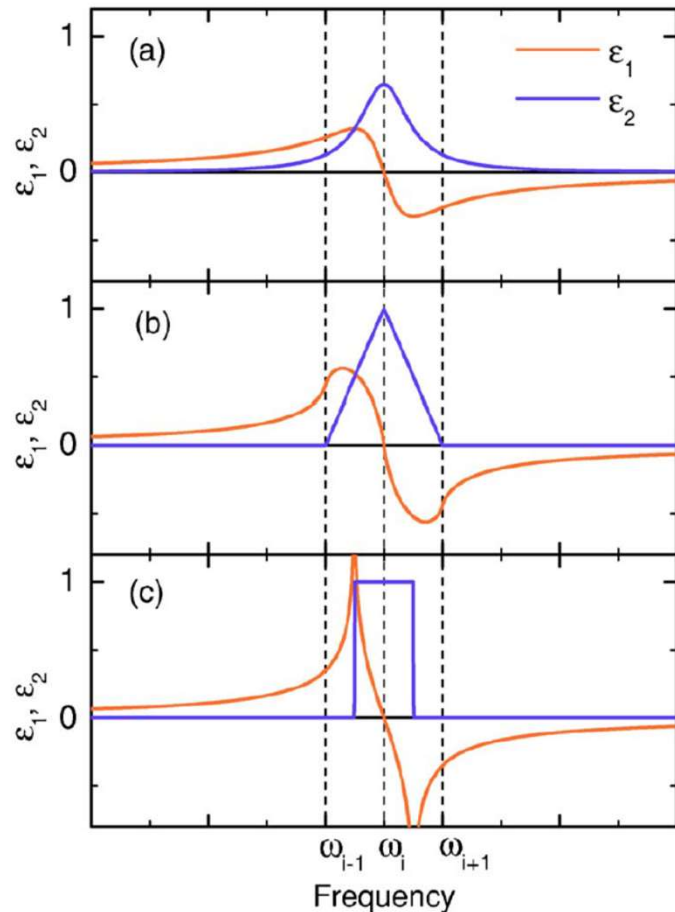


- Drude-Lorentzův model je KK konzistentní (je odvozený z pohybových rovnic).
- Proto fitování Drude-Lorentzovým modelem je v podstatě aplikace KK relací.
- Při limitně velkém počtu oscilátorů (na každý frekvenční bod jeden oscilátor) je to přesná aplikace KK relací (tzv. variational-dielectric function), viz. A. B. Kuzmenko, Rev. Sci. Instr. **76**, 083108 (2005).

- srovnání optických konstant ( $n$  a  $\kappa$ ) 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

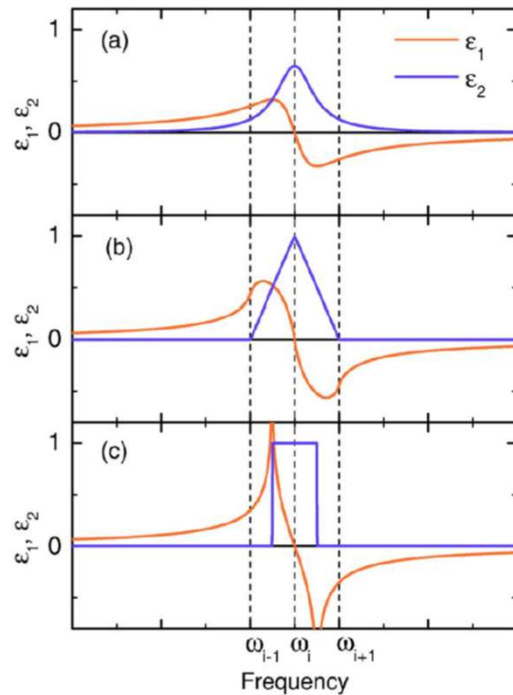


# Variational dielectric function – elegantní a obecný způsob aplikace KK relací

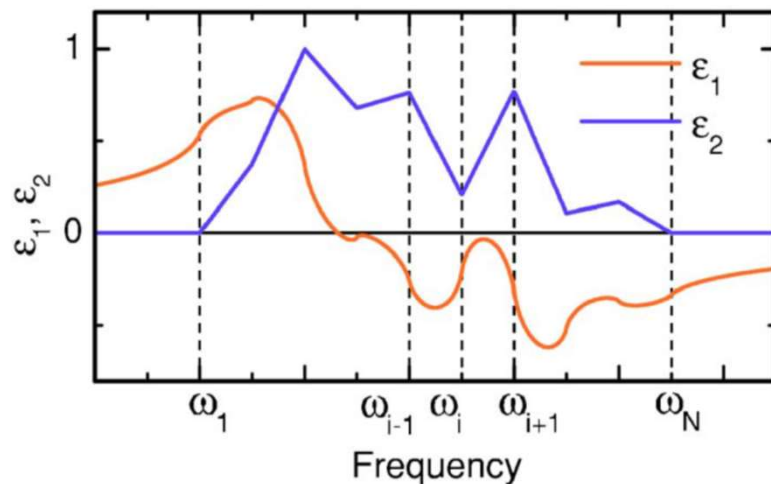


- Fitování s trojúhelníkem v  $\epsilon_2$  v každém frekvenčním bodě
- $\epsilon_1$  dopočteno z KK relací.
- Dielektrická funkce je tedy flexibilní bod-po-bodu (bez modelových restrikcí), však zároveň KK konzistentní
- Na rozdíl od standardní KK metody je jí možno aplikovat v jakémkoliv modelování (tenké vrstvy, elipsometrie)

# Variational dielectric function – elegantní a obecný způsob aplikace KK relací



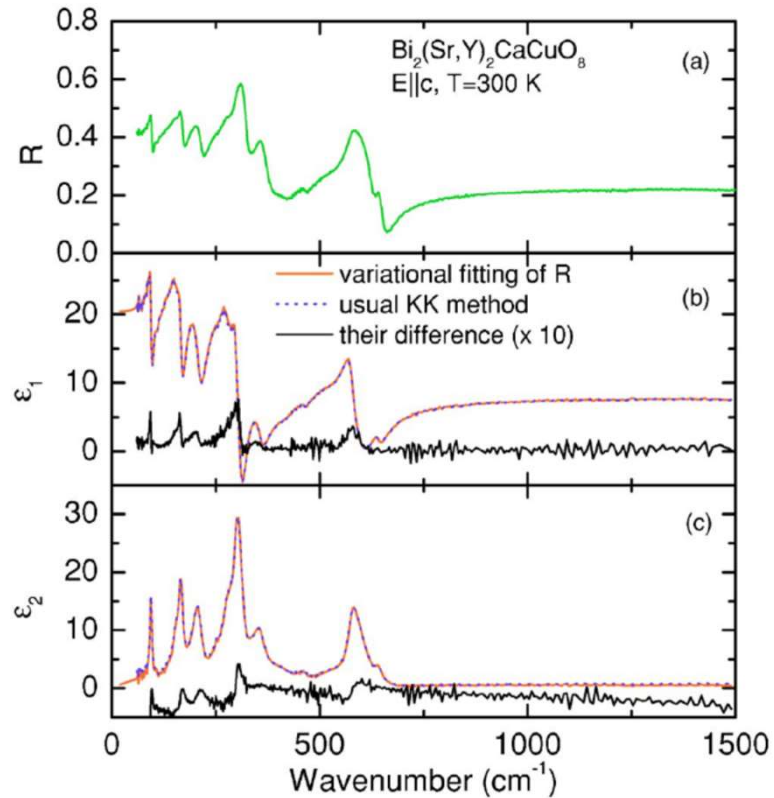
- Fitování s trojúhelníkem v  $\epsilon_2$  v každém frekvenčním bodě
- $\epsilon_1$  dopočteno z KK relací.
- Dielektrická funkce je tedy flexibilní bod-po-bodu (bez modelových restrikcí), však zároveň KK konzistentní
- Na rozdíl od standardní KK metody je jí možno aplikovat v jakémkoliv modelování (tenké vrstvy, elipsometrie)



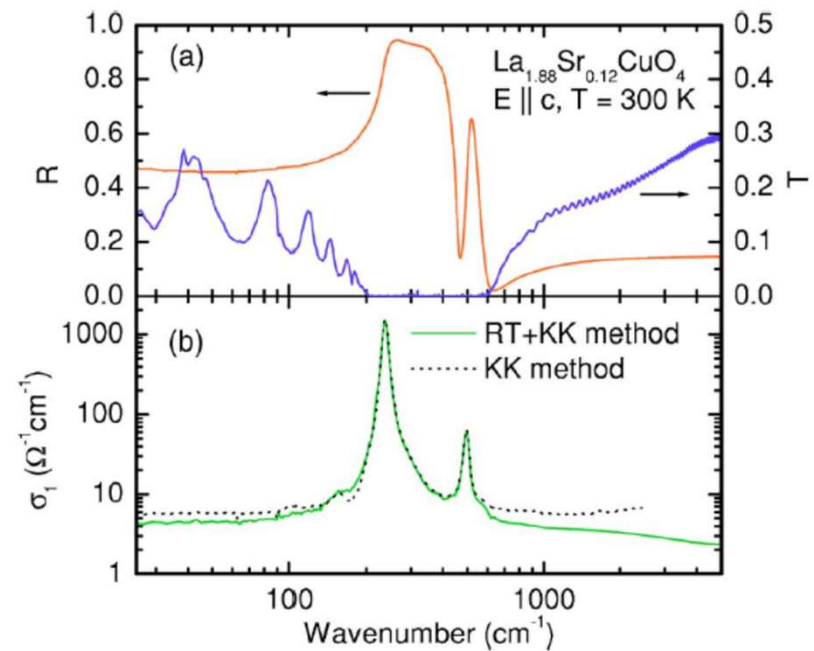


# Variational dielectric function – elegantní a obecný způsob aplikace KK relací

Srovnání se standardní KK výpočtem



VDF umožňuje např. současné modelování reflexe i transmise



# Variational dielectric function – elegantní a obecný způsob aplikace KK relací

VDF umožňuje současnou analýzu odrazivosti a elipsometrie

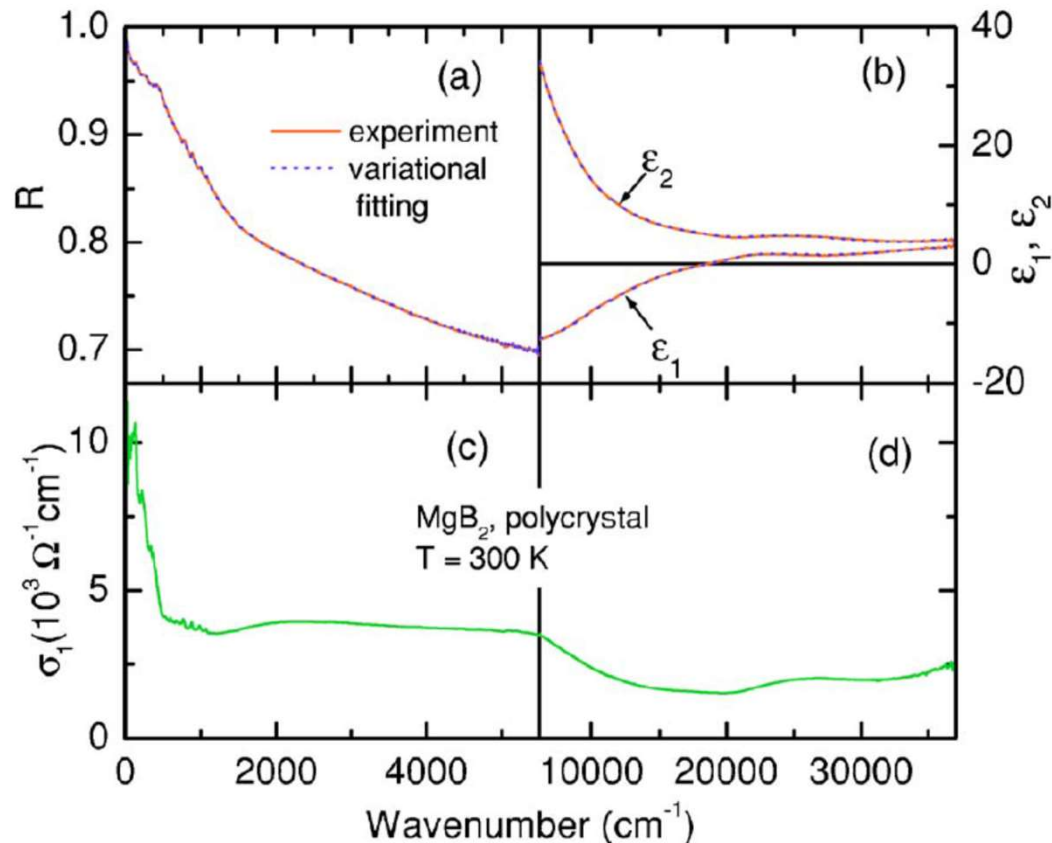


FIG. 6. The KK-constrained variational fitting of the reflectivity in the far- and mid-infrared (a) and  $\epsilon_1(\omega)$  and  $\epsilon_2(\omega)$  in the near-infrared to Ultraviolet ranges of a polycrystalline sample of MgB<sub>2</sub> at room temperature. Panels (c) and (d) show the effective optical conductivity obtained.

- Implementována v programu Reffit, volně stažitelný (A. Kuzmenko)
- <https://reffit.ch/>

# in-situ napařování, C. Homes et al.

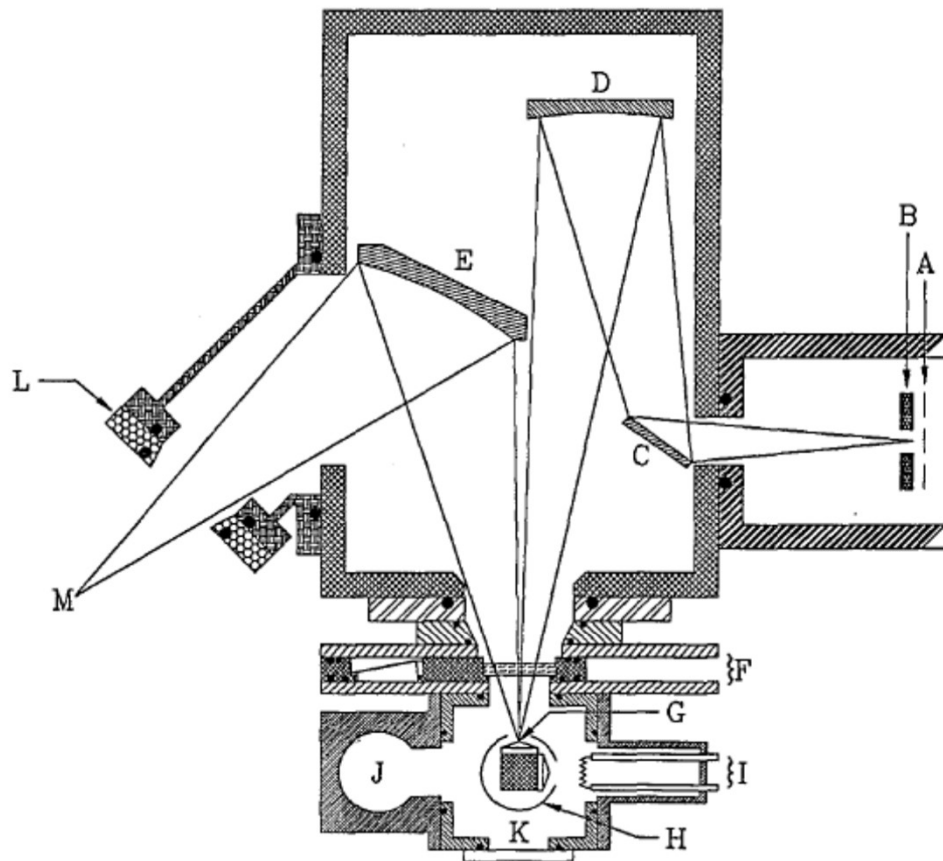
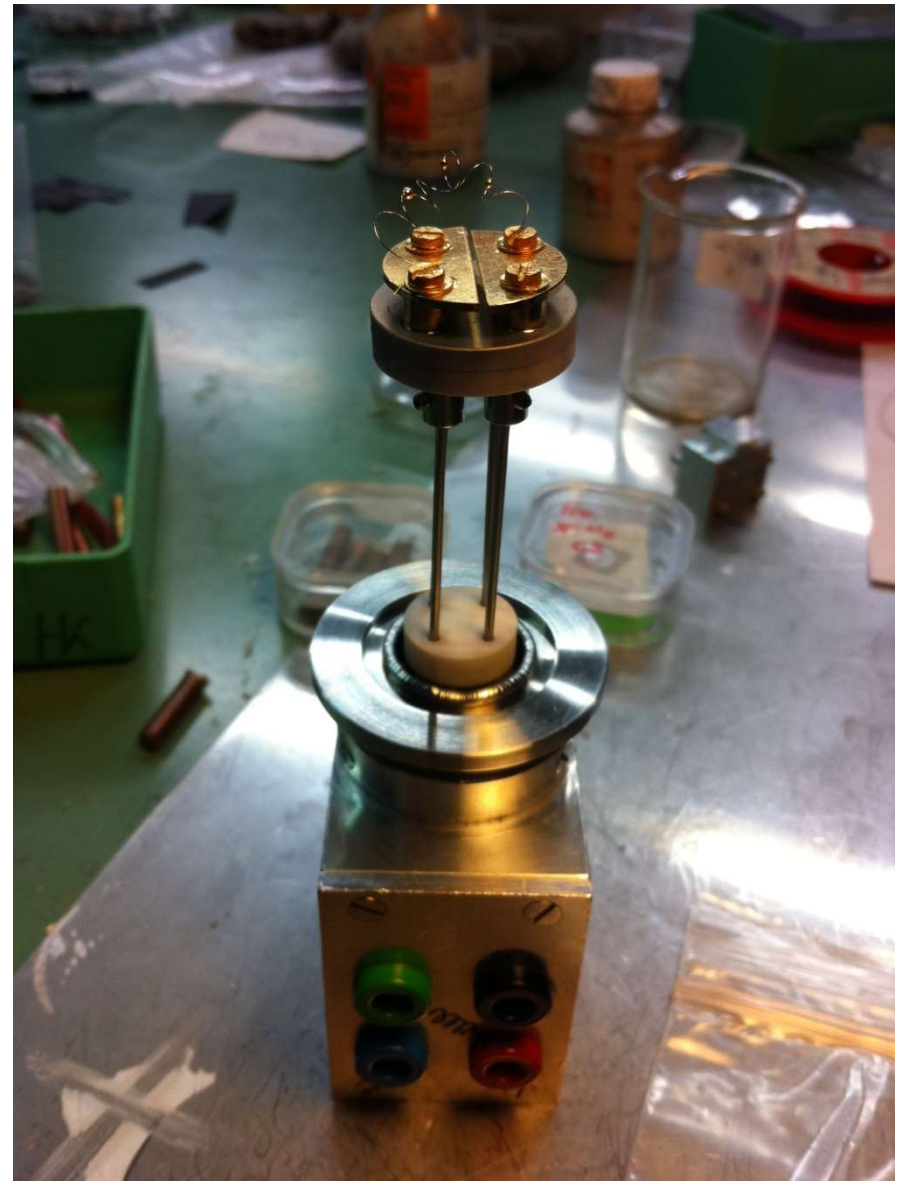


Fig. 2. Horizontal optical arrangement of the reflectance module. The following elements are used: A, vibrating blade chopper; B, adjustable aperture; C, plane mirror; D,  $f/8$  toroidal mirror; E,  $f/2.5$  toroidal mirror; F, sliding window holder shown with the thick window in position; G, cold tail 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.)

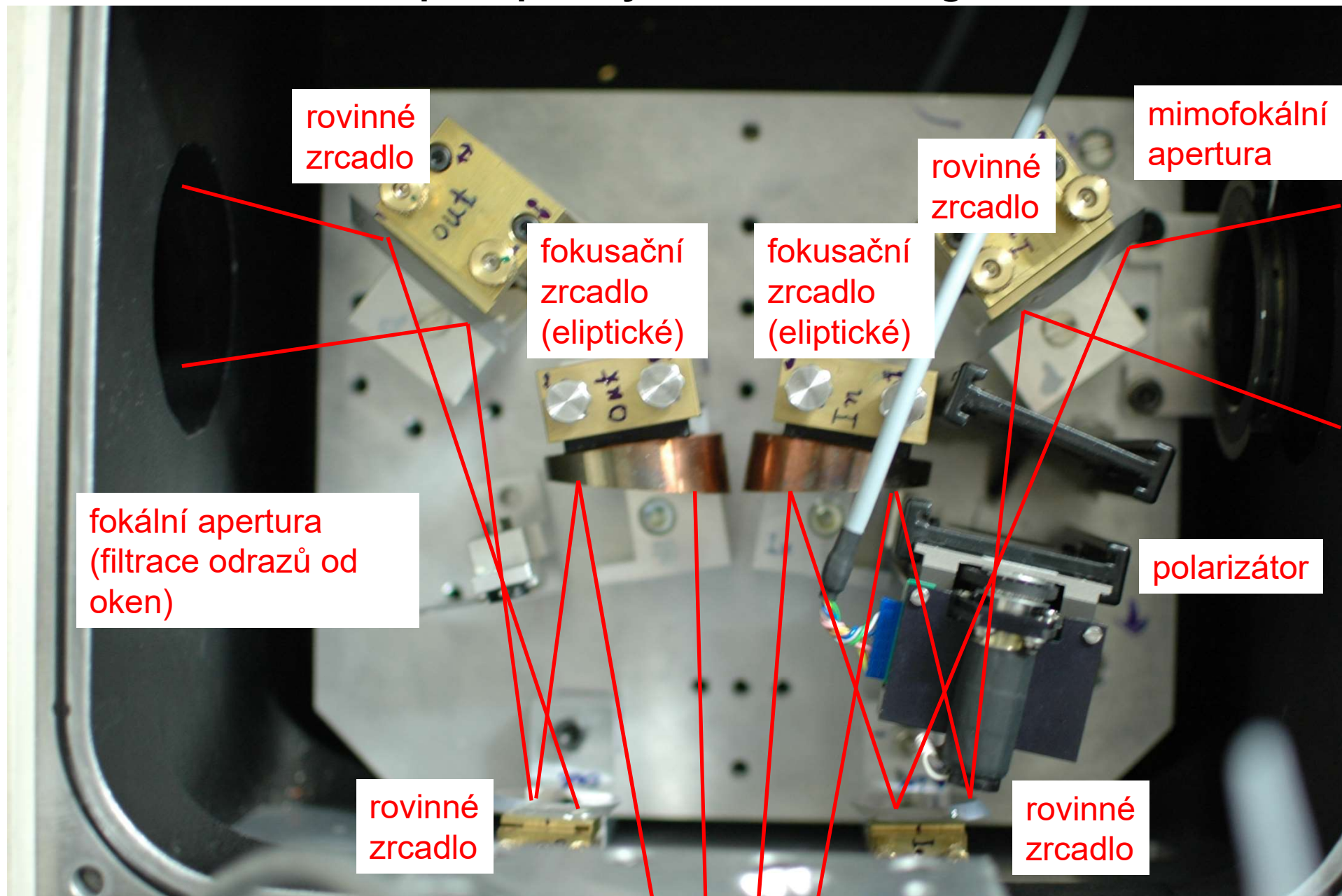
- Metoda přesného měření odrazivosti monokrystalů malých rozměrů (pod 1 mm) pomocí in-situ napařování zlata

C. Homes et al., Applied optics **32**, 2976 (1993)

# Kryostat pro in-situ napařování uni Fribourg

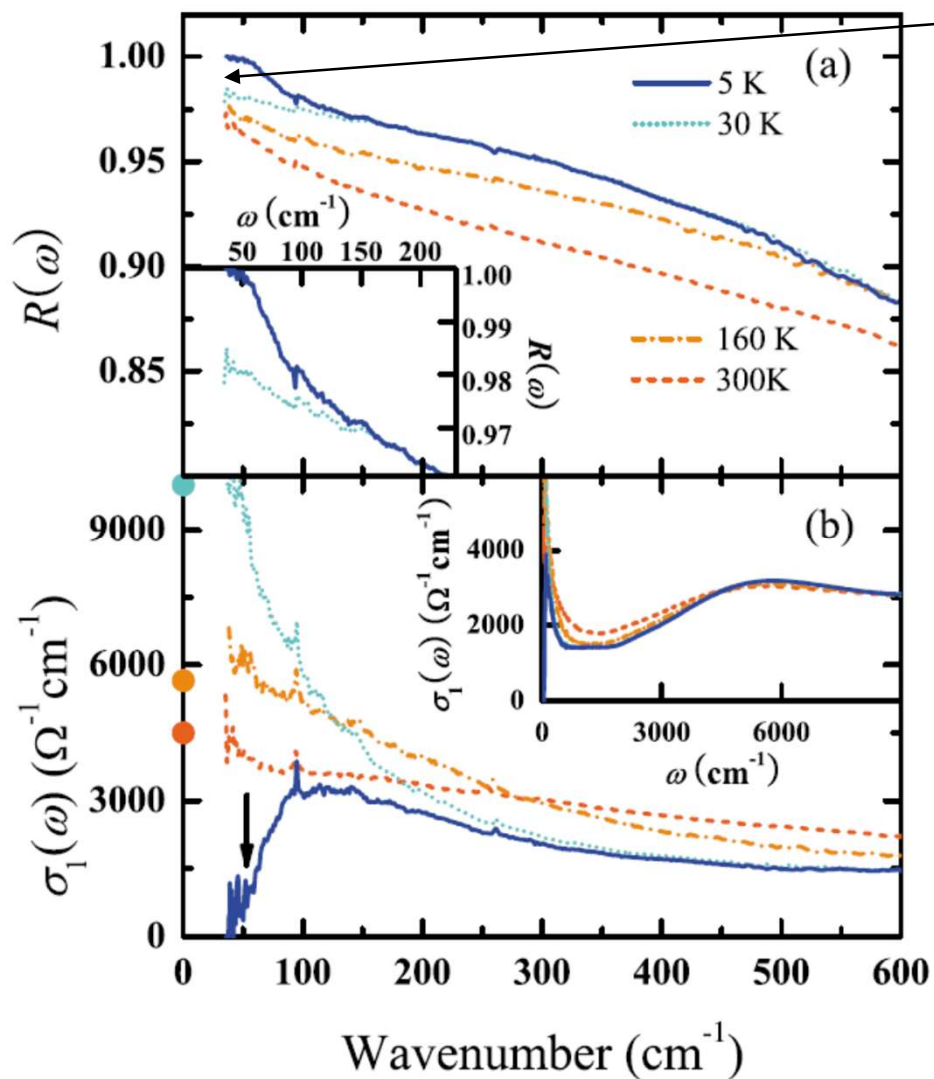


# optika pro kryostat uni Fribourg

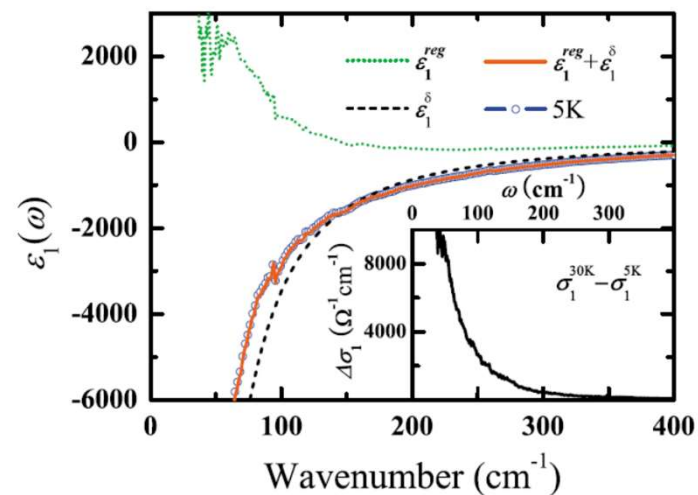


fokus na vzorek přes okno (mylar, PE, KBr) v kryostatu mimo záběr

# Ukázka spekter odrazivostních spekter pniktidových supravodičů měřených in-situ pokovením



- Nutnost přesně změřit odrazivost s přesností lepší než cca (pod 0,5%) na nízkých frekvencích, kde díky supravodivému stavu jde odrazivost limitně k jedné



# Infračervená mikro-spektroskopie

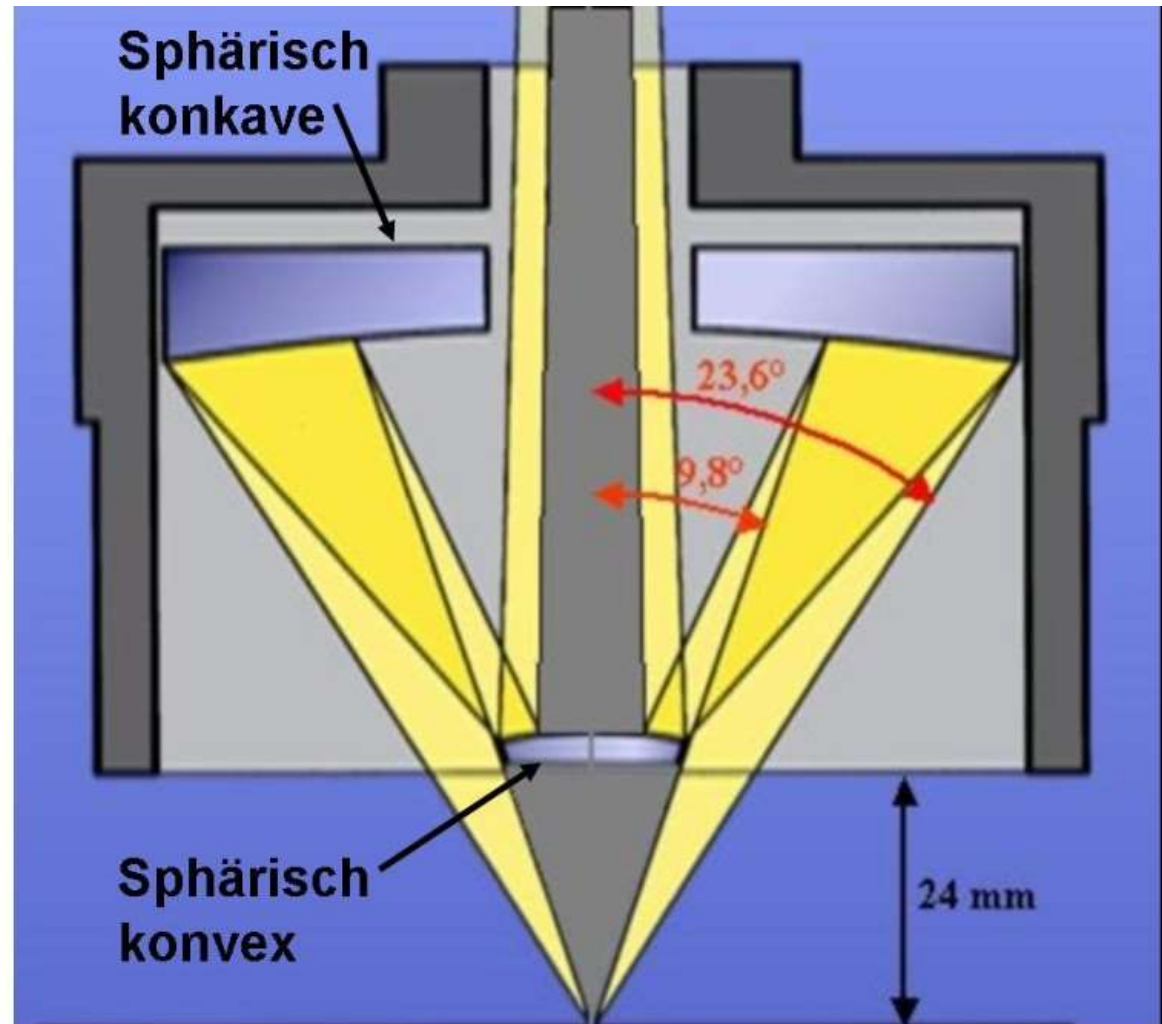
- jednobodový detektor MCT (Hg-Cd-Te), chlazený LN, rozsah 600-7000  $\text{cm}^{-1}$
- plošný MCT detektor 128x128 pixelů, rozsah 900-4000  $\text{cm}^{-1}$
- objektivy
  - reflexe, transmise 15x, 36x
  - ATR (attenuated total reflection, porušený totální odraz)
  - objektiv na reflexi 80 stupňů

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  $\lambda/2 \sim 5\mu\text{m}$ . Pod tuto hranici je možno jít technikama blízkého pole (Near field) - mnohem komplikovanější

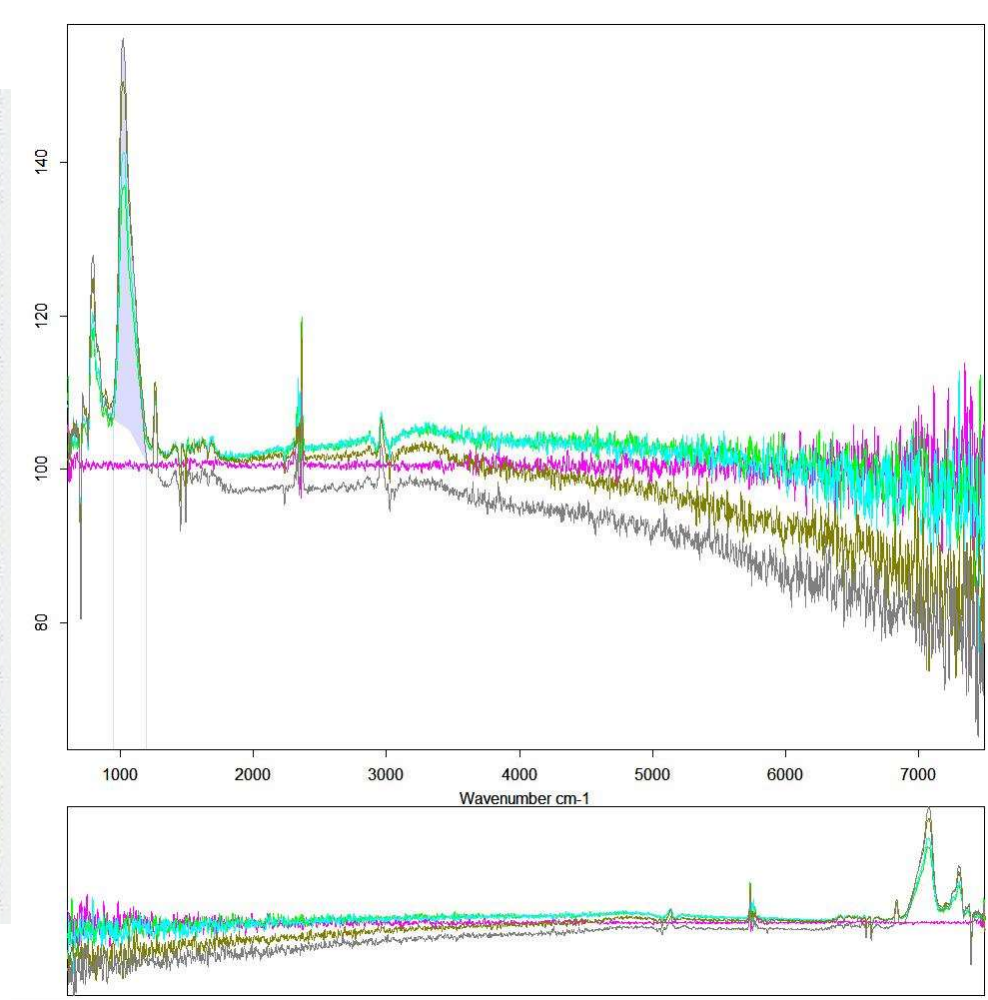
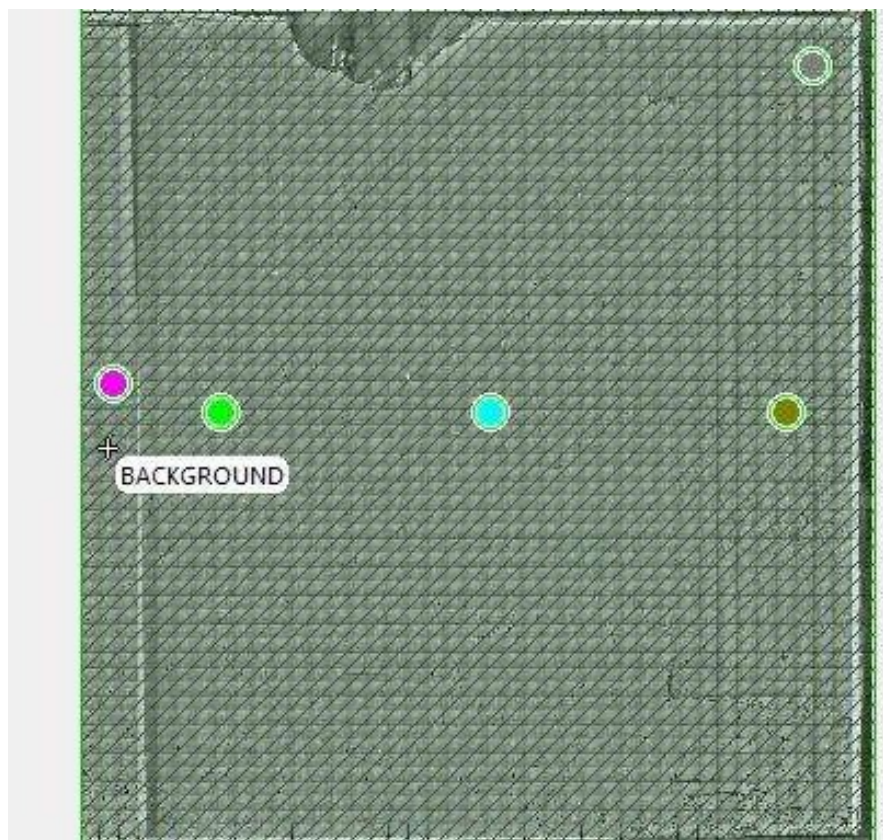


převzato z Uni. Augsburg



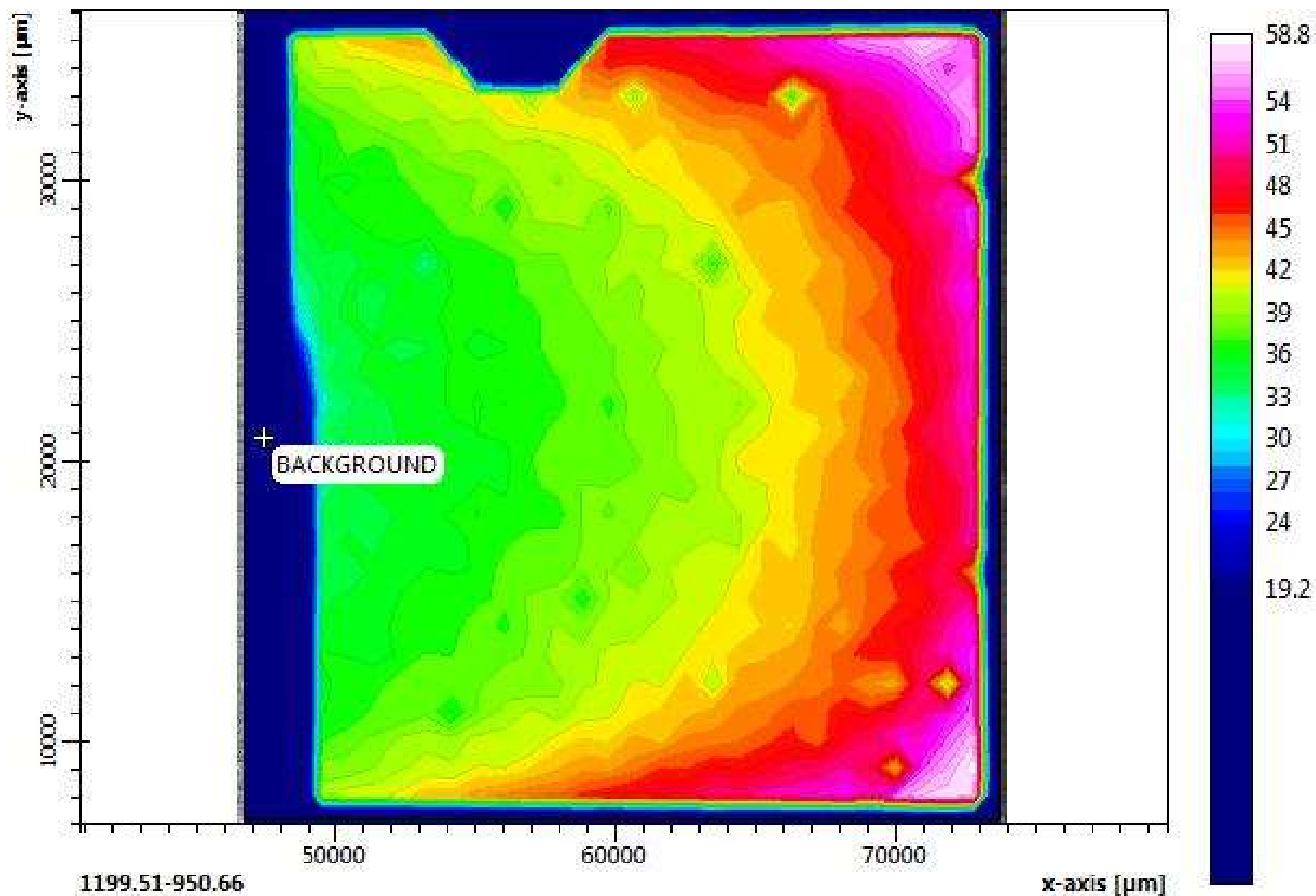
# IČ-mapování s jednobodovým detektorem

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

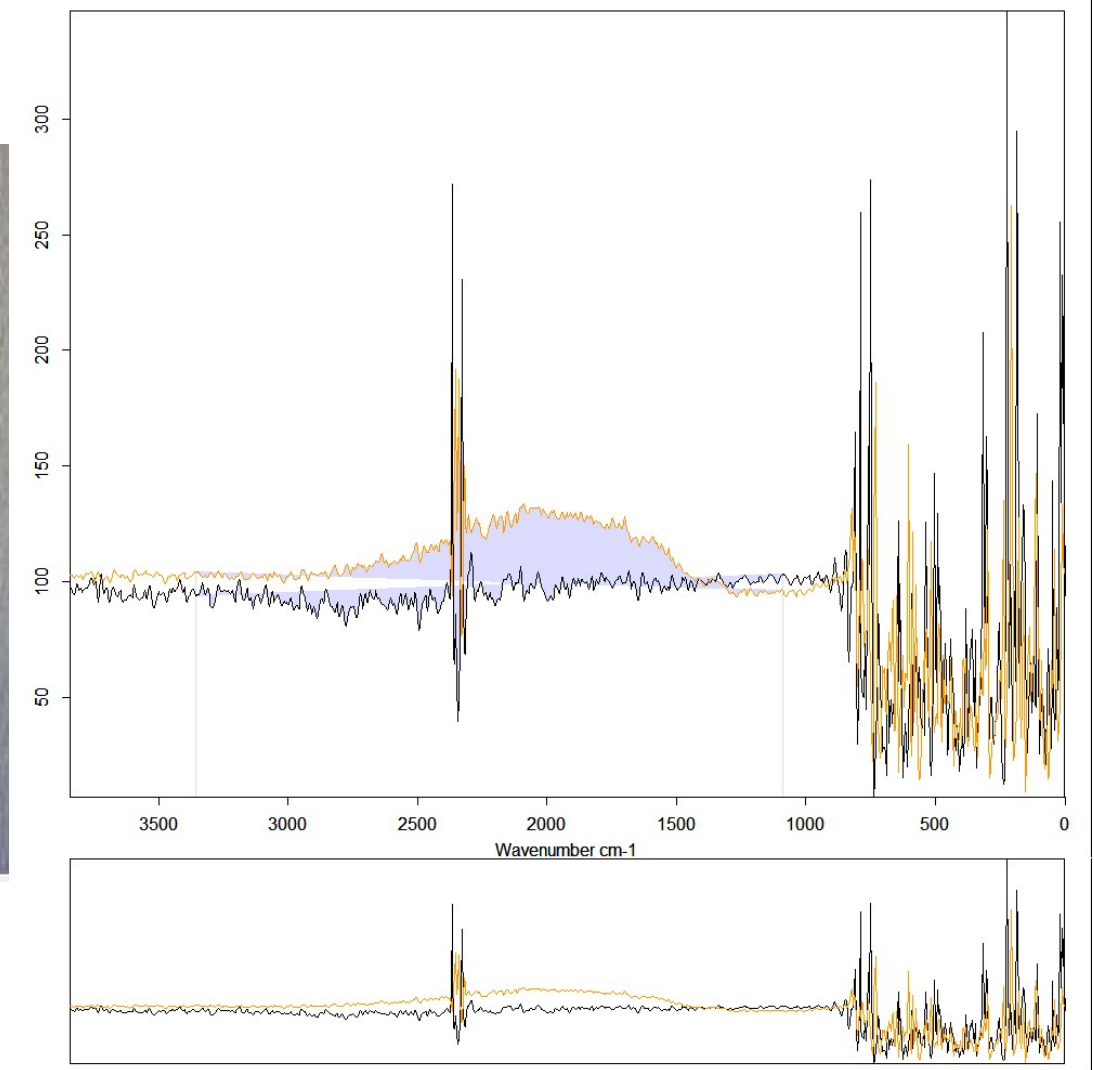
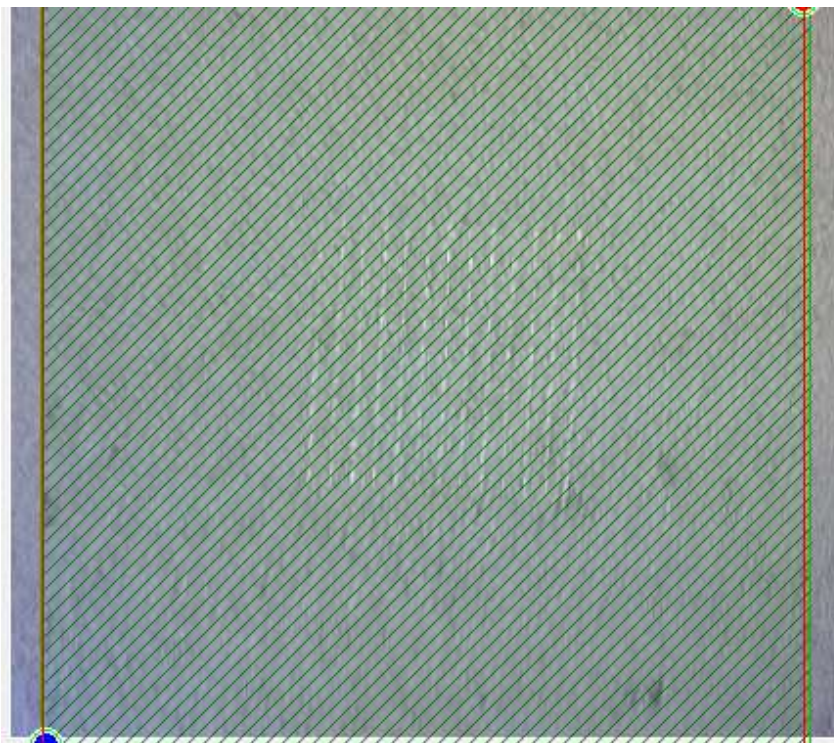


# IČ-mapování s jednobodovým detektorem,

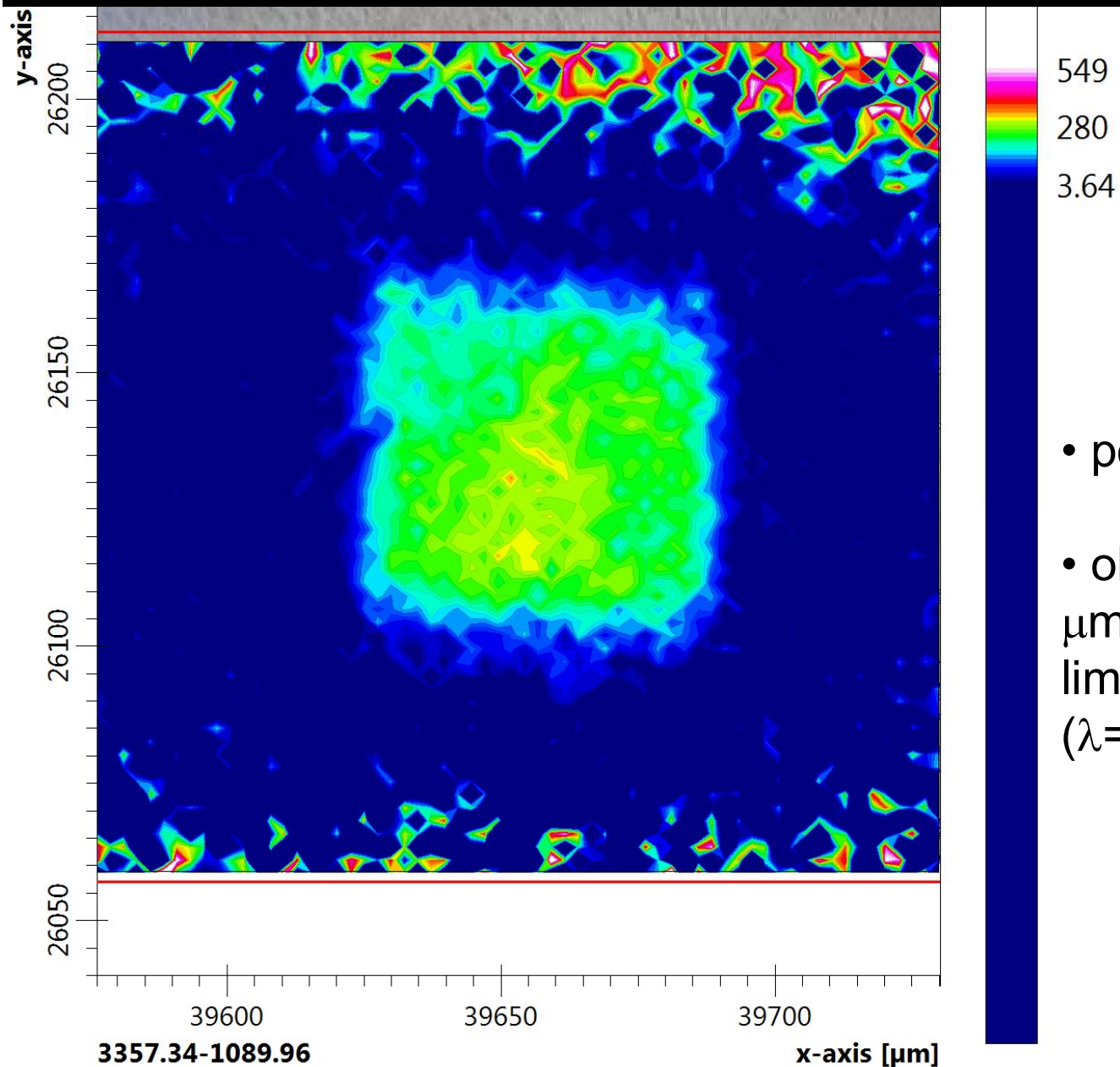
mapa 30x30, plocha 2.5 x 2.5 cm, intenzita pásu 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$



# mapování IČ antén, (se svolením M. Kvapila)



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

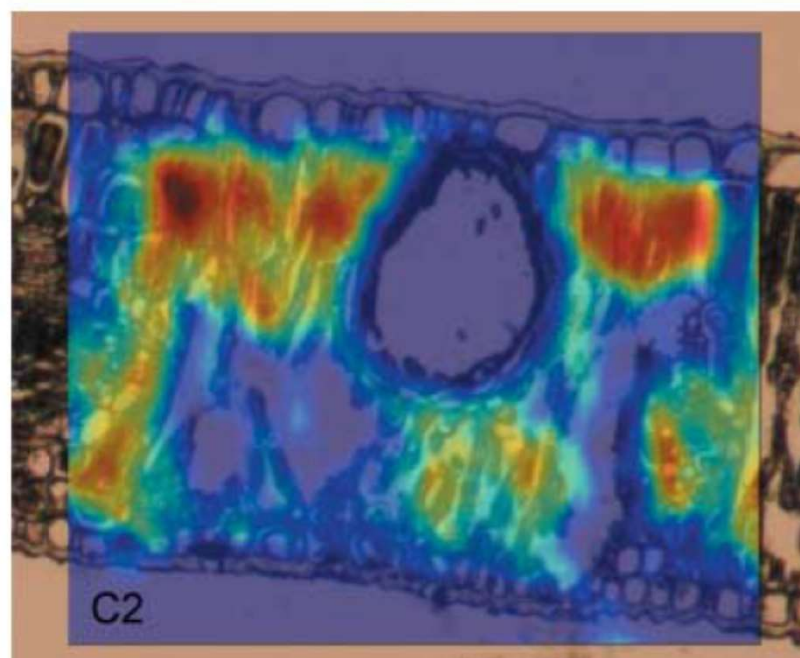
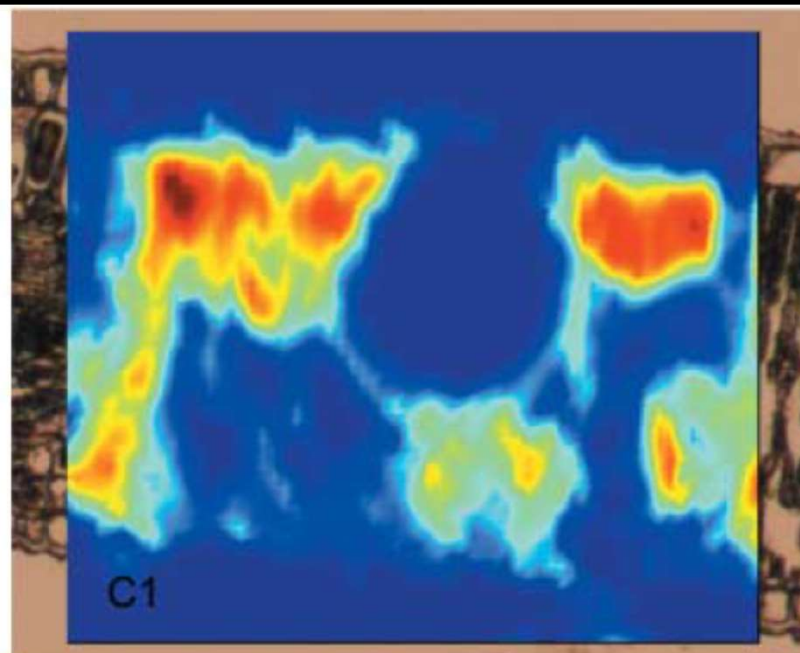
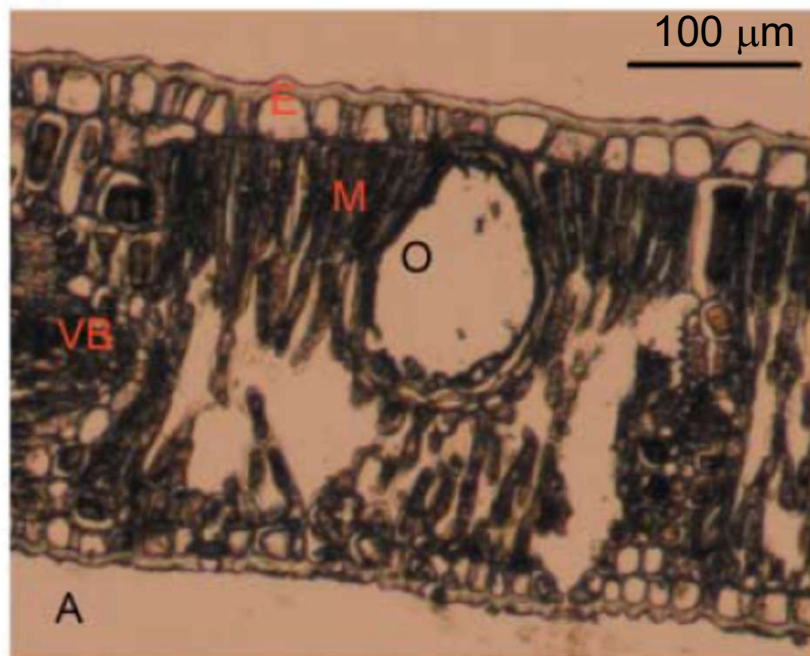


- použit objektiv 36x
- oblasti odpovídající ~2-3  $\mu\text{m}$  rozlišení - difrakční limita pro  $\omega=2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda=5\mu\text{m}$ )

# Ukázka FPA detektor na listu *Eucalyptus botryoides*

Řez listem

(a)

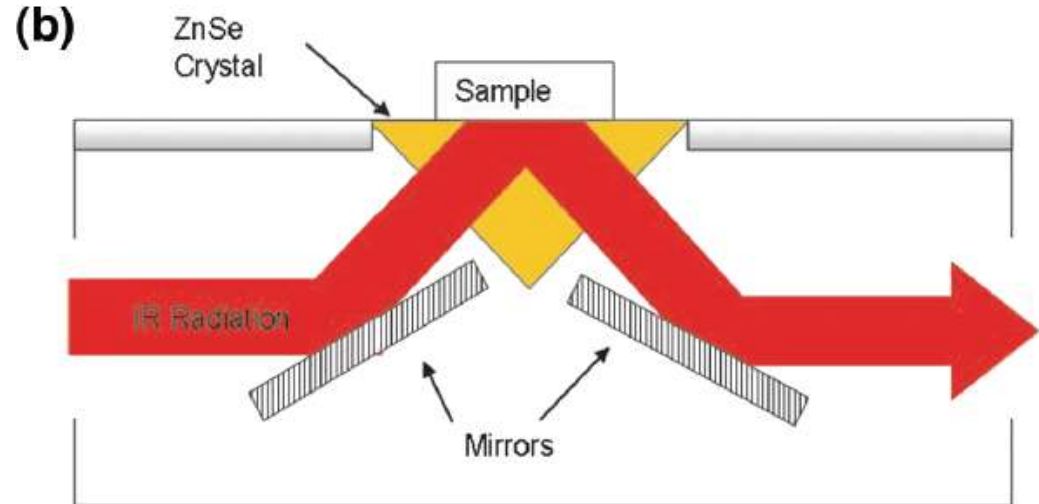
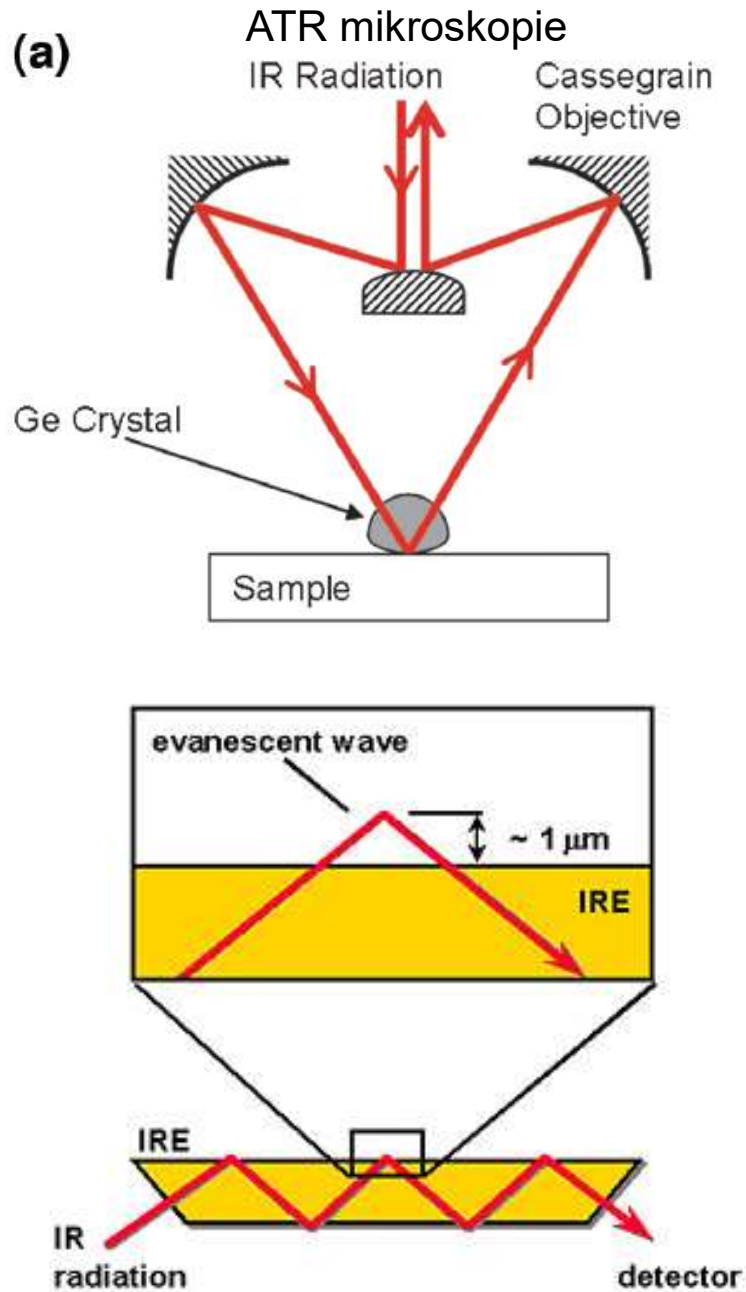


Intenzita amidového pásu I ( $1580\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ )

50% průhledné

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

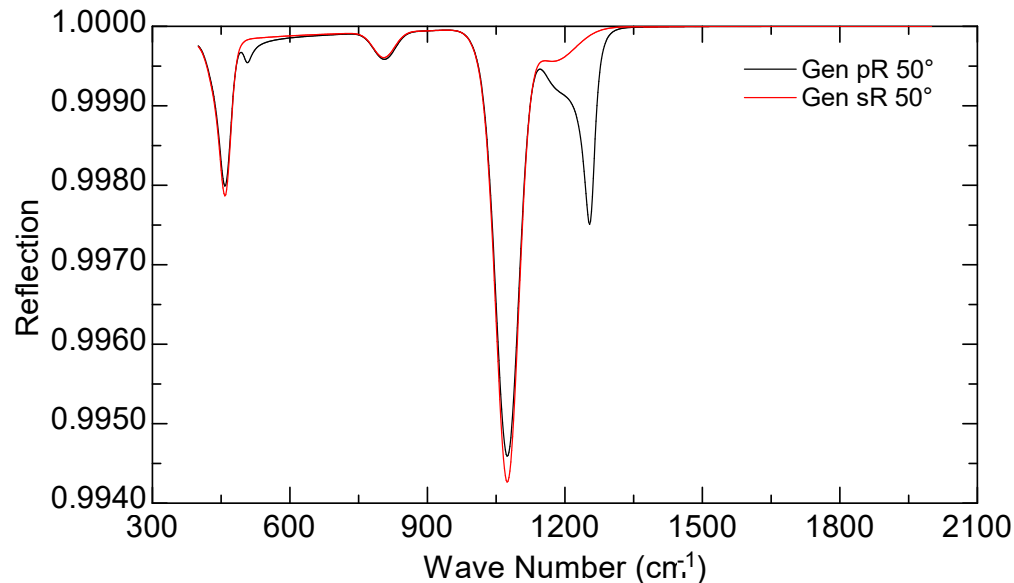
# ATR – zeslabený úplný odraz (attenuated total reflection)



- 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 citlovost 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

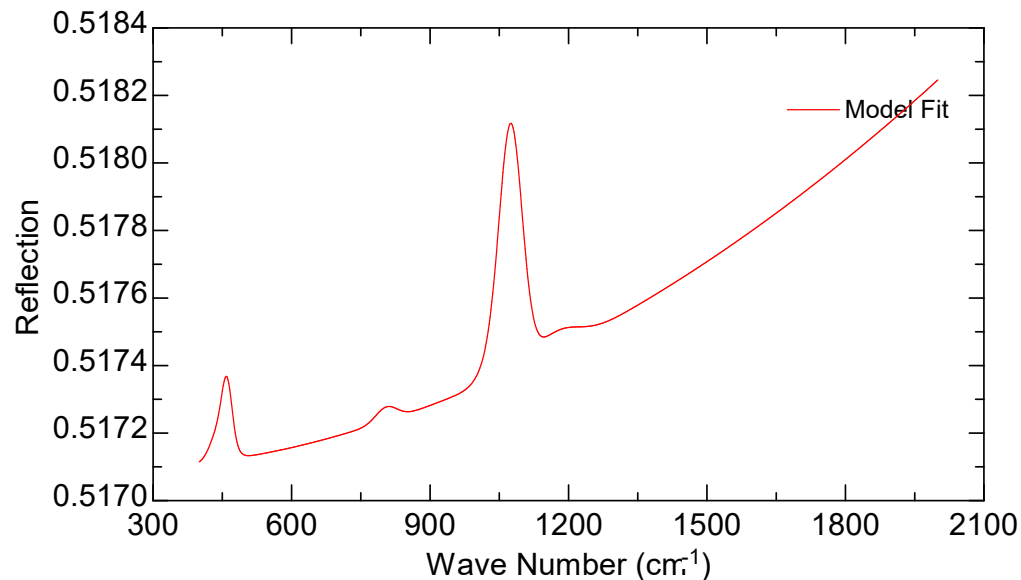
# simulace ATR s 1nm vrstvou SiO<sub>2</sub>

Generated Data

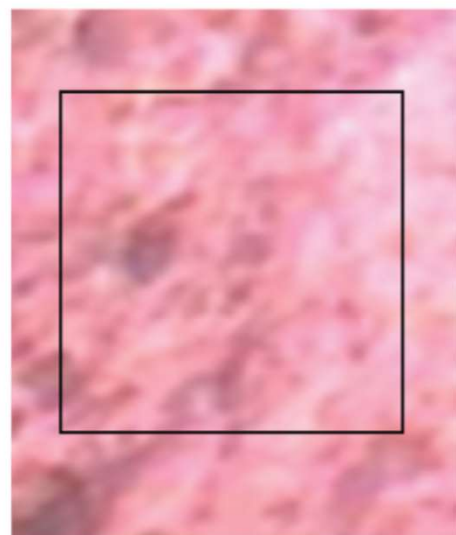


- simulace dopadu z Ge kryystalu pod 50°, na odrazné ploše je vrstva 1nm SiO<sub>2</sub>
- až 0.5 % struktury. V p-polarizaci vidět i LO frekvence (Berremanův efekt)
- oproti GIR jsou dobře vidět i slabé absorpční čáry

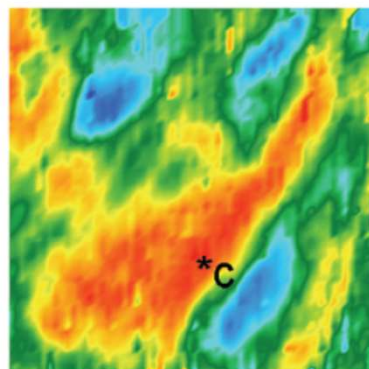
Generated Data



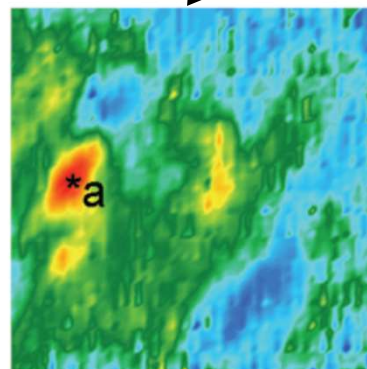
- stejná simulace, ale „opačně“ - s-polarizovaná reflexe na 1nm vrstvě SiO<sub>2</sub> na Ge substrátu
- struktury jsou asi o řád menší, zde už pod tyčkou úrovní šumu



vysoké rozlišení!

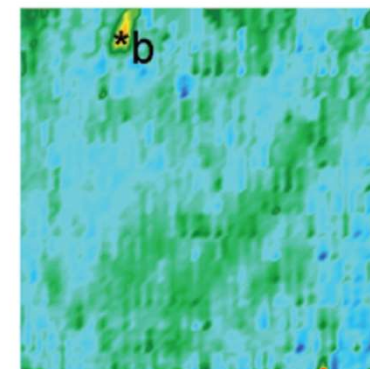


Protein (Amide I)

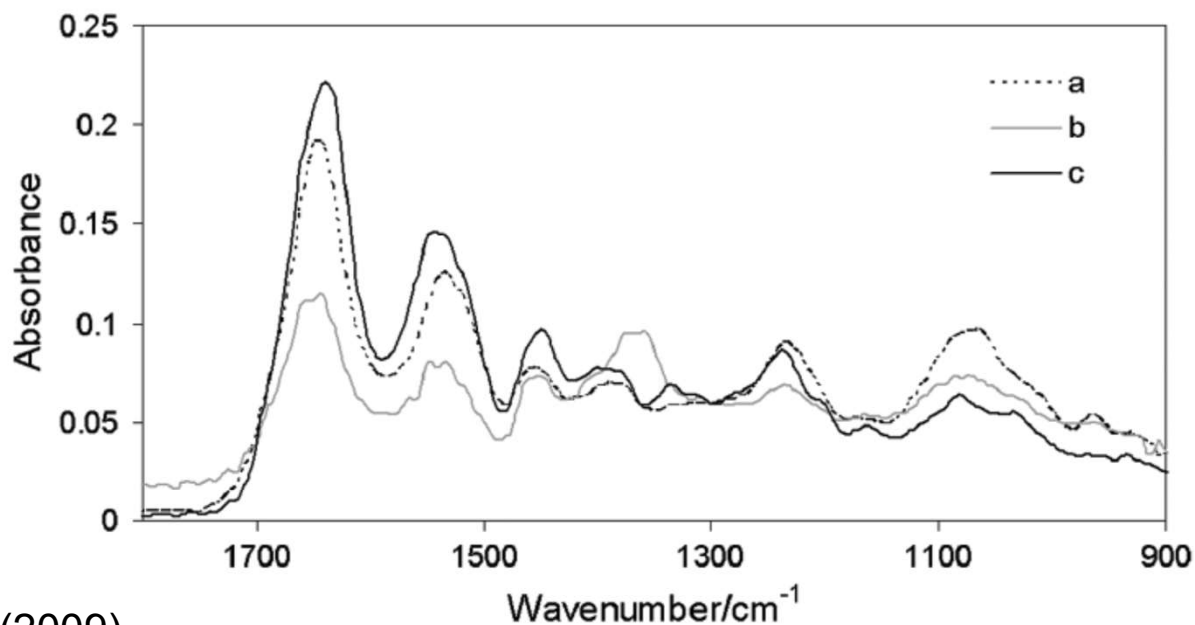


DNA/RNA (1080 cm<sup>-1</sup>)

64 μm



Carbonate (1354 cm<sup>-1</sup>)



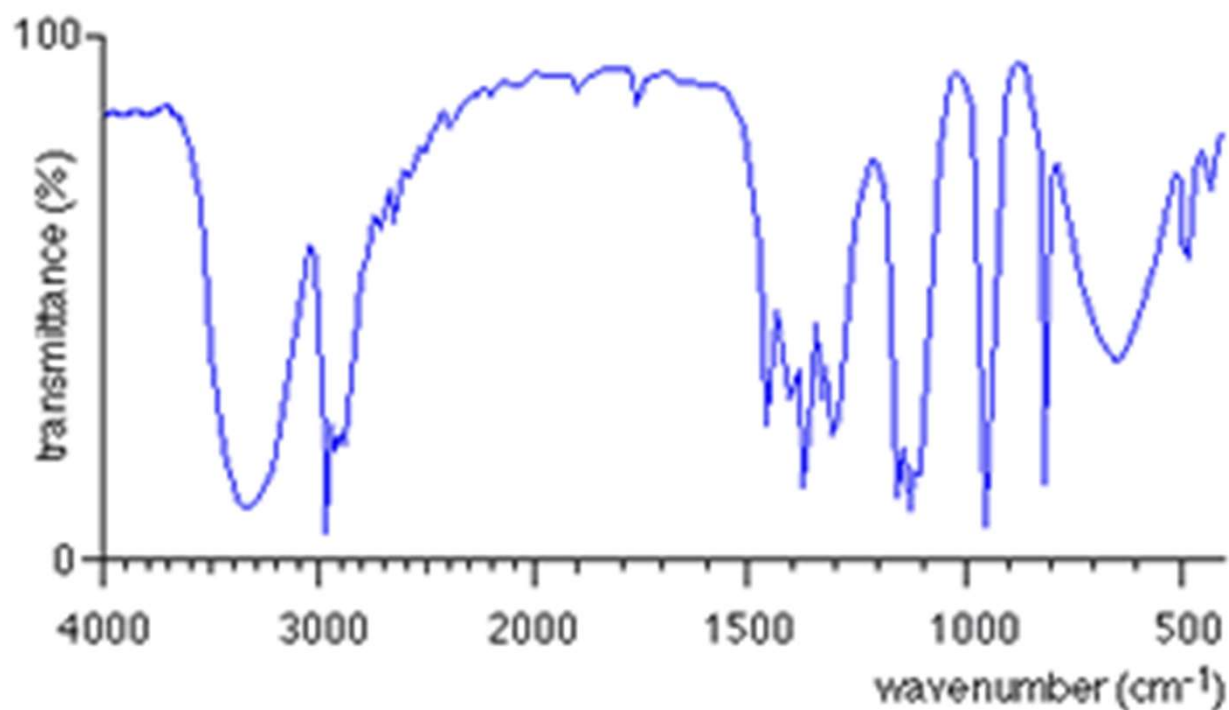
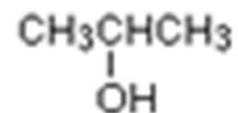
zdroj: S. G. Kazarian et al,  
Applied spectroscopy 135A (2009)

**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.



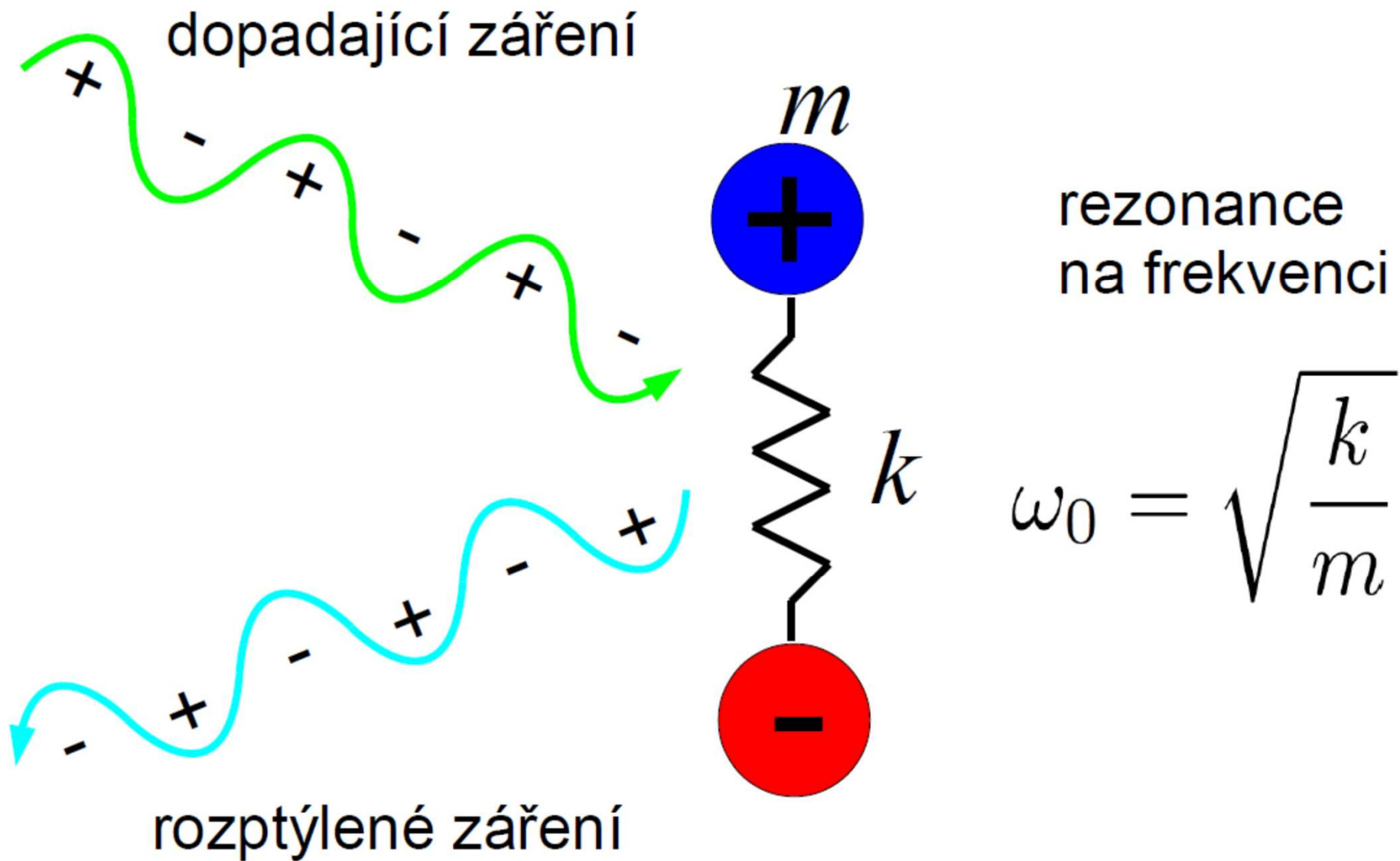
# ukázka IČ absorpčních spekter v analytické chemii

infračervená propustnost, propan

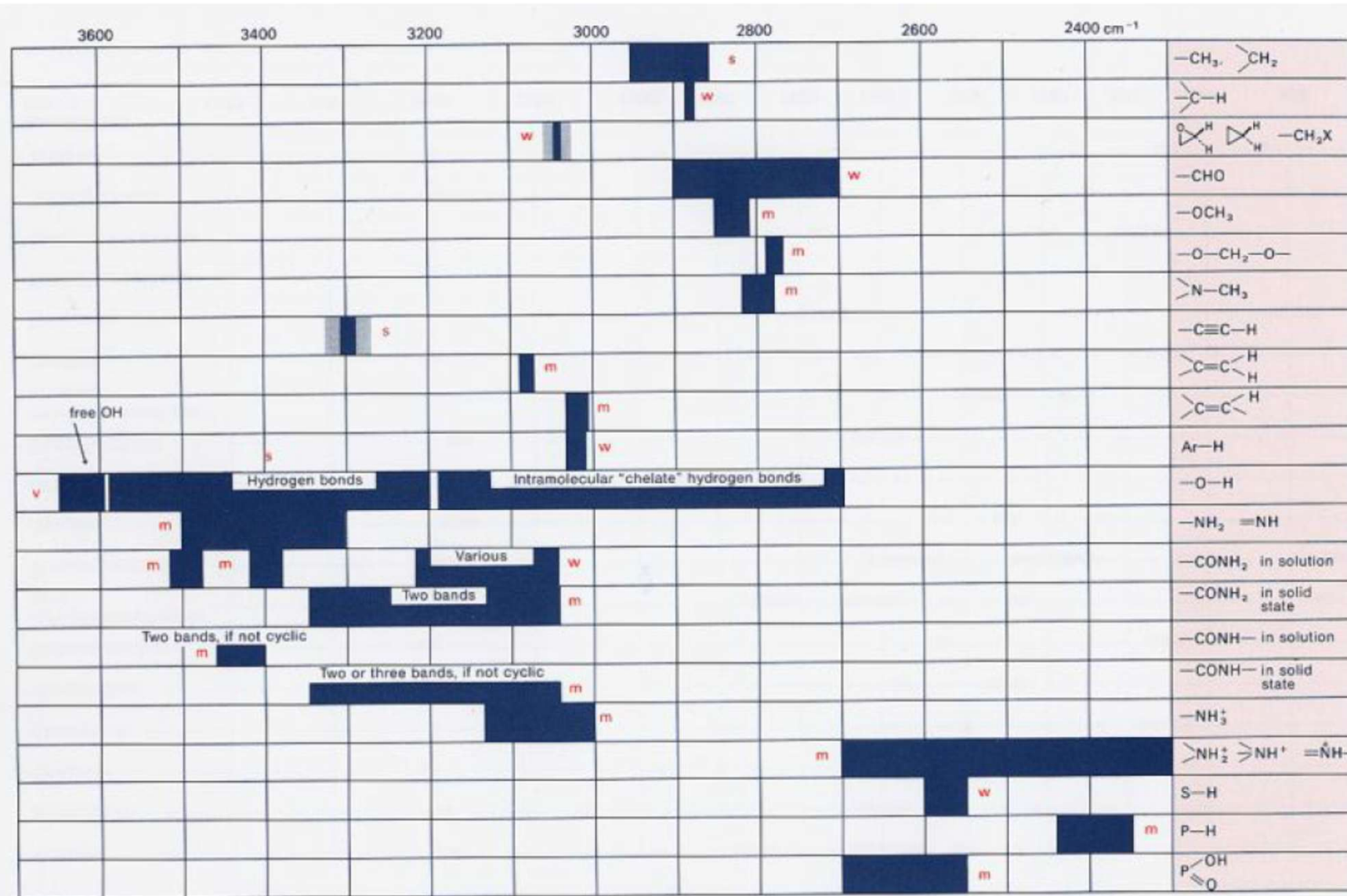


- hlavní důraz na polohu absorpčních pásů, intenzita hraje pouze doplňkovou roli

# Frekvence vibrací je určena hmotností a tuhostí vazeb








# 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 <sup>-1</sup> |
|------|------|------|------|------|-----------------------|
|      |      |      |      | w    | -C≡CH                 |
|      |      |      | v    |      | -C≡C-                 |
|      |      | v    |      |      | -C≡N                  |
| s    |      |      |      |      | -N <sub>2</sub>       |
|      |      |      | s    |      | -S-C≡N                |
| s    |      |      |      |      | CO <sub>2</sub>       |
|      |      | s    |      |      | -NCO                  |
|      |      | s    |      |      | -N <sub>3</sub>       |
|      |      | s    |      |      | -N=C=N-               |
|      |      | s    |      |      | >C=C=O                |
|      |      | s    |      |      | -N=C=S                |
|      |      |      | s    |      | >C=N-N                |
|      |      |      |      | s    | >C=C=N-               |
|      |      |      |      | m    | >C=C=C<               |

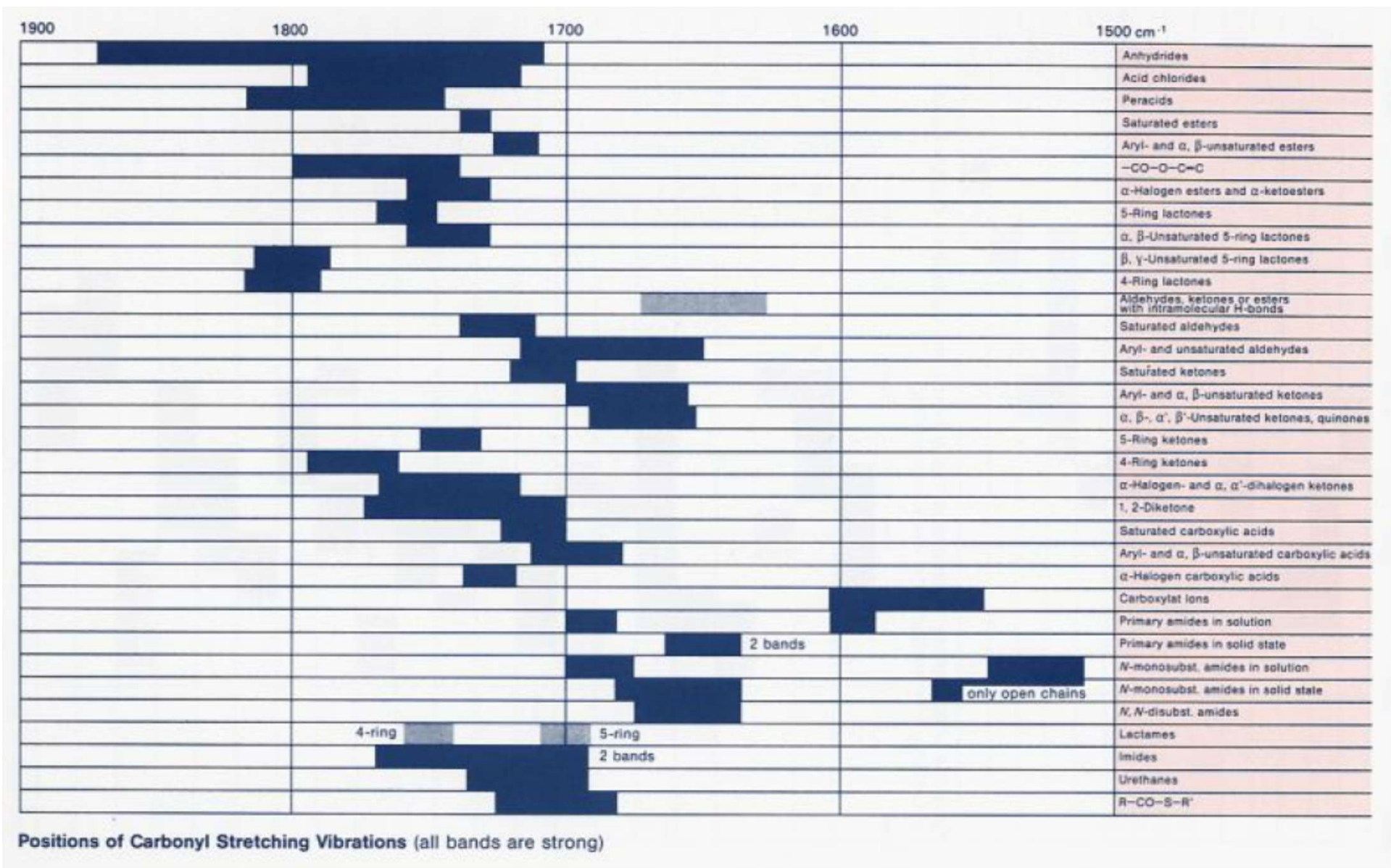
Positions of Stretching Vibrations of Triple Bonds and Cumulated Double Bonds  
(s = strong, m = medium, w = weak, v = varying)

| 1800 | 1700      | 1600             | 1500 | 1400 cm <sup>-1</sup>   |
|------|-----------|------------------|------|---|
|      |           |                  | m    | -NH <sub>2</sub>  |
|      |           |                  |      | >NH   |
|      |           |                  | s    | -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>   |
|      |           | v                |      | >C=N-   |
|      |           | v                |      |    |
|      |           |                  | v    | conj cycl. >C=N-  |
|      |           |                  | v    | -N=N-   |
|      |           |                  |      |    |
|      |           |                  |      | -N <sup>+</sup> =N-   |
| m w  |           |                  |      | >C-C<   |
|      |           | m                |      | >C=C< Aryl conj.  |
|      | s         | s                |      | Dienes, Trienes etc.  |
|      |           | s                |      |    |
|      | s         | one or two bands |      |   |
|      |           |                  | m    | Benzenes, Pyridines etc.  |
|      |           |                  | s    | C-NO <sub>2</sub>   |
|      |           | s                |      | -O-NO <sub>2</sub>  |
|      |           | s                |      | >N-NO <sub>2</sub>  |
|      |           |                  | 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

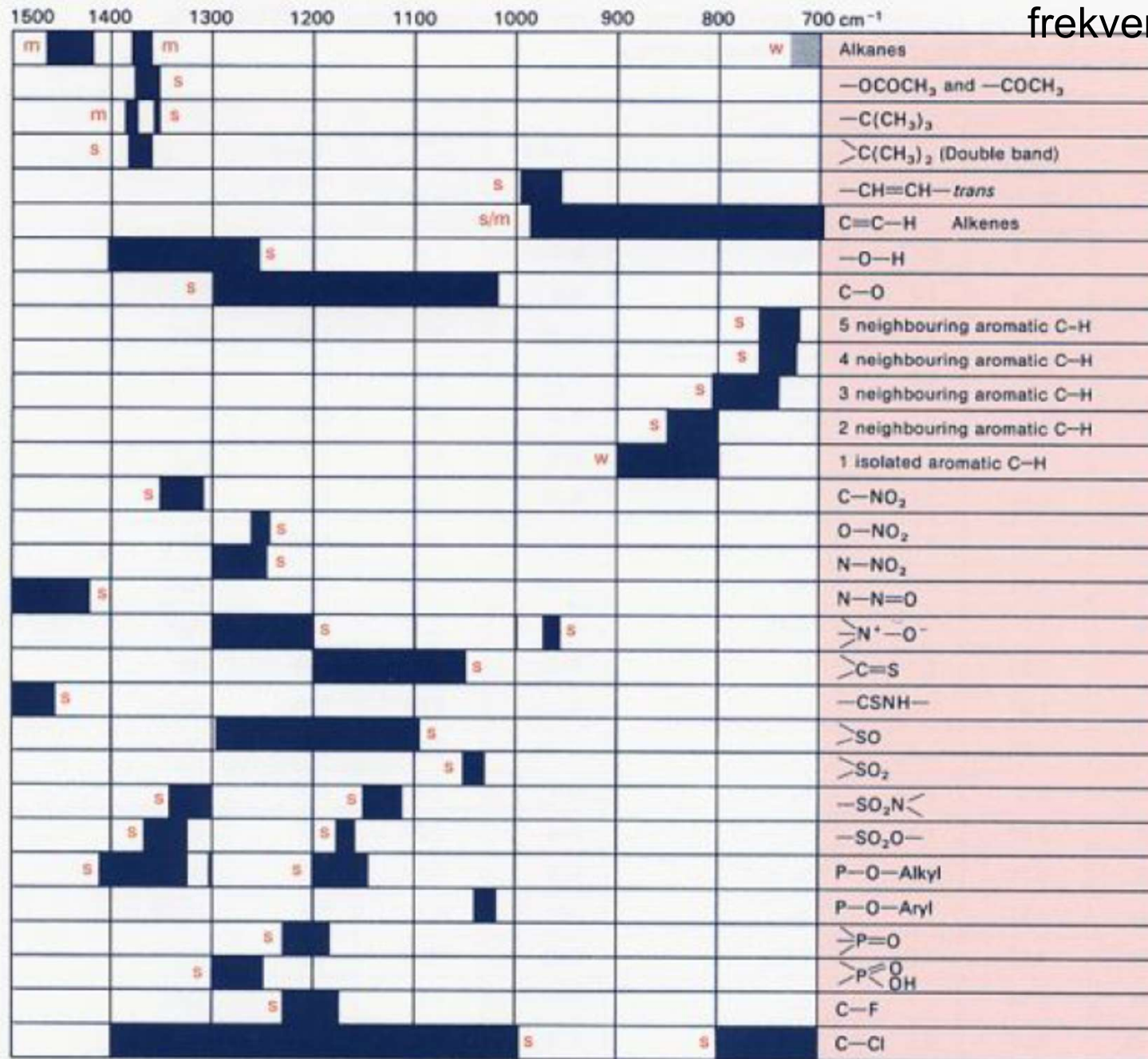
frekvence vibrací vazby N-H



Positions of Carbonyl Stretching Vibrations (all bands are strong)

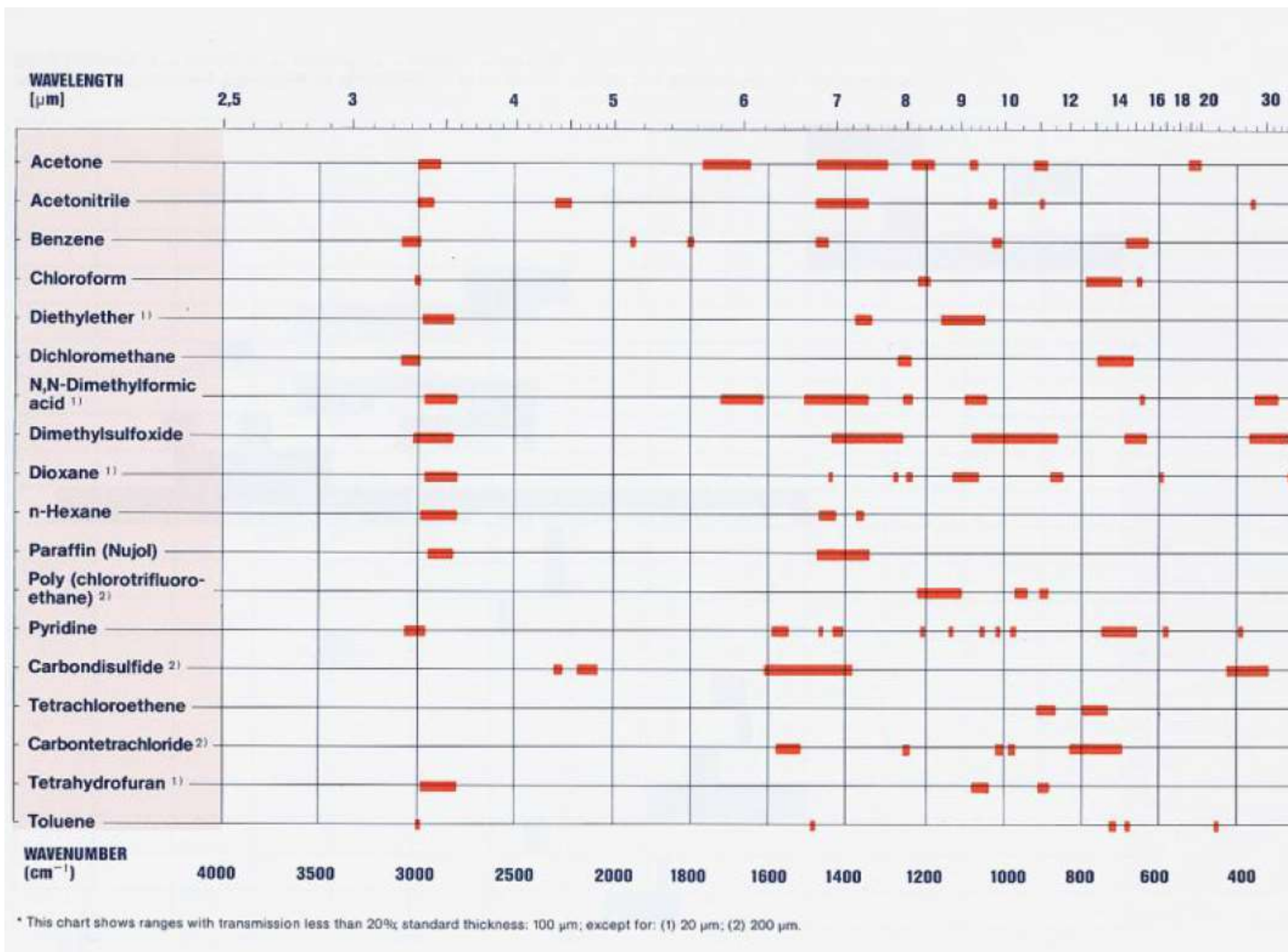
frekvence karbonylových stretching (natahovacích) vibrací

# frekvence vibrací alkanů



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

# frekvence absorpce rozpouštědel

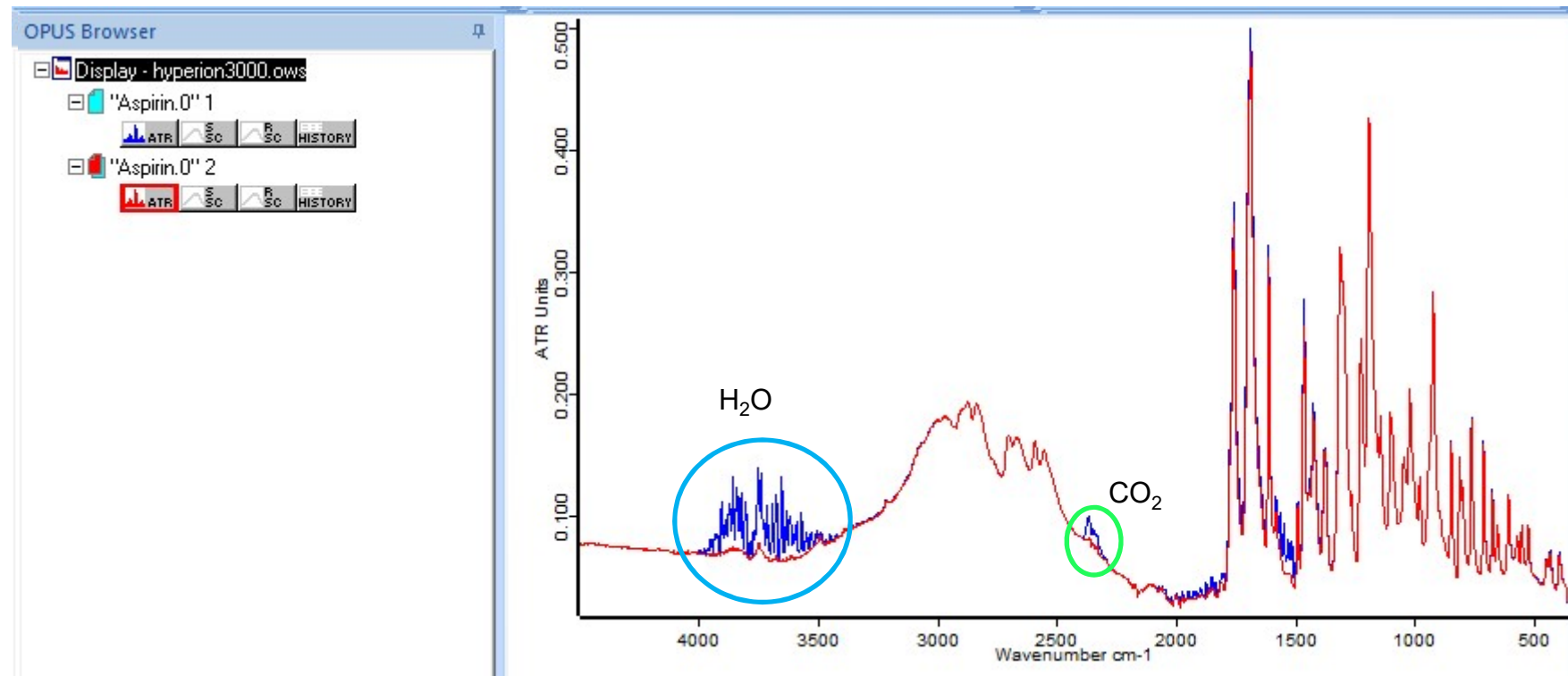


Absorption of Commonly Used IR Solvents\*

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

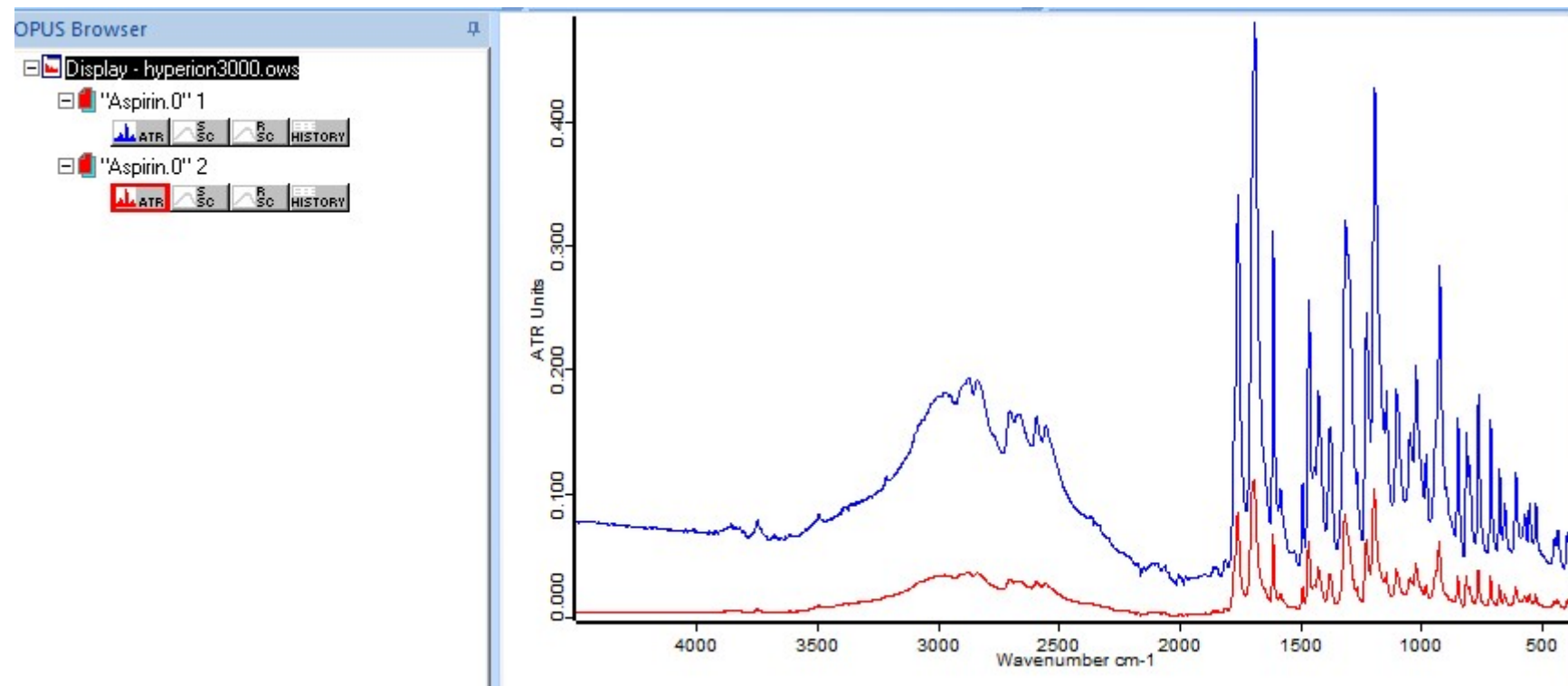
# Ukázka analýzy ATR spekter pomocí softwarové databáze Bruker, díky RNDr. A. Nebojsa

Příprava spekter pro analýzu

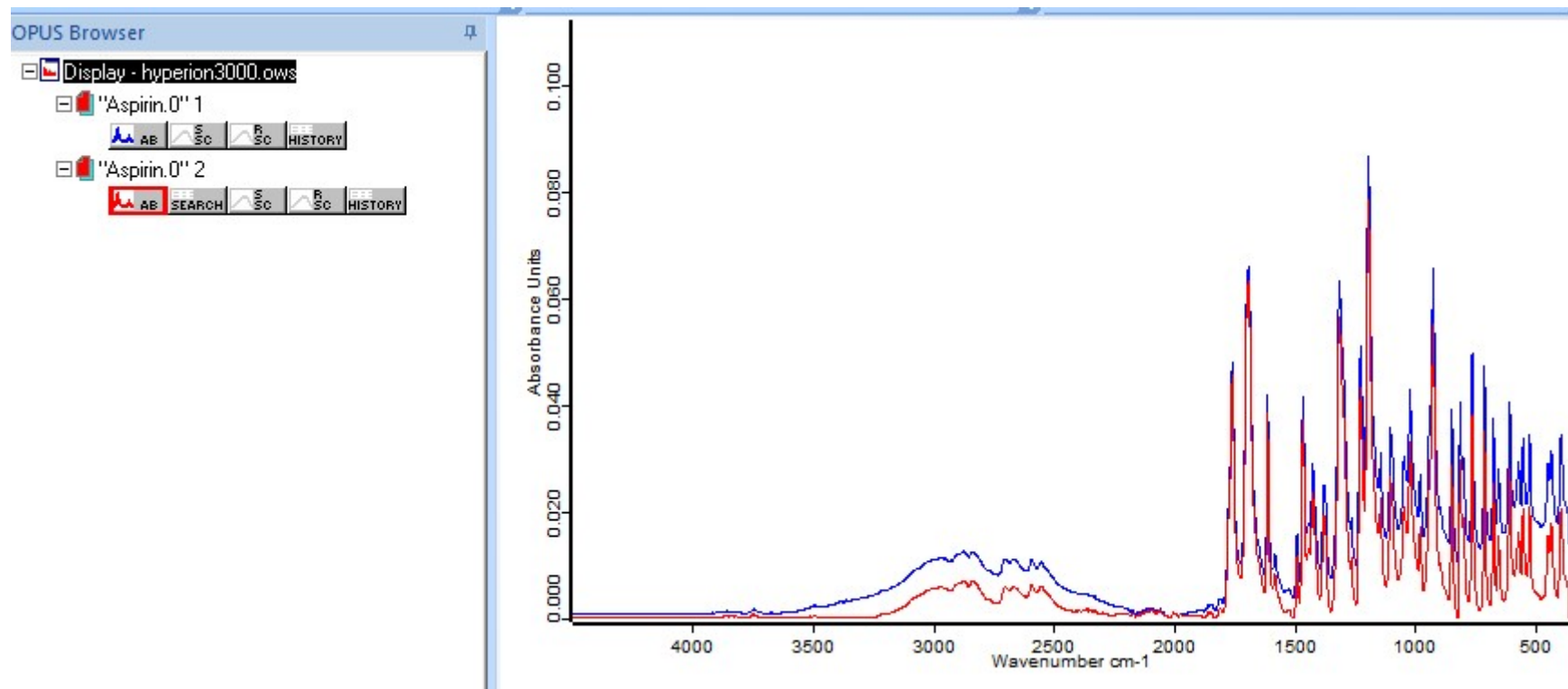


Odečtení vlivu atmosféry (vodní pára, CO<sub>2</sub>, původní spektrum modré, červené upravené)

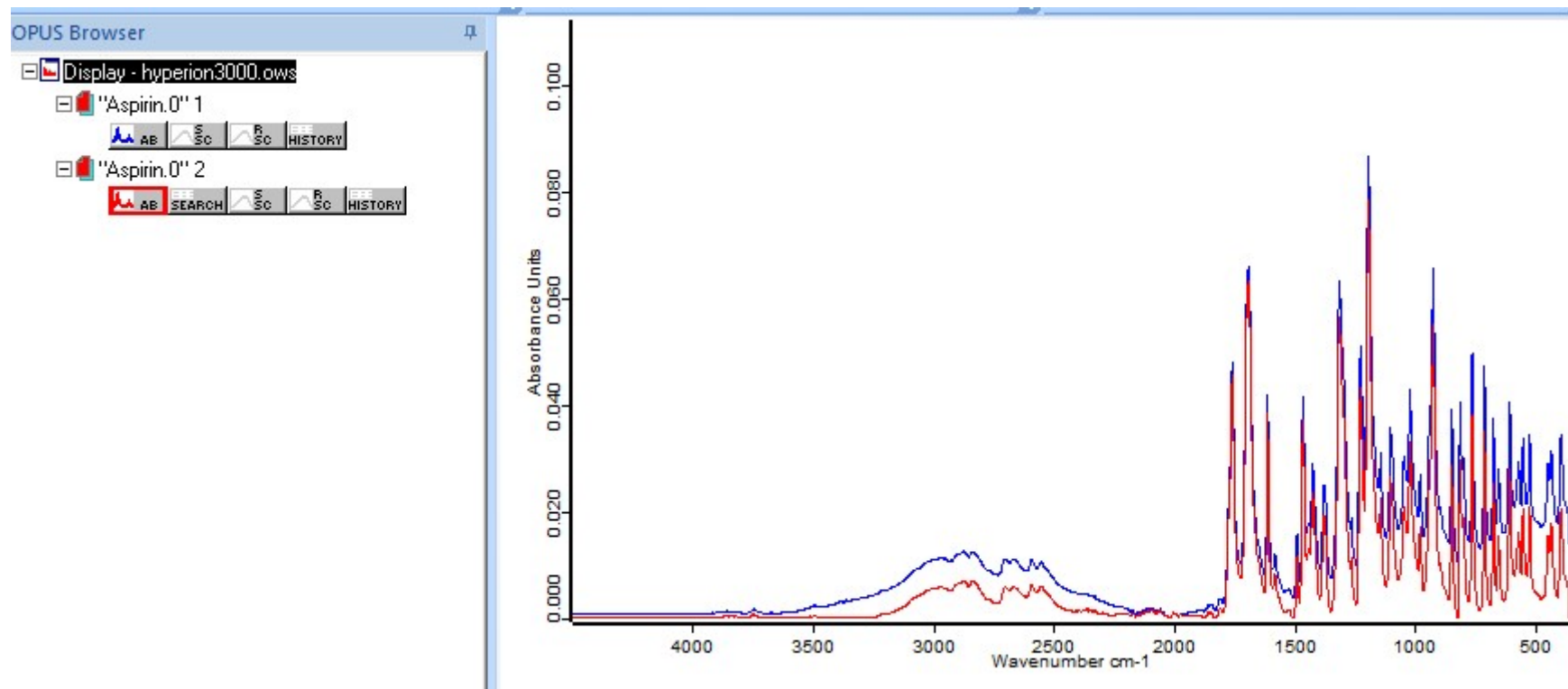




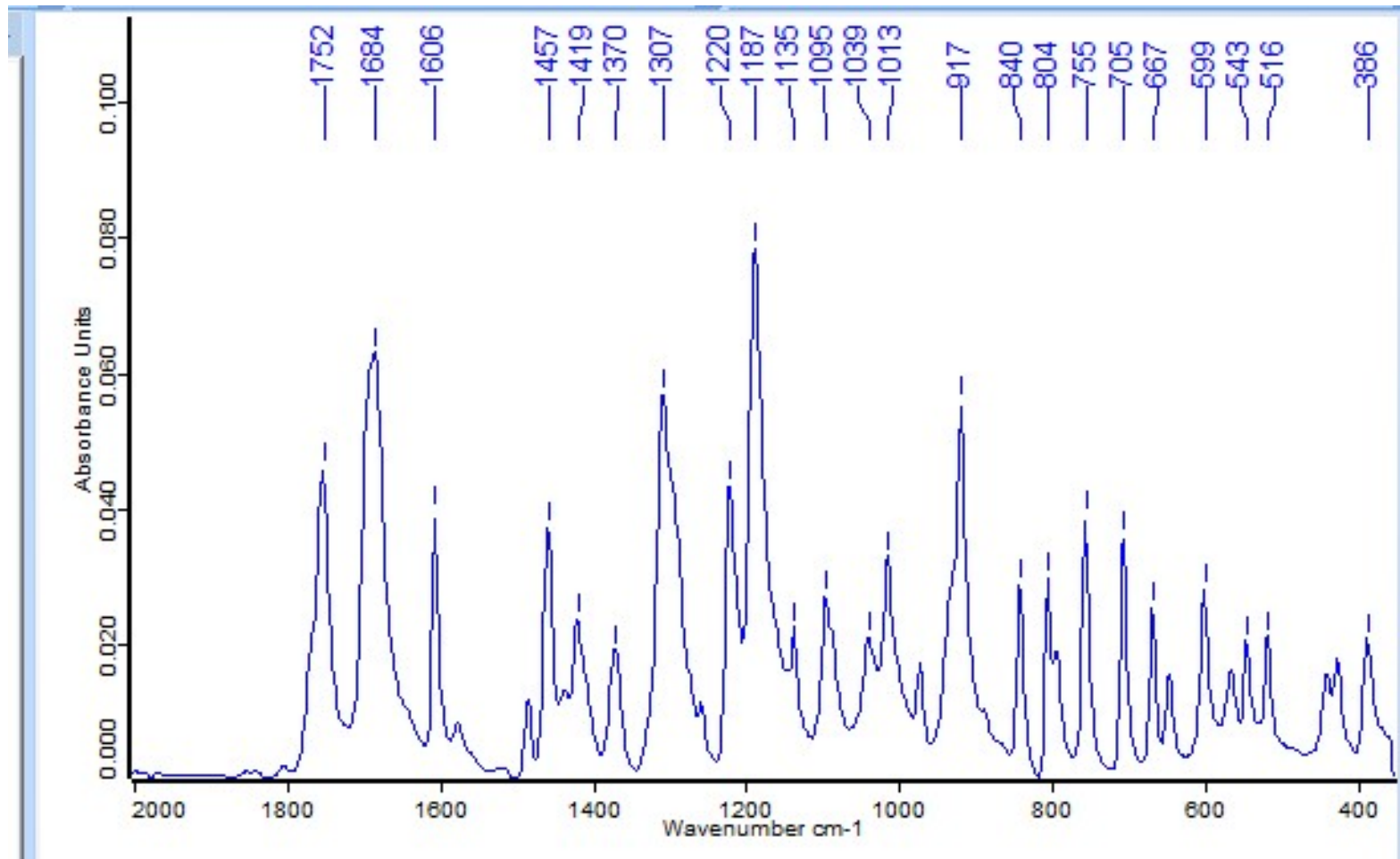
Započítání vlivu indexu lomu na tvar ATR spektra



Převod ATR spektra na absorbanční spektrum

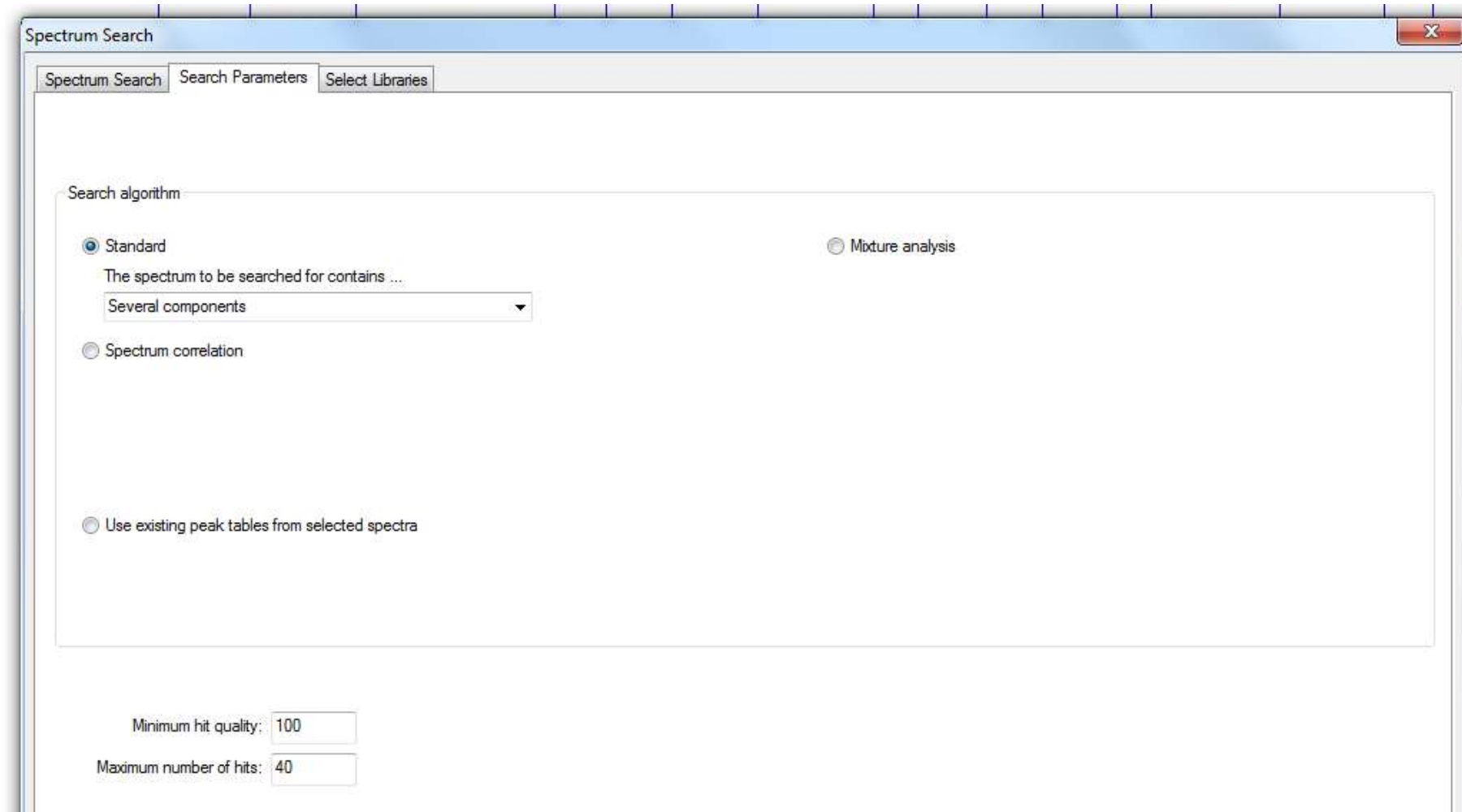


Odečtení pozadí (baseline)

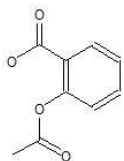


## Určení poloh jednotlivých vibrací

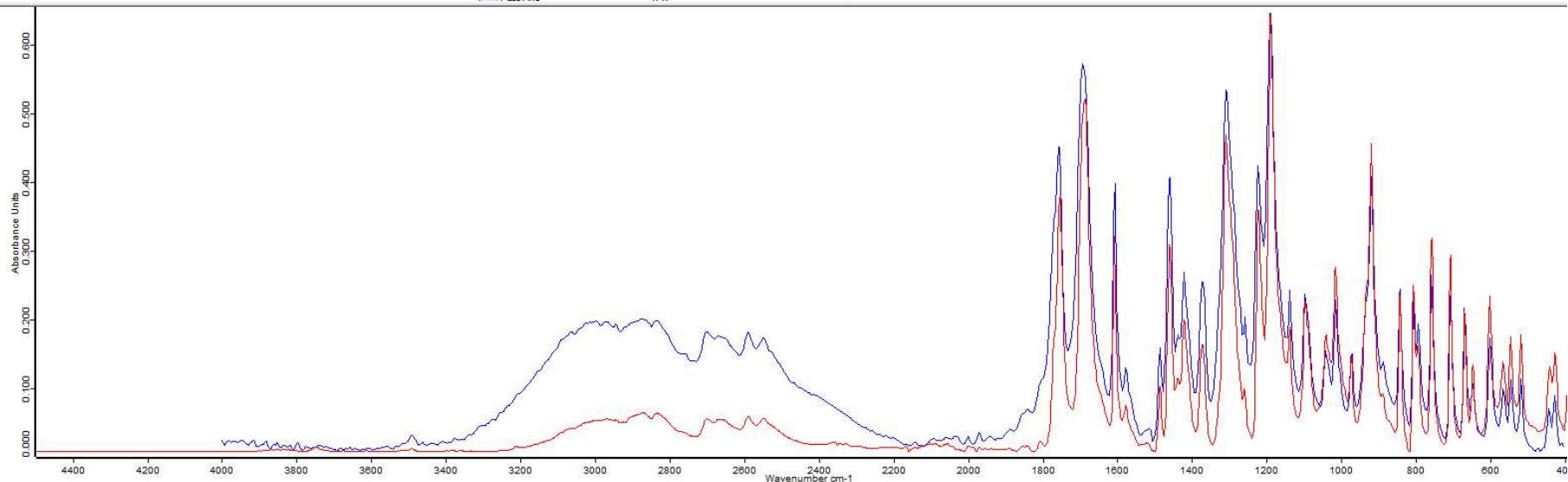
[Characteristic IR Band Positions \(lbl.gov\)](#) posice jednotlivých vibrací



Možnosti hledání v přehledu spekter



| Compound information |  |
|----------------------|--|
| Compound Name        | ACETYLSALICYLIC ACID IN KBR                  |
| Molecular Formula    | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> |
| Molecular Weight     | 180.16                                       |
| CAS Registry Number  | 50-78-2                                      |
| Melting Point        | 136 - 140                                    |
| Date of Measurement  | 27.05.1980                                   |
| Time of Measurement  | 11:36:33                                     |
| Sample Scans         | 64   |
| ID                   | 169  |
| File Name            | 169  |

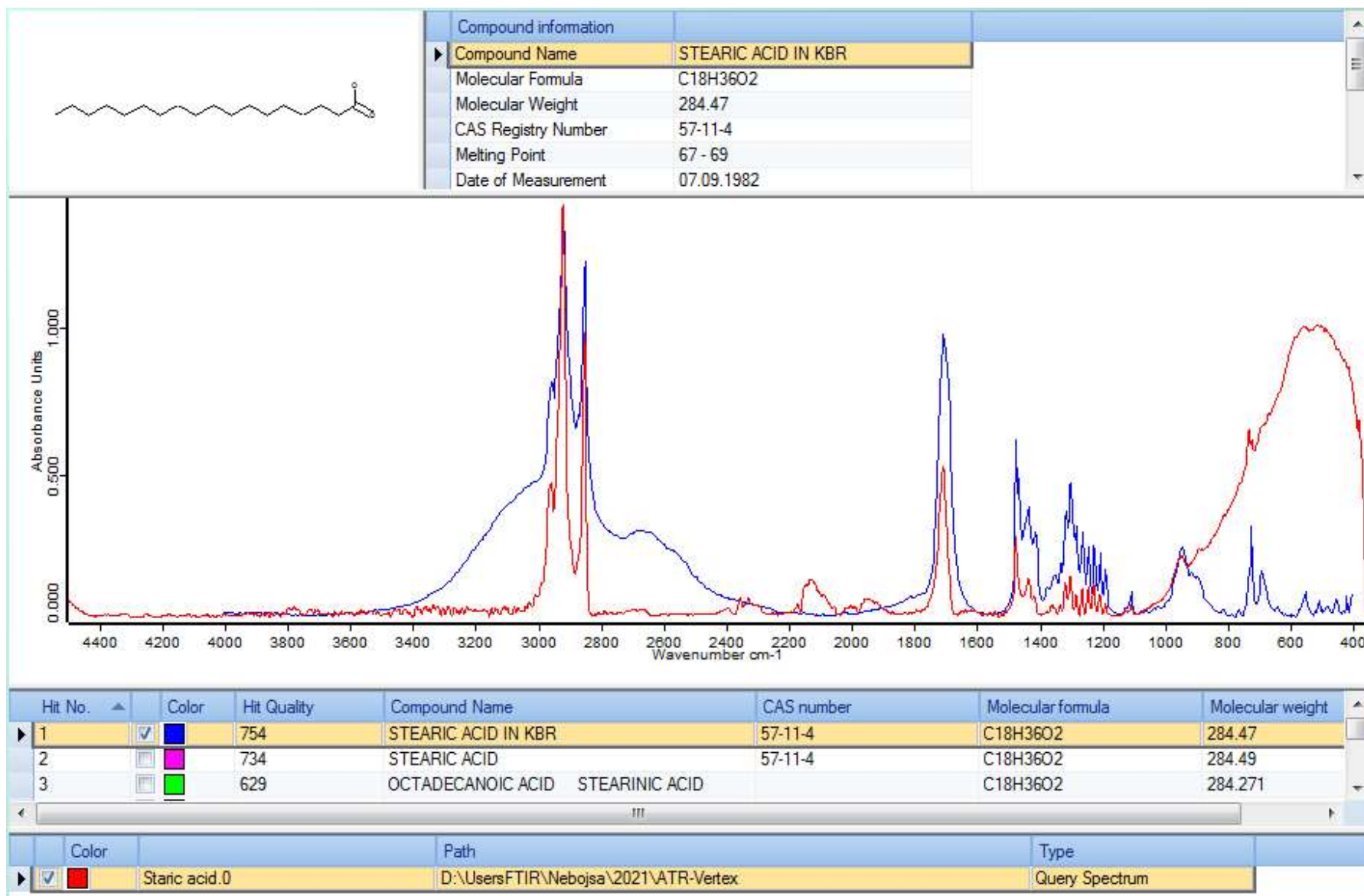


| Hit No. | Color     | Hit Quality | Compound Name                               | CAS number | Molecular formula   | Molecular weight |
|---------|-----------|-------------|---|------------|---|------------------|
| 1       | Blue      | 977         | ACETYLSALICYLIC ACID IN KBR                 | 50-78-2    | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>                                | 180.16           |
| 2       | Magenta   | 952         | BENZOIC ACID, 2-(ACETYLOXY)- ACETYLS...     |            | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>                                | 180.042          |
| 3       | Green     | 872         | ACETOSAL                                    | 50-78-2    | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>                                | 180.159          |
| 4       | Cyan      | 326         | ESTOL 1586                                  |            |   |                  |
| 5       | Brown     | 317         | 2,4,6-(1H,3H,5H)-PYRIMIDINETRIONE, MONOS... |            | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>1</sub> O <sub>3</sub> | 150.004          |
| 6       | Grey      | 311         | 2,2-BIPHENYLDICARBOXYLIC ACID               | 482-05-3   | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>                              | 242.23           |
| 7       | Dark Blue | 309         | 3-FLUOROBENZOIC ACID                        | 455-38-9   | C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>1</sub> O <sub>2</sub>                 | 140.11           |

| Color | Path                                  | Type           |
|-------|---------------------------------------|----------------|
| Red   | D:\Users\FTIR\Nebojsa\2021\ATR-Vertex | Query Spectrum |

Výsledek hledání je acetylsalicylic Acid  
(použita metoda Standard, měřen byl  
prášek z tablety aspirinu)



Kyselina stearová (ATR Ge krystal, mikroskop)

## Přehled knihoven

|    | Use                                 | Library                   | Path                                 | Status | Entries | Description                       |
|----|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------|---------|-----------------------------------|
| 1  | <input checked="" type="checkbox"/> | BASF.S01                  | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 3929    | BASF                              |
| 2  | <input checked="" type="checkbox"/> | BPAD.S01                  | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 234     | Bruker Optics ATR-Polymer Library |
| 3  | <input type="checkbox"/>            | Demolib.s01               | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 350     | General Library IR                |
| 4  | <input checked="" type="checkbox"/> | FILLER.S01                | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 308     | Polymer filler                    |
| 5  | <input checked="" type="checkbox"/> | GCL.S01                   | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 2101    | Georgia State Crime Library       |
| 6  | <input type="checkbox"/>            | Honey.S01                 | D:\Users\FTIR\Nebojsa\knihovna       | ✓      | 2       | Knihovna medu                     |
| 7  | <input checked="" type="checkbox"/> | MERCK.S01                 | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 3120    |                                   |
| 8  | <input checked="" type="checkbox"/> | Natural Fiber Library.S01 | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 157     | Collection of Natural fibers      |
| 9  | <input checked="" type="checkbox"/> | PHARMA.S01                | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 390     | Pharma                            |
| 10 | <input checked="" type="checkbox"/> | POLYMER.S01               | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 1304    | Polymer library                   |
| 11 | <input checked="" type="checkbox"/> | RAMDEMO.S01               | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 246     | Bruker Raman Demolibrary          |
| 12 | <input type="checkbox"/>            | SR.IDX                    | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 200     | Demo Database                     |
| 13 | <input checked="" type="checkbox"/> | SYNTHETIC FIBERS ATR LIBR | C:\Users\Public\Documents Bruker\OPU | ✓      | 337     | A Collection of Synthetic Fibres  |



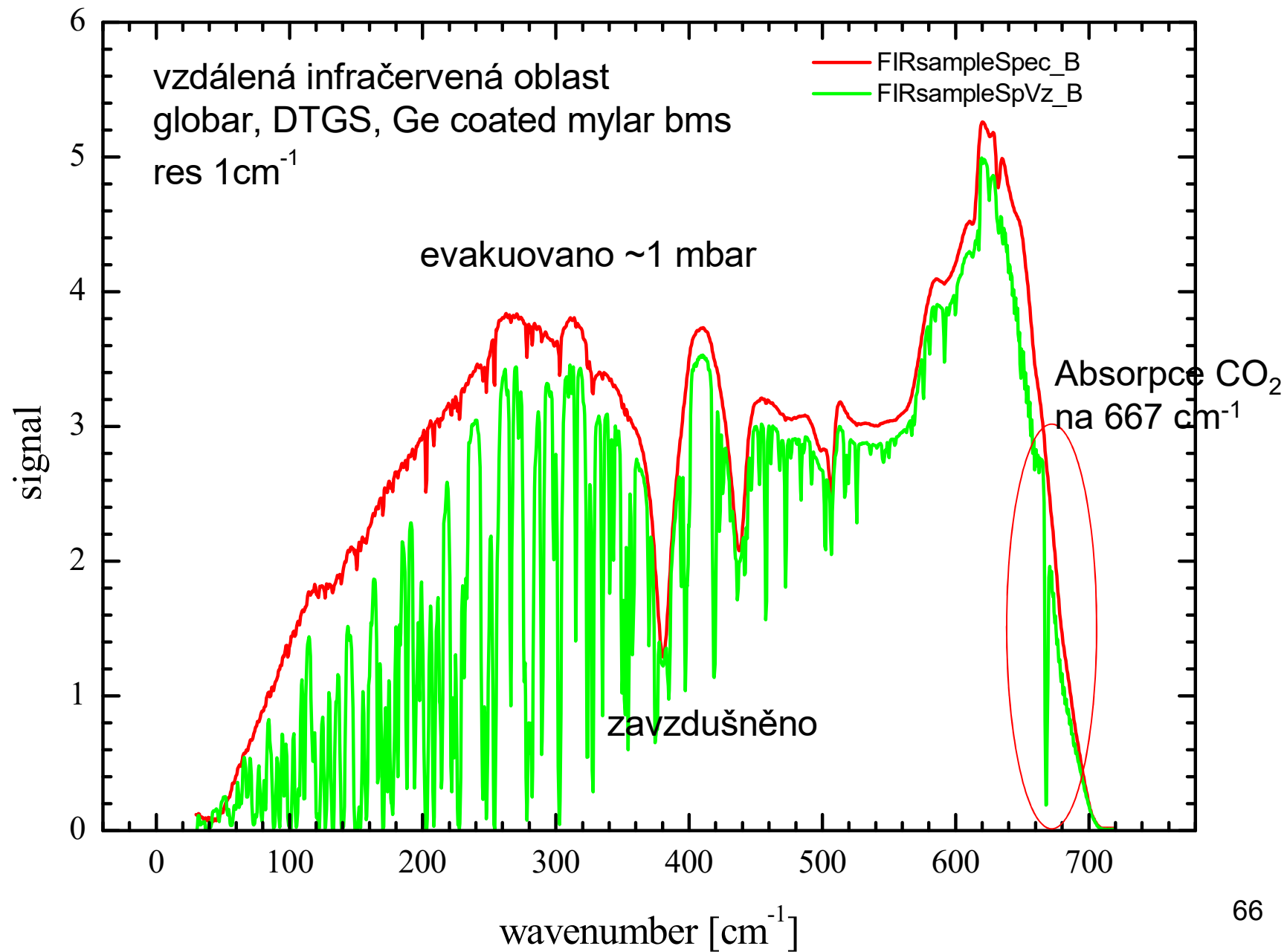
**spektroskopické kurzy Spektroskopické společnosti Jana  
Marka Marci <http://www.spektroskopie.cz>**

**Měření a interpretace vibračních spekter**

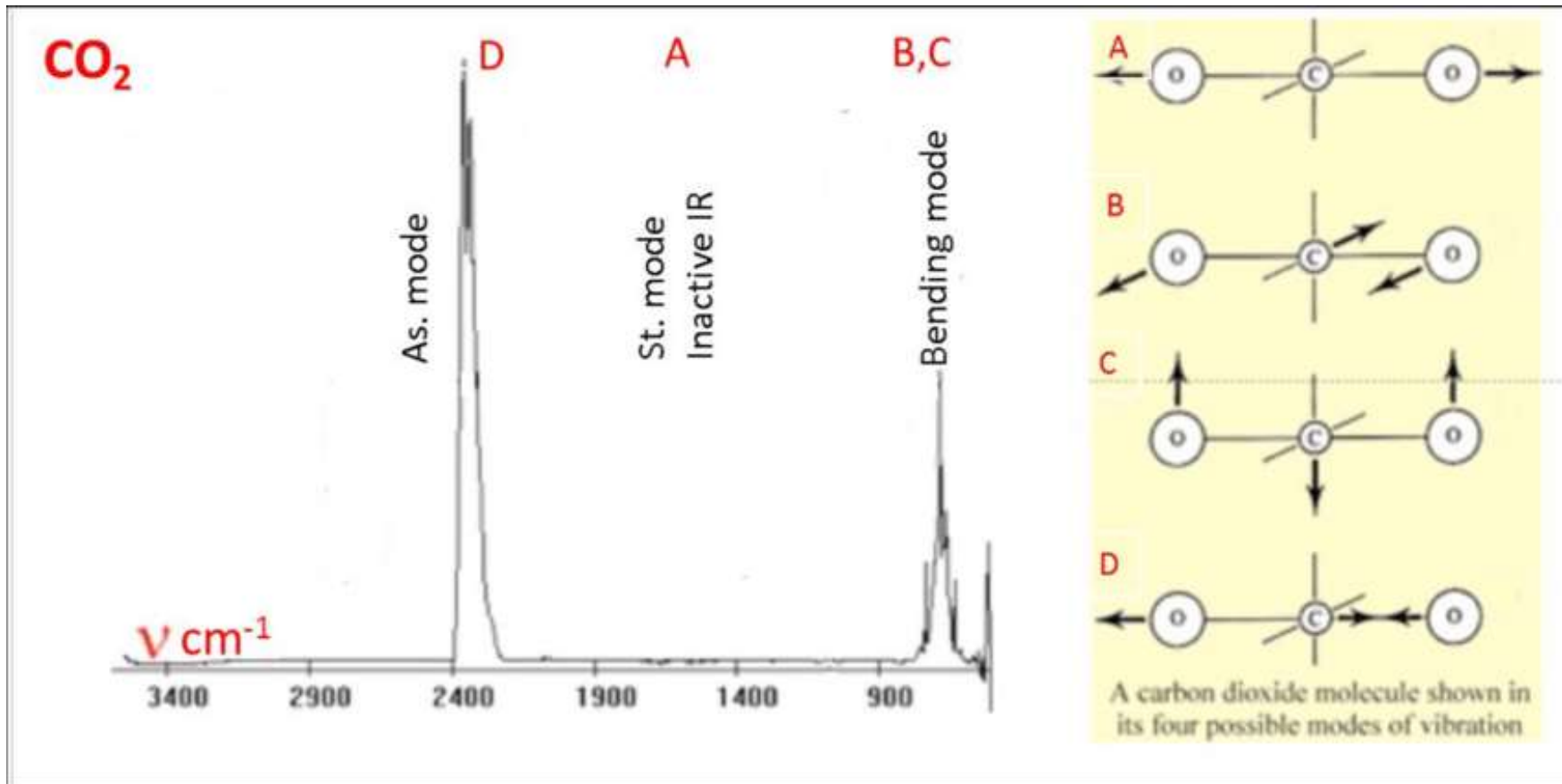
Měření vibračních spekter, VŠCHT Praha, leden

Interpretace vibračních spekter, VŠCHT Praha, leden

# Absorpce CO<sub>2</sub> a globální oteplování



# Ukázka absorpce v CO<sub>2</sub>



# vibrační a rotační pásy

Vibrační energie anharmonického oscilátoru

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$\omega_e$  – frekvence harmonického oscilátoru

$\chi_e$  – anharmonický člen

$v$  - kvantové číslo

Rotační energie

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2$$

$J$  – rotační kvantové číslo

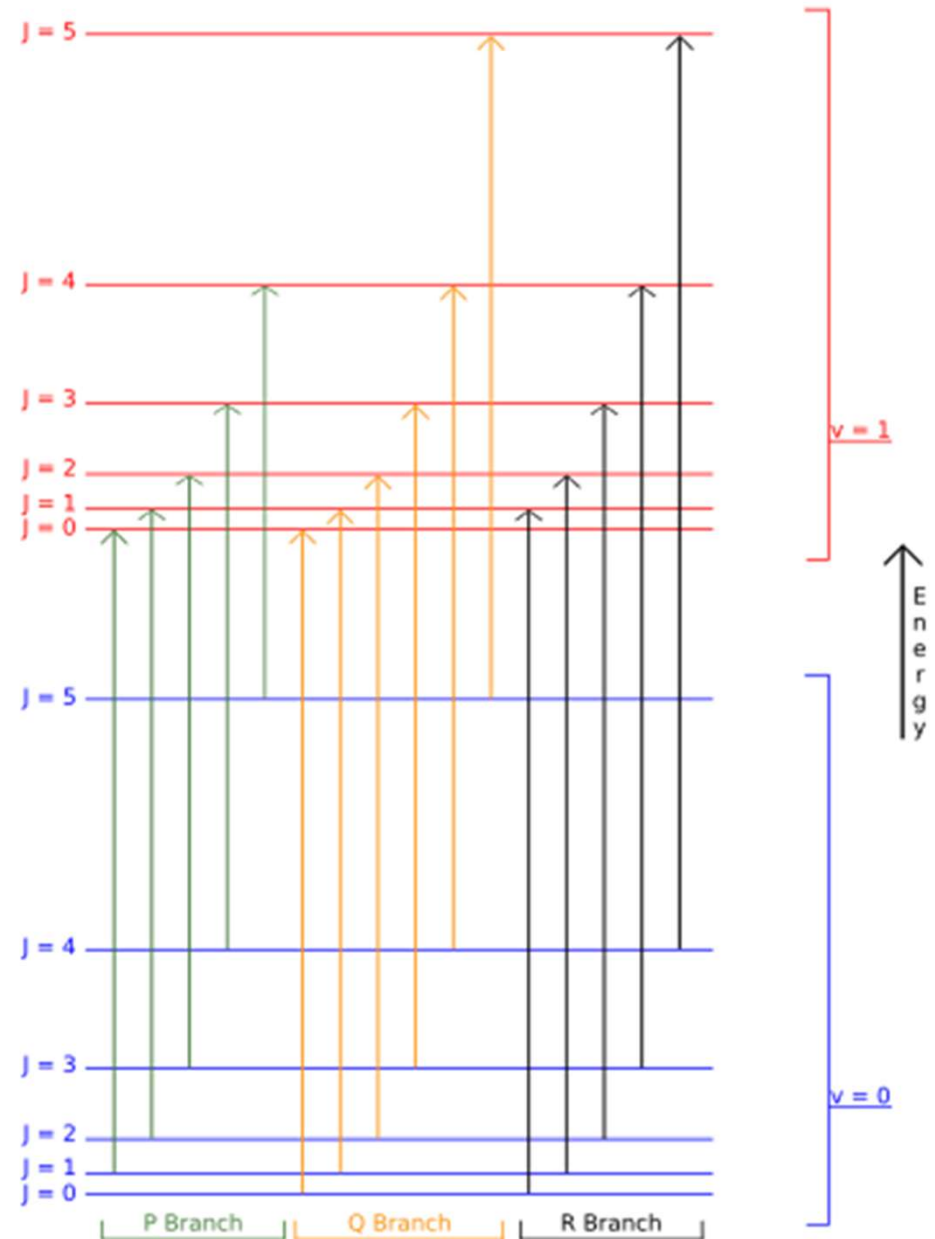
$D$  – centrifugální konstanta

$B_v$  – rotační konstanta

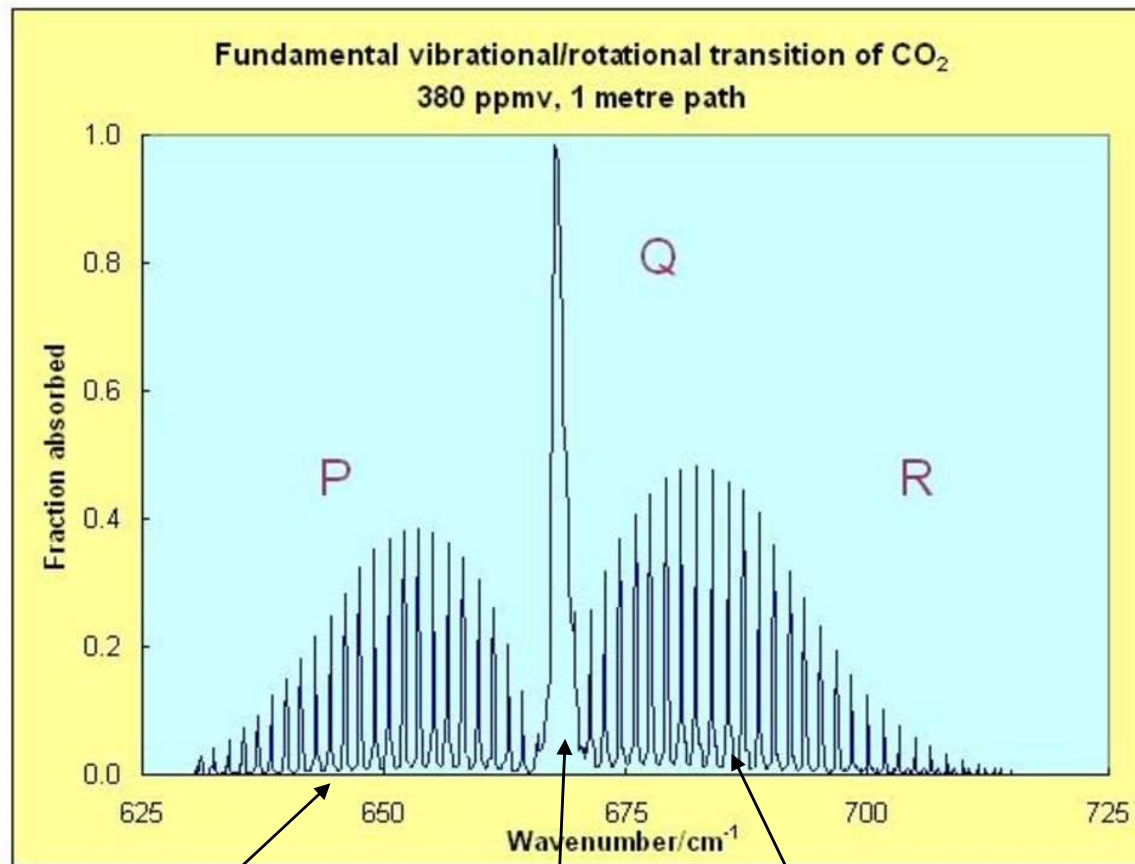
Selekční pravidla:

$\Delta v = \pm 1$  ( $\pm 2, \pm 3$  pro vyšší harmonické),

$\Delta J = \pm 1$



# Ukázka absorpce v CO<sub>2</sub> – vibrační a rotační pásy

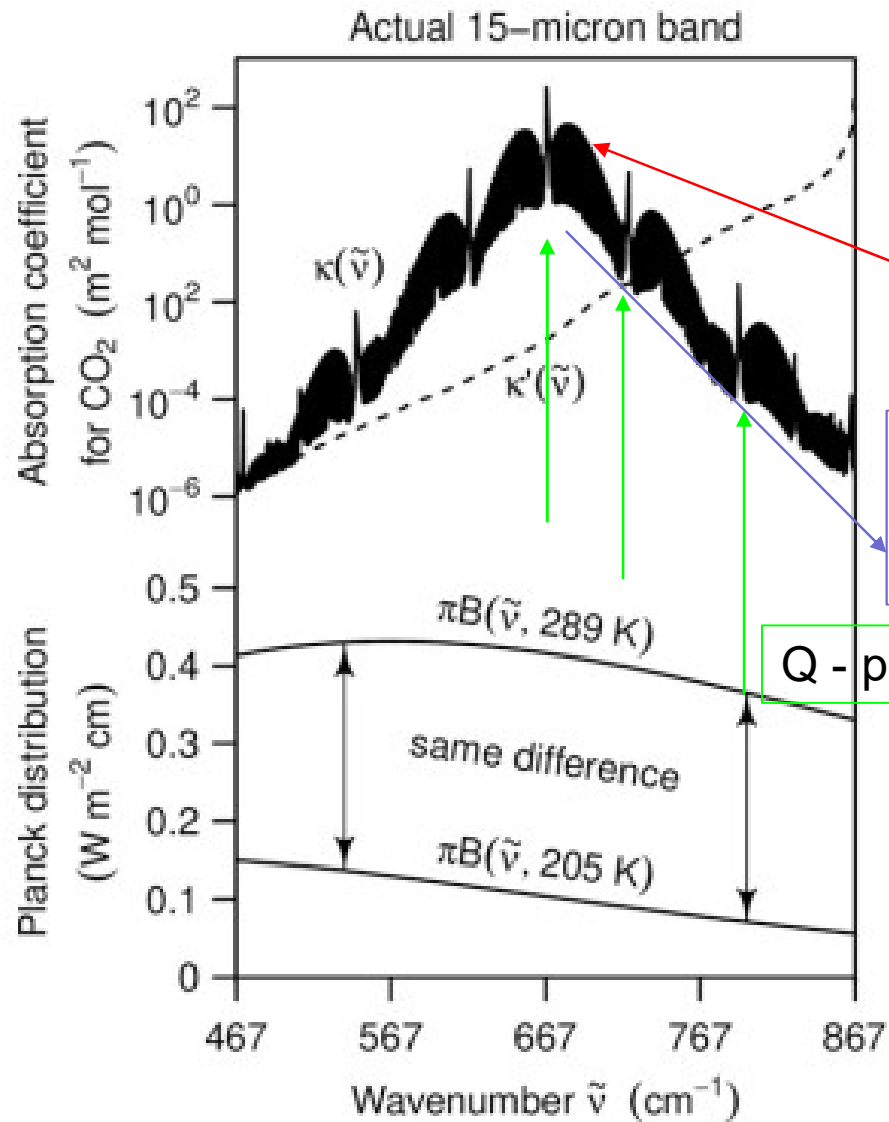


Absorpční linie rotačního spektra  
větev P - pokles rotačního čísla

Vibrační pás

Absorpční linie rotačního spektra  
větev R - nárůst rotačního čísla

# Absorpce CO<sub>2</sub> a globální oteplování



- Absorpce CO<sub>2</sub> nejen v hlavním maximu na 667 cm<sup>-1</sup>, ale taky v postranních pásech díky rotačnímu spektru

Rotační pásy

Zhruba lineární pokles v logaritmickeém spektru

Q - pásy

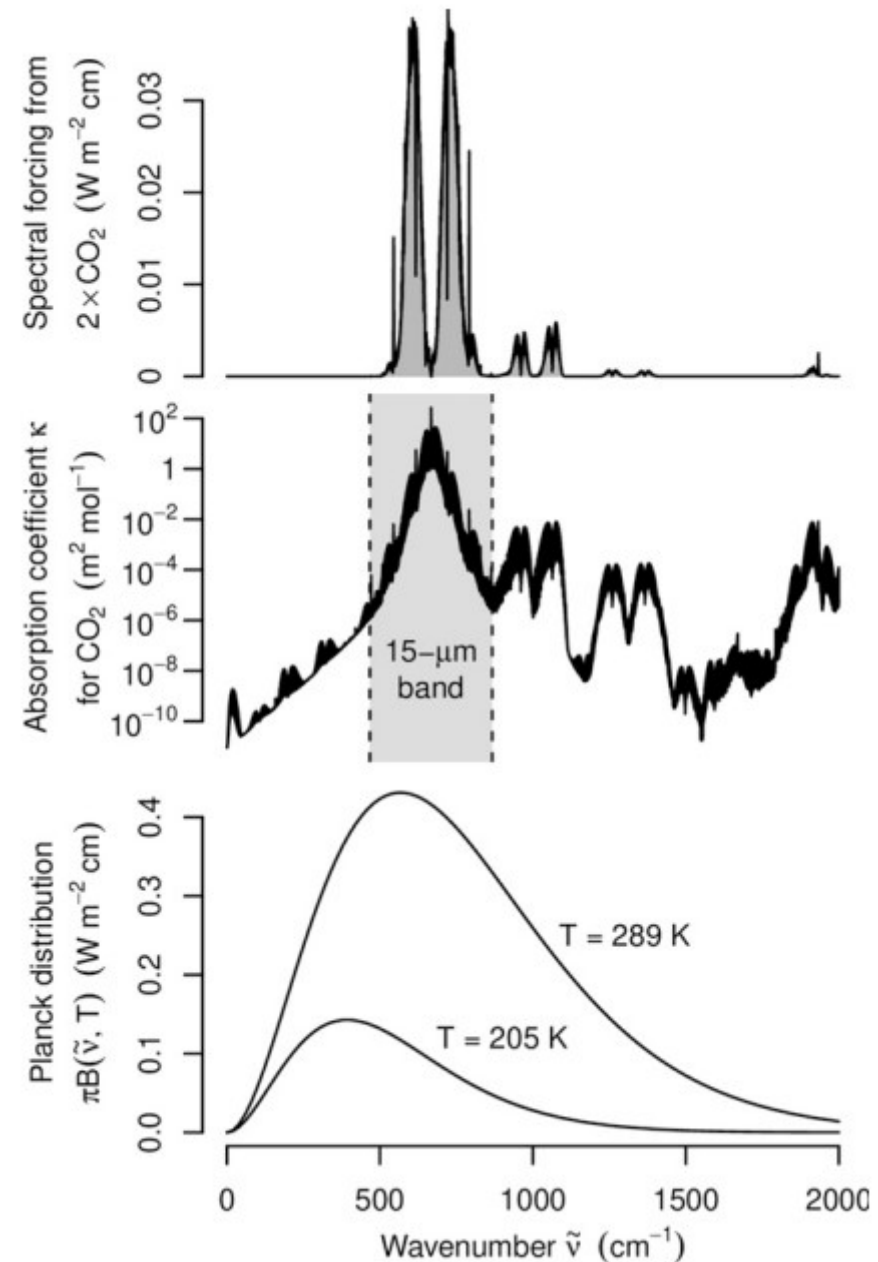
# Absorpce CO<sub>2</sub> a globální oteplování

- Důsledkem postranních absorpčních pásů je to, že závislost absorpce tepelné energie na zemi  $\Delta F$  (angl. **radiative forcing**) je logaritmická v závislosti na koncentraci CO<sub>2</sub>

$$\Delta F = 5.35 \times \ln \frac{(C_0 + \Delta C)}{C_0} \quad (\text{W m}^{-2})$$

Myhre, G. et al. 1998 Geophysical Research Letters. 25 (14): 2715

- Prvně na toto přišel S. Arrhenius v r. 1896



# Elipsometrie

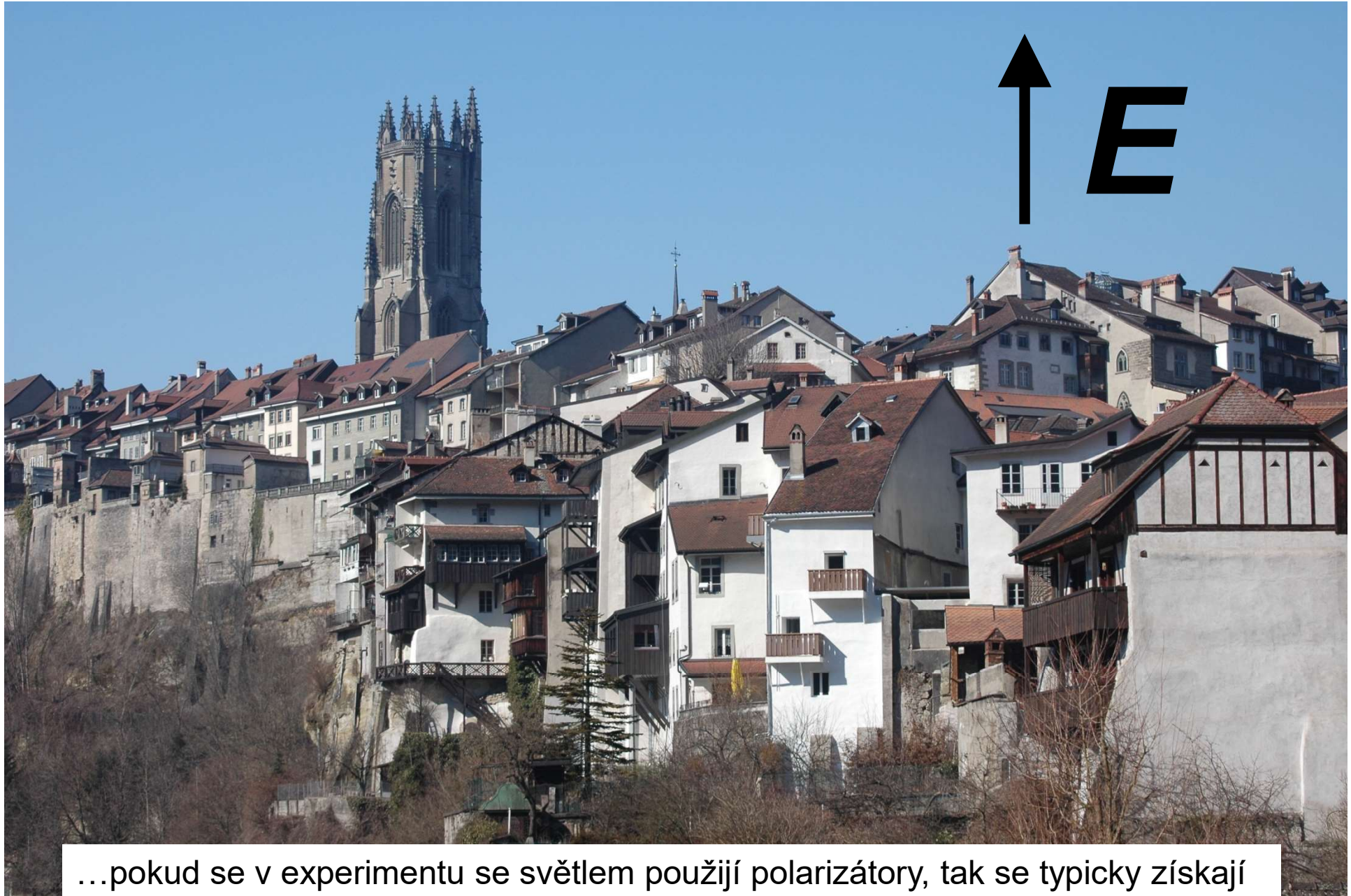
- detekce změny polarizačního stavu záření po odrazu od vzorku
- základní princip, elipsometrie s rotačním analyzátozem , přímé určení dielektrické funkce
- elipsometrie s rotačním kompenzátozem, určení depolarizované složky záření
- charakterizace tenkých vrstev – optické vlastnosti a tloušťky

elipsometrická literatura:

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

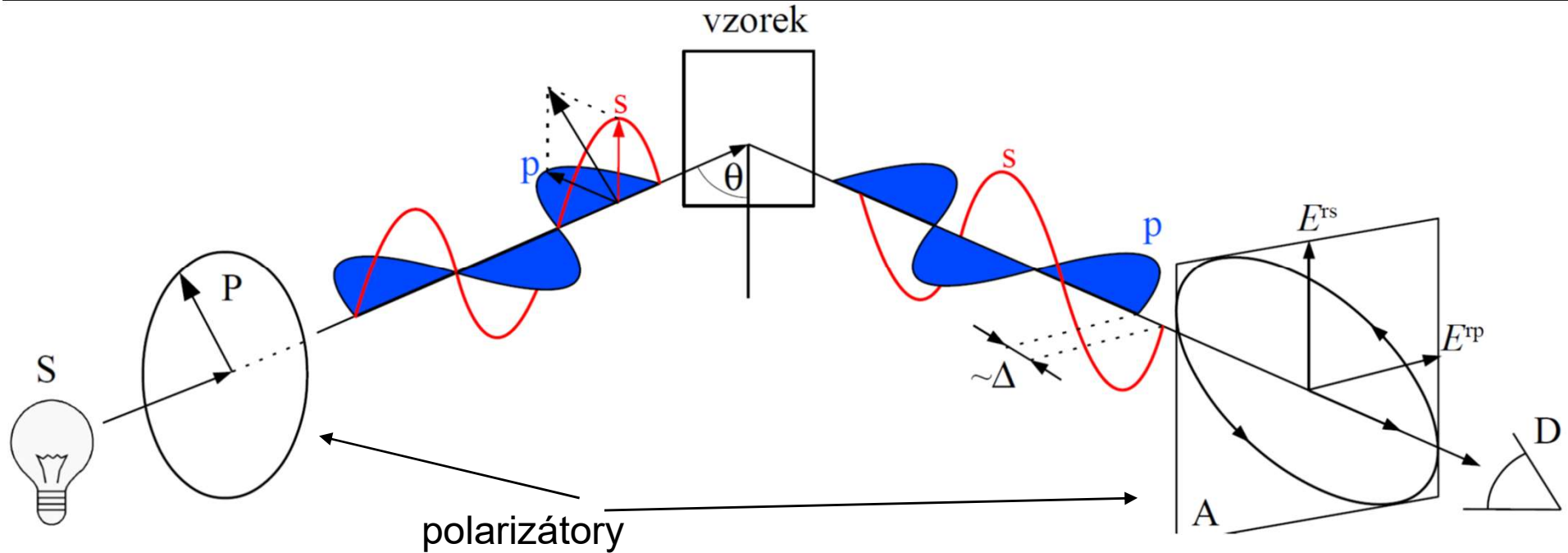






...pokud se v experimentu se světlem použijí polarizátory, tak se typicky získají nové informace

# 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  $\Psi$
- elipticita  $\Delta$

$\Rightarrow$

n, k nebo  $\epsilon_1, \epsilon_2$   
bez dalších předpokladů

## základní rovnice elipsometrie

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

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:  $N_2 = \sqrt{\epsilon_s}$

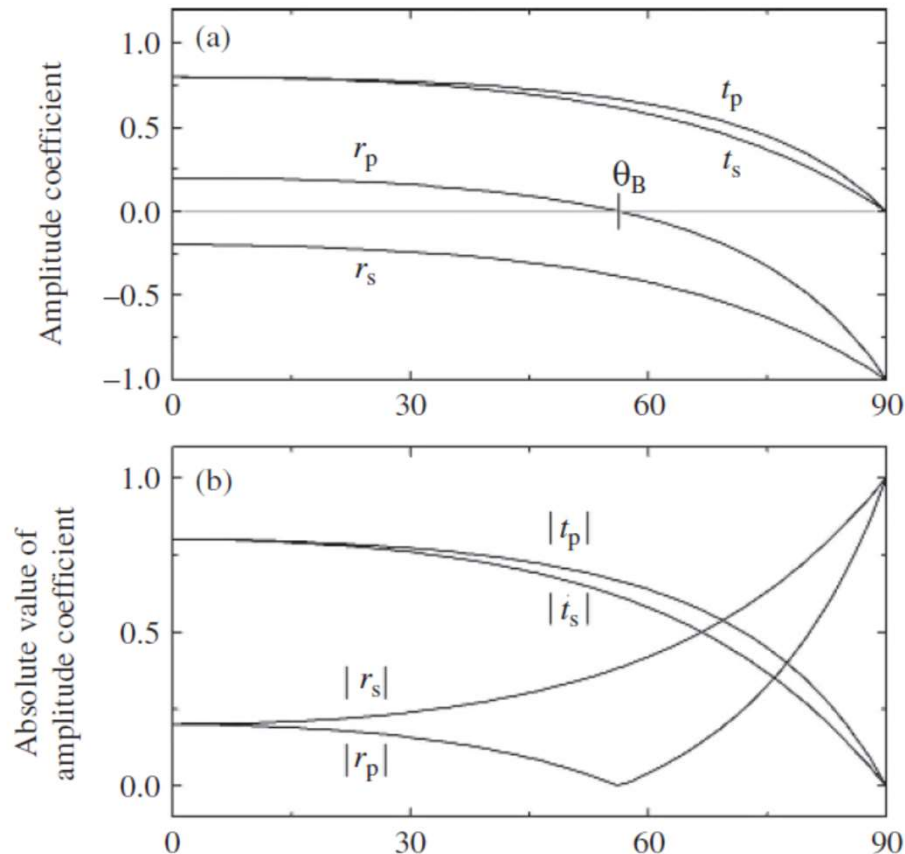
Inverzí výše uvedených rovnic obdržíme v případě polonekonečného izotropního vzorku explicitní analytický výraz pro dielektrickou funkci (jak její reálnou tak i imaginární část):

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

shrnuto: ze dvou měřených veličin  $\Psi$  a  $\Delta$  určíme dvě veličiny  $\epsilon_1$  a  $\epsilon_2$

# 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

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

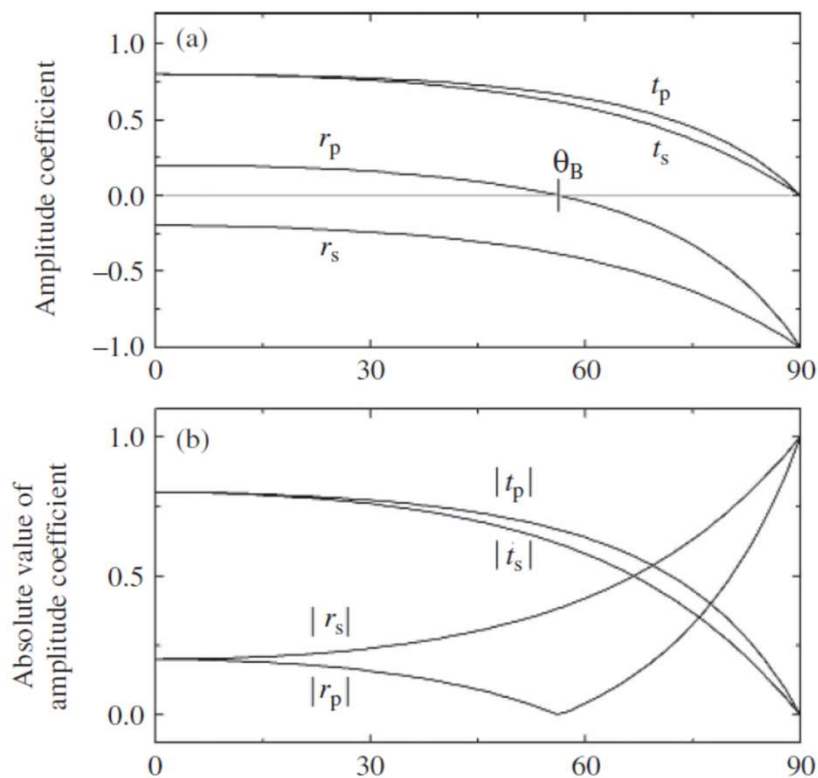
Jelikož přesně na Brewsterově úhlu v případě izolátorů je  $\Psi=0$ , je ideální měřit na úhlu dopadu pod, nebo/a nad ním.

- 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 $\Psi$ a $\Delta$

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

rozhraní vzduch – sklo



zdroj: Fujiwara

### Vlastnosti $\Psi$ :

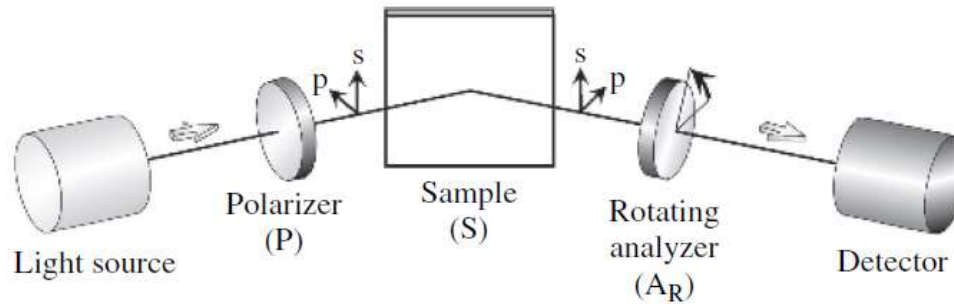
- $\Psi$  je mírou pootočení roviny polarizace po odrazu. Při polarizátoru  $P=45^\circ$  je hodnota  $\Psi$  přímo výsledný úhel polarizace od  $s$  složky.
- na Brewsterově úhlu je  $\Psi = 0$ . V tomto bodě není elipsometrie citlivá, je lepší měřit v blízkosti nad a pod Brewsterovým úhlem.
- objemové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

### Vlastnosti $\Delta$ :

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

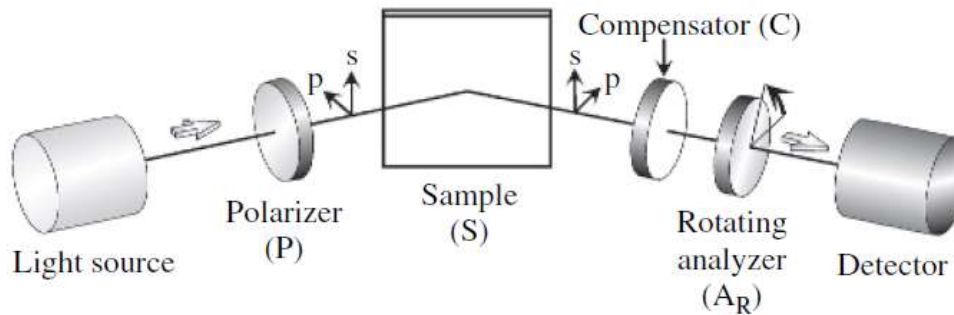
# Elipsometrické konfigurace

(a) Rotating-analyzer ellipsometry ( $PSA_R$ )



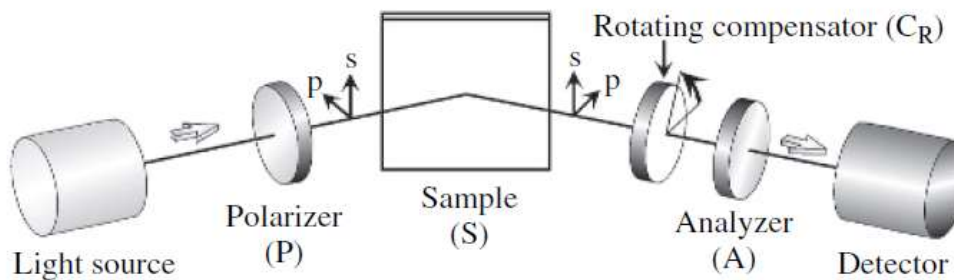
- rotační analyzátor (polarizátor)

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



- rotační analyzátor (polarizátor) s fixním kompenzátozem

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



- rotační kompenzátor

zdroj: Fujiwara

## Princip elipsometrie s rotačním analyzátořem (PSA)

Jak experimentálně určit  $\Psi$  a  $\Delta$ ?

Pro určitou pozici prvního polarizátoru (zkráceně polarizátoru) měříme závislost intenzity na pozici  $A$  druhého polarizátoru (analyzátořu). 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

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

Kde  $P$  je úhel polarizátoru. 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

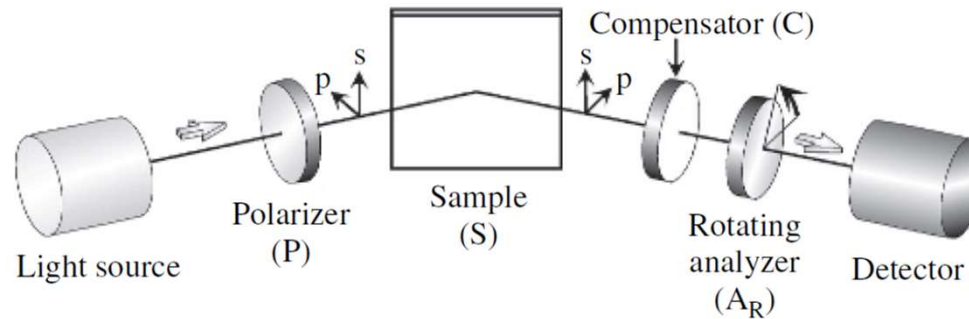
$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P| \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \text{sgn} P$$

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



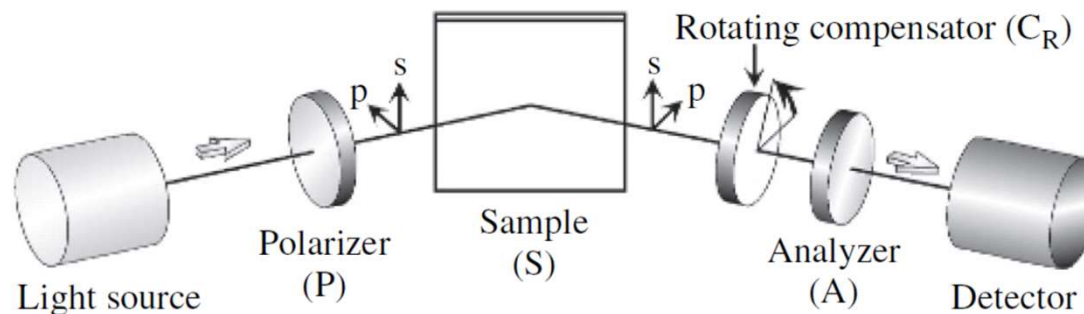
# Elipsometr s kompenzátorem (čtvrt-vlnovou destičkou)

(b) Rotating-analyzer ellipsometry with compensator (PSCA<sub>R</sub>)



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

(c) Rotating-compensator ellipsometry (PSC<sub>R</sub>A)

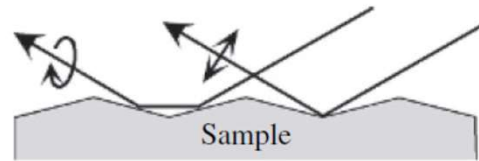


- Ideální metoda měření je ovšem v situaci, kdy můžeme naměřit několik spekter s různou hodnotou retardace, která eliminuje slabá místa úplně. Jedná se o tzv. elipsometrii s rotačním (proměnným) kompenzátorem. Touto metodou lze získat hodnotu  $\Delta$  v celém rozsahu 0-360° s vysokou přesností. Navíc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

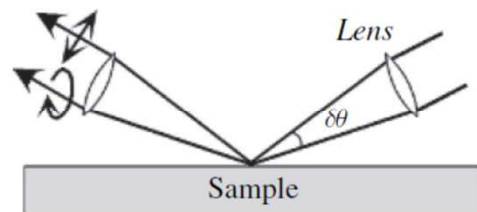
# Depolarizace

- Pouze s polarizátorem stupeň depolarizace nelze určit. Např. úplně depolarizované světlo nelze odlišit od kruhově polarizovaného. Čtvrtlnová 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 Mullerových matic a tyto jevy kvantifikovat.

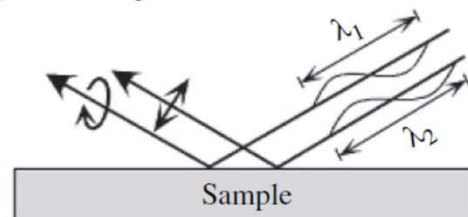
(a) Surface scattering



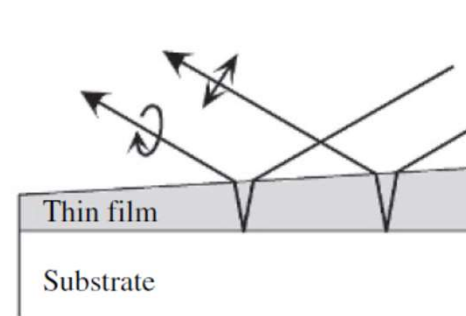
(b) Incidence angle variation



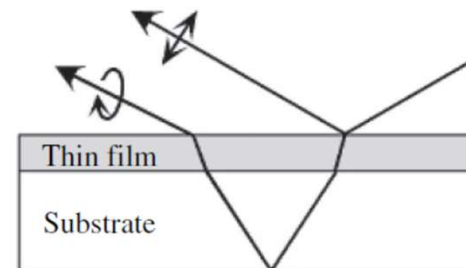
(c) Wavelength variation



(d) Thickness inhomogeneity



(e) Backside reflection



# Equilibrium ellipsometry at CEITEC Nano



+



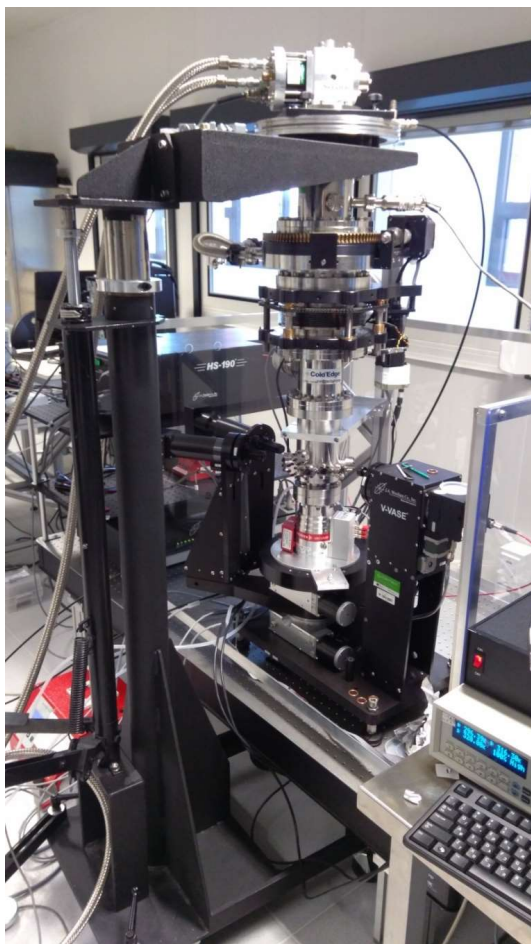
=



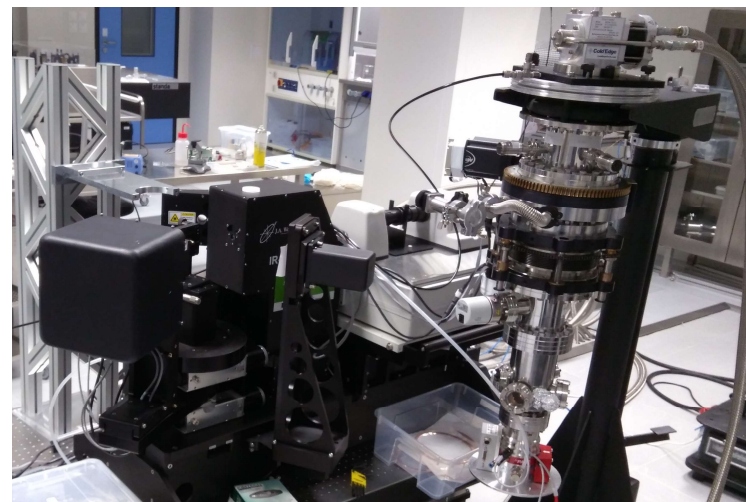
in



Woollam VASE, NIR-UV range  
He closed-cycle cryostat 7-400 K



Woollam IR-VASE, mid infrared range



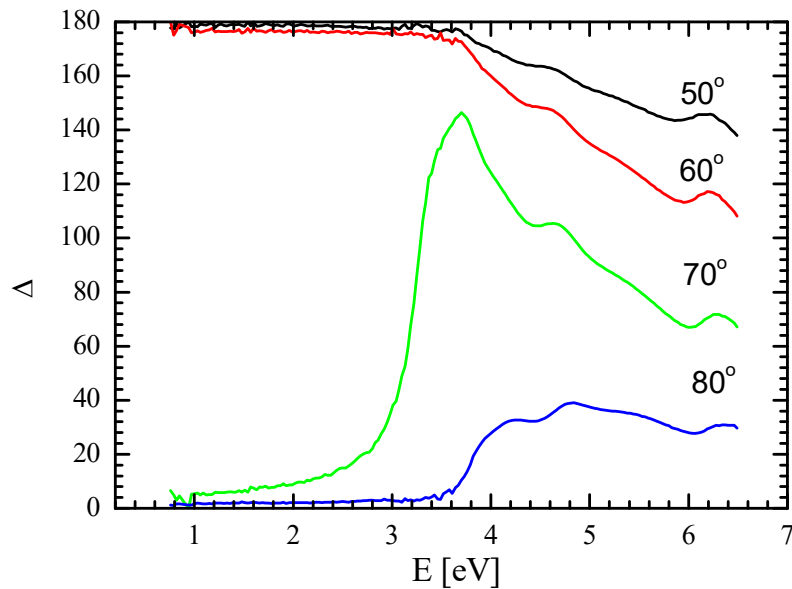
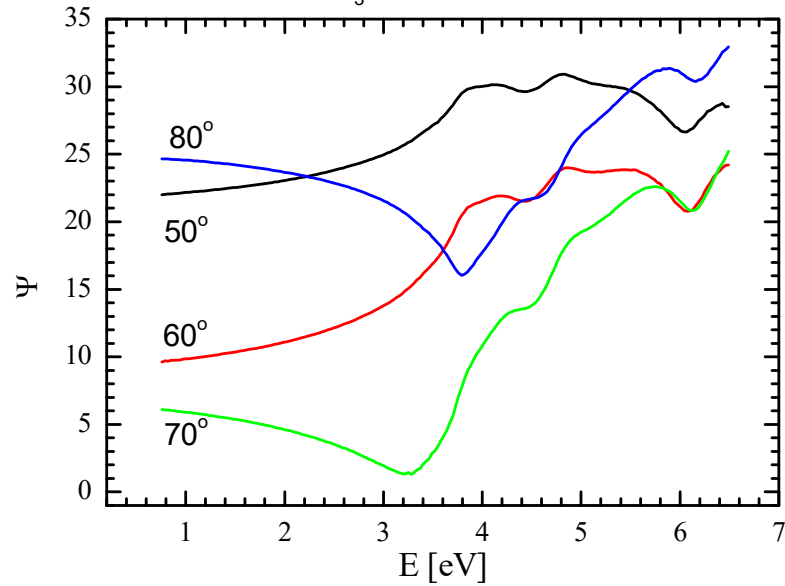
far-infrared (50-700  $\text{cm}^{-1}$ ) ellipsometer



# Mezipásové přechody na SrTiO<sub>3</sub> (kubický krystal, opticky izotropní)

data z elipsometru s rotačním analyzátořem

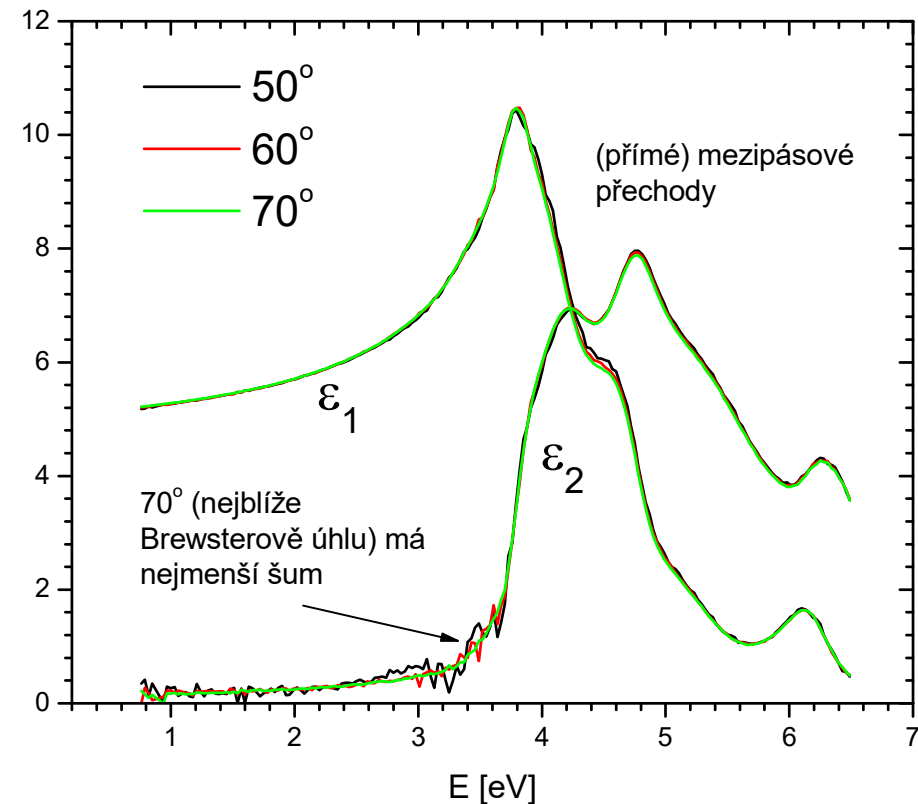
SrTiO<sub>3</sub>, d=0.5mm drsná zřda

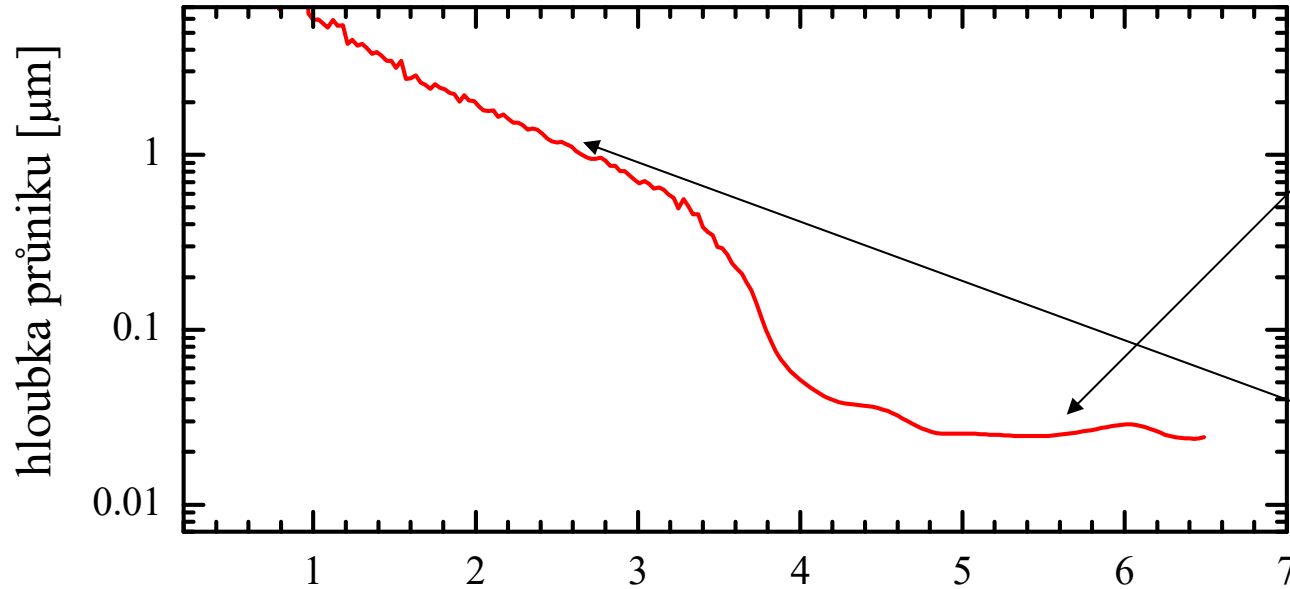


- optické konstanty obdrženy inverzí  $\Psi$  a  $\Delta$  s předpokladem polonekonečného vzorku (pseudo optické konstanty)

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

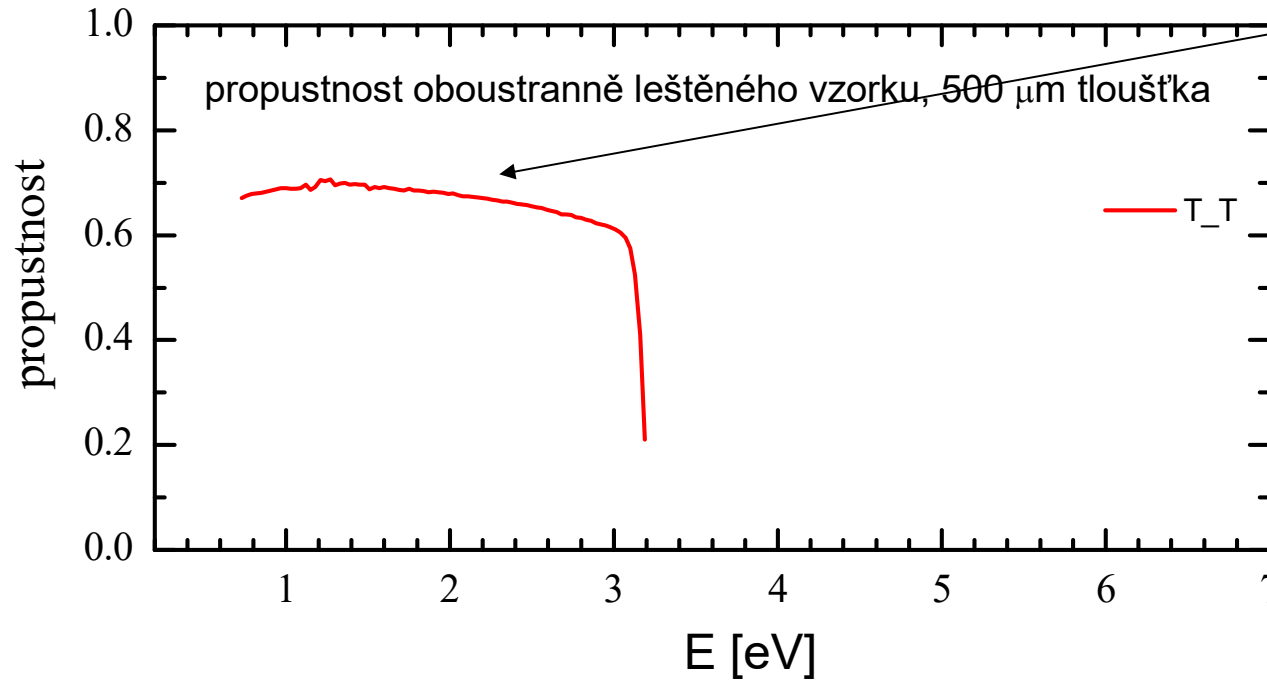
SrTiO<sub>3</sub>





hloubka průniku v  
oblasti mezipásových  
přechodů ~20-30 nm

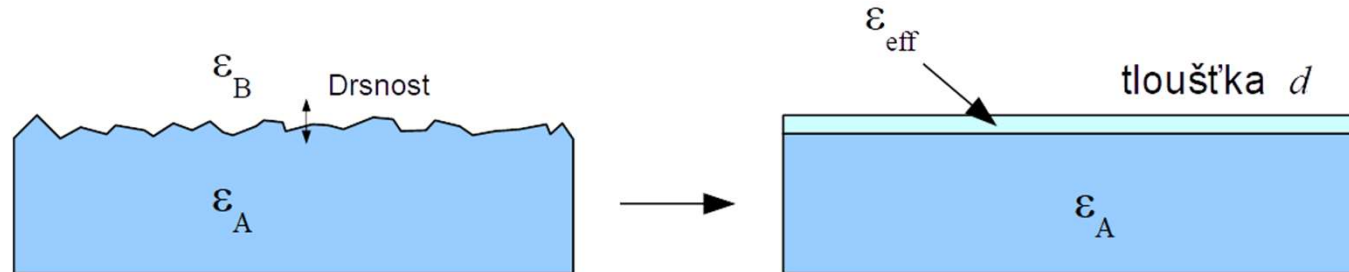
hloubka průniku v  
zakázaném pásu 1 μm?



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  $\epsilon_A$  a  $\epsilon_B$ . 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

- Bruggemanova formule je symetrická, hodí se pro libovolný poměr  $f_A$ ,  $f_B$ , kdy nemusí být jasné co je hostitelské prostředí a co je inkluze.

# Řešení Bruggemanovy rovnice pro dva členy

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$a = -2$$

$$b = \varepsilon_b(2fb - fa) + \varepsilon_a(2fa - fb)$$

$$c = \varepsilon_a \varepsilon_b$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Pro hodnoty:

$$\varepsilon_a = 1, \varepsilon_b = 2$$

$$f_a = 0.5, f_b = 0.5$$

$$x_1(+)= -1,44..$$

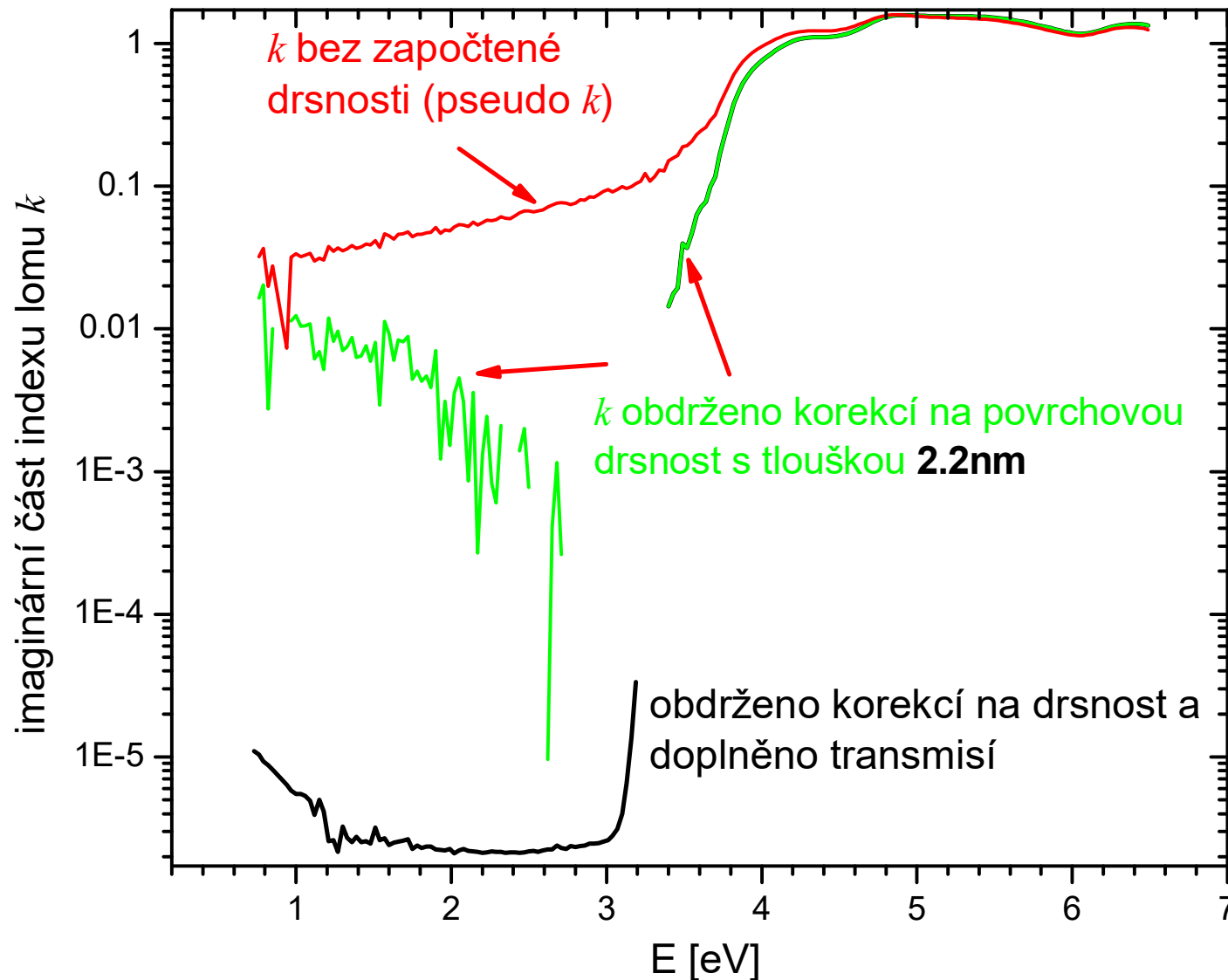
$$x_2(-)= 1,44... \text{ fyzikální řešení}$$

# modelování drsnosti povrchu

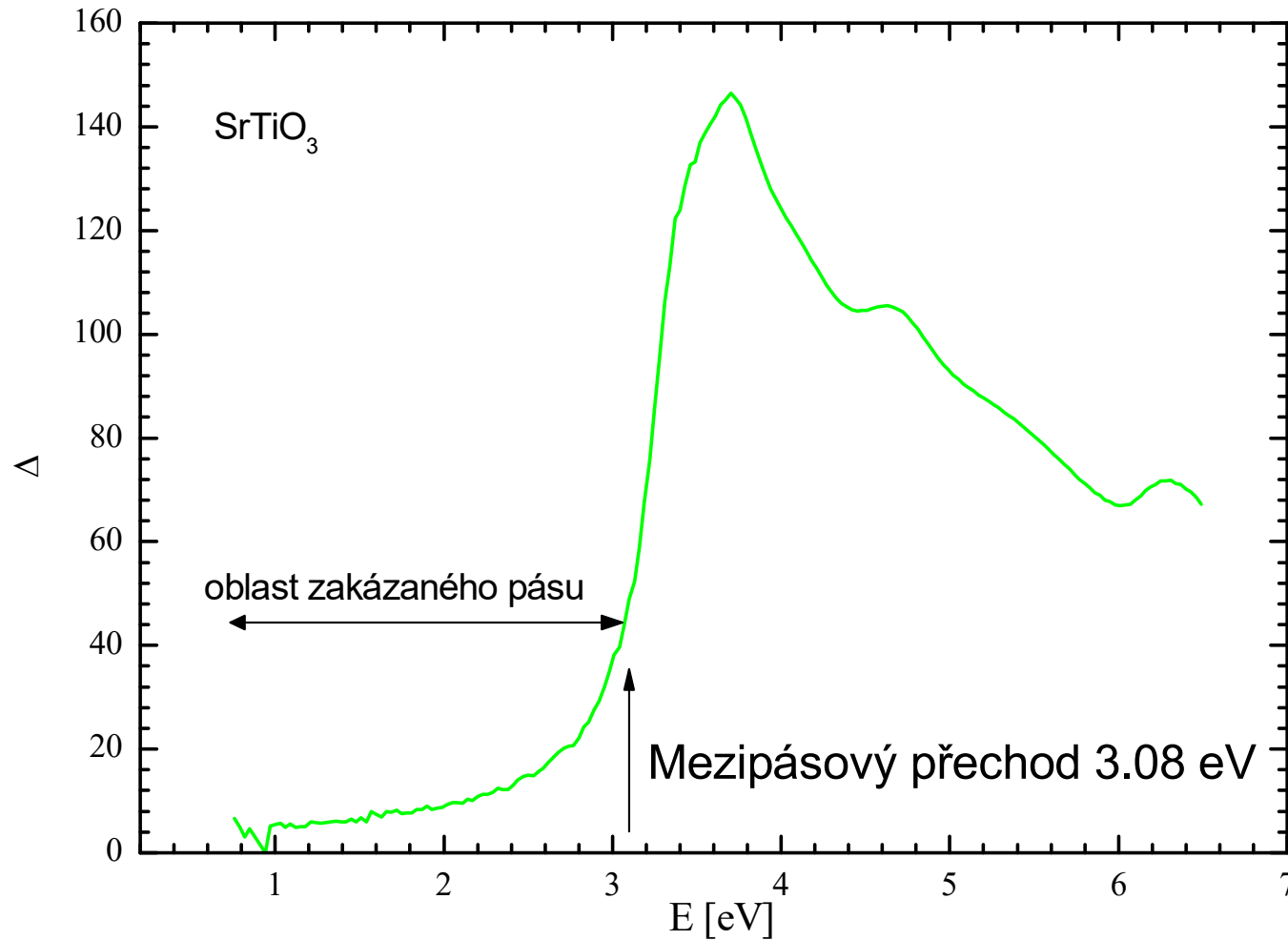
•V případě izolátoru:

1. Předpokládám izolující model (Cauchy, Sellmaier)
2. Předpokládám povrchovou vrstvu s Bruggemanovou formulí s nějakým poměrem (typicky 50 na 50) a s nějakou tloušťkou
3. Fituji tento model na data v izolující oblasti (typicky pod zakázaným pásem)
4. Tímto získám tloušťku povrchové drsnosti a hodnoty dielektrického modelu





- 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)

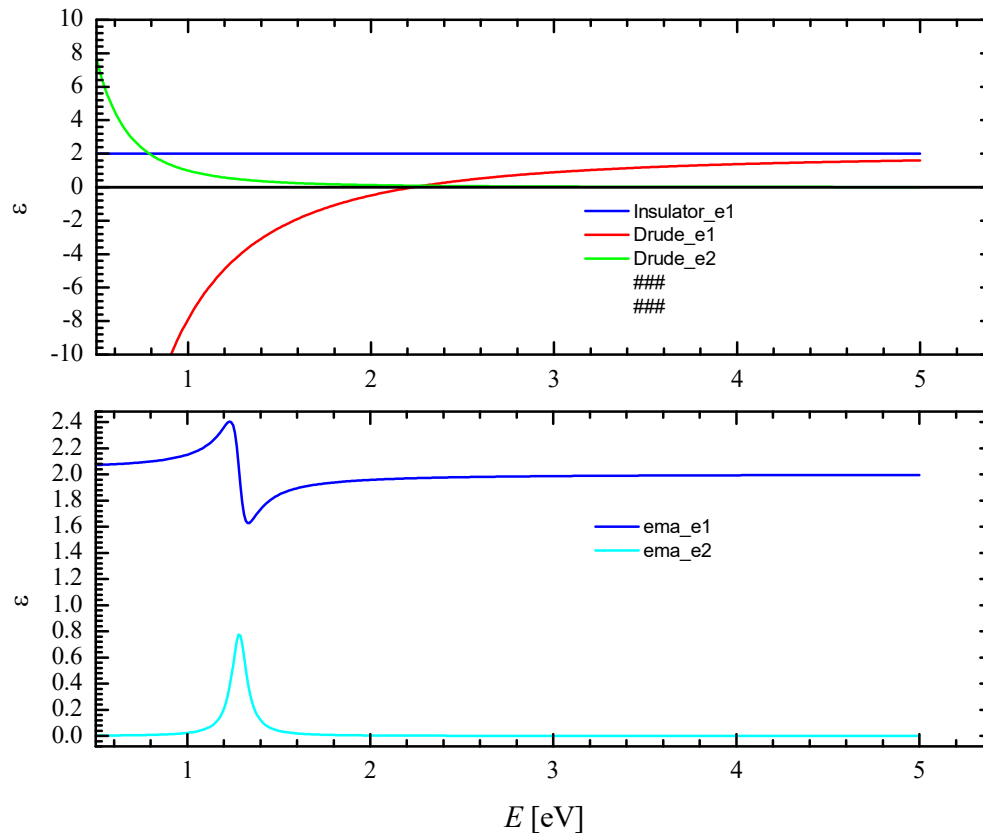


- v oblasti zakázaného pásu (pod 3 eV) by měla  $\Delta$  být nula nebo 180 st., jelikož jsou Fresnelovy koeficienty reálné
- $\Delta$  má hodnoty v této oblasti až 20 stupňů, což je způsobeno právě povrchovou drsností cca 2 nm.
- Toto dává představu o citlivosti elipsometrie. Jelikož  $\Delta$  se standardně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

# Maxwell-Garnet effective medium theory

Asymetrická teorie pro efektivní medium, kdy máme hostitelské prostředí s dielektrickou funkcí  $\epsilon_d$  a dielektrickou funkcí inklusí  $\epsilon_m$ , s koncentrací  $c_m$ .

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_d \left[ 1 + 3c_m \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d - c_m(\epsilon_m - \epsilon_d)} \right],$$



Modelová situace:  
hostitel izolátor a inkluze kovu  
 $\epsilon_d=2$ ,  $\epsilon_m=2+Drude$ ,

Dává rezonanci na konečné  
frekvenci na energii, kde  
jmenovatel je malý

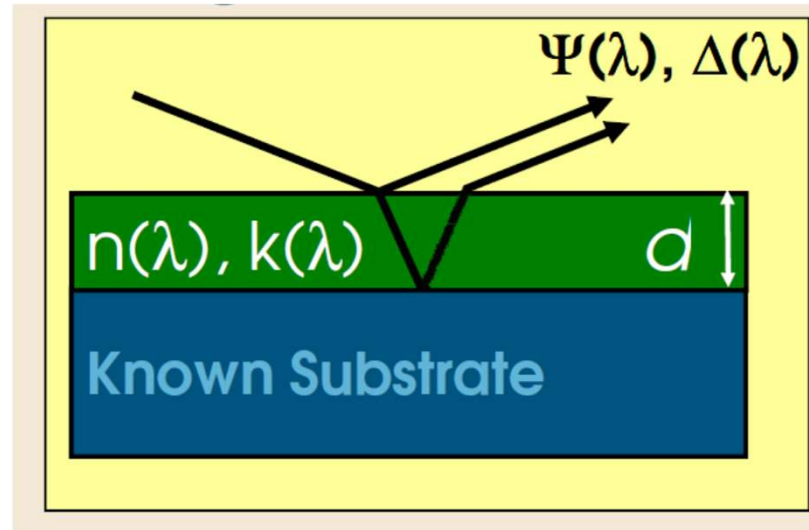
# Aplikace efektivního prostředí a nanotechnologie



- číše Lycurgus
- Řím, 4 století
- Nanočástice Ag, Au a Cu
- Při osvětlení zvenku je zelená, při osvětlení zevnitř červená

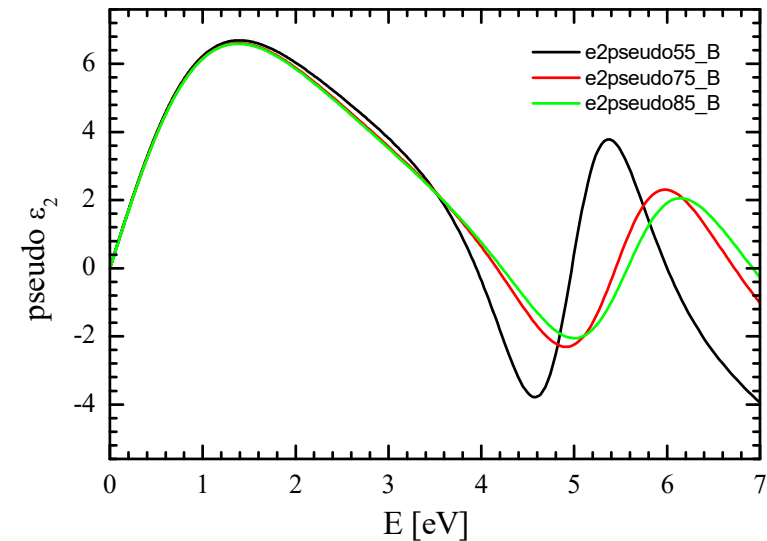
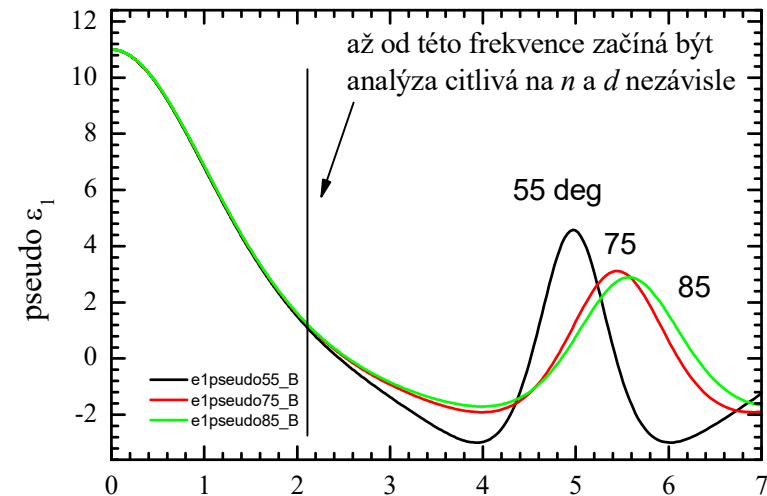
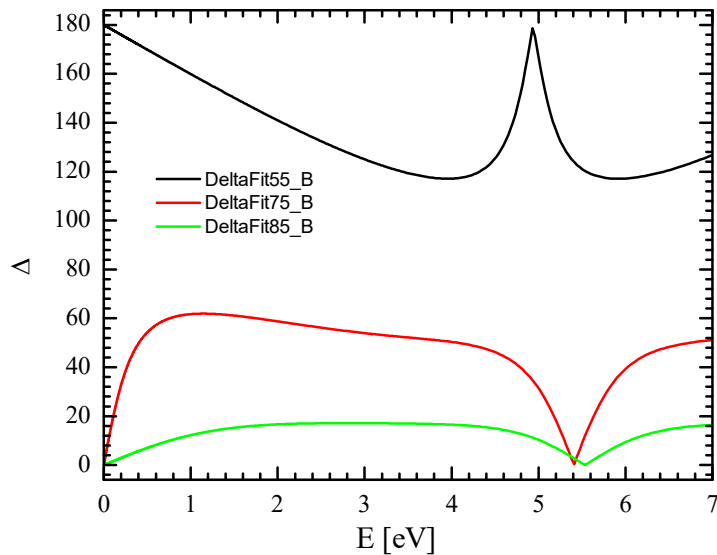
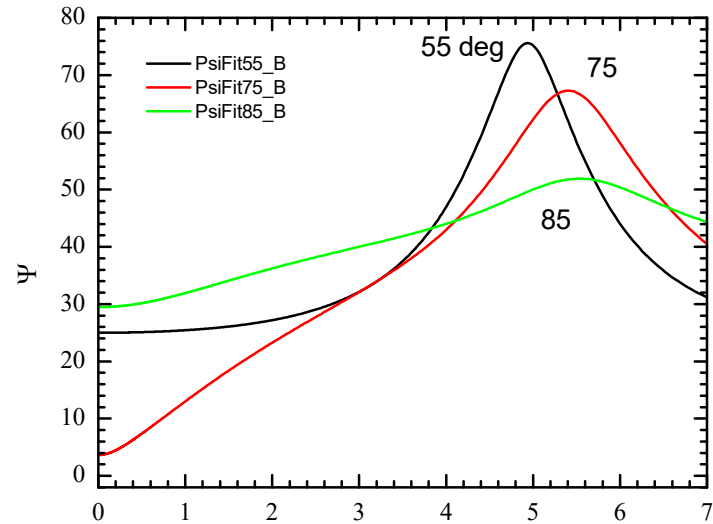
## určení $n$ , $k$ , i $d$ u tenké vrstvy

- 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  $\Psi$  a  $\Delta$  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?

## 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)

- určení tloušťky typicky nad 50 nm
- modelování dielektrické funkce vrstvy Kramers-Kronigovskými konzistentními funkcemi: tloušťku již neurčujeme z každé frekvence nezávisle ale globálně pomocí modelové funkce
  - Toto řádově zvyšuje přesnost určení tloušťky jak v transparentní tak semi-transparentní oblasti
- naměření další nezávislé informace:
  - Víceúhlová elipsometrie
  - odrazivost, propustnost
- V obecnosti je z elipsometrie tloušťka dobře určitelná nad 50 nm. Pod touto hodnotou chyba tloušťky rychle roste. V obecnosti se vždy musíme koukat na chybu tloušťky určenou z fitu.
- Nejčastější postup při určování tloušťky a dielektrické funkce:
  1. Prvně modelují dielektrickou funkci KK konzistentním modelem
  2. Zafixují tloušťky vrstev a povrchové drsnosti
  3. Je možno se pokusit udělat fit bod po bodu, který vystihne jemné detaily dat

# 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:

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

vážení pomocí chyb, které elipsometrické měření přímo naměří!

do fitování se dá přidat propustnost, odrazivost...



# implementace regresního algoritmu („fitování“)

- hledání hodnot parametrů funkce prokládáním dat
  - resp. hledání hodnot parametrů, jejich chyb a korelační matice
- nejoptimálnější 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`, ale hlavně LMFIT
    - pro složitější funkce pomalé

- C:
  - v GSL(Gnu scientific library) implemetovány 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
  - 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 fitování v pythonu s balíkem LMfit

```
import numpy as np
import pylab
from lmfit import Minimizer, Parameters, fit_report

#nacteni dat do matice
data=np.loadtxt('Data.dat')
xdata=data[:,0]
ydata=data[:,1]

#definice residualu: rozdilu fitovane funkce a dat
def residual(params, x, ydata):
    v = params.valuesdict() #rozbaveni parametru do slovníku
    e = v['eINF']-v['w']**2/(x*(x+1j*v['g'])) #dielektricka funkce
    N = e**0.5 #index lomu
    R=abs((N-1)/(N+1))**2 #vypocet odrazivosti
    return R-ydata

#vytvoreni parametru a jejich startovacich hodnot. Mozno nastavit, zda se parametr fituje (vary=True) nebo ne
params = Parameters()
params.add('eINF', value=9,vary=True)
params.add('w', value=1780,vary=True)
params.add('g', value=300,vary=True)

minner = Minimizer(residual, params, fcn_args=(xdata,ydata)) #fitovani
result = minner.minimize()
final = ydata + result.residual # calculate final result: data + residual
print(fit_report(result)) # write error report
```

Dále výstupy na monitor a uložení do souboru....

Balík Lmfit umožňuje flexibilní práci s parametry: fixování, a dynamické přidávání parametrů bez nutnosti změnit formální strukturu (hlavičky atp.)

# Výstup z programu:

## [[Fit Statistics]]

# function evals = 35  
# data points = 1131  
# variables = 3  
chi-square = 0.049  
reduced chi-square = 0.000  
Akaike info crit = -11350.479  
Bayesian info crit = -11335.387

## [[Variables]]

eINF: 11.6164884 +/- 0.014466 (0.12%) (init= 9)  
w: 3678.47546 +/- 3.844275 (0.10%) (init= 1780)  
g: 361.851472 +/- 1.073051 (0.30%) (init= 300)

## [[Correlations]] (unreported correlations are < 0.100)

C(w, g) = 0.678  
C(eINF, w) = 0.627  
C(eINF, g) = 0.216

- hodnoty parametrů s jejich chybami (1sigma)
- hodnoty největších korelací

# Vědecká metoda

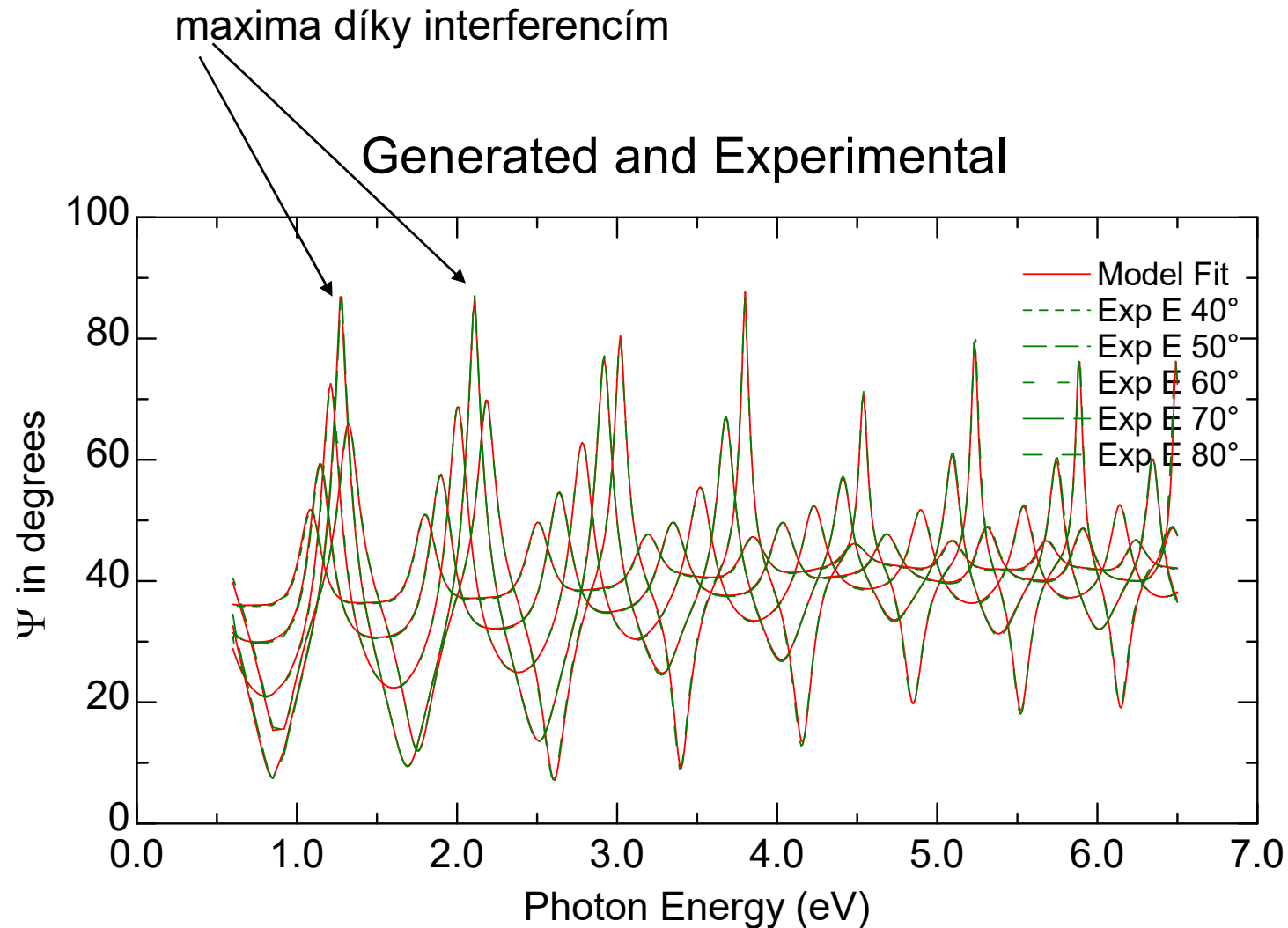
- Změřte data
- formulujte hypotézu (model)
- testujte hypotézu na naměřených datech včetně analýzy chyb
- opakujte od začátku

**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**

- K. Popper odmítl teorii verifikace (novopozitivisté), odmítnutí indukce (zobecňování)
- Vědeckou teorii lze pouze empiricky testovat
- Základem vědeckého poznání je falzifikace
- Pouze teorie, kterou lze falzifikovat je vědecká
- Konečnou jistotu o pravdivosti teorie není možné získat. Pouze můžeme jít v před postupnou falzifikací a vylučováním teorií

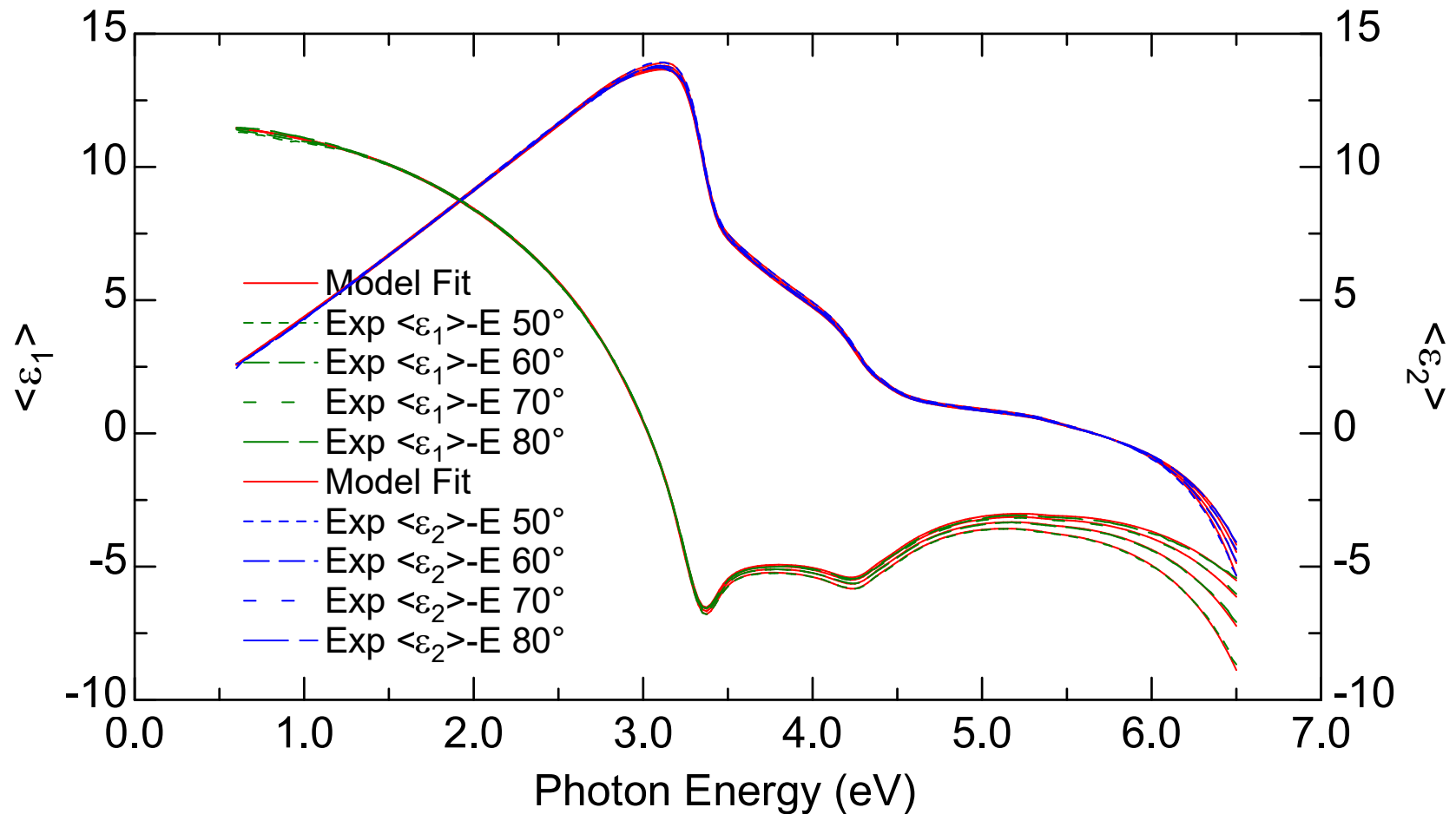
# NIR-UV příklad 1: SiO<sub>2</sub> vrstva na Si



- 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 SiO<sub>2</sub> vrstva na Si

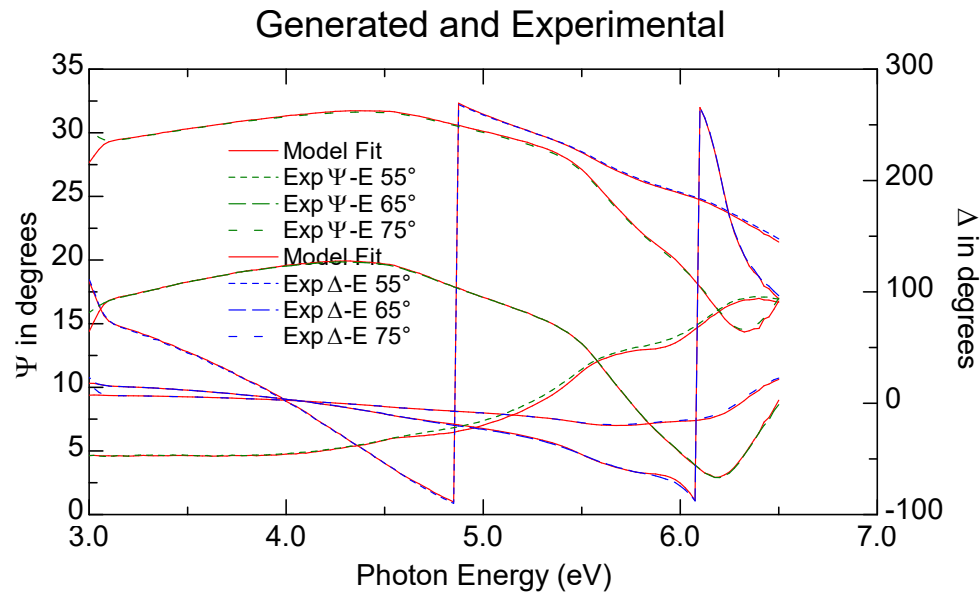
## Generated and Experimental



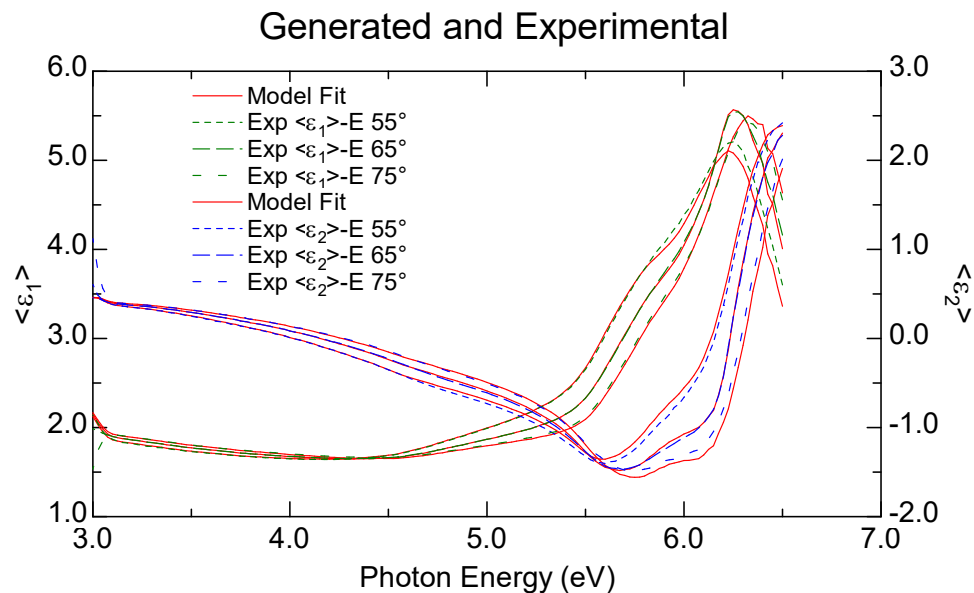
- fitováno modelem izolující vrstvy (Cauchy model) na Si substrátu  $d=22.5 \pm 0.1$  nm
- tenká vrstva, úhlová závislost pseudodielektrické vrstvy se oběhuje až nad 4 eV



# NIR-UV příklad 3: tloušťka styrenové vrstvy SAN



- v závislosti  $\Psi$  a  $\Delta$  mohou být špatně čitelné



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

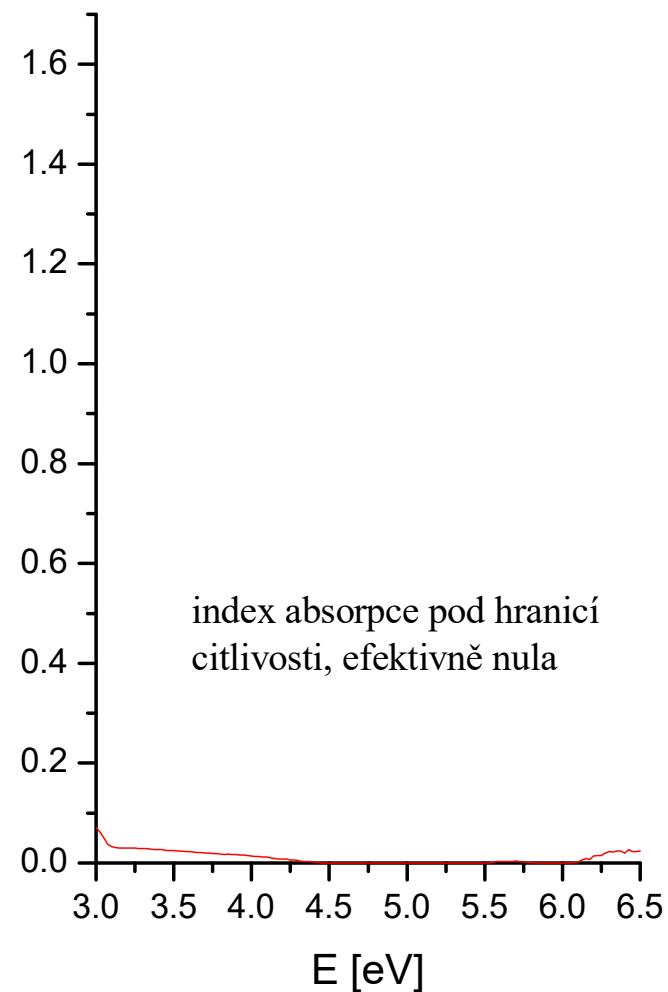
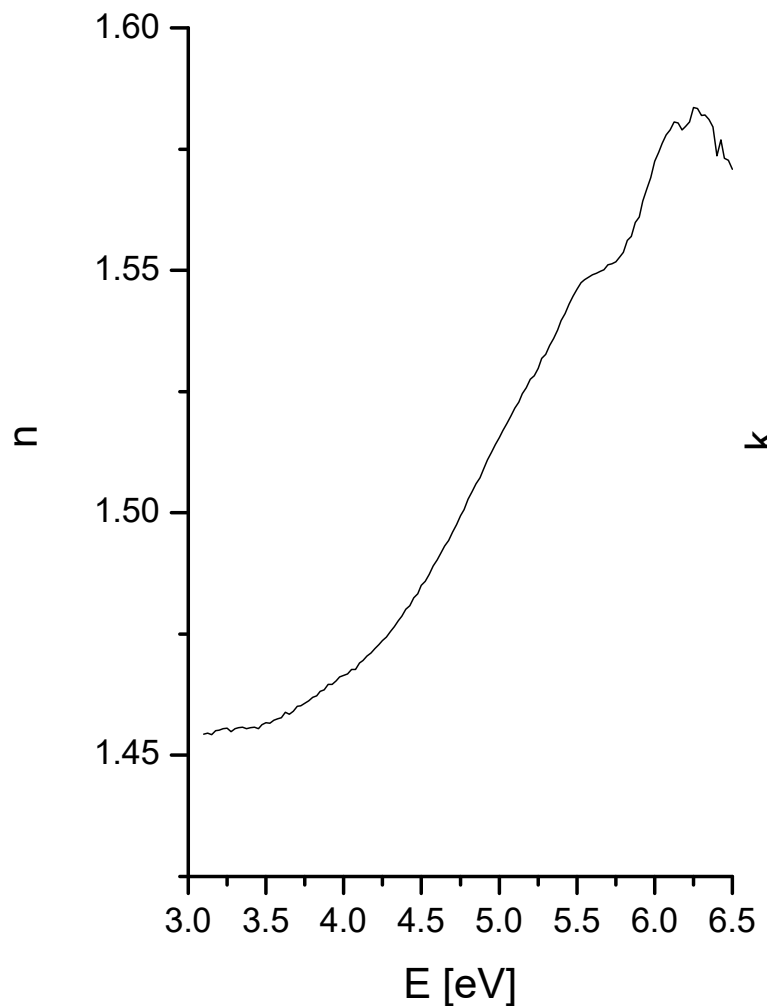
- modelováno bod po bodu, tzn. dielektrická funkce nezávisle na každé frekvenci + tloušťka. Substrát změřen nezávisle.

tloušťka  $60.3 \pm 0.3$  nm

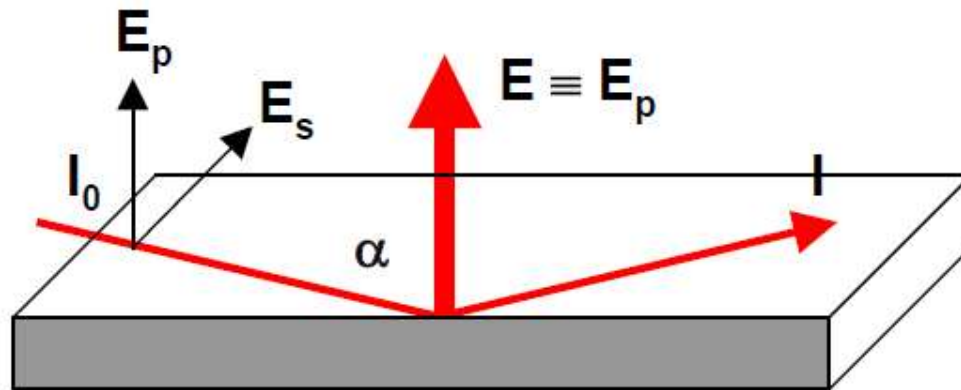
# NIR-UV příklad 3: tloušťka styrenové vrstvy SAN

výsledek modelování bod po bodu

tloušťka  $60.3 \pm 0.3$  nm



# spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity

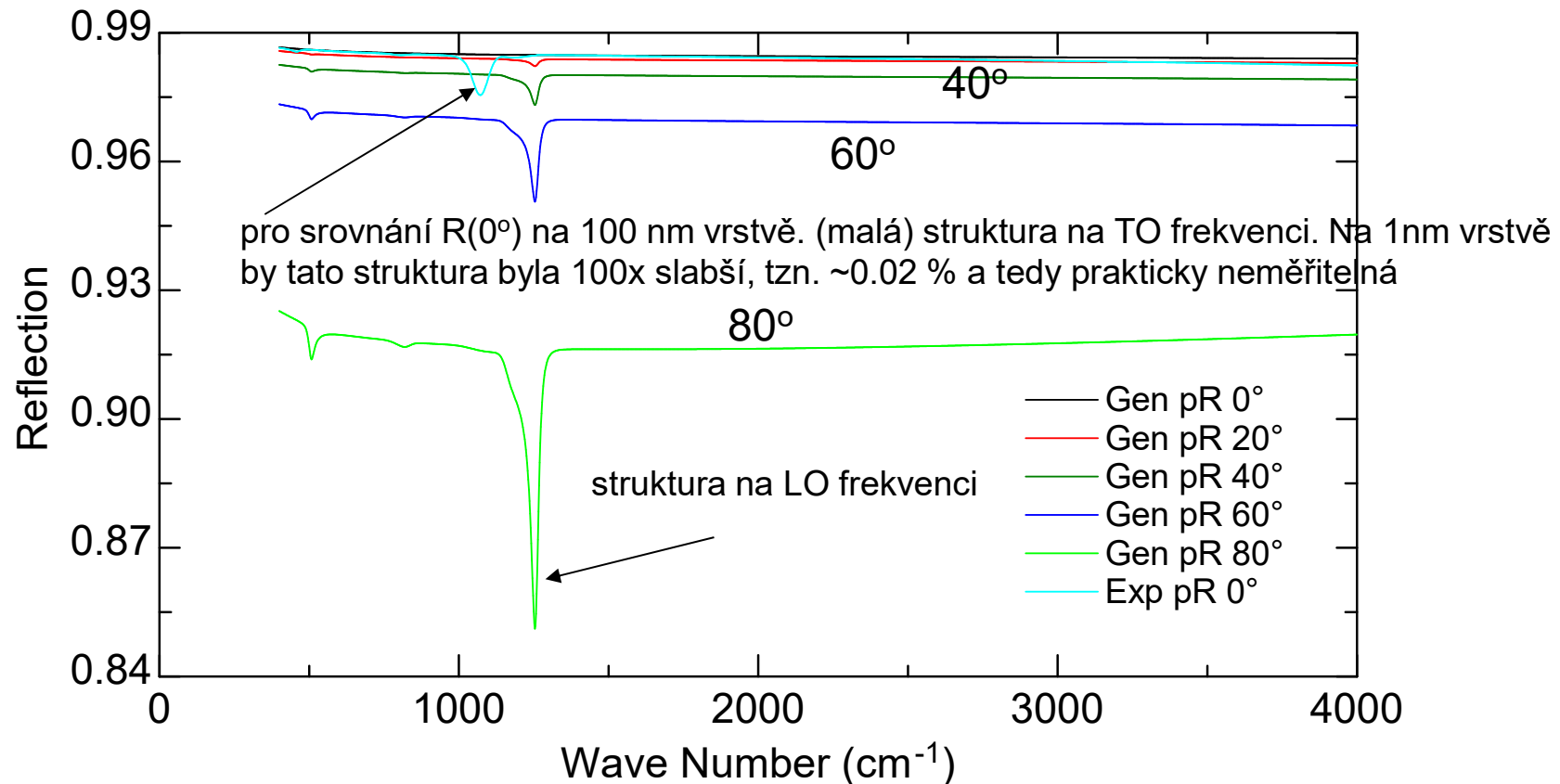


zdroj: M. Muller

- 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)

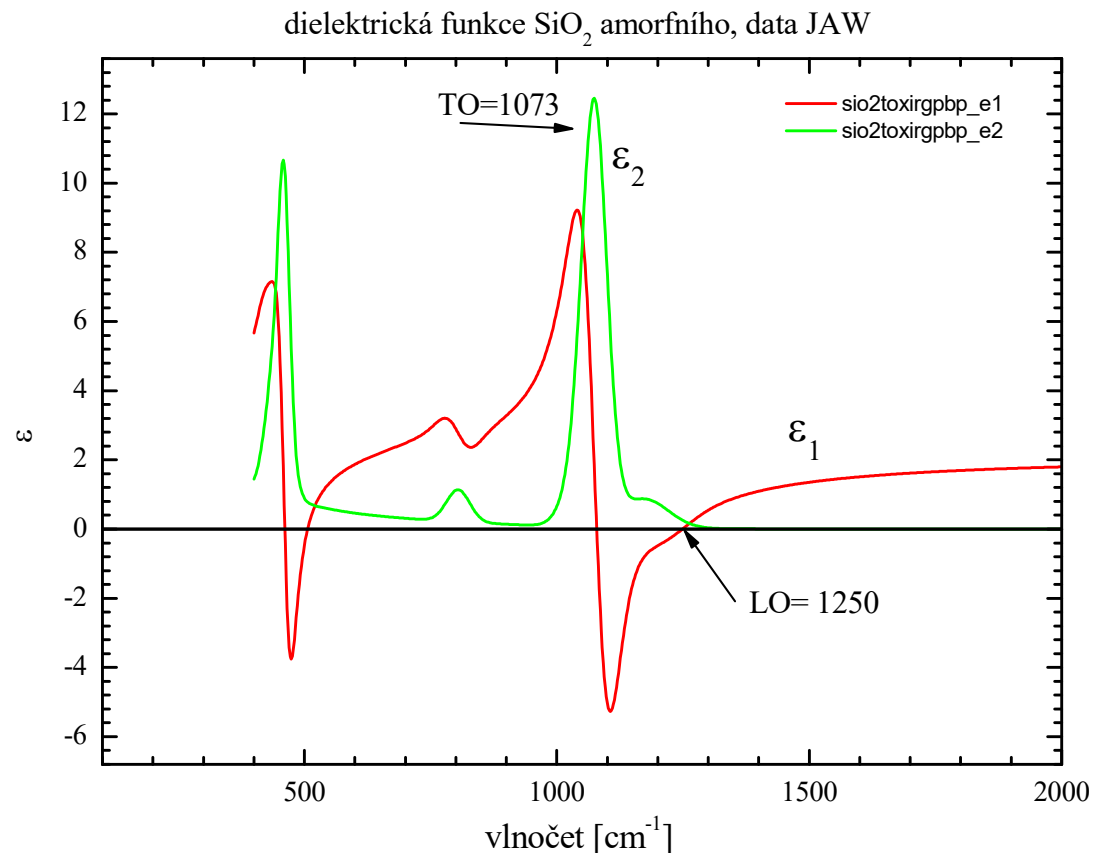
# spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity

## Generated and Experimental



- simulace p-polarizované odrazivosti 1nm vrstvy  $\text{SiO}_2$  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

# TO vs LO frekvence



- transversální optická (TO) frekvence : rezonance v  $\epsilon_2$ , „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

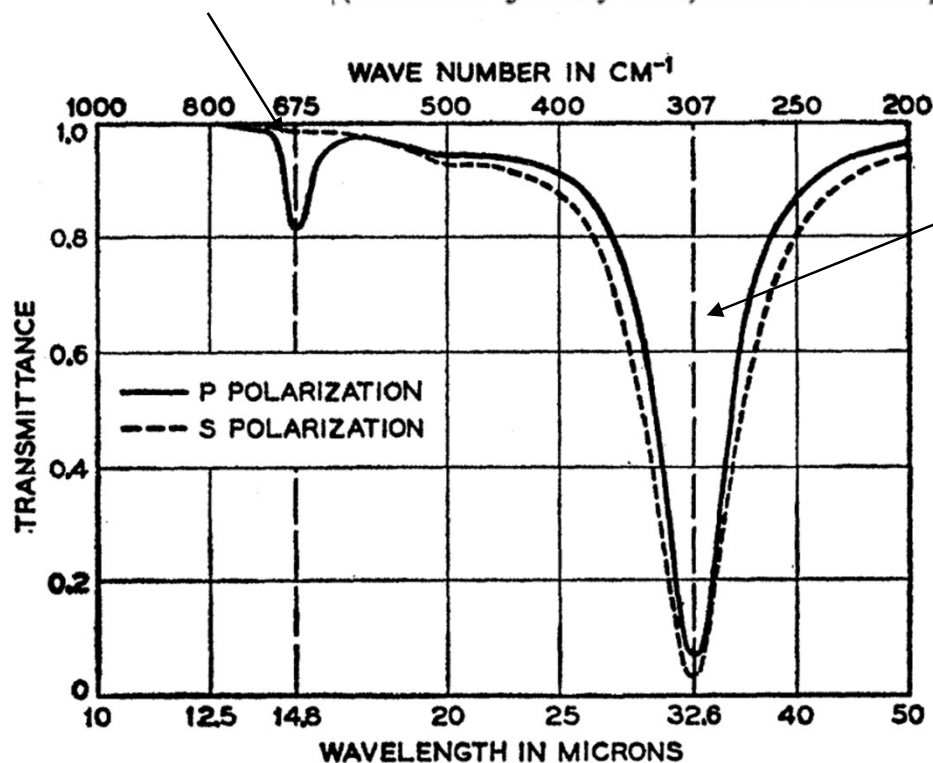
## Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films

D. W. BERREMAN

*Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey*

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

LO frekvence



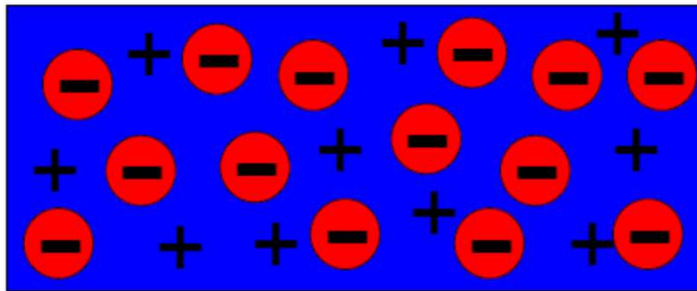
TO frekvence

Times cited: 637

FIG. 1. Computed transmittance at room temperature of *s*-polarized and *p*-polarized radiation by a LiF film  $0.20\mu$  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

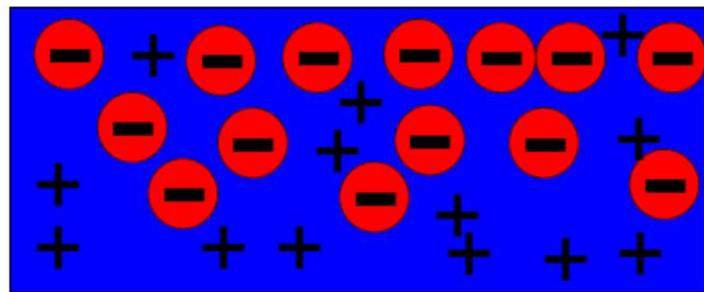
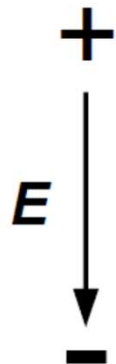
Microscopic view



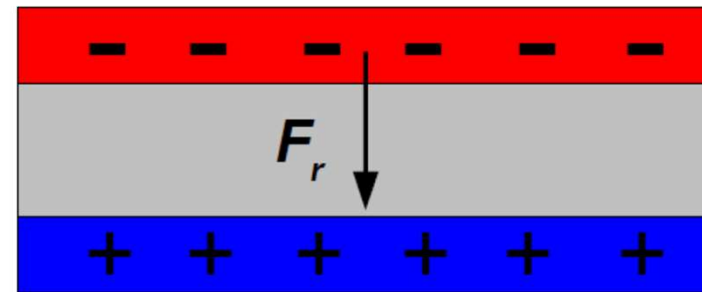
Averaged view



External electric field  $E$



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

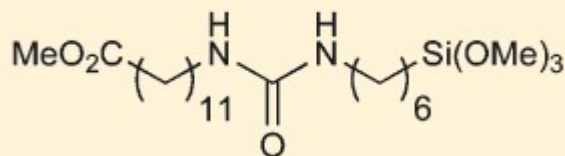


# Phase modulated – IRRAS

Infrared reflection absorption spectroscopy

Measures  $R_p/R_s$  in with a phase modulator (compensator)

1 monolayer (3nm) of



Ramin et al. Langmuir 27, 6076 (2011)

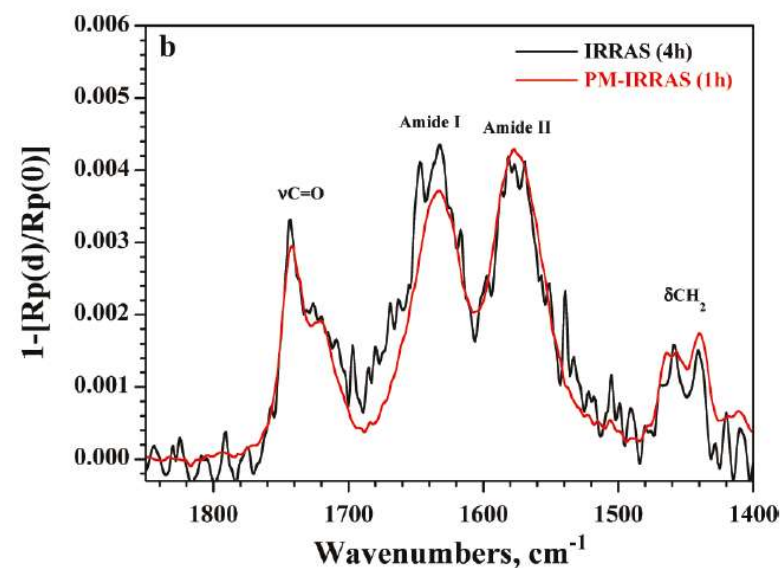
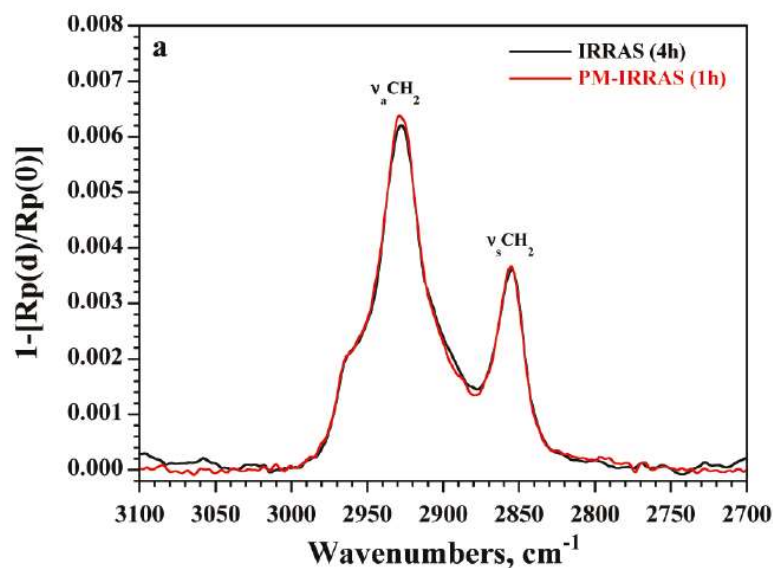
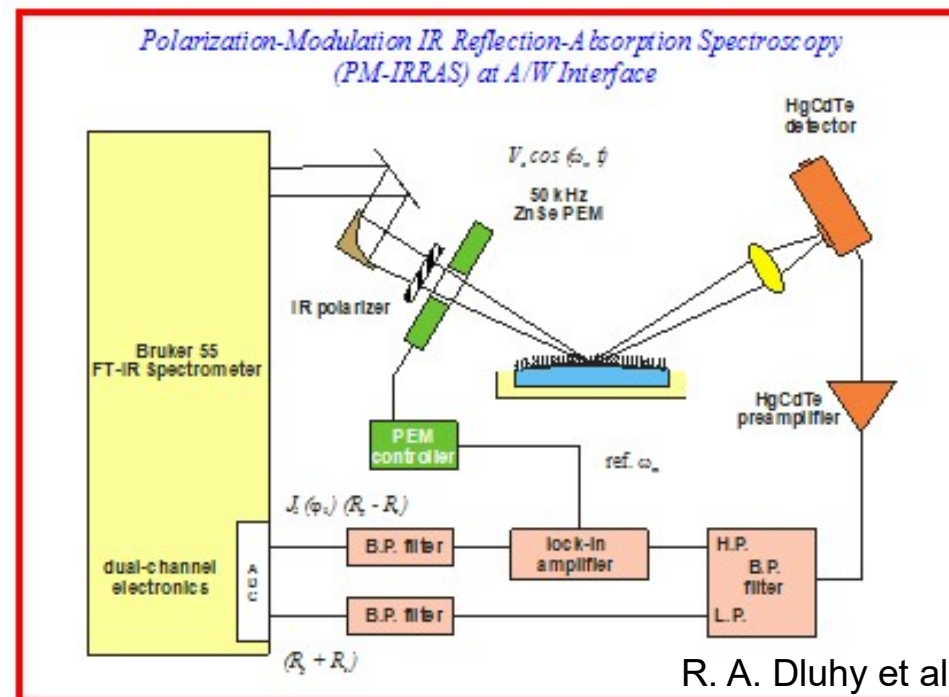
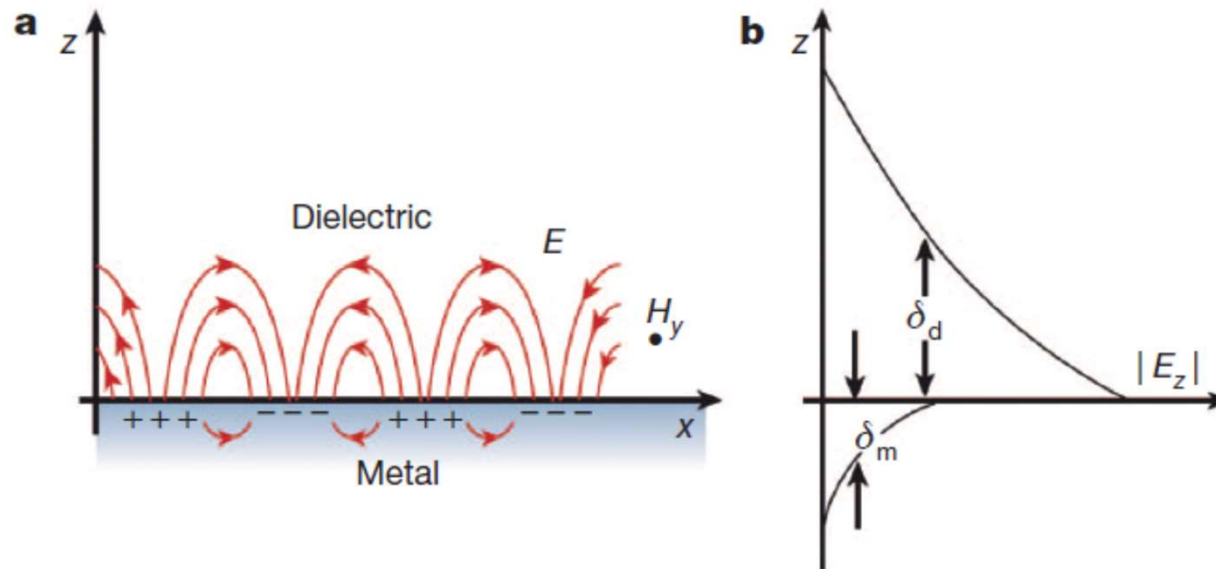


Figure 2. Conventional IRRAS (black) and corrected PM-IRRAS (red) spectra of 4 grafted onto  $\text{SiO}_2/\text{Au}$  substrate, in the (a) 3100–2700 and (b) 1850–1400  $\text{cm}^{-1}$  spectral ranges.



# SPR (surface plasmon resonance)

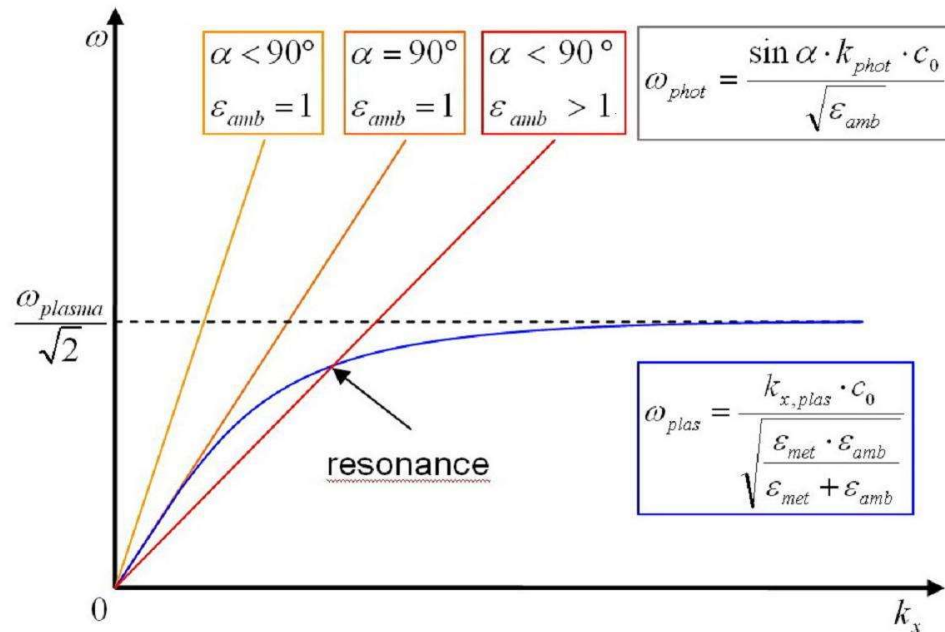


**Box 2 Figure | Basics of surface plasmon polaritons.** **a**, An SPP as a collective excitation at a metal–dielectric interface<sup>99</sup>. The electromagnetic field (electric field,  $E$ , plotted in the  $z$ – $x$  plane; magnetic field,  $H_y$ , sketched in the  $y$  direction) is drastically enhanced. **b**, The perpendicular field  $E_z$  decays exponentially with a characteristic length  $\delta_d$  (of the order of the optical wavelength) in the dielectric and a characteristic length of  $\delta_m$  (the skin depth) in the metal.

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

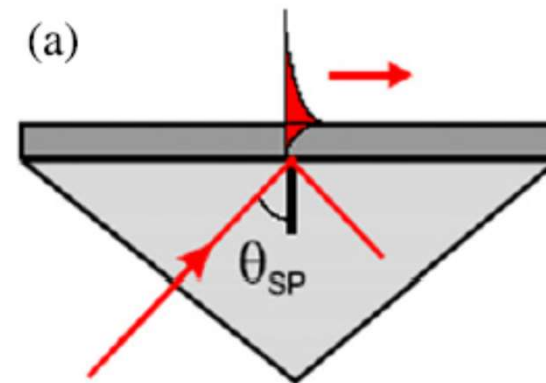
# SPR (surface plasmon resonance)

projekce vlnového vektoru  
dopadající vlny ve směru povrchu



zdroj: KIT, electrochemical surface systems

Excitace povrchového plasmonu zkrze hranol (tzv. Kretschmannova konfigurace)

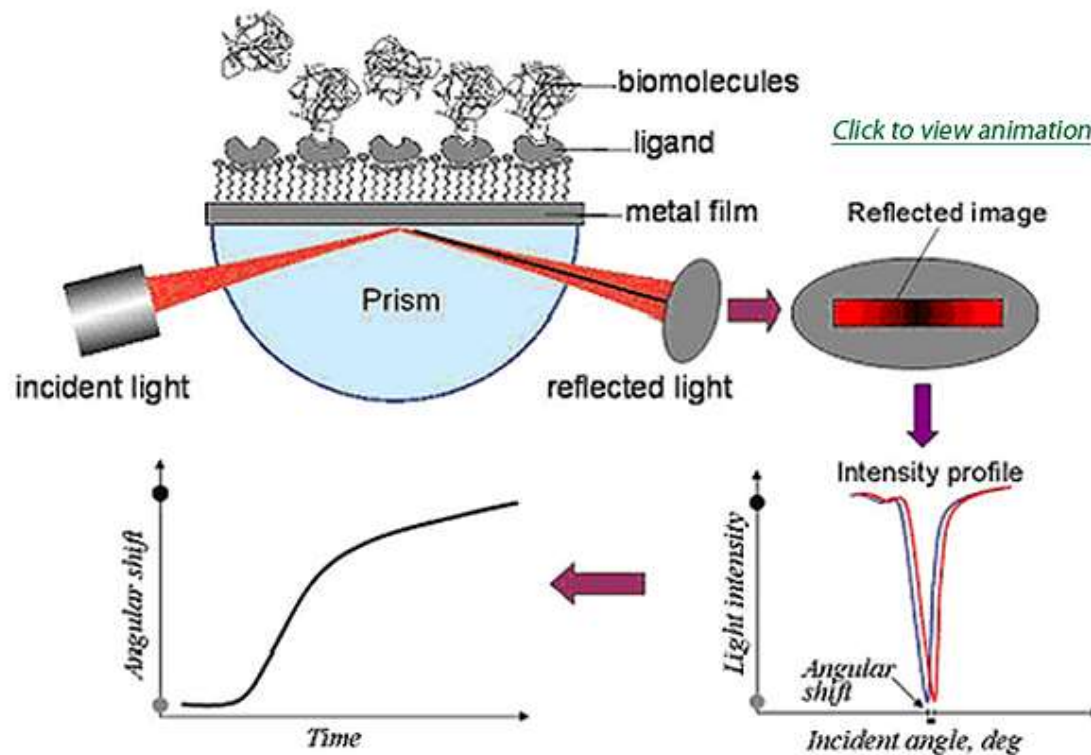


Zhang JPD 2012

- disperzní relace povrchového plasmonu (modrá) je vždy menší než energie volné vlny ve vakuu. Na ose x je projekce vlnového vektoru ve směru povrchu.  $\alpha$  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 „mezirozhraní“ - potřebuje dvě rozhraní, nepotřebuje vstup z indexu lomu větší než 1

# SPR (surface plasmon resonance)

zdroj: Biosensing instruments

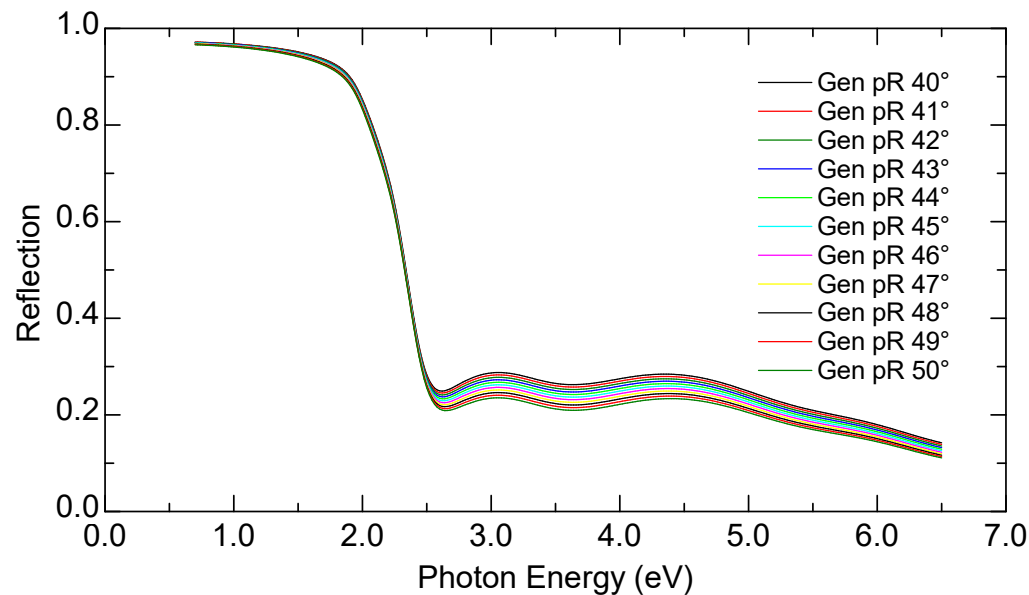


- vstup z prostředí o  $n > 1$  je zprostředkován polokoulí (umožňuje měnit úhel dopadu)

- 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

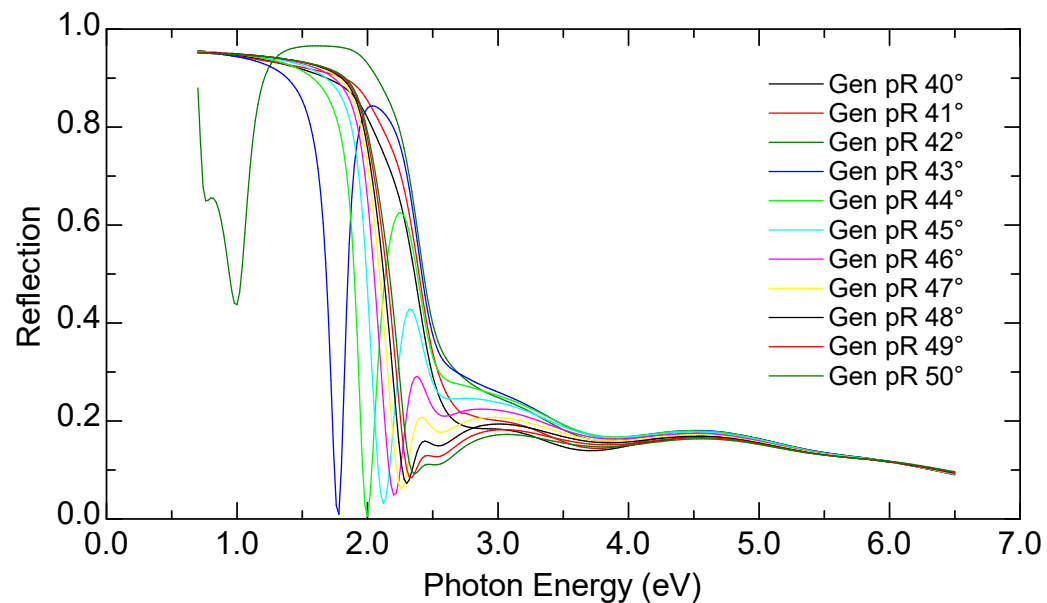
# SPR (surface plasmon resonance)

Generated Data



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

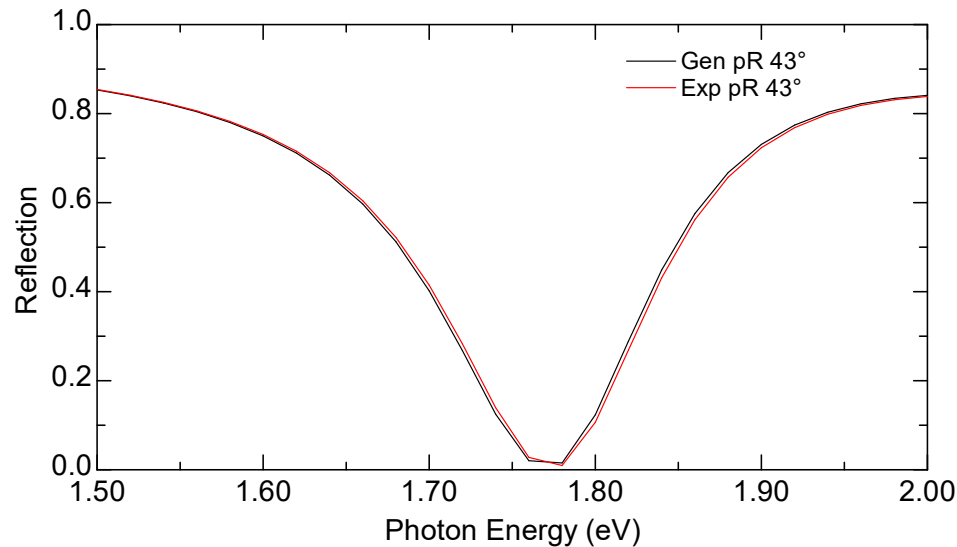
Generated Data



- 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

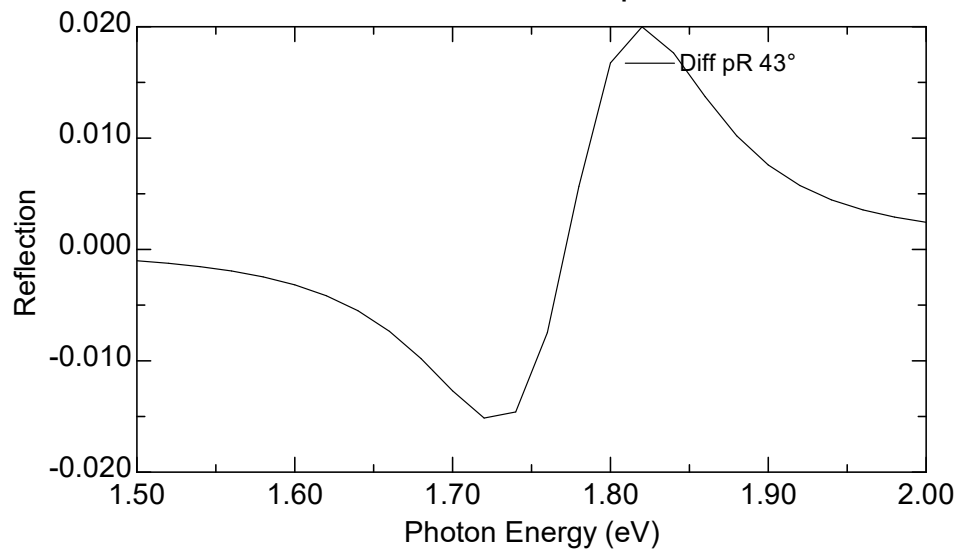
# SPR (surface plasmon resonance)

Generated and Experimental



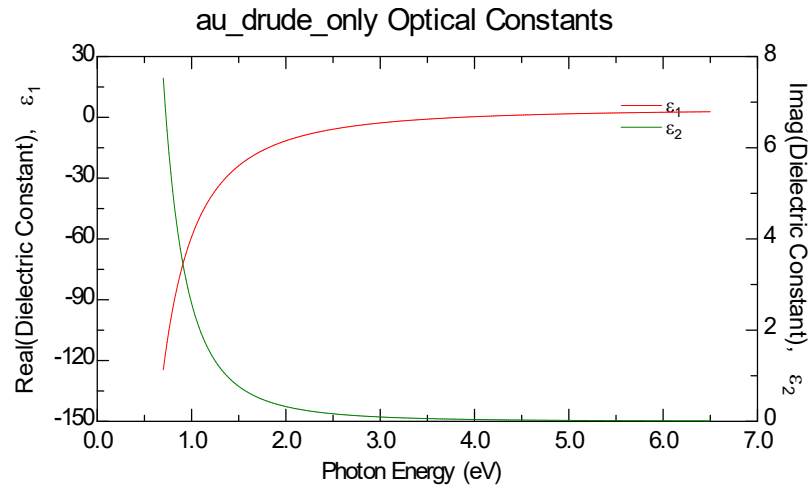
- úhel 43°
- posunutí resonance při depozici 1Å vrstvy izolantu -CaF<sub>2</sub>, (méně než 1 atomová vrstva)
- nezáleží na charakteru vrstvy

Difference: Generated-Experimental Data

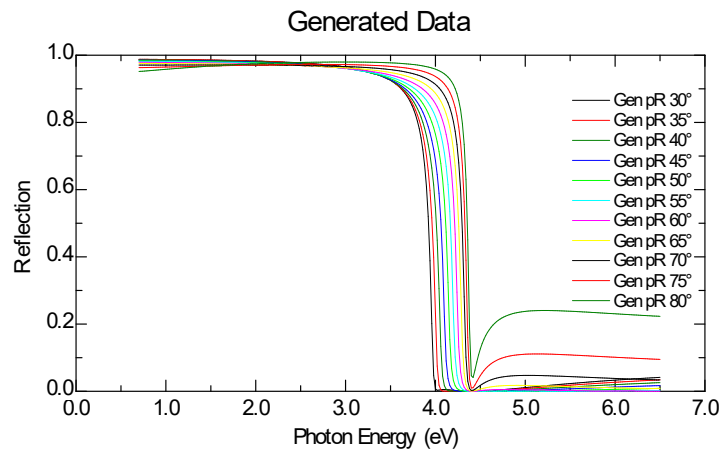


- rozdílové spektrum předcházejícího případu, změny až 2%, tedy lehce detekovatelné

# SPR (surface plasmon resonance) – detailnější pohled

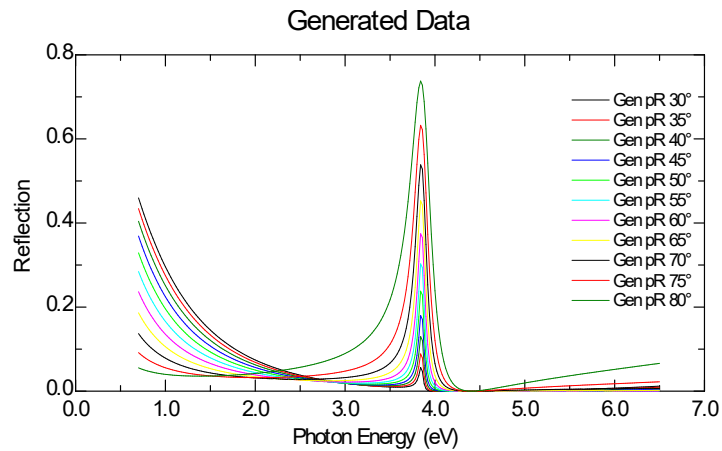


Model jen s Drude členem z IR odezvy zlata,  
přechod  $\epsilon_1$  nulou na 3.8 eV  
přechod  $\epsilon_1$  přes 1 na 4.4 eV

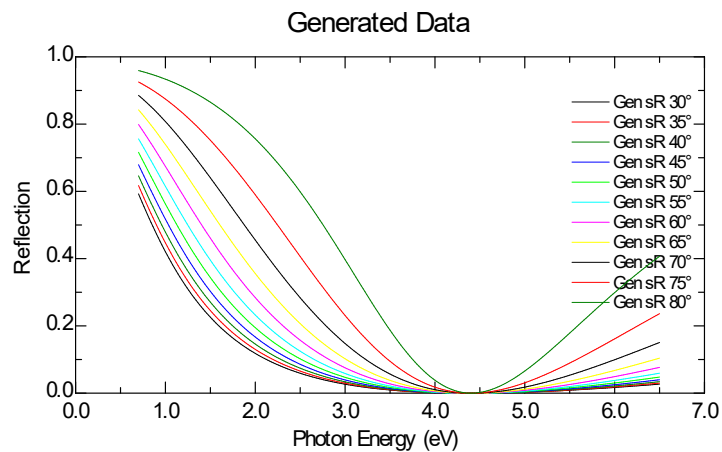


P-polarizovaná odrazivost ze vzduchu na 50  $\mu\text{m}$  (neprůhledné) vrstvě ukazuje plasmovou hranu v okolí 4.4 eV

# SPR (surface plasmon resonance) – detailnější pohled

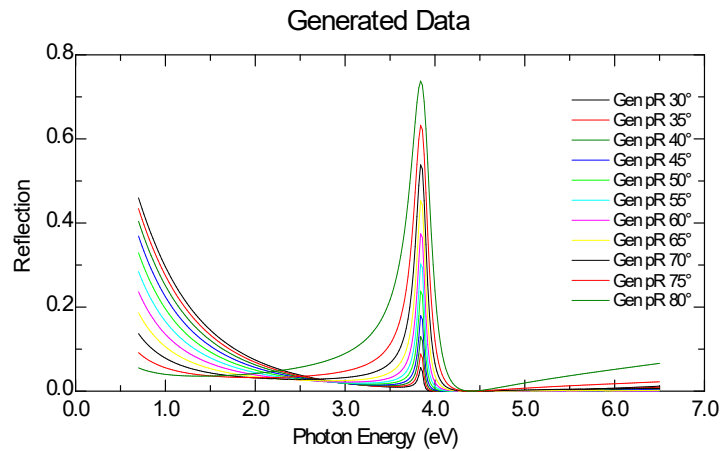


P-polarizovaná odrazivost na 5nm vrstvě ze vzduchu - silná rezonance na 3,8 eV ( $\epsilon_1=0$ ) pro největší úhly dopadu 80deg



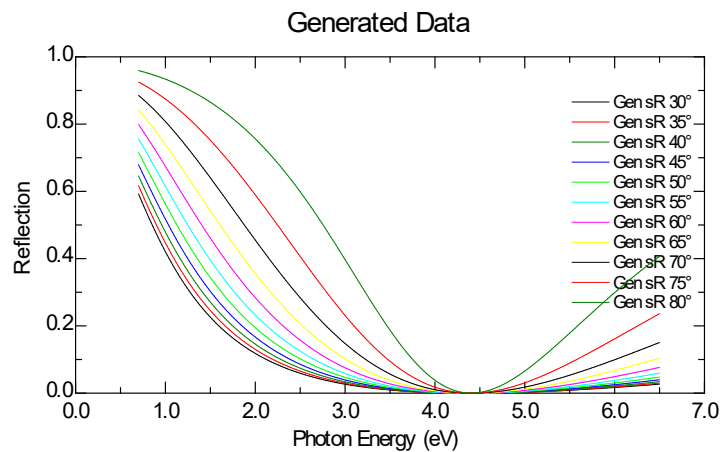
s-polarizovaná odrazivost na 5nm vrstvě ze vzduchu – nulová odrazivost na 4,4 eV ( $\epsilon_1=1$ )

# SPR (surface plasmon resonance) – detailnější pohled



P-polarizovaná odrazivost na 5nm vrstvě ze vzduchu - silná rezonance na 3,8 eV ( $\epsilon_1=0$ )

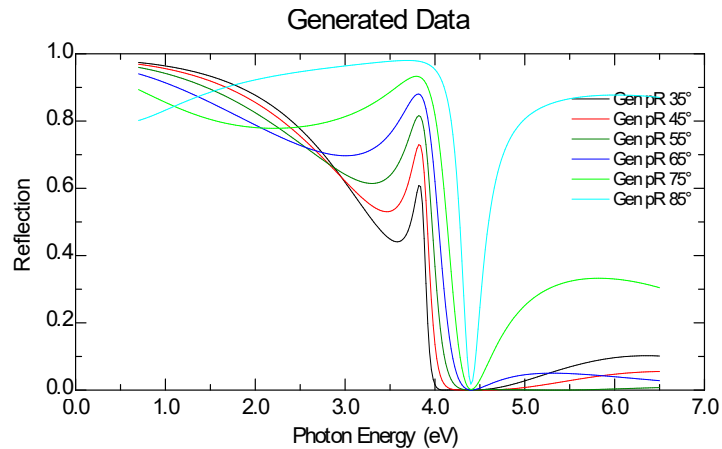
- Toto je tzv. Berremanův mód, není potřeba dopadu z prostředí s vyšším indexem lomu.



s-polarizovaná odrazivost na 5nm vrstvě ze vzduchu – nulová odrazivost na 4,4 eV ( $\epsilon_1=1$ )

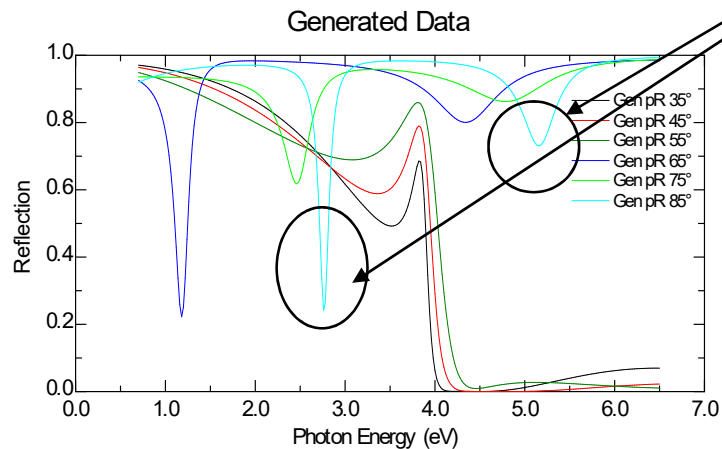


# SPR (surface plasmon resonance) – detailnější pohled



Opět P-polarizovaná odrazivost, tentokrát na  
na 40 nm vrstvě ze vzduchu

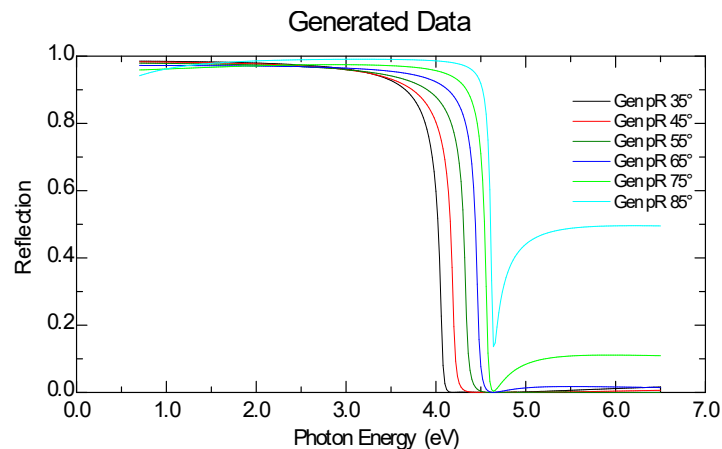
Opět Berremanův mód blízko 3,8 eV ( $\epsilon_1=0$ )



Dva píky ve spektru, vyšší je něco jako  
Dip na plazmové hraně a ten nižší je  
Povrchový plasmó.

P polarizovaná odrazivost na 40nm vrstvě,  
tentokrát z fiktivního prostředí s indexem  
lomu 1.15 - objevuje se další ostrá  
rezonance mezi 1-3 eV

# SPR (surface plasmon resonance) – detailnější pohled



Opět P-polarizovaná odrazivost,  
To samé co v předešlém slidu (dopad z  
indexu lomu 1,15) ale na tlusté neprůhledné  
vrstvě.

- Povrchový plasmon zmizel - je potřeba  
obou rozhraní

Fenomenologický sumář:

- Berremanův mód potřebuje p-polarizaci, je nejvýraznější na nejtenčích vrstvách v blízkosti  $\epsilon_{s1}=0$ , nepotřebuje Kretschmanovu konfiguraci (dopad z indexu lomu  $>1$ ),
- SPR potřebuje p-polarizaci, typicky potřebuje tlustší vrstvy okolo 50nm, a dopad z prostředí s indexem lomu  $>1$ . Pak se objeví rezonance i na menších úhlech  $\sim 45^\circ$ .
- Provizorní závěr: SPR je „Berremanův mód“ s konečnou vlnovou délkou vlny šířící se podél rozhraní. Principiálně jde o dvě různé rezonance.

Více M. Schubert: Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures  
Phonons, Plasmons, and Polaritons

# 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  $\Delta A = (\varepsilon_L - \varepsilon_R)cd = \Delta \varepsilon cd$

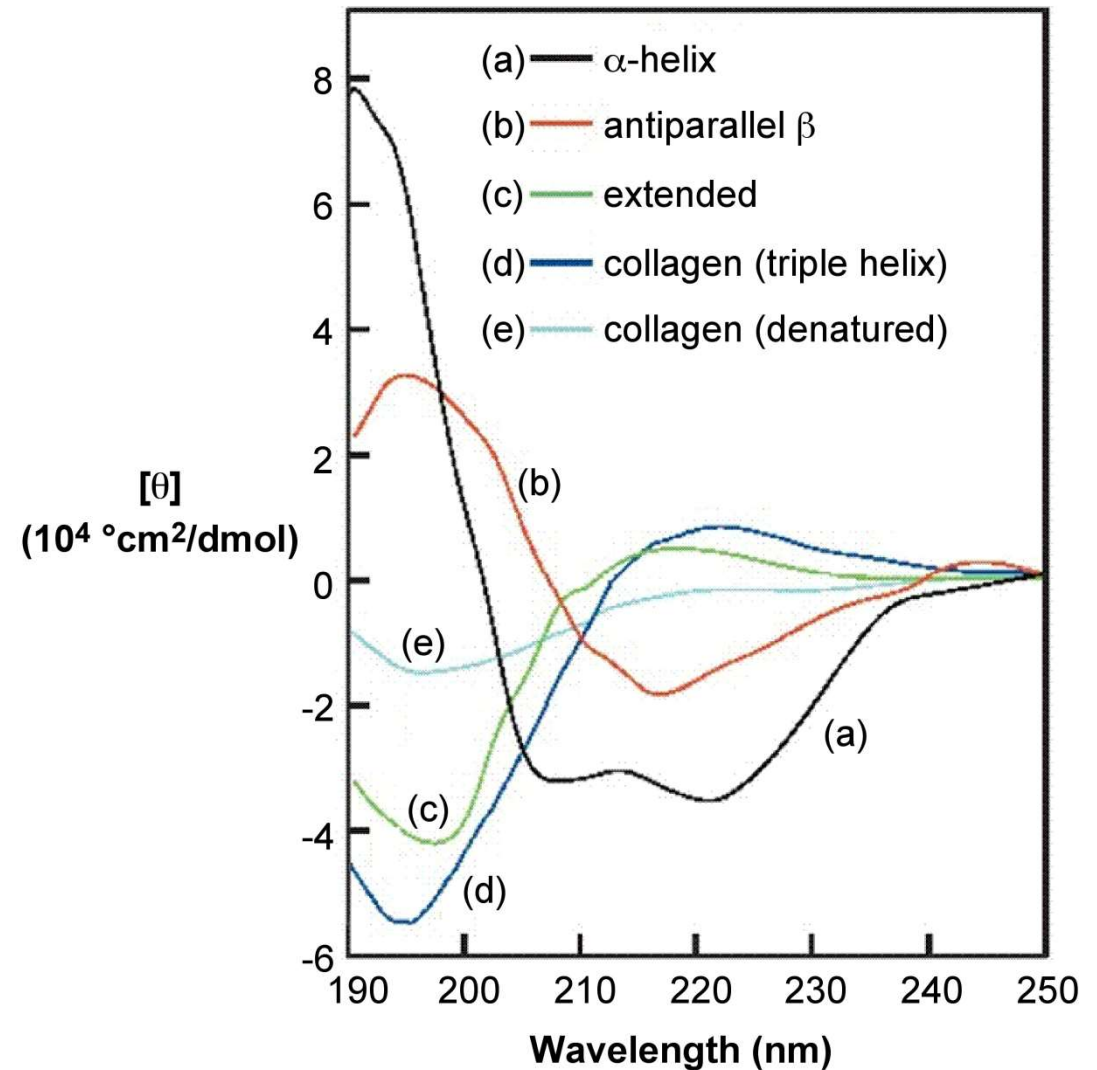
$d$  - délka kyvety,  $c$  – molární koncentrace

$\varepsilon_L, \varepsilon_R$  – molární absorpční koeficienty

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

# CD – sekundární struktura proteinů

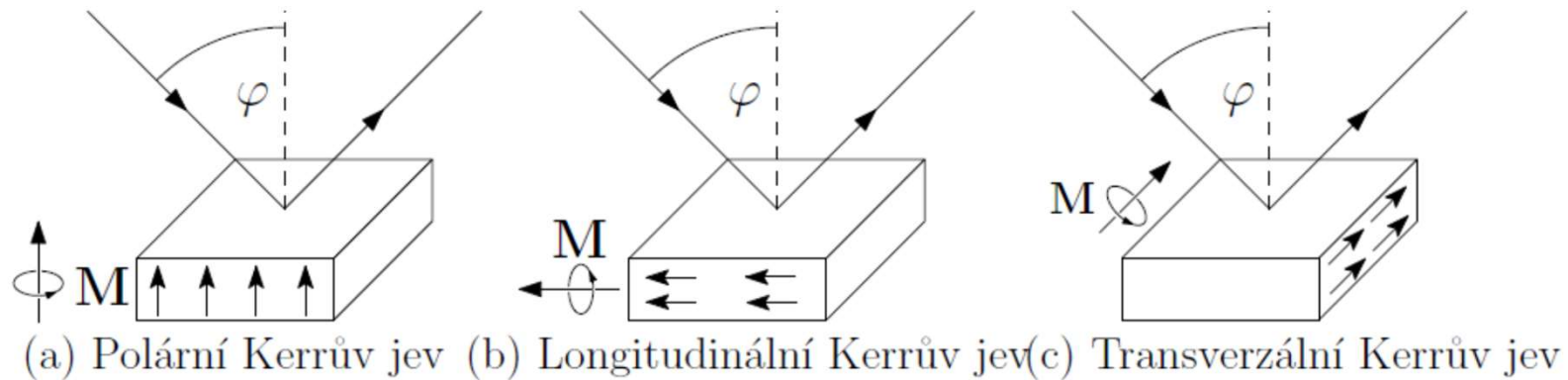
- typická ukázka CD z UV oblasti demonstrující citlivost CD na sekundární strukturu proteinů ( $\alpha$ -helix,  $\beta$ -skládání list)



# 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:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + \frac{eB_Z}{m} \frac{dy}{dt} &= eE_{x,0} \frac{e}{m} e^{i\omega t}, \\ \frac{d^2y}{dt^2} + \Gamma \frac{dy}{dt} + \omega_0^2 y - \frac{eB_Z}{m} \frac{dx}{dt} &= eE_{y,0} \frac{e}{m} e^{i\omega t}, \\ \frac{d^2z}{dt^2} + \Gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z &= eE_{z,0} \frac{e}{m} e^{i\omega t}, \end{aligned}$$

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

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

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

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:

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

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

$$\hat{\epsilon}_p = \begin{bmatrix} \tilde{\epsilon}_1 & -i\tilde{\epsilon}_2 & 0 \\ i\tilde{\epsilon}_2 & \tilde{\epsilon}_1 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\epsilon}_3 \end{bmatrix}$$

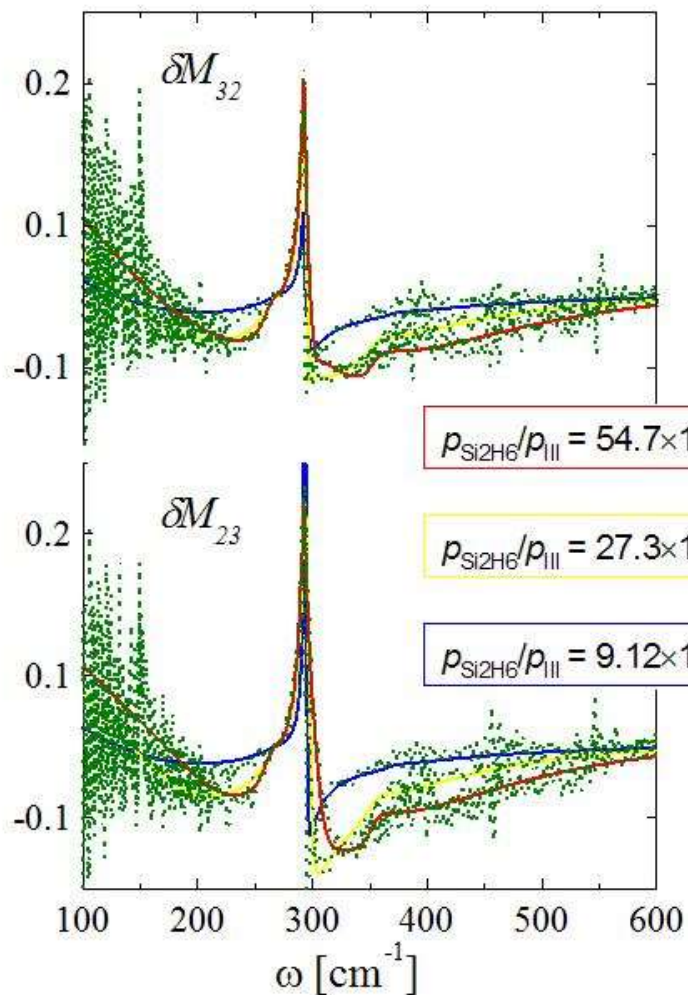
$$\tilde{\epsilon}_{xx} = \tilde{\epsilon}_{yy} = \tilde{\epsilon}_1,$$

$$\tilde{\epsilon}_{xy} = -i\tilde{\epsilon}_2,$$

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

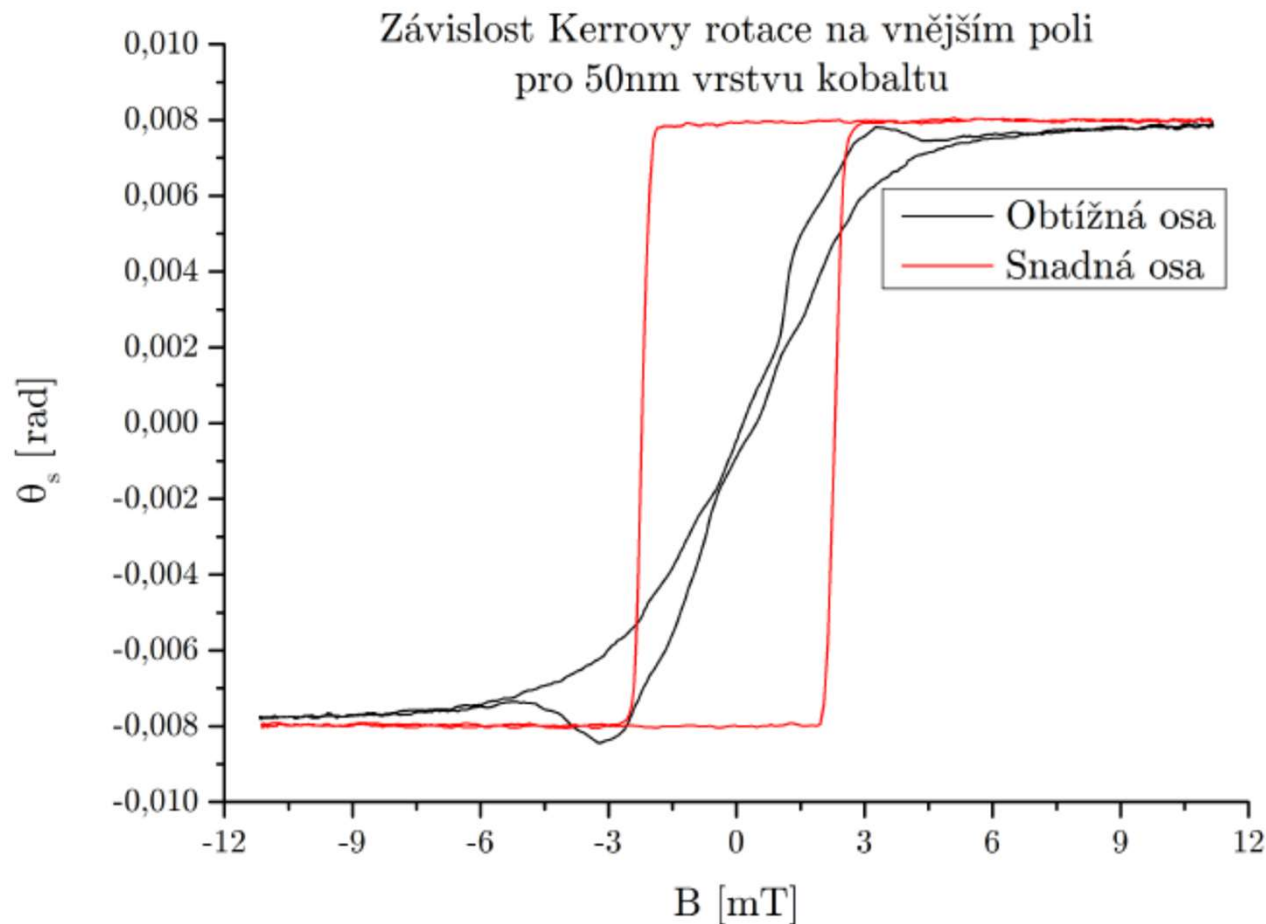


| $m^*$<br>[ $m_0$ ]   | $N$<br>[ $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ] | $\mu$<br>[ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ] |
|--|--------------------------------------|--|
| <b>GaAs</b>  |                                      |  |
| 0.067  |                                      |  |
| <b>B<sub>0.037</sub>In<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.903</sub>As:Si</b> |                                      |  |
| 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                                 |
| <b>InAs</b>  |                                      |  |
| 0.023  |                                      |  |

zdroj: M. Schubert, PRB bude publikováno



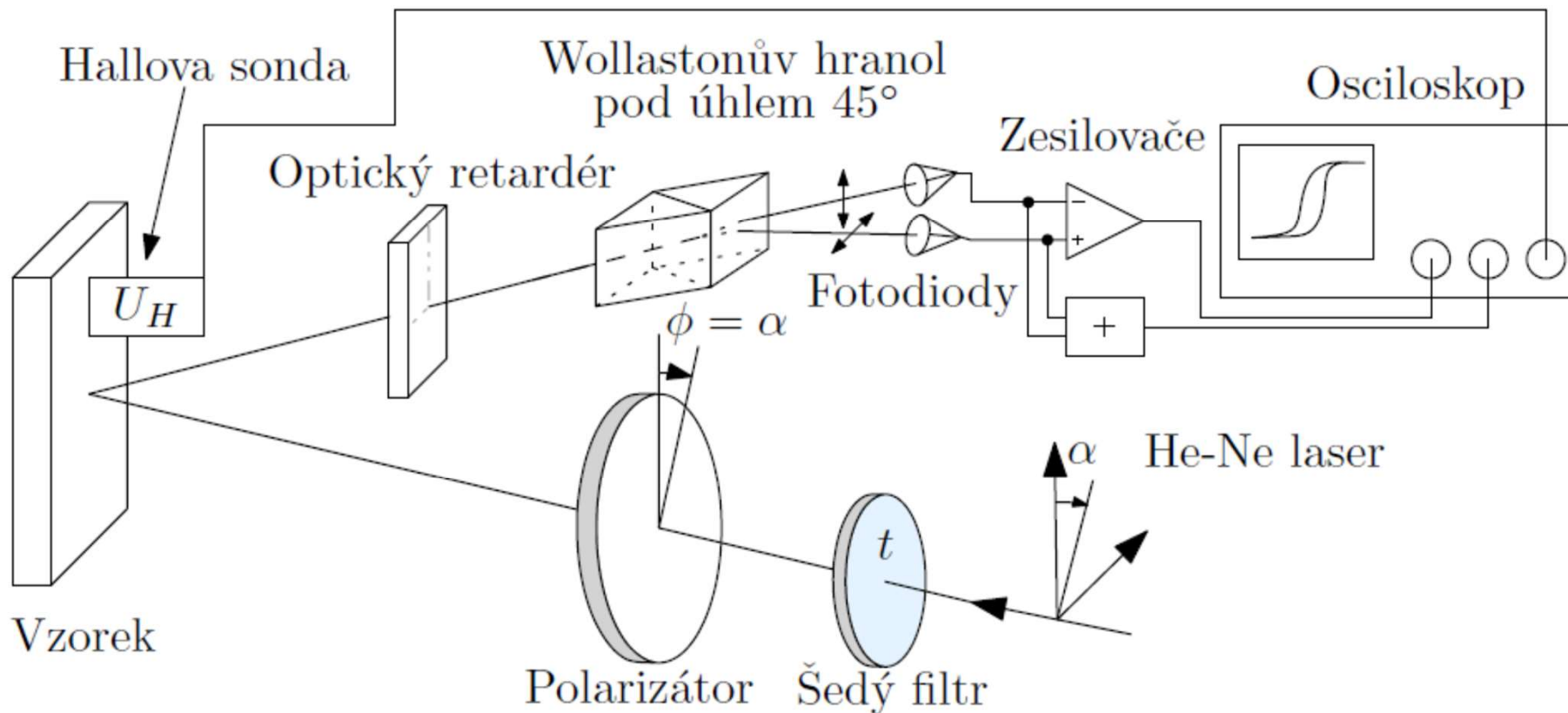
# Kerrův jev



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

# Kerrův jev

- princip měření malých úhlů díky Kerrově jevu ve VIS:



# Magnetické materiály, aneb když $\mu \neq 1$

V magnetických materiálech může dojít k situaci, že  $\mu \neq 1$  – typicky na THz frekvencích

V izotropním médiu pak při propagaci (transmisní měření) je potřeba použít

$$N = \sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}$$

kdežto ve Fresnelův relfexní koeficient je

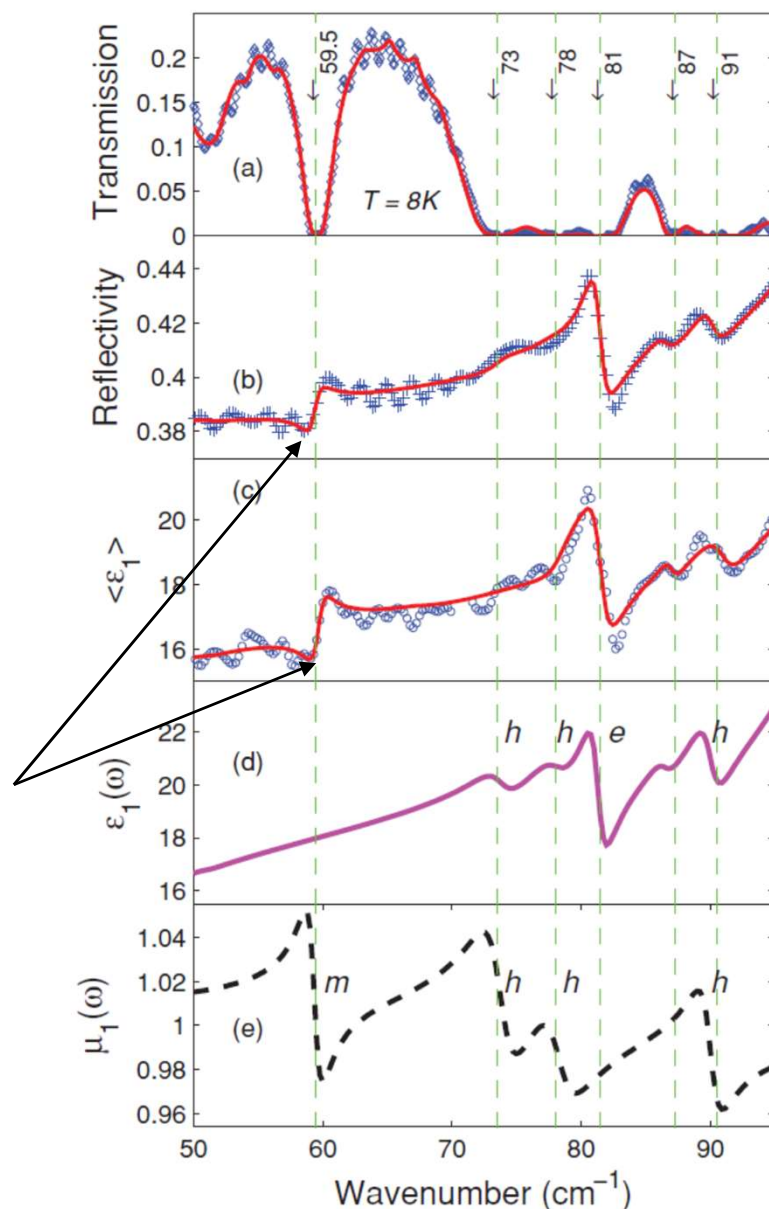
$$r = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)/\mu(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)/\mu(\omega)}}$$

Pokud tedy někde je (Lorenzova) rezonance v  $\mu(\omega)$ , pak se to efektivně chová jako převrácená Lorenzova rezonance v dielektrické funkci, tzn., má opačnou fázi.

Tímto způsobem je možno při současném měření T a R rekonstruovat  $\varepsilon(\omega)$  i  $\mu(\omega)$ .

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{S_{j,e}\omega_{j,e}^2}{\omega_{j,e}^2 - \omega^2 - i\gamma_{j,e}\omega},$$

$$\mu(\omega) = \mu_\infty + \sum_{j=1}^M \frac{S_{j,m}\omega_{j,m}^2}{\omega_{j,m}^2 - \omega^2 - i\gamma_{j,m}\omega}.$$



# Magneto-spectroscopy on topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

optical spectroscopy: A. Dubroka (MU Brno)  
M. Orlita (LNCMI Grenoble),  
I. Mohelský (LNCMI Grenoble, BUT Brno)

sample growth: G. Springholz (Uni Linz)

MUNI



CEITEC

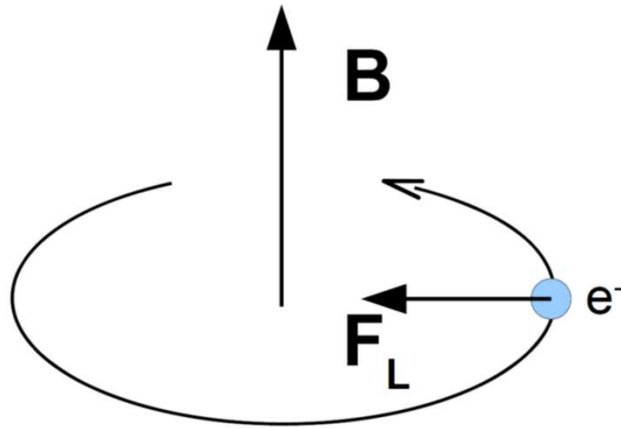
central european institute of technology  
BRNO | CZECH REPUBLIC



JOHANNES KEPLER  
UNIVERSITY LINZ | JKU

# Cyclotron frequency

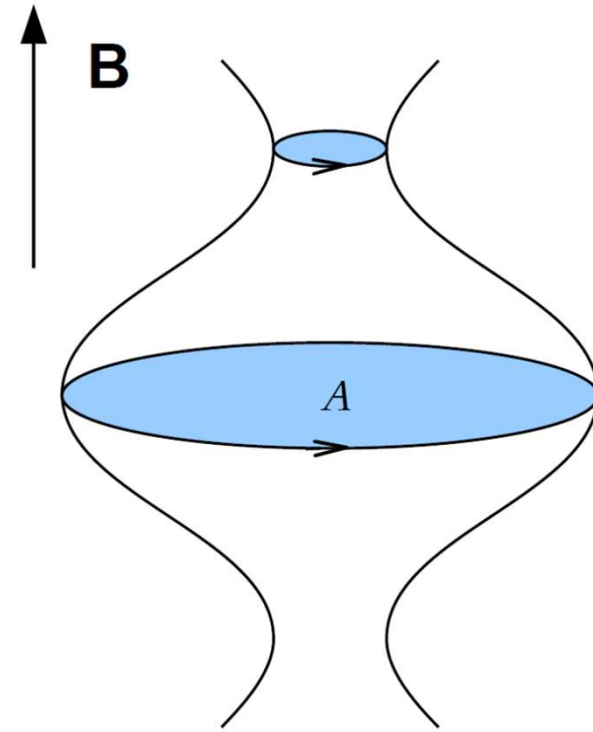
Classical free electron in magnetic field



$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

Cyclotron frequency

Electrons in a solid



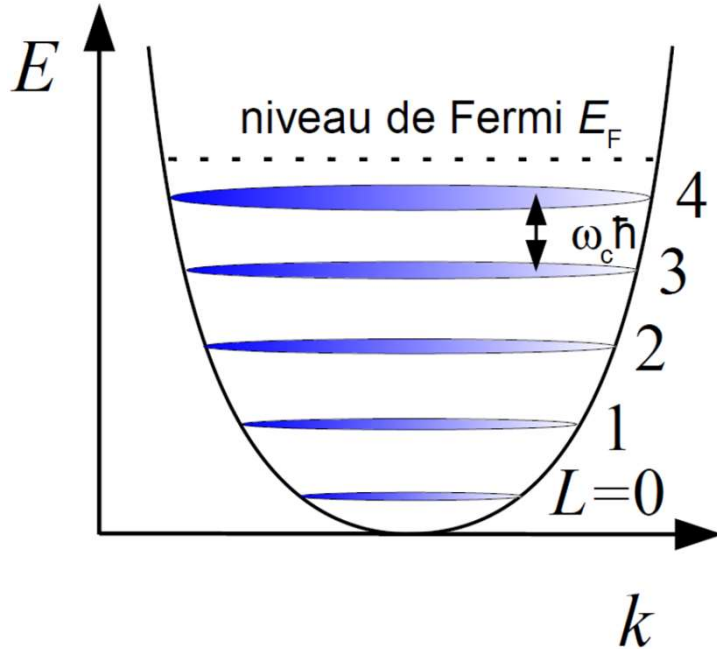
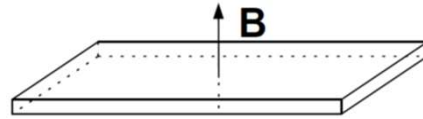
$$\omega_c = \frac{eB}{m_c}, \quad m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(E)}{\partial E}$$

$A$  = surface of the orbit

$m_c$  = cyclotron mass

# Landau levels in two dimensions

Electron gas in 2D:  
with parabolic dispersion



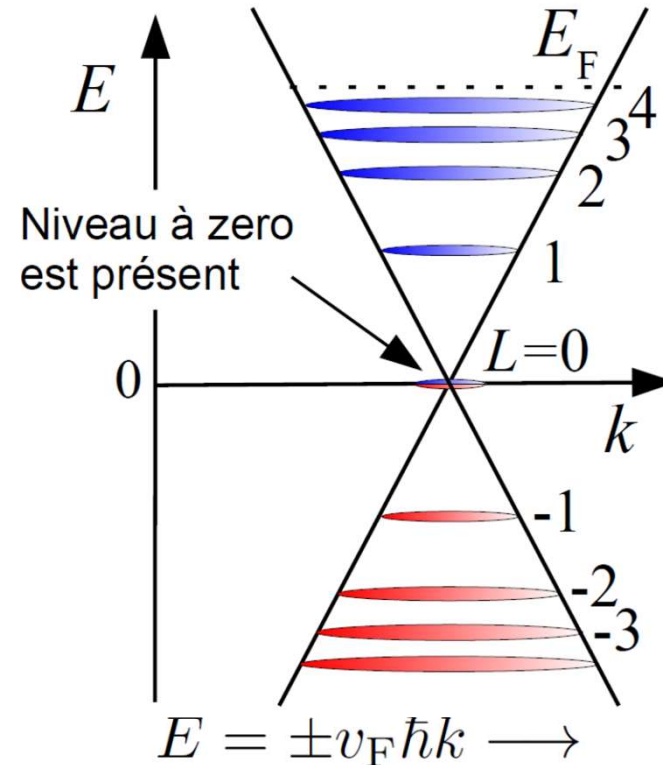
$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \longrightarrow$$

$$E_L = \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2}\right)$$

$$L = 0, 1, 2, \dots, \quad \omega_c = \frac{eB}{m_c}$$

L.D. Landau, Z. Phys. 64, 629 (1930)

relativistic particles with zero mass:  
linear dispersion

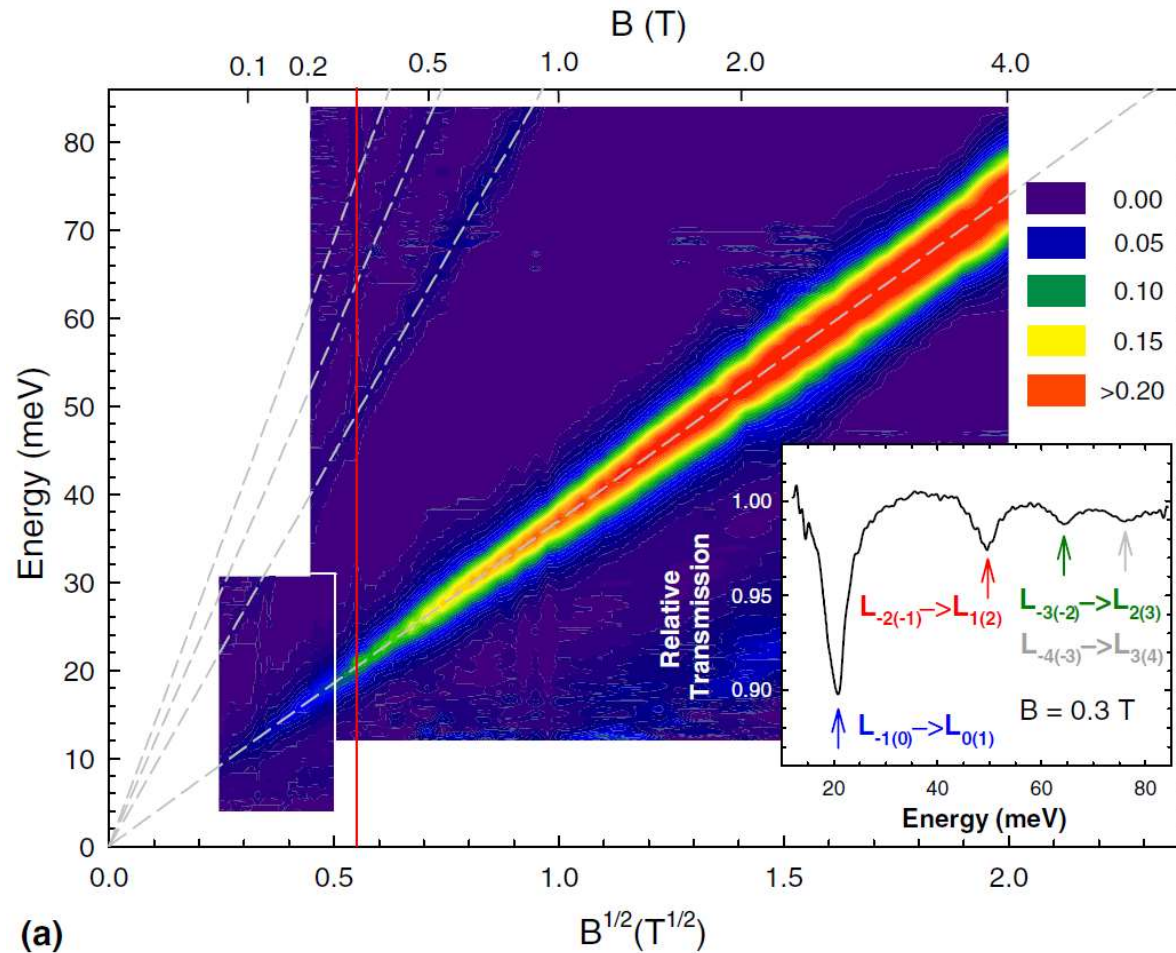


$$E_L = \text{sgn}(L) \sqrt{2e\hbar v_F^2 |LB|}$$

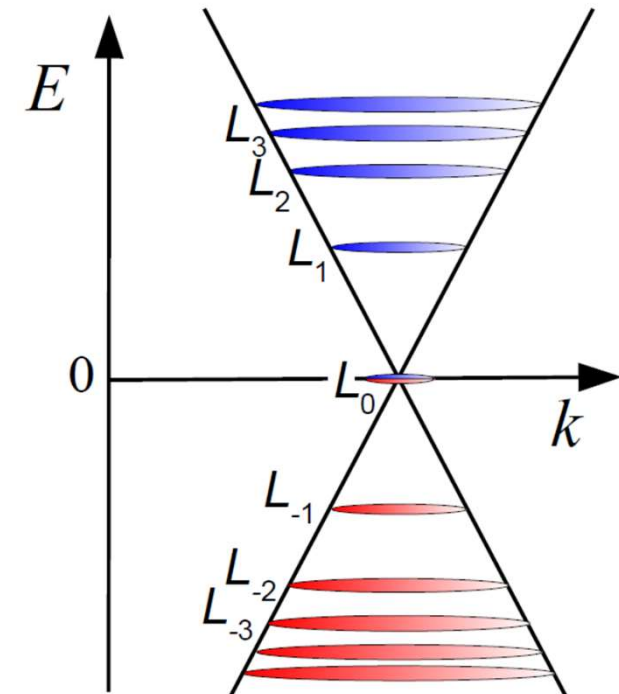
$$L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

I.I. Rabi, Z. Phys. 49, 507 (1928)

# Landauovy hladiny v grafénu



(a) M. Orlita *et al.* PRL (2008)



$$E = \pm v_F \hbar k \longrightarrow$$

$$E_L = \text{sgn}(L) \sqrt{2e\hbar v_F^2 |LB|}$$

$$L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

# Landau Levels in $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Absorbance

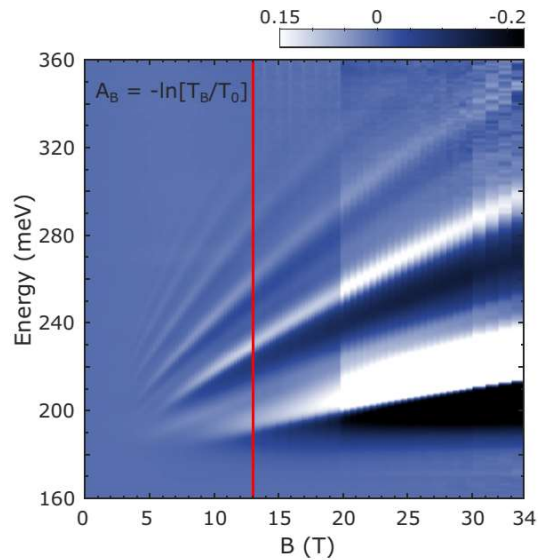


FIG. 5. Relative magnetoabsorbance  $A_B$  from Fig. 4, visualized as a false-color plot. The vertical red line separates the data collected using the superconducting and resistive coils, below and above 13 T, respectively.

Druhá derivace absorbance

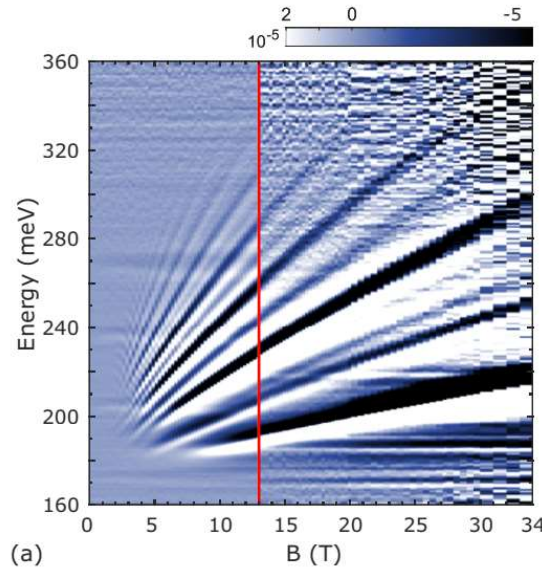
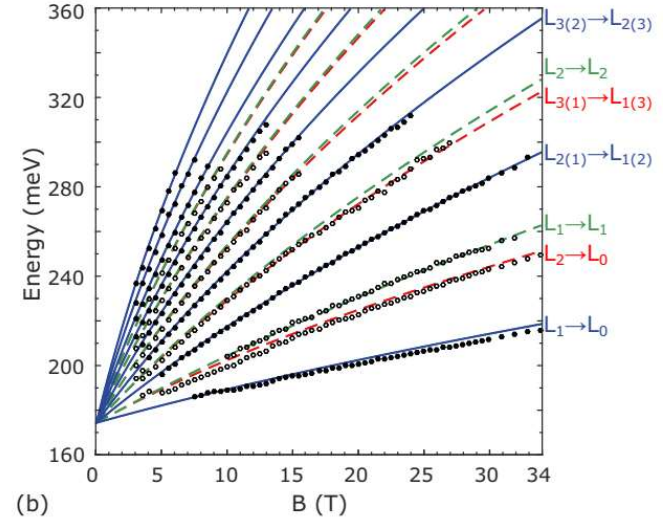


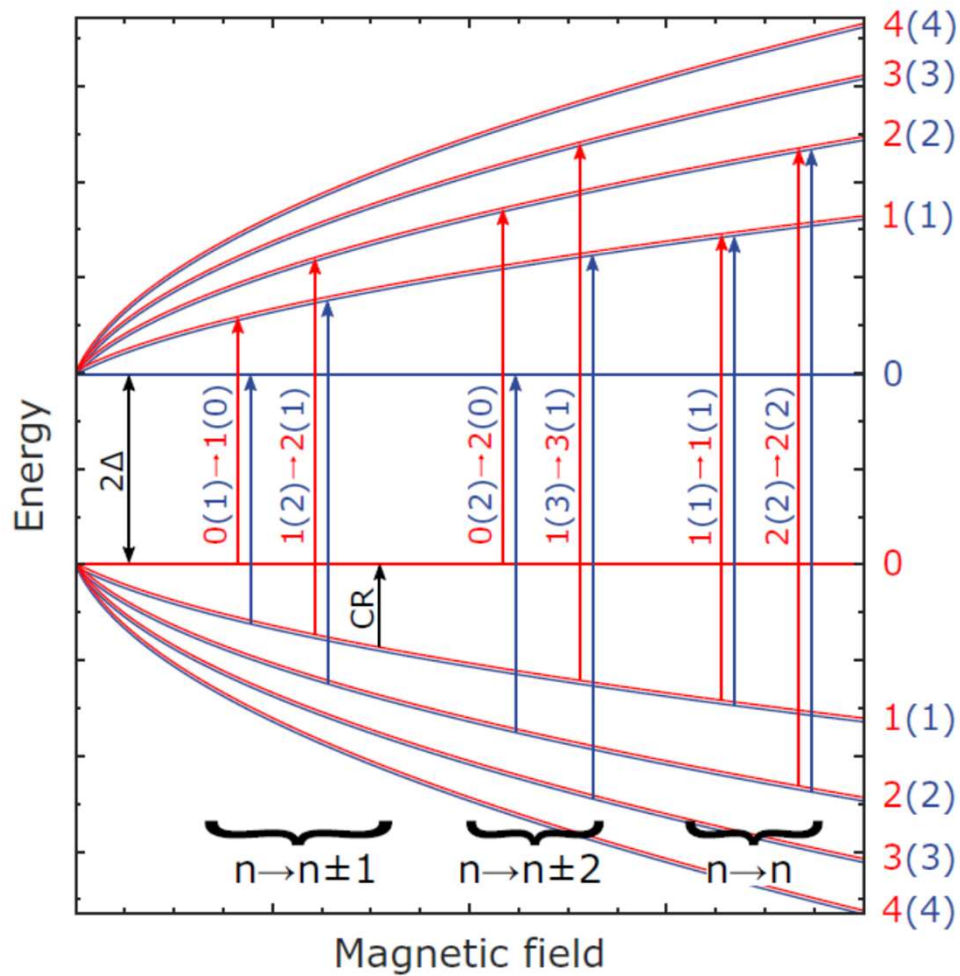
FIG. 6. (a) False-color plot of the second derivative of relative magnetoabsorbance in the middle infrared spectral range  $d^2A_B/d\omega^2$ . The vertical red line separates the data collected using the superconducting and resistive coils, below and above 13 T, respectively. (b) The deduced minima of  $d^2A_B/d\omega^2$  associated with the positions of interband inter-LL excitations. The solid (open) circles correspond to positions of dominant (weak) lines in the spectra. The lines correspond to the theoretically expected positions of resonances that follow three different selection rules:  $n \rightarrow n \pm 1$  (solid blue line),  $n \rightarrow n \pm 0$  (dashed green line), and  $n \rightarrow n \pm 2$  (dashed red line).



- Druhá derivace  $d^2A/d\omega^2$ , zvýraznění slabých linií na pozadí



# Landau levels of two band model of Dirac Fermions



Two band model:

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + \hbar^2 v_D^2 k^2}$$

Landau level spectrum

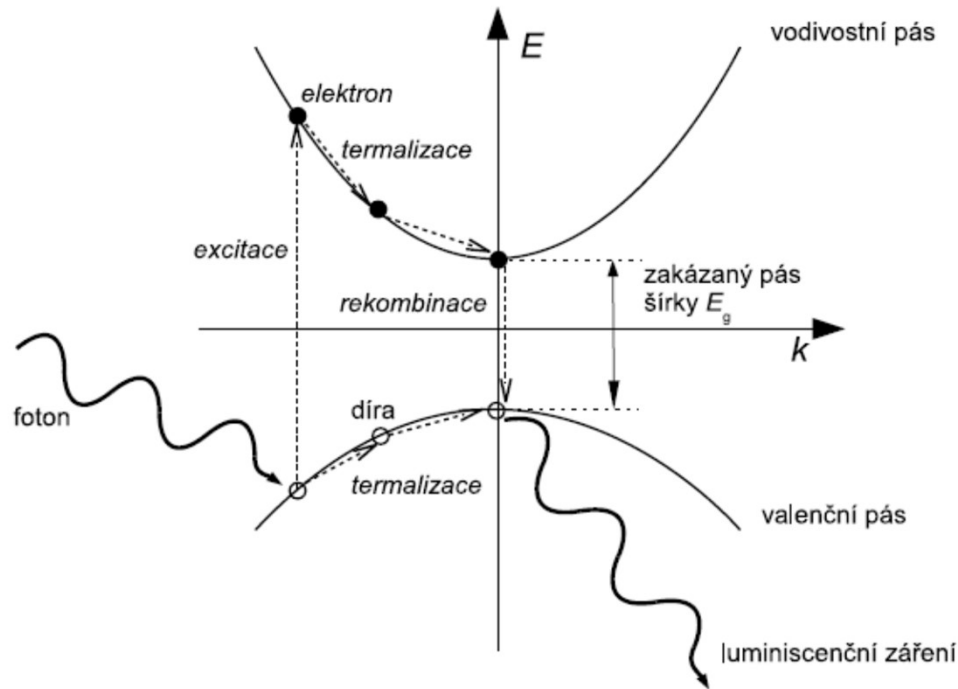
$$E_n = \pm \sqrt{v_D^2 2e\hbar B n + \Delta^2}, \text{ where } n > 0$$

Selection rule  $n \rightarrow n \pm 1$

# 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               |

# luminiscenční spektroskopie

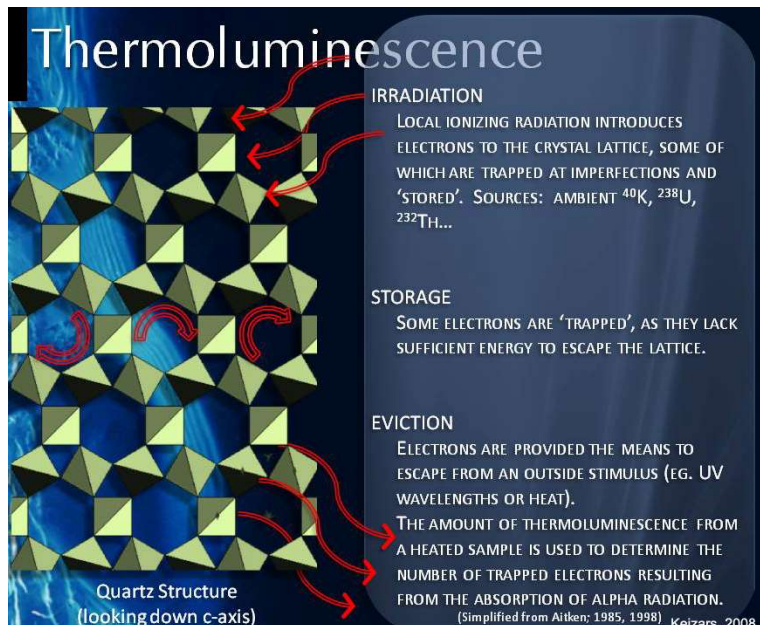


- excitovaná látka (opticky, termálně, elektricky ...) emituje elmag. záření, o jehož spektrální intenzitu resp. polarizační stav se zajímáme
- v procesu termalizace se „ztratí“ informace o energii excitačního záření. Je třeba odlišovat od Ramanské spektroskopie
- Ramanská spektroskopie – neelastický rozptyl, energie rozptýleného záření jsou v charakteristickém odstupě od excitační energie. Koherentní proces
- foto-luminiscence: deexcitace z termálně relaxovaných stavů – nekoherentní proces, energie nezávisí na energii excitačního laseru.

# fotoluminiscence

typu excitace se typicky promítá do názvu:

- foto-luminiscence (v chemii často fluorescence, případně pro dlouho žijící stavy fosforescence). - excitace opticky, typicky laserem.
- elektro-luminiscence – excitace náboje elektricky (foto-diody)
- emisní spektrum: pozorování termálního záření (záření černého tělesa) - typicky astronomie
- termoluminiscence – (potřeba odlišovat od záření černého tělesa) – emise dlouhožijících stavů po zahřátí - používané také na historické datování



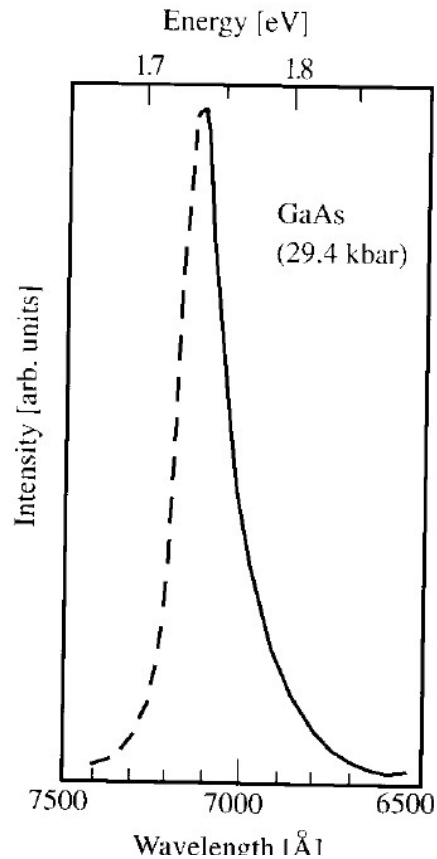
Termoluminiscence fluoritu ( $\text{CaF}_2$ )



zdroj: wiki

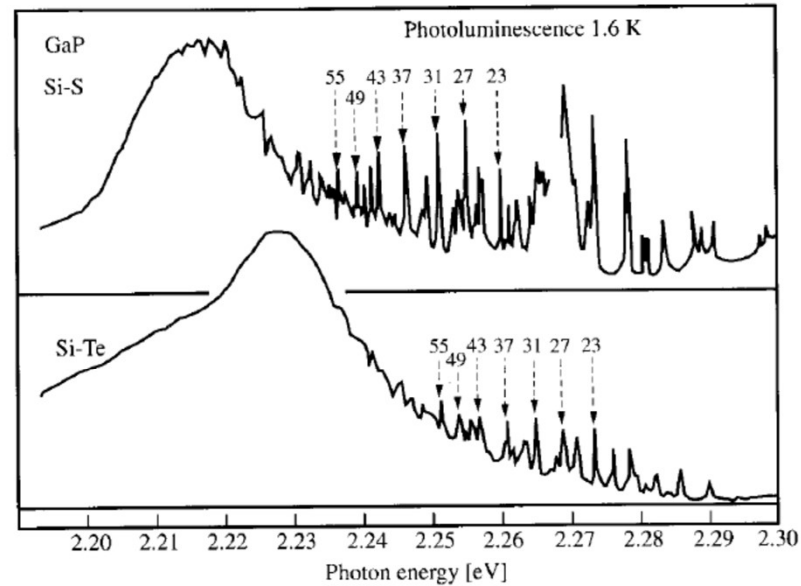
# Příklady fotoluminiscence (převzato z Yu & Cardona)

fotoluminiscence  
mezipásového přechodu

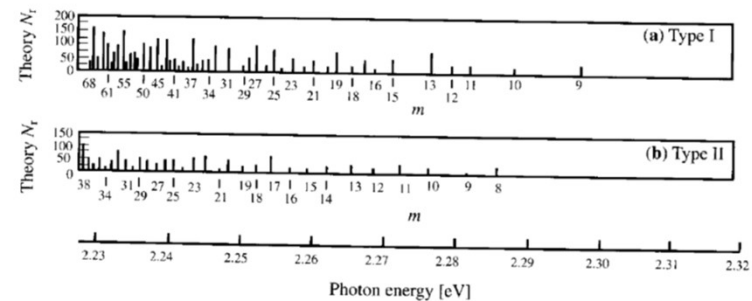


**Fig. 7.3.** Photoluminescence spectrum due to band-to-band transition in GaAs measured (*broken line*) at room temperature and a pressure of 29.4 kbar. The theoretical curve (*solid line*) is a plot of the expression (7.12) intensity, approximately proportional to  $\exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$ , with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

fotol. mezi donorovými – akceptorovými stavy (DAP)

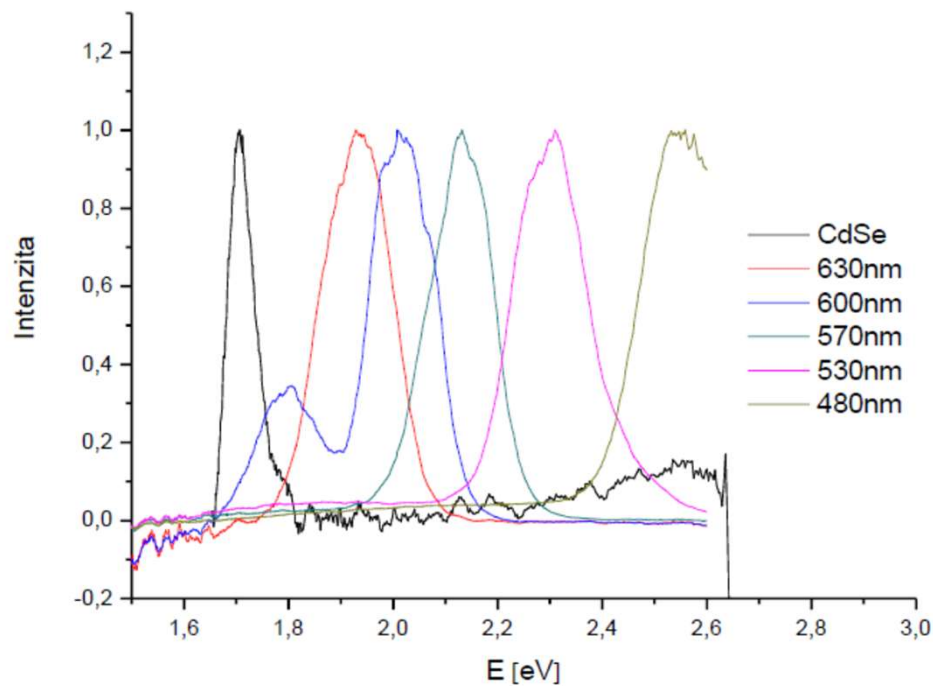


**Fig. 7.6.** DAP recombination spectra in GaP containing S-Si and Te-Si (type I) pairs measured at 1.6 K. The integers above the discrete peaks are the shell numbers of the pairs which have been identified by comparison with theoretical plots similar to those in Fig. 7.5. (From [7.22])



**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])

# Příklady fotoluminiscence



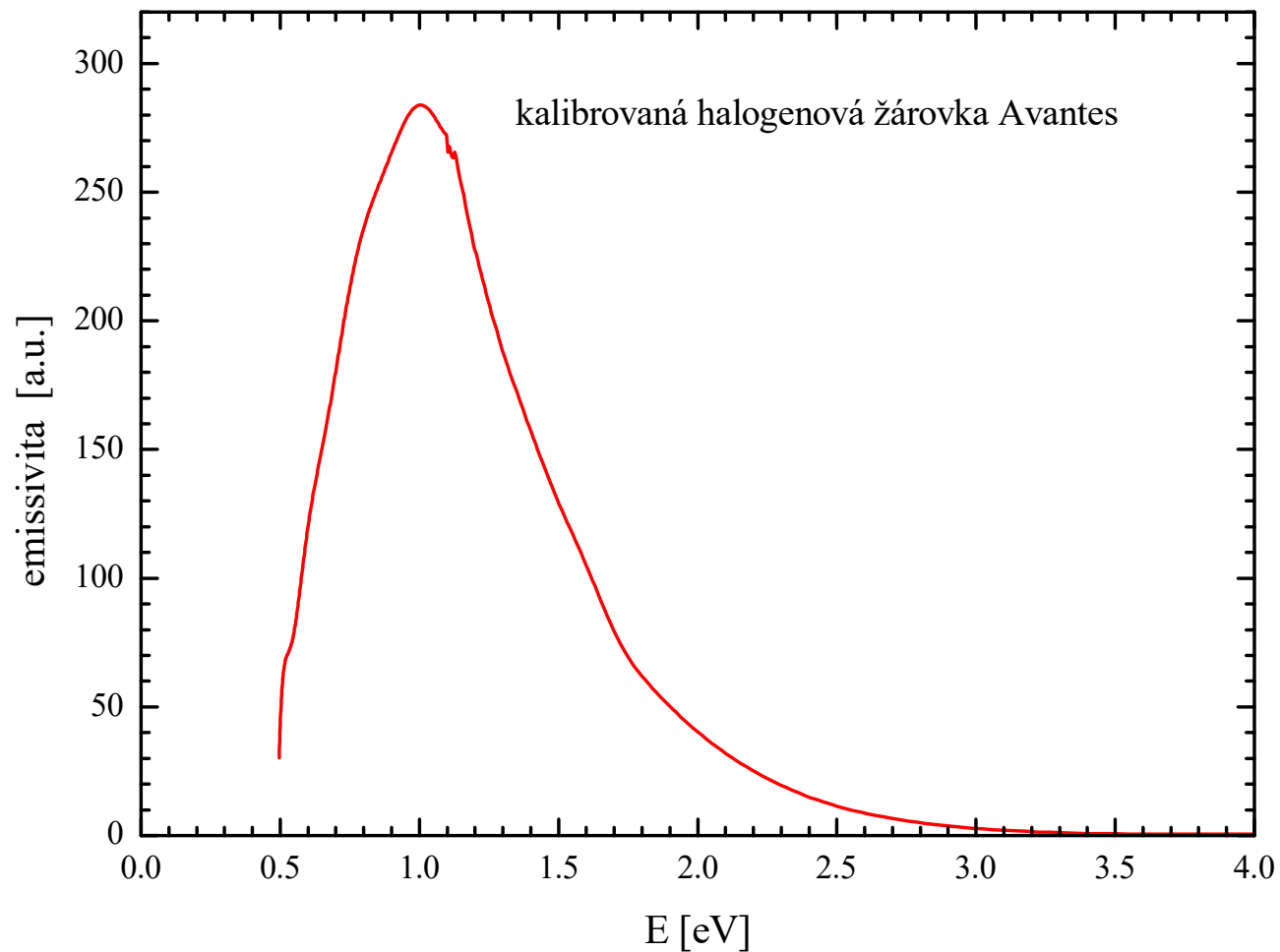
- Luminiscence v CdSe koloidních kvantových tečkách různé velikosti, excitace laserem na 3.08 eV

- 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



# Ramanova spektroskopie

- Část záření dopadajících na materiál se rozptýlí na nehomogenitách materiálu (buď 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 spektroskopii.
- 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

$$\begin{aligned} P_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) &= (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \\ &\quad \times \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \end{aligned}$$

což pomocí vzorců pro  
trigonometrické funkce  
lze přepsat na

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

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

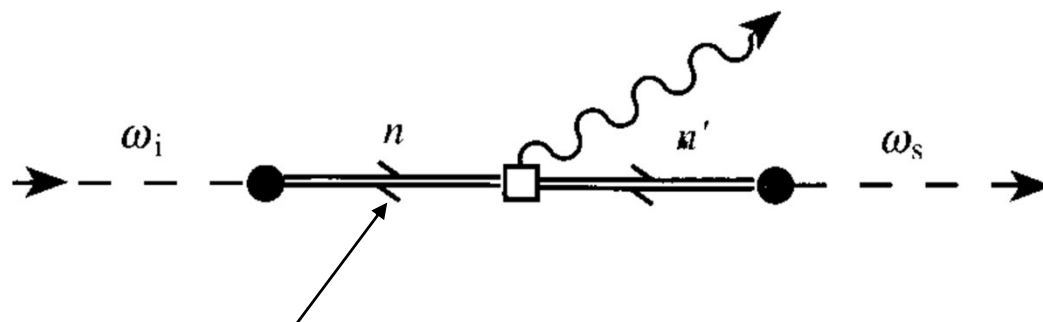
Propagators

----- Photon

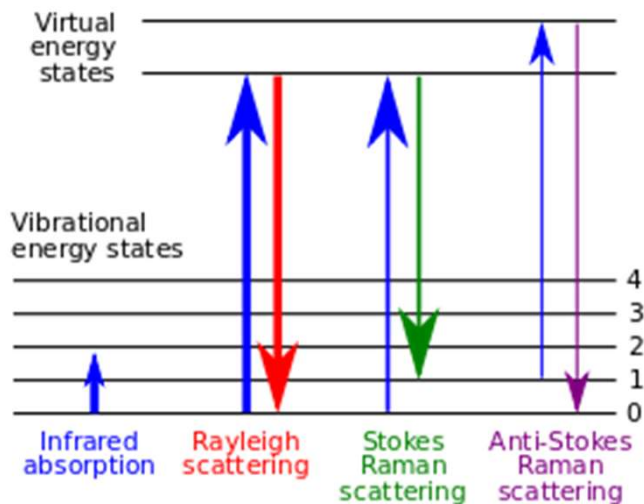
====> Electron-hole pair or exciton

~~~~~ Phonon

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



# 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,

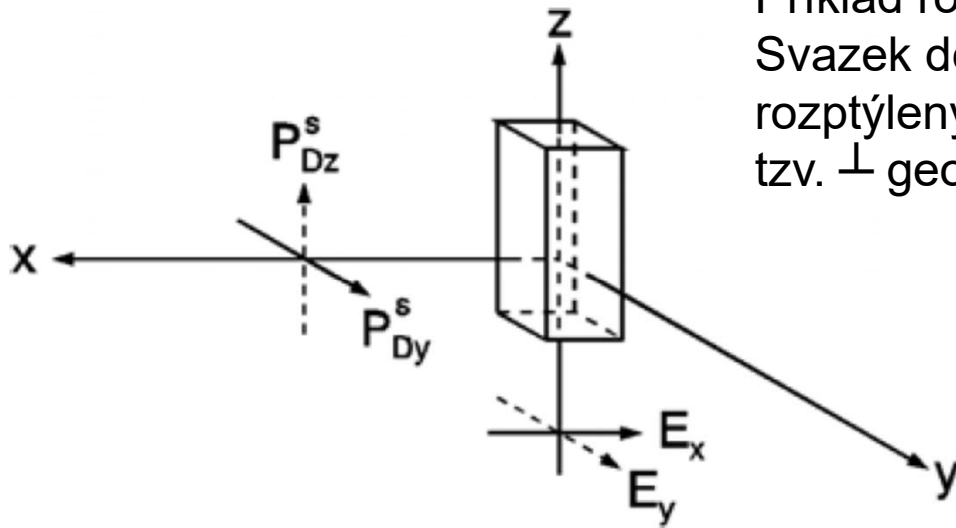
$$(\partial\chi/\partial\mathbf{Q})$$

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  $90^\circ$  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:

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

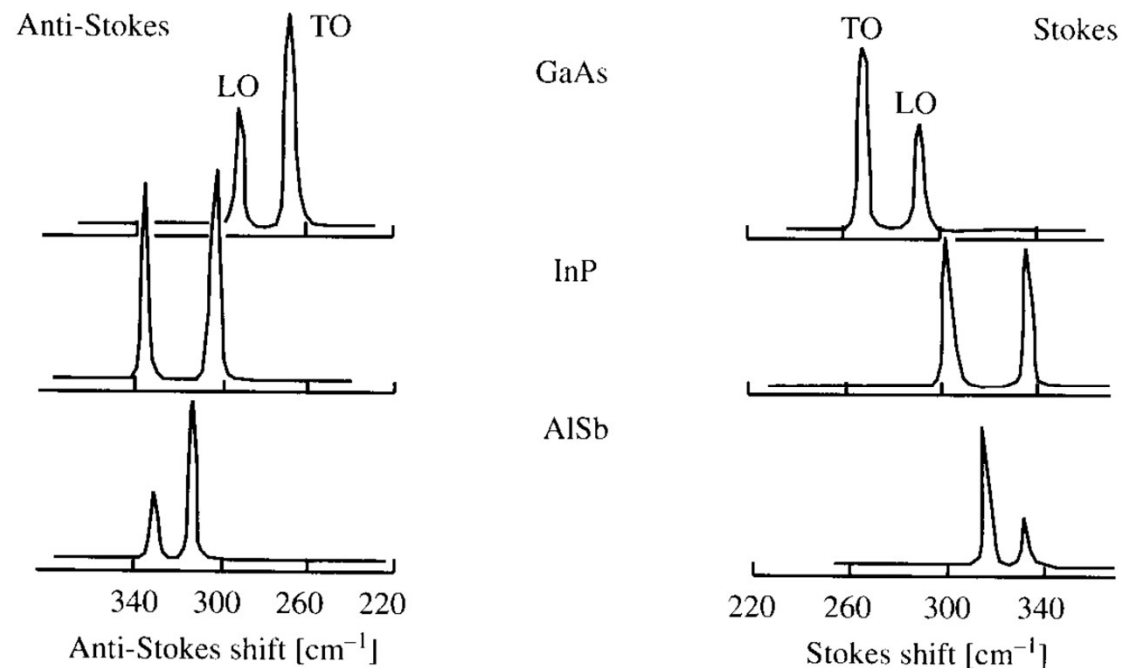
**Table 7.2.** Raman selection rules for backscattering geometries in zinc-blende-type crystals.  $d_{\text{TO}}$  and  $d_{\text{LO}}$  denote the non-zero Raman tensor elements for the TO and LO phonons, respectively.  $y'$  and  $z'$  denote the  $[011]$  and  $[0\bar{1}1]$  axes, while  $x''$ ,  $y''$  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 spetra



**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])

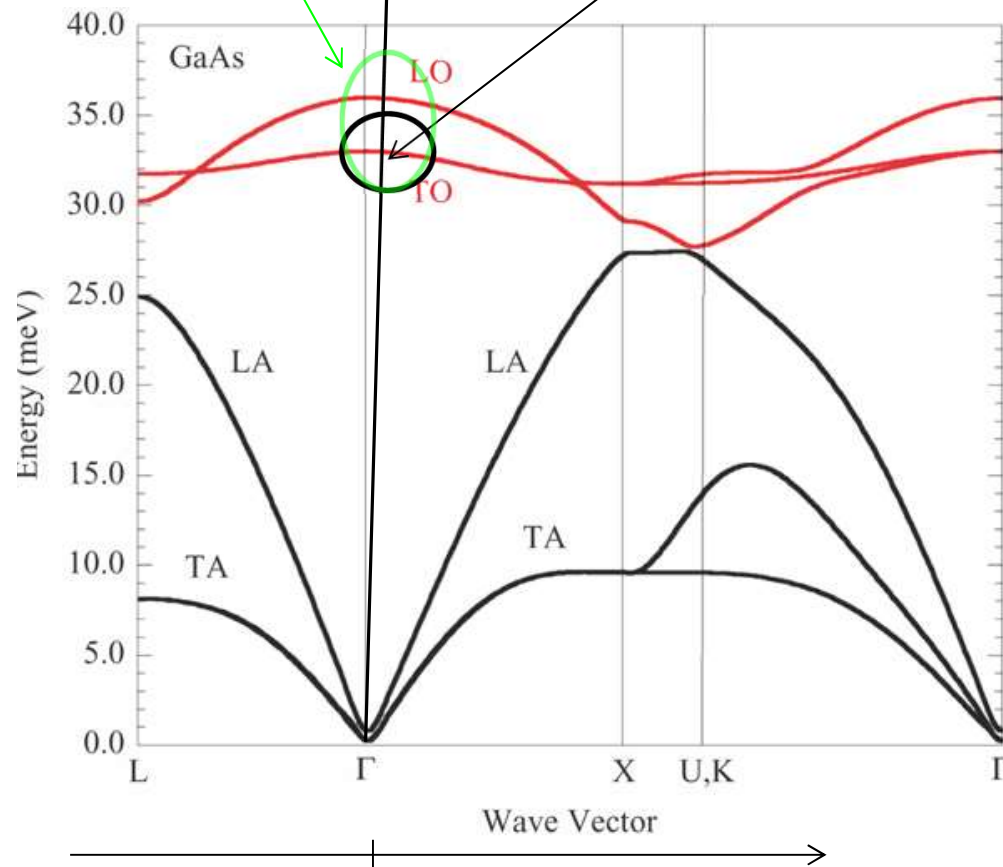
- typickým ramanským signálem jsou vibrační pásy. Ramanská spektroskopie se tedy vedle infračervené spektroskopie řadí k tzv. vibračním spektroskopiím
- velmi vzácně se v ramanském spektru detekují příspěvky vodivostních elektronů

# Velikost vlnového vektoru záření a disperze fononů

Emise LO a TO fononu  
v Ramanském procesu

Disperzní relace záření je velmi „strmá“:  
 $E = \hbar\omega = \hbar ck$

absorpce fotonu (pouze) TO fononem,  
foton je TO vlna (sonda)



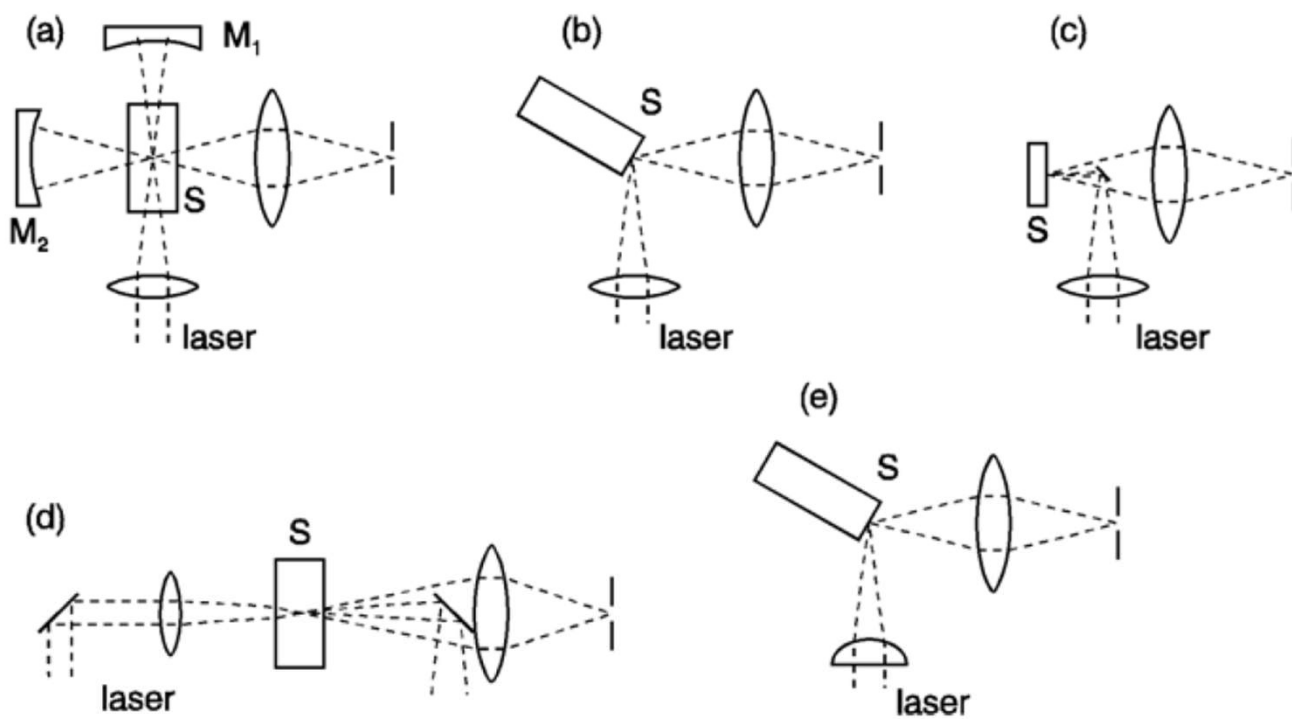
Absorbce fotonu je doprovázena  
absorbci jeho kvaziimpulzu –  
vlnový vektor světla je  $k_f = 2\pi / \lambda$  kde  
 $\lambda \sim 30 \mu\text{m}$

Hranice Brillouinovy zóny je  $k_{\text{BZ}} = \pi/a$  kde  
 $a \sim 0.5 \text{ nm}$  je velikost elementární buňky

$\Rightarrow k_f \ll k_{\text{BZ}}$ , tzn. v optickém ( a taky  
Ramanově procesu) se absorbují fonony  
pouze ze středu Brillouinovy zóny.

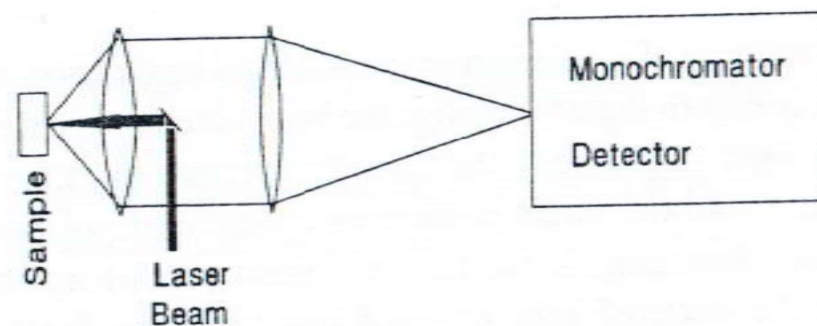


# geometrie měření Ramanského rozptylu



**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<sub>1,2</sub>: mirrors)

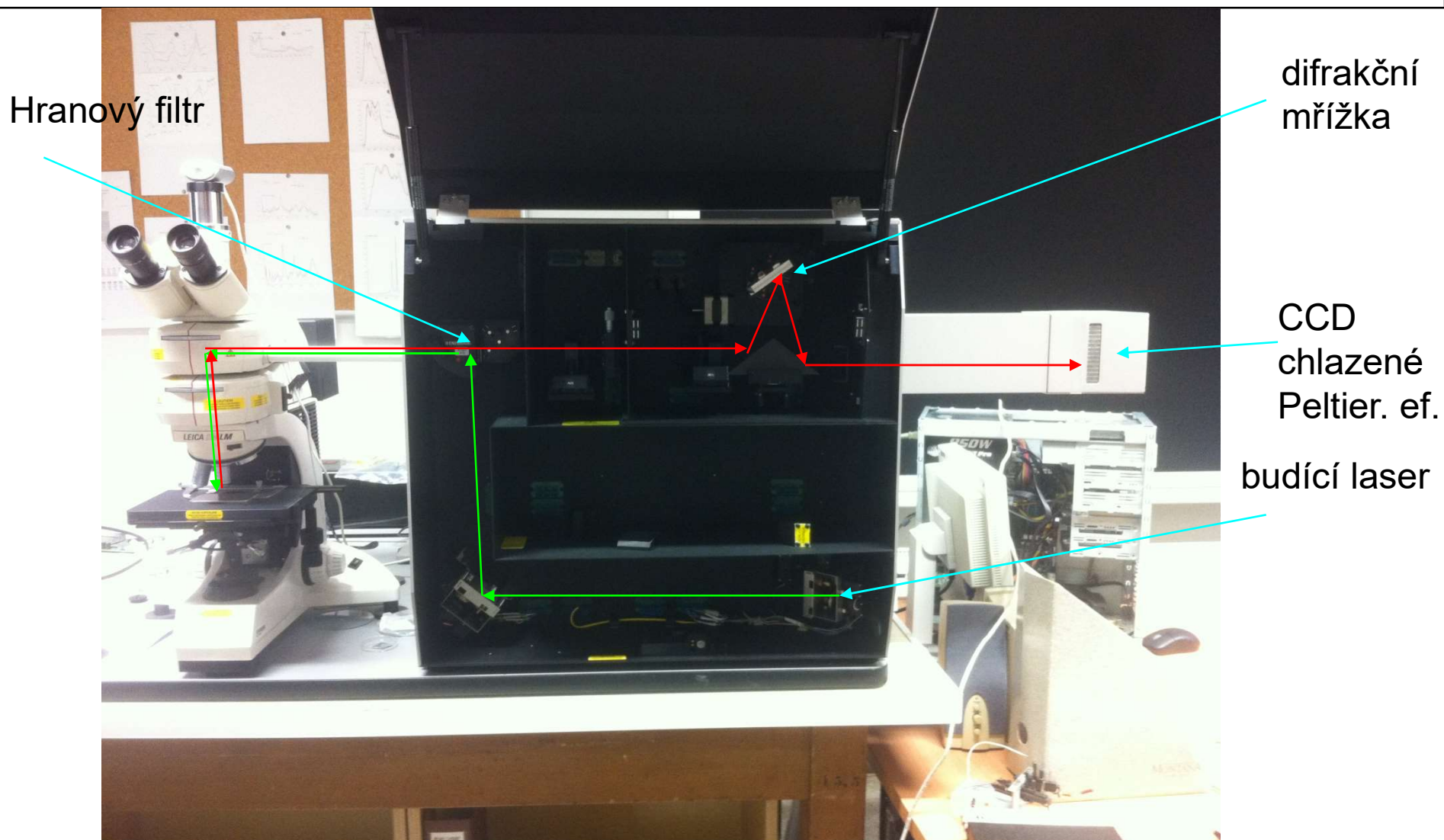
- zpětný rozptyl použitý kompatibilní s mikroskopem. Fokuse laseru a sběr Ramanova záření je tou samou čočkou.



# Ramanský spektrometr

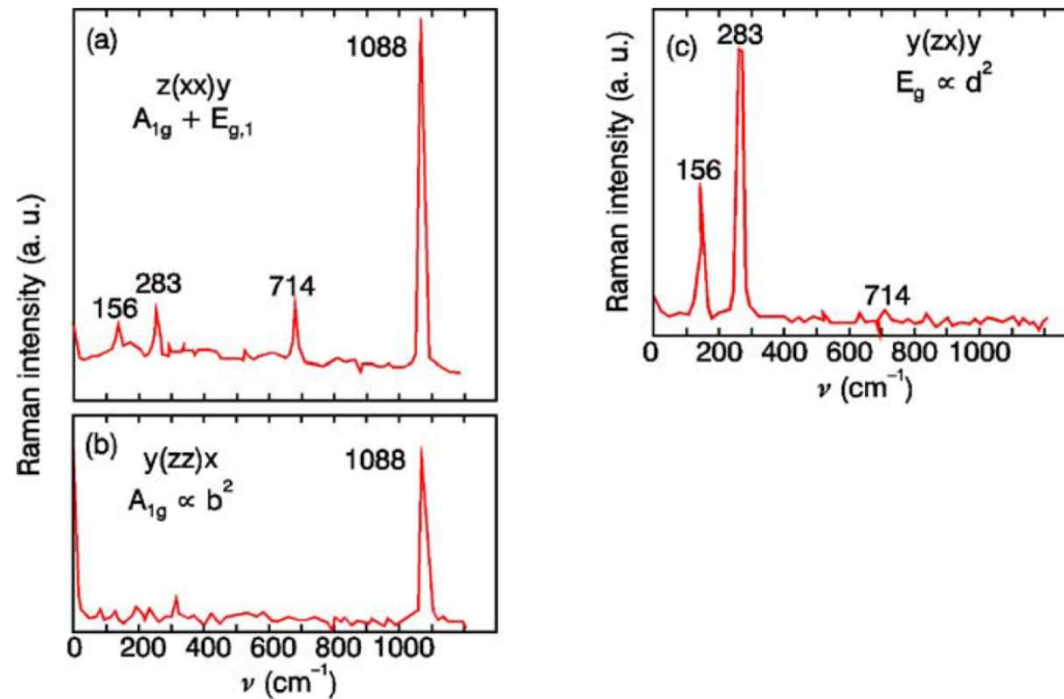
- monochromatické buzení laserem nejčastěji ve viditelné oblasti, ale možno v infra nebo UV
- velmi častá kombinace se standardním (optickým) mikroskopem - fokusace svazku na difrakční limitu cca ~ mikrometry. Malá fokální stopa je výhodou oproti infračervené spektroskopii.
- spektrometry:
  - klasické 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

# Ramanský spektrometr Renishaw na UFKL



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

# Ramanská spektra kalcitu $\text{CaCO}_3$



**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  $1088 \text{ cm}^{-1}$  is  $A_{1g}$ , from (c) the modes at  $156$  and  $283 \text{ cm}^{-1}$  are  $E_g$ , and thus the mode at  $714 \text{ cm}^{-1}$  is also  $E_g$ ; after [9.4]

$\text{CaCO}_3$  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

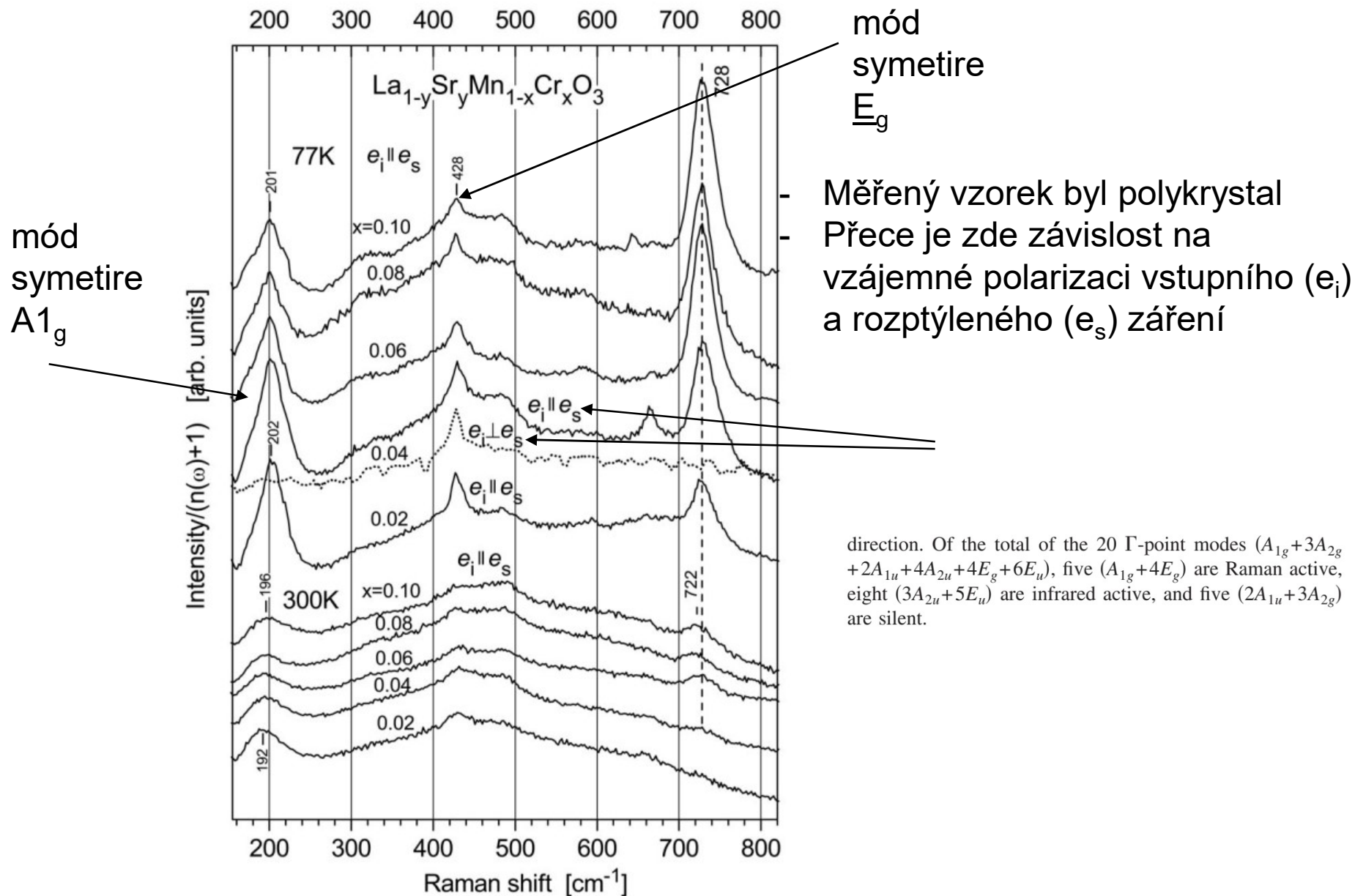
Porto notace

a(bc)d, písmena odpovídají kartézským osám

a,d ... polarizace dopadajícího a rozptýleného záření

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

# Závislosti na polarizaci



direction. Of the total of the 20  $\Gamma$ -point modes ( $A_{1g}+3A_{2g}+2A_{1u}+4A_{2u}+4E_g+6E_u$ ), five ( $A_{1g}+4E_g$ ) are Raman active, eight ( $3A_{2u}+5E_u$ ) are infrared active, and five ( $2A_{1u}+3A_{2g}$ ) are silent.

# Teplotní závislost Ramanova rozptylu

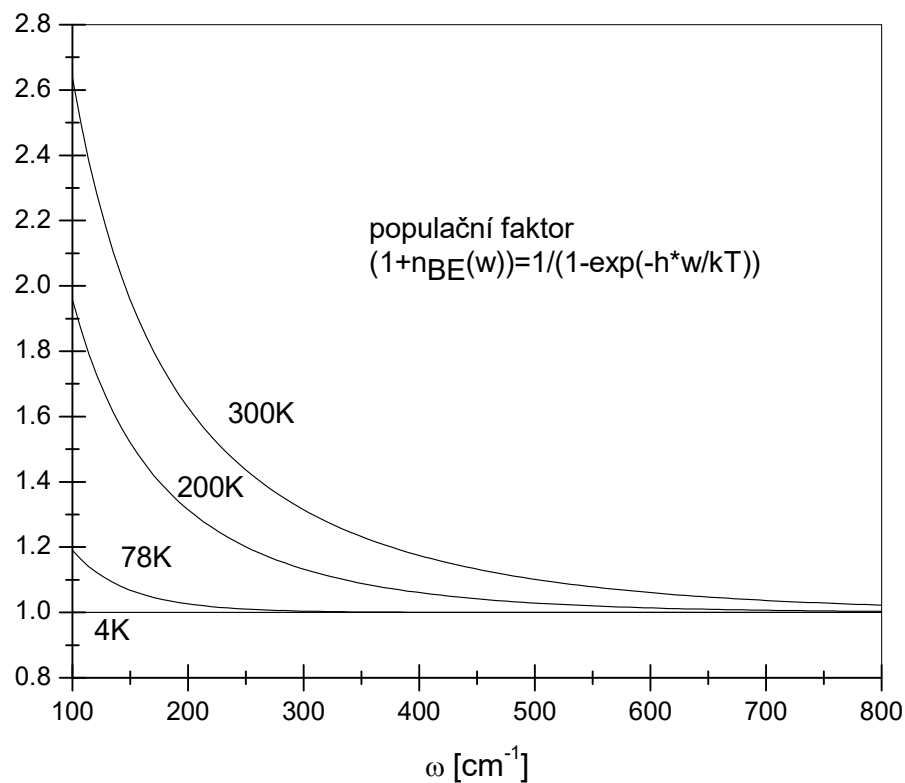
populační faktor anti- stokesovy větve:

$$n_{BE}(\omega) = 1/(\exp(h\omega/kT) - 1)$$

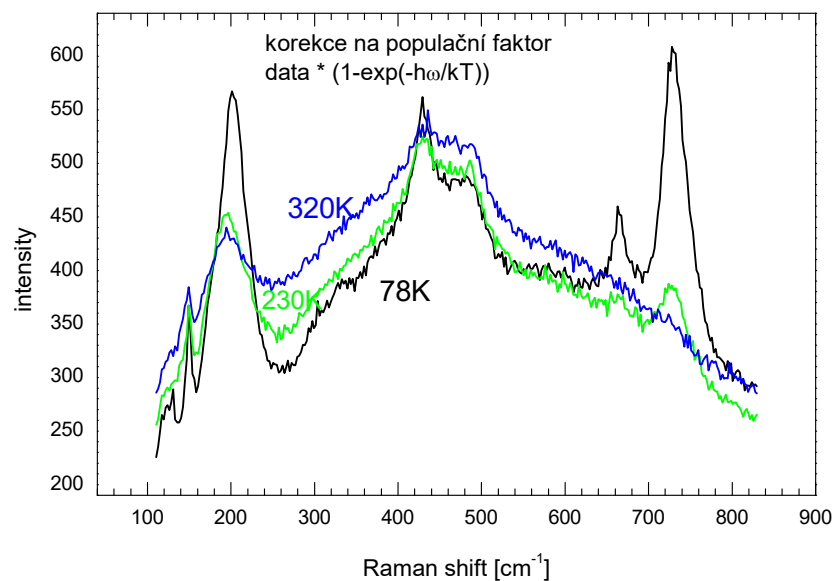
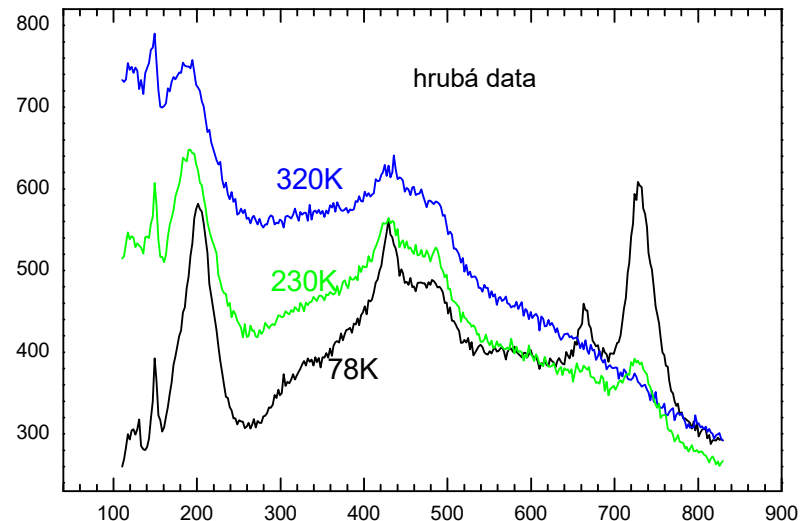
populační faktor stokesovy větve:

$$1 + n_{BE}(\omega) = 1/(1 - \exp(-h\omega/kT))$$

$n_{BE}(\omega)$  = Bose-Einsteinova statistika



La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, x=4%, 488nm



# 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.

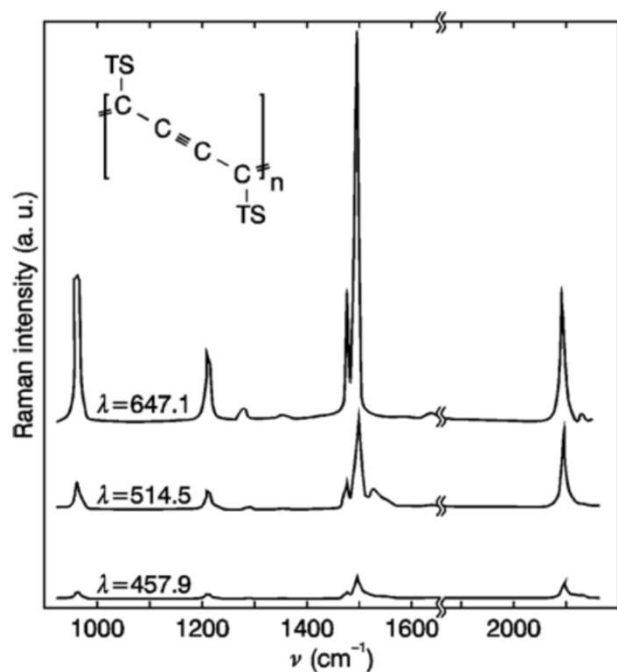


Fig. 9.14. Raman spectra of polydiacetylene-TS as excited with different lasers of equal intensity; after [9.8]. Insert: chemical structure of the polymer

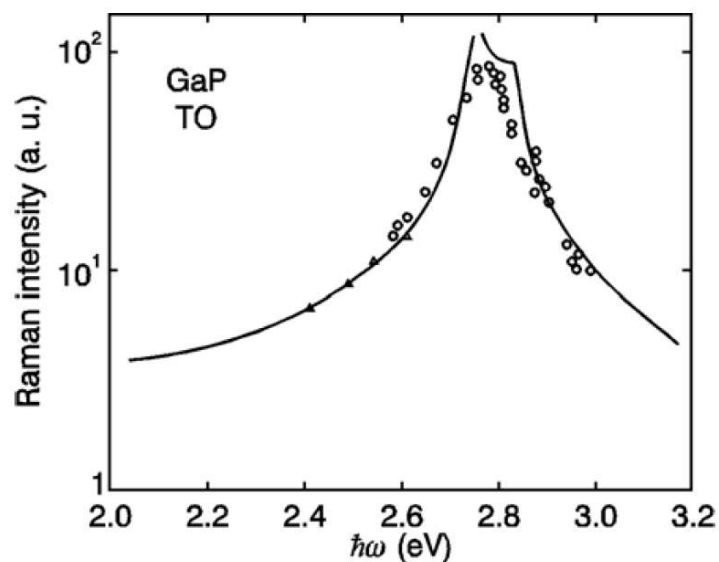
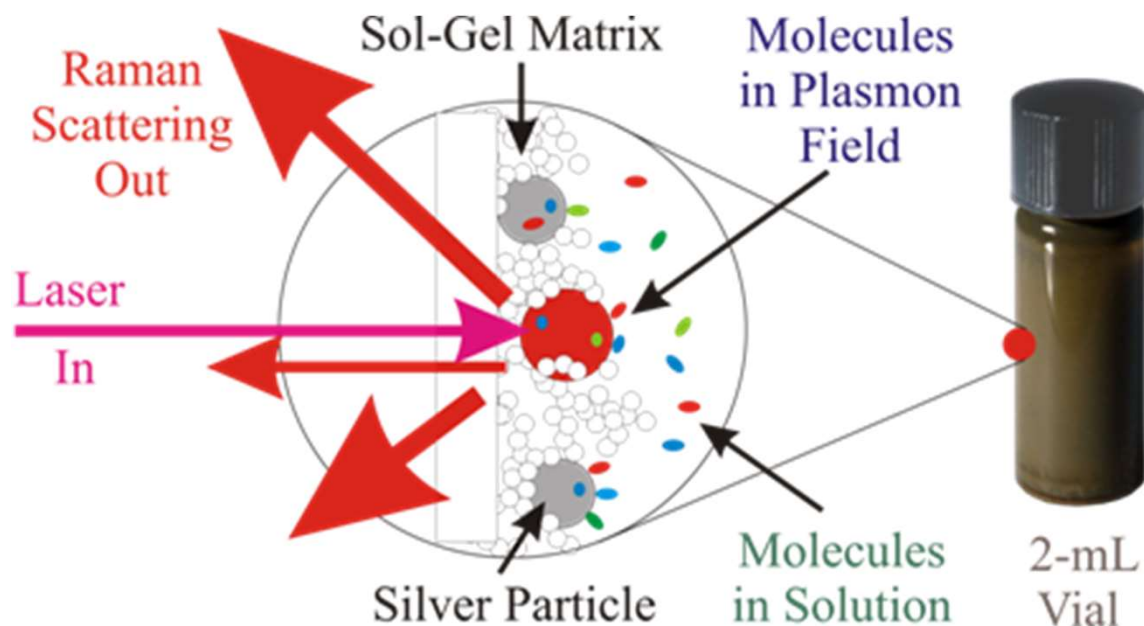


Fig. 9.15. Resonance Raman cross section for the optical mode at 365 cm<sup>-1</sup> in GaP. The full drawn line is calculated; after [9.9]

# SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)

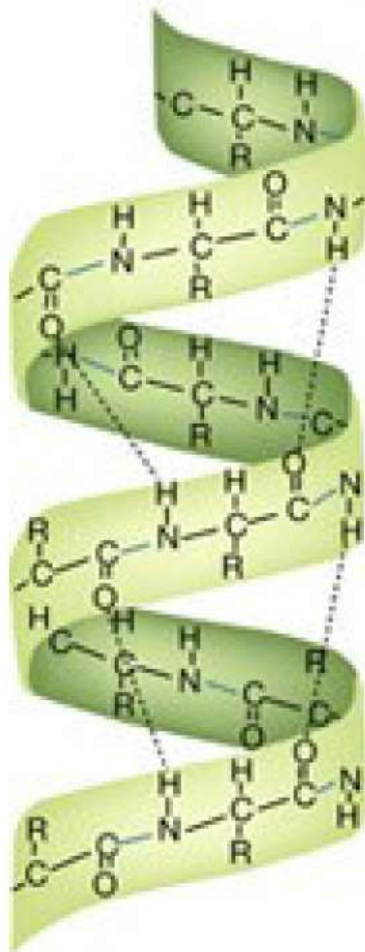
- Ramanský signál může být zesílen o mnoho řádů (až  $10^7$  i vyšší) když je detekovaný materiál v blízkosti strukturovaného kovového materiálu. Typicky se používá buď drsná kovová podložka nebo nanokuličky (zlato, stříbro).
- Světlo vybudí v kovu povrchový plazmon který na rezonanční frekvenci řádově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



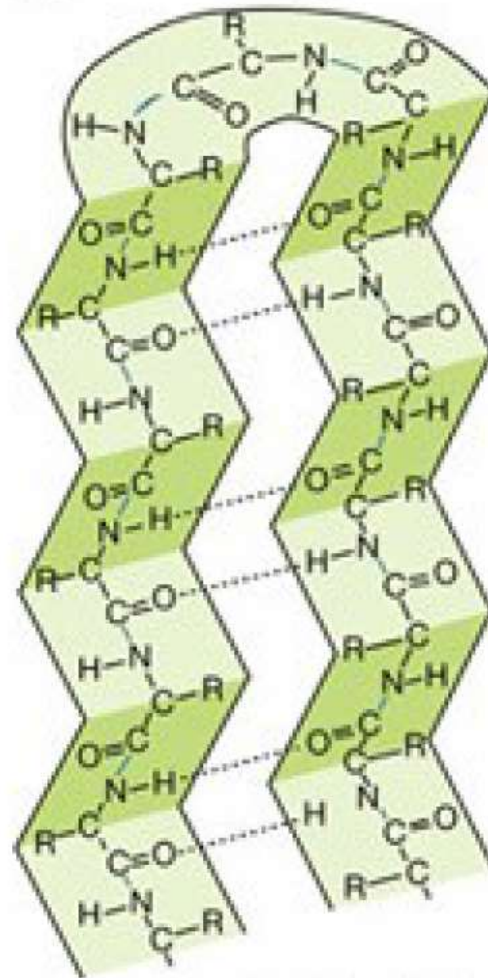


# Určování sekundární struktury proteinů

peptide vibrations



$\alpha$ -helix



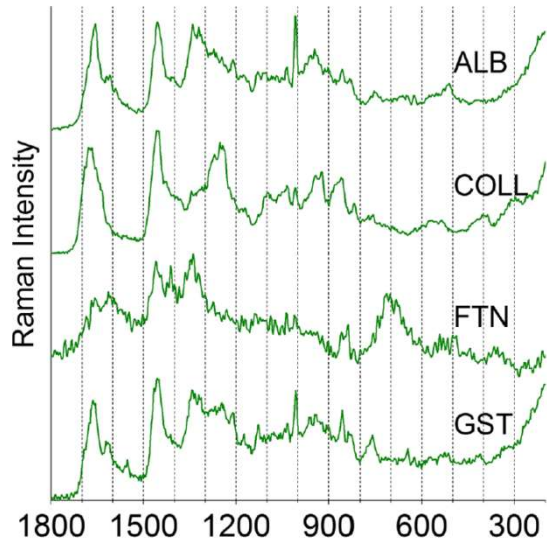
$\beta$ -pleated sheet

the secondary structure is stabilised using hydrogen bonds

effect of the secondary structure on Amide bands [1/cm]:

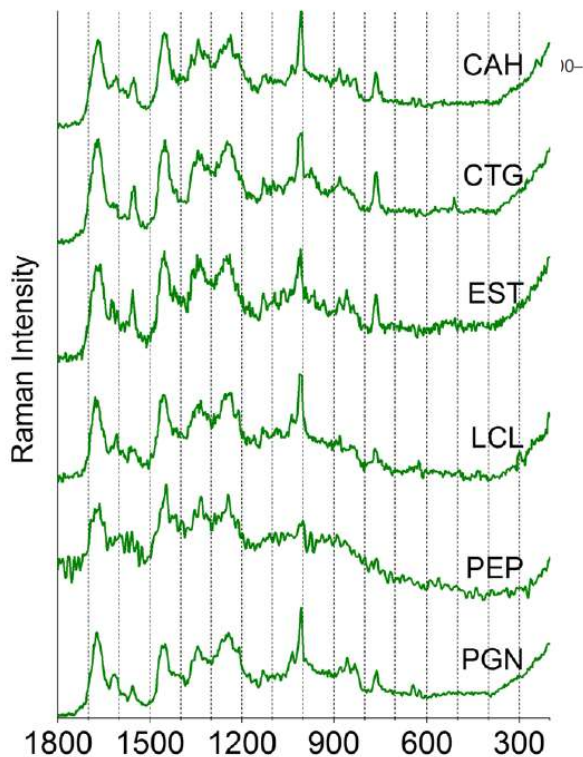
|             | Amide I   | Amide III |
|-------------|-----------|-----------|
| alpha-helix | 1645-1660 | 1265-1300 |
| beta-sheet  | 1665-1680 | 1230-1240 |
| beta-turns  | 1640-1690 | 1290-1330 |
| unordered   | 1660-1670 | 1240-1260 |

using the vibrational information (strength of the peaks in the bands), relative abundance of the individual secondary coordinations can be quantified



**Figure 5.** Raman spectra of the  $\alpha$ -helix proteins at 532 nm in the 1800–200  $\text{cm}^{-1}$  range.

ALB- albumin  
 COLL – collagens  
 FTN - Ferritin  
 GTN – Glutathione transferases



**Figure 8.** Raman spectra of the  $\beta$ -sheet proteins at 532 nm in the 1800–200  $\text{cm}^{-1}$  range.

CAH- Carabonic anhydrase, CTG – alpha-chymotrypsinogen A  
 EST – enzyme EC, LCL – lecitins, PEP – poepsin, PGN - pepsinogen

A special interest is directed to the secondary structure of proteins. Among the most important groups of proteins, we can include the  $\alpha$ -helix and the  $\beta$ -sheet structures. Raman spectroscopy of protein secondary structure has followed the approach taken by CD studies. It has focused on the correlation of the position of the amide I and amide III vibrations with the crystallographically determined fraction of each secondary structural element present in protein. Typical wavenumbers for  $\alpha$ -helix and  $\beta$ -sheet structures are: 1662–1655 and 1272–1264  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ), 1674–1672 and 1242–1227  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta$ ), respectively, for amide I and amide III modes.<sup>[3]</sup>

# Ramanova spektroskopie proteinů

Viz přehledový článek A. Rygula et al, J. Raman spectrosc. 2013, 44,1061

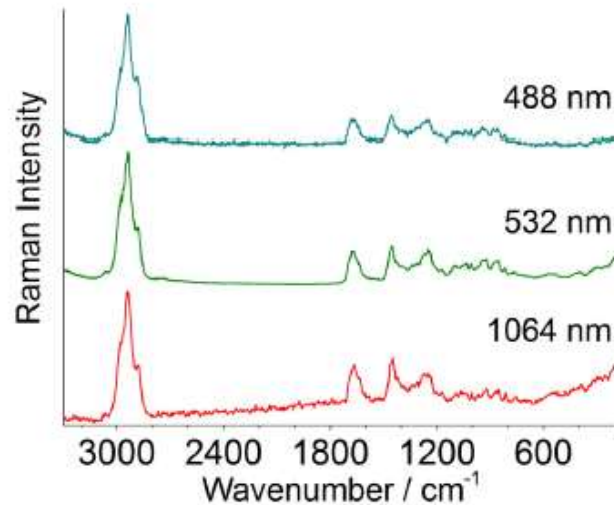


Figure 1. Raman spectra of collagen from a rat tail at 488 nm (blue), 532 nm (green) and 1064 nm (red).

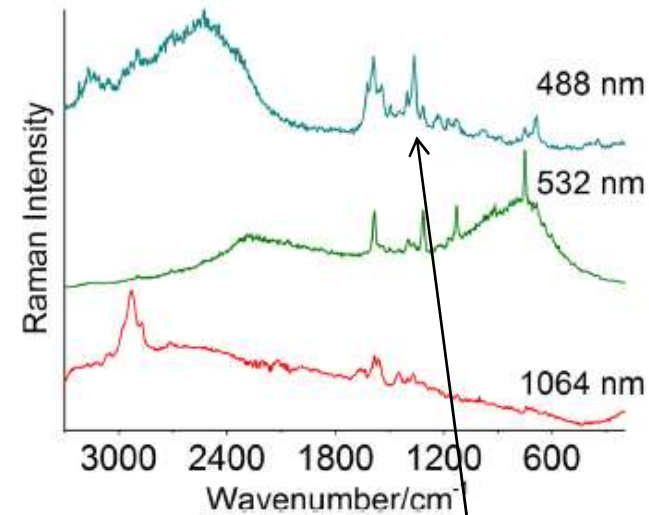


Figure 2. Raman spectra of cytochrome c at 488 nm (blue), 532 nm (green) and 1064 nm (red).

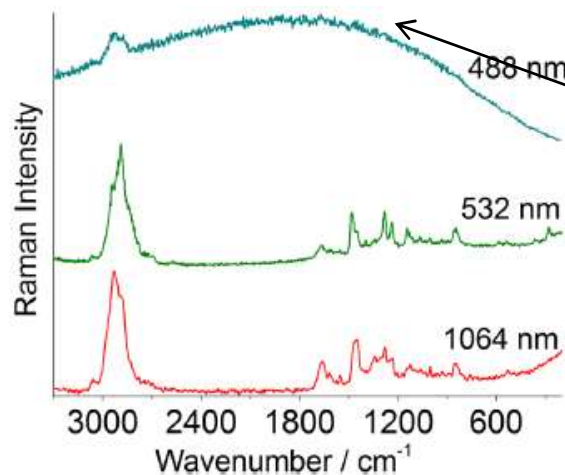


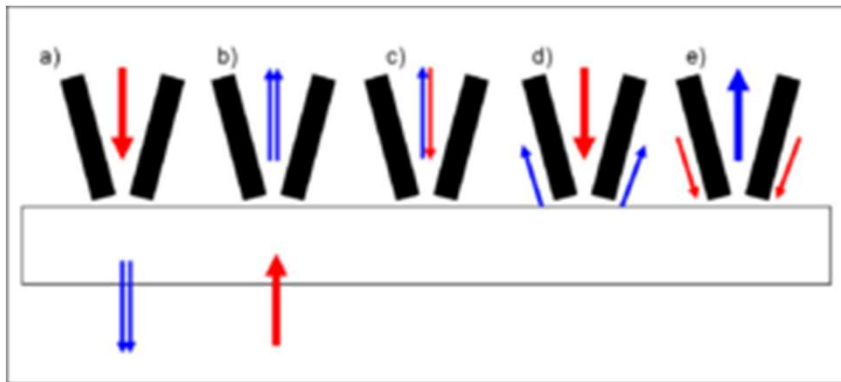
Figure 3. Raman spectra of glucose oxidase at 488 nm (blue), 532 nm (green) and 1064 nm (red).

luminescence

rezonančně zesílené pásy

# Techniky blízkého pole

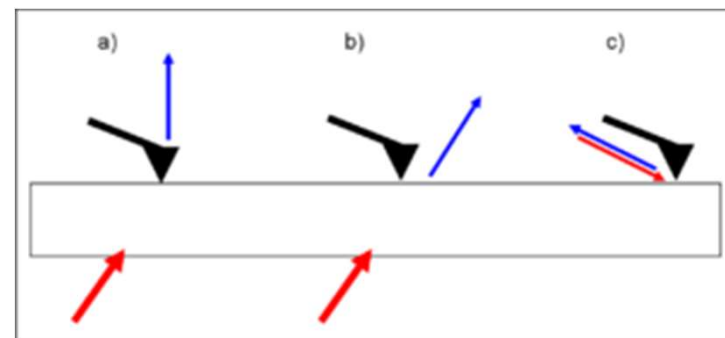
- SNOM – (scanning nearfield optical microscope), měření vzorku v blízkém poli
- aperturní SNOM – signál se sbírá velmi blízko osvitu s aperturou (protáhlé optické vlákno) s poloměrem menší než vlnová délka, typicky 20-50nm pro VIS



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

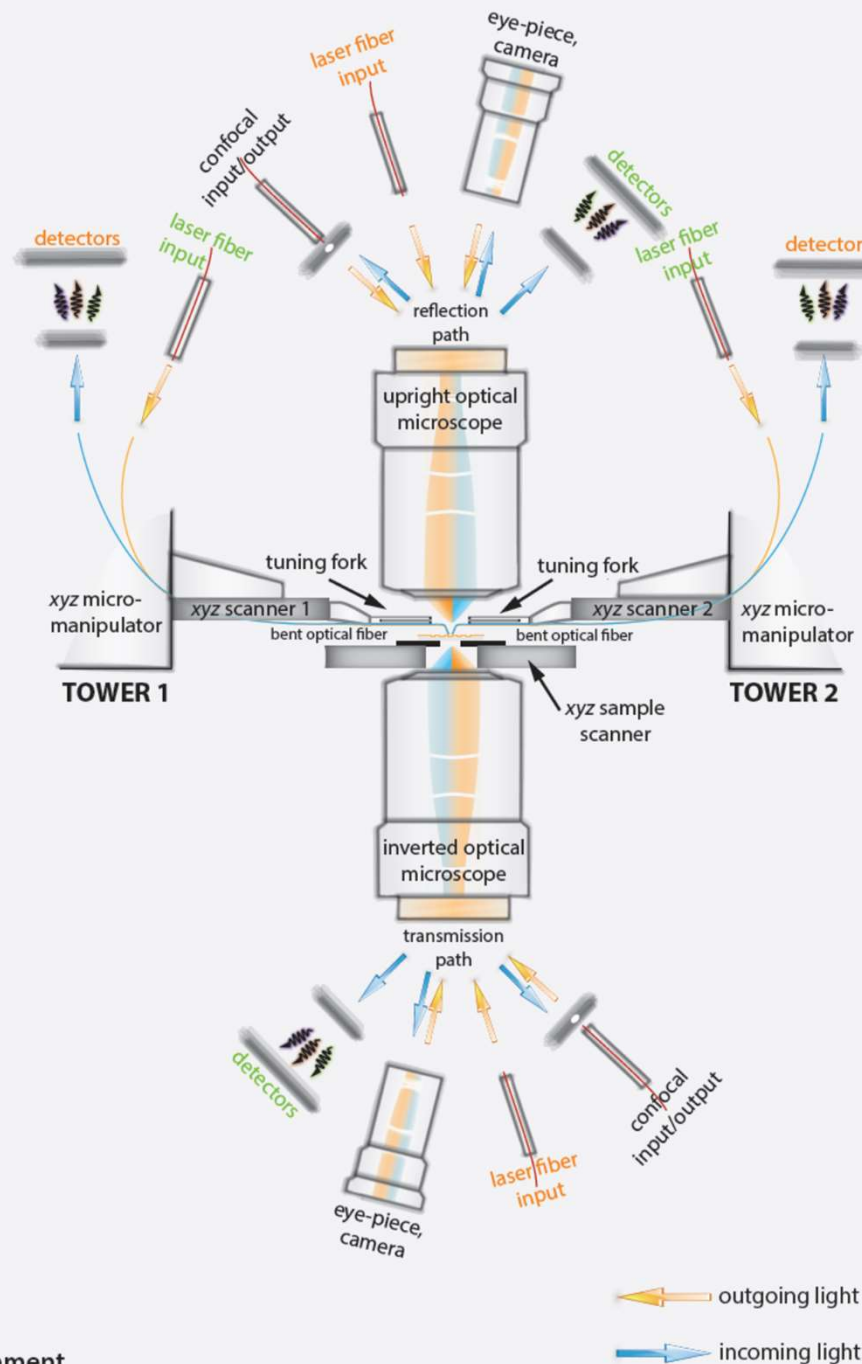
#### Optical microscopes:

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

#### Manipulators:

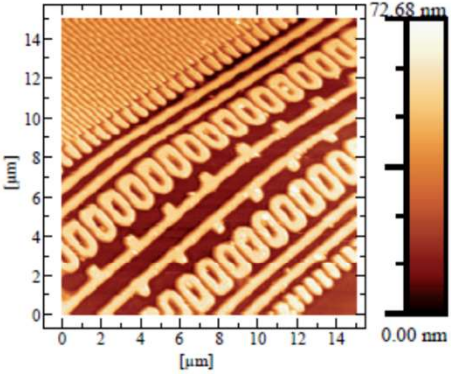
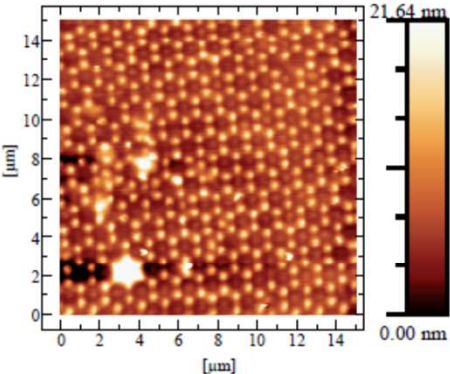
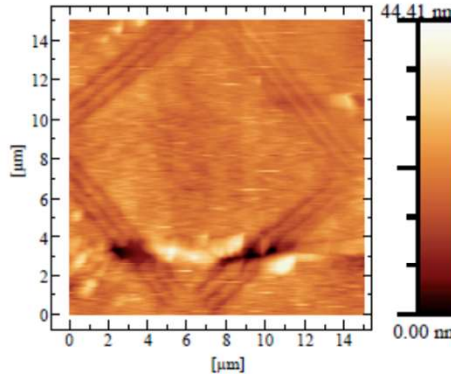
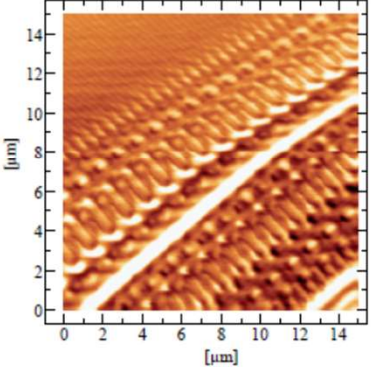
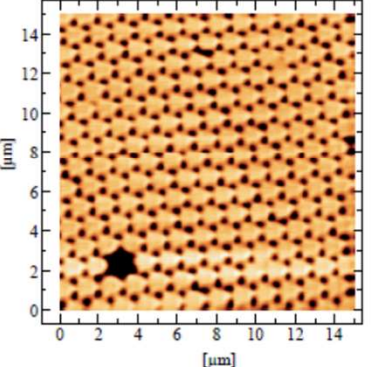
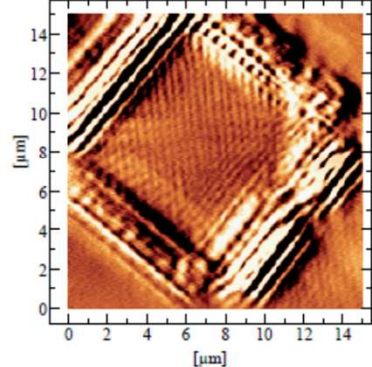
xyz scanner 1: 40 mm x 40 mm x 30 mm  
xyz scanner 2: 40 mm x 40 mm x 30 mm  
xyz sample scanner: 80 mm x 80 mm x 30 mm  
xyz micromanipulators: 5 mm x 5 mm x 10 mm

fiber probes optimized for selected measurement

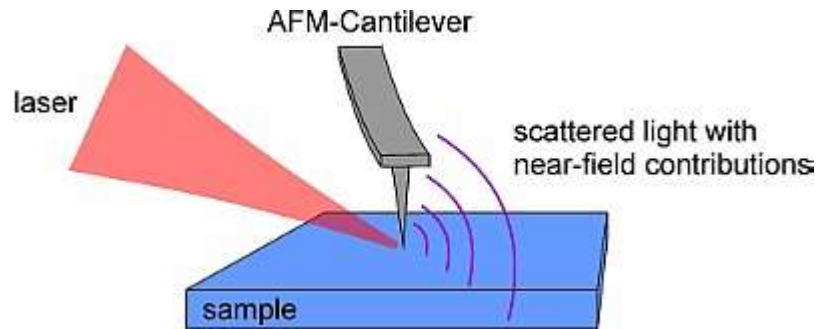


- aperturní SNOM v Ceitecu Multiview 4000
- kombinace mikroskopu AFM a SNOMu
- laterální rozlišení cca 100 nm
- útlum signálu  $10^4$ - $10^6$ . Jsou potřeba velmi citlivé detektory.
- Nejedná se o spektroskopii, typicky se měří s laserem

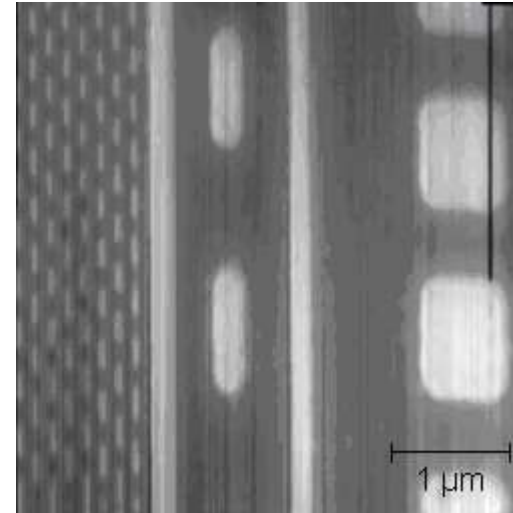
# SNOM v Ceitecu

|                   | Lithographic structure                                                                                                                                                                         | Hexacomb structure                                                                                                                                                                        | Square of three slits structures                                                                                                                               |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Topography images |                                                                                                               |                                                                                                         |                                                                             |
| SNOM images       | <p>illumination reflection</p>  <p>interaction of near-field illumination with nanometer scale structure</p> | <p>collection transmission</p>  <p>binary sample - transparent (centers) opaque (corners) features</p> | <p>collection reflection</p>  <p>four-way evanescent waves interaction</p> |

# bezaperturní SNOM



zdroj: Helmholtz centrum Dresden

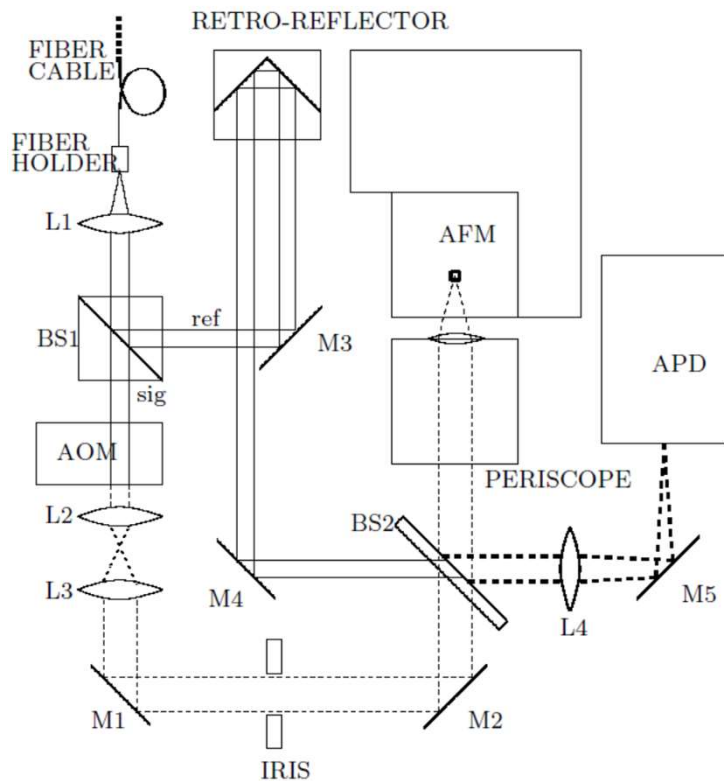


Fotka blízkeho pole modulu DRAM.  
Rozlišení odpovídá  $\lambda/100$

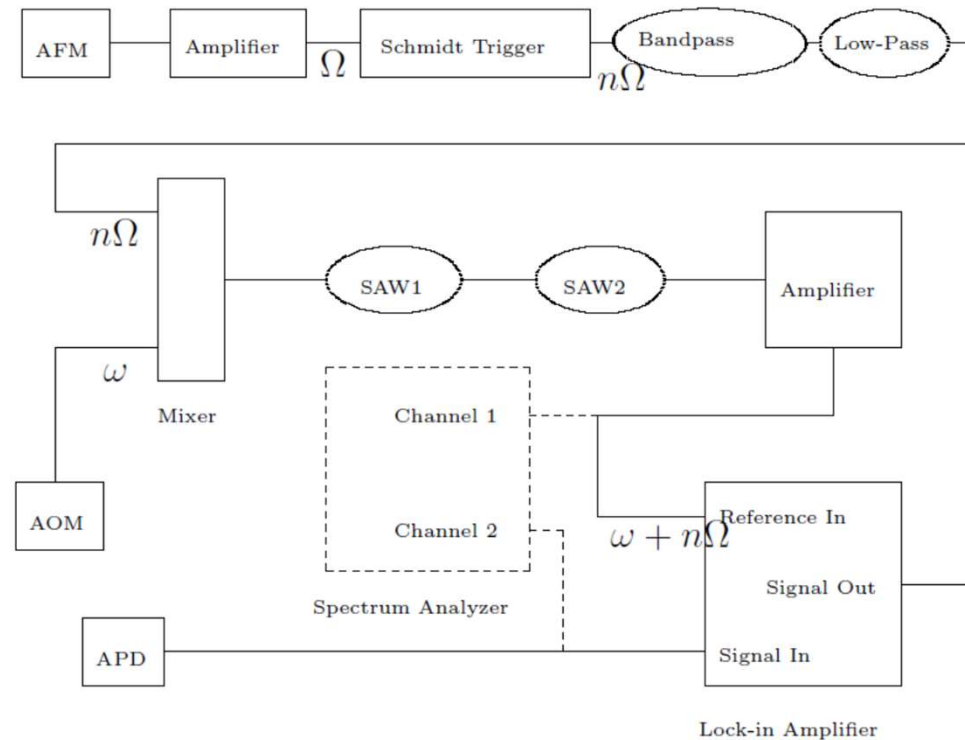
schema SNOMu: 1 dělič svazku  
2: optické vlákno  
3: vzorek

# komplikovanost bezaperturního SNOMu

schéma experimentu:



schema synchronní detekce:



BS: dělič svazku

AOM: akusticko-optický modulátor

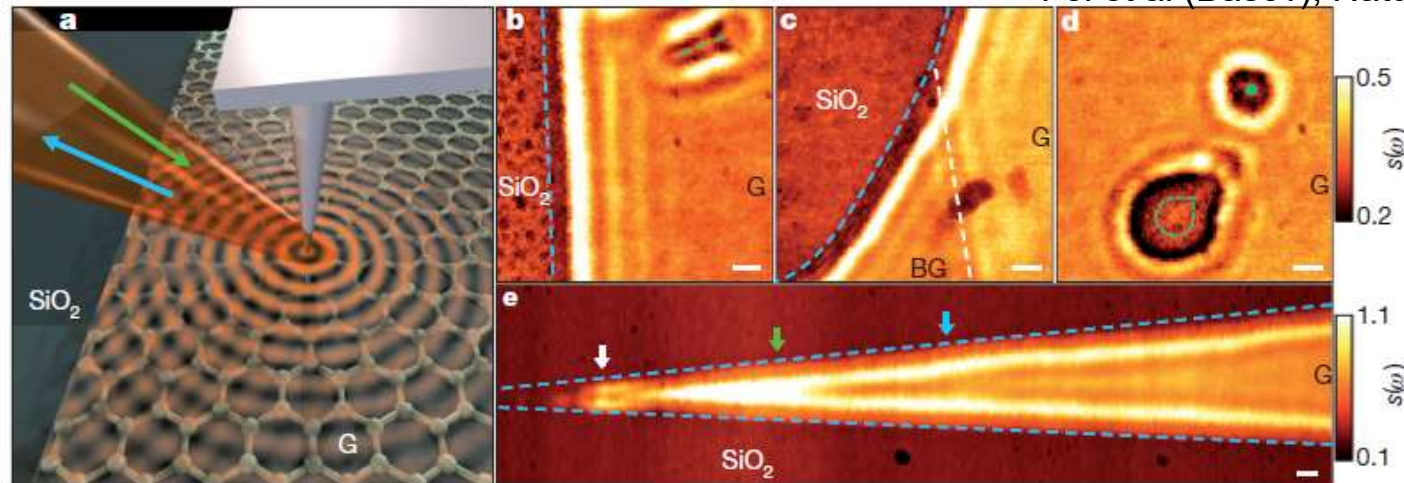
APD: avalanche photodiode

SAW: suface acoustic wave filter



# Pozorování plasmonových stojatých vln v graphenu pomocí SNOMu

Fei et al (Basov), Nature 487 82

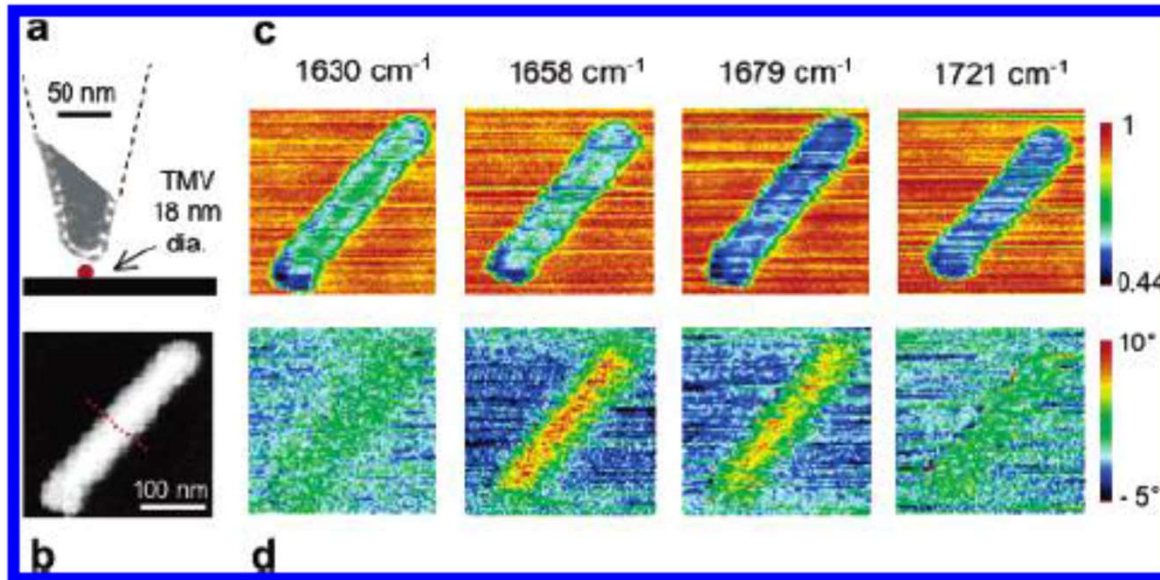


**Figure 1 | Infrared nano-imaging experiment and results.** a, Diagram of an infrared nano-imaging experiment at the surface of graphene (G) on SiO<sub>2</sub>. Green and blue arrows display the directions of incident and back-scattered light, respectively. Concentric red circles illustrate plasmon 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



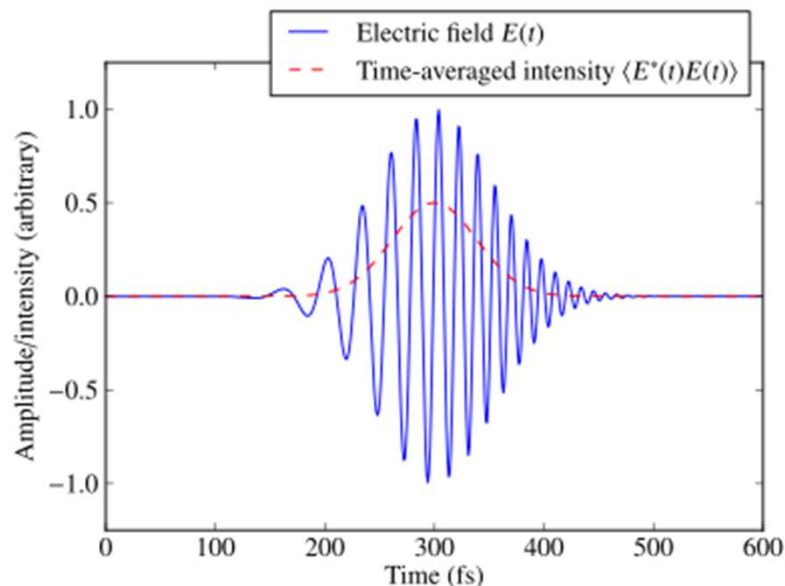
**Figure 1.** Infrared near-field images of a single tobacco mosaic virus (TMV) on Si. (a) Scale sketch of TMV under the probing tip, with inserted TEM micrograph of the actually used Pt-coated Si tip. (b) Topography. (c, d) Near-field amplitude and phase contrast images repeatedly recorded at different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

# 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  $\sim 100$  fs

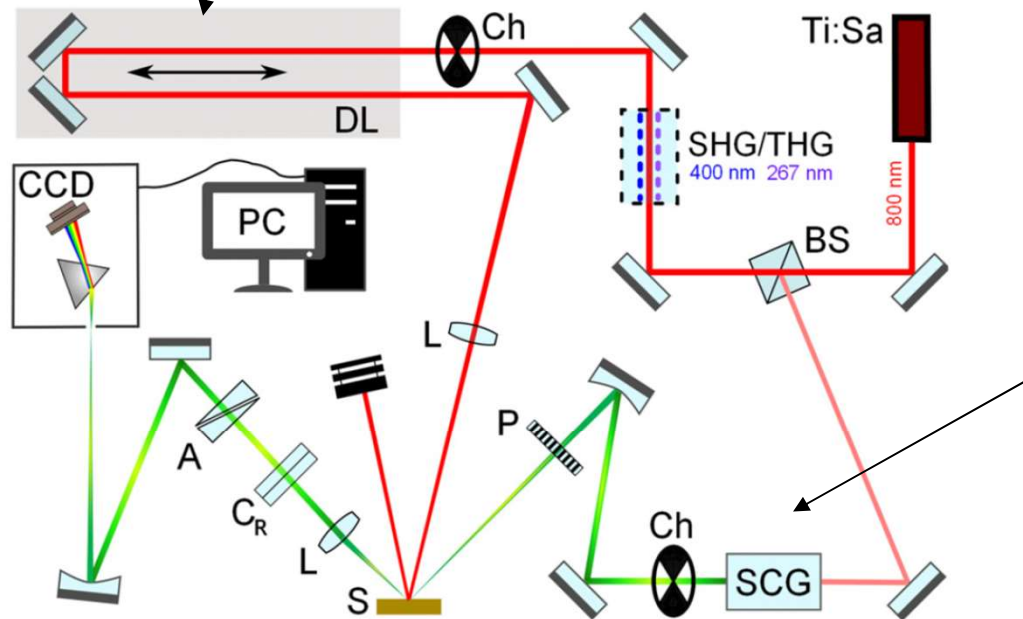
zdroj: wiki, ultrashort pulses

# Pump-probe femtosecond ellipsometry in ELI beamlines, Dolní Břežany

- pump-probe (excitace-detekce): detekce optické odezvy látky po excitaci. Typicky jedna část intenzity pulzního laseru se použije na excitaci a část na detekci.

adjustace časového rozdílu

pump-probe



**FIG. 2.** Experimental setup of the femtosecond pump-probe spectroscopic rotating-compensator ellipsometer. Ch, chopper; A, analyzer; P, wire-grid polarizer;  $C_R$ , rotating compensator; L, lens; S, sample; DL, delay line; BS, beam splitter; SHG/THG, second/third harmonic generation (optional), SCG, super-continuum generation; and CCD, charge-coupled device detector. A photograph is shown in Fig. S1.

vytvoření polychromatického svazku 1000-400 nm pomocí nelineární generace na safíru (superkontinuum)

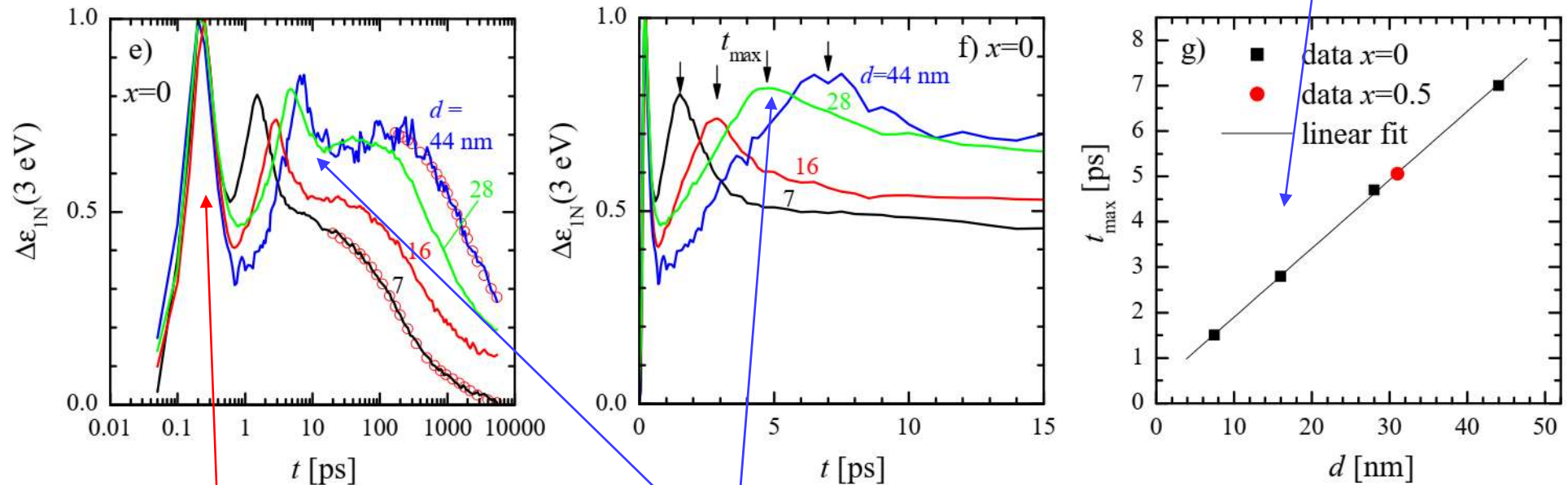
- Ti:Sapphire laser (Coherent Astrella)
- 35 fs pulses at 800 nm
- 1 kHz rep. rate with 6 mJ pulse en.
- 10 mJ for pump mean
- fluency  $\sim 10 \text{ mJ/cm}^2$
- Angle of incidence of probe 60 deg
- Angle of incidence of pump 55 deg
- Rotating compensator design
- measurement range: 1.6-3.4 eV

S. Espinoza et al., APL **115b** 052105 (2019)

S. Richter et al., Rev. Sci. Instrum. **92**, 033104 (2021)

# Measurements of samples with various thickness

Its delay is linear with thickness



The first peak is thickness independent  
–**BULK** phenomenon

Secondary transient peak is dependent  
on film thickness - **PROPAGATION** of a  
pulse or wave.

Assuming the secondary peak delay corresponds to the propagation of  
the pulse between surface and the interface, we get the velocity  
 **$v=5.7\pm0.5 \text{ nm/ps}$**

# Strain pulse (coherent phonon) propagation in semiconductors

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 34, NUMBER 6

15 SEPTEMBER 1986

## Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses

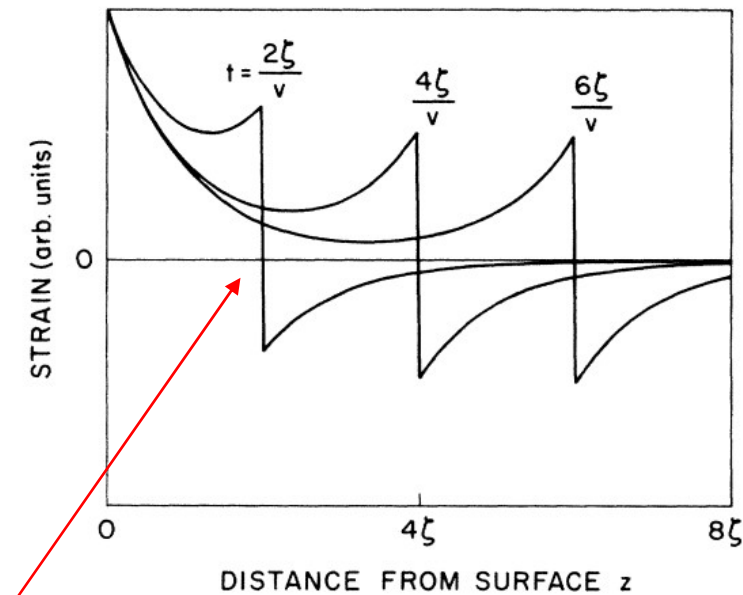
C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc

Department of Physics and Division of Engineering, Brown University, Providence, Rhode Island 02912

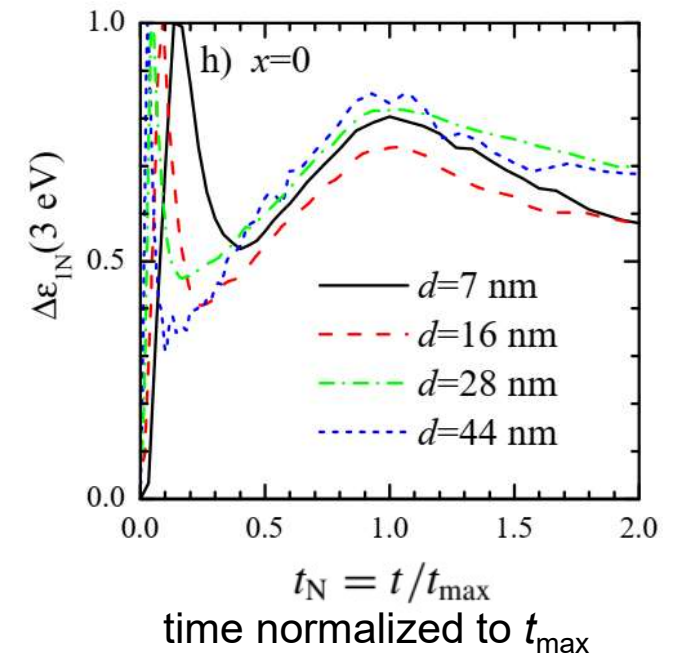
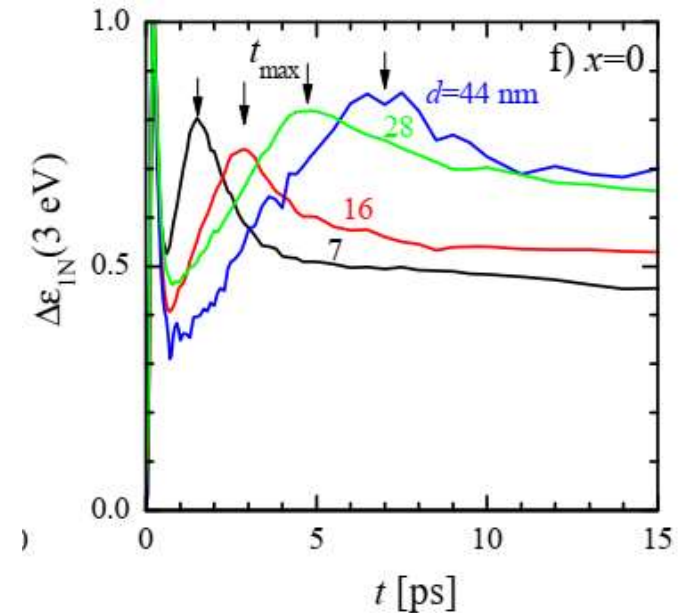
(Received 19 May 1986)

### Strain pulse propagation from surface towards inside

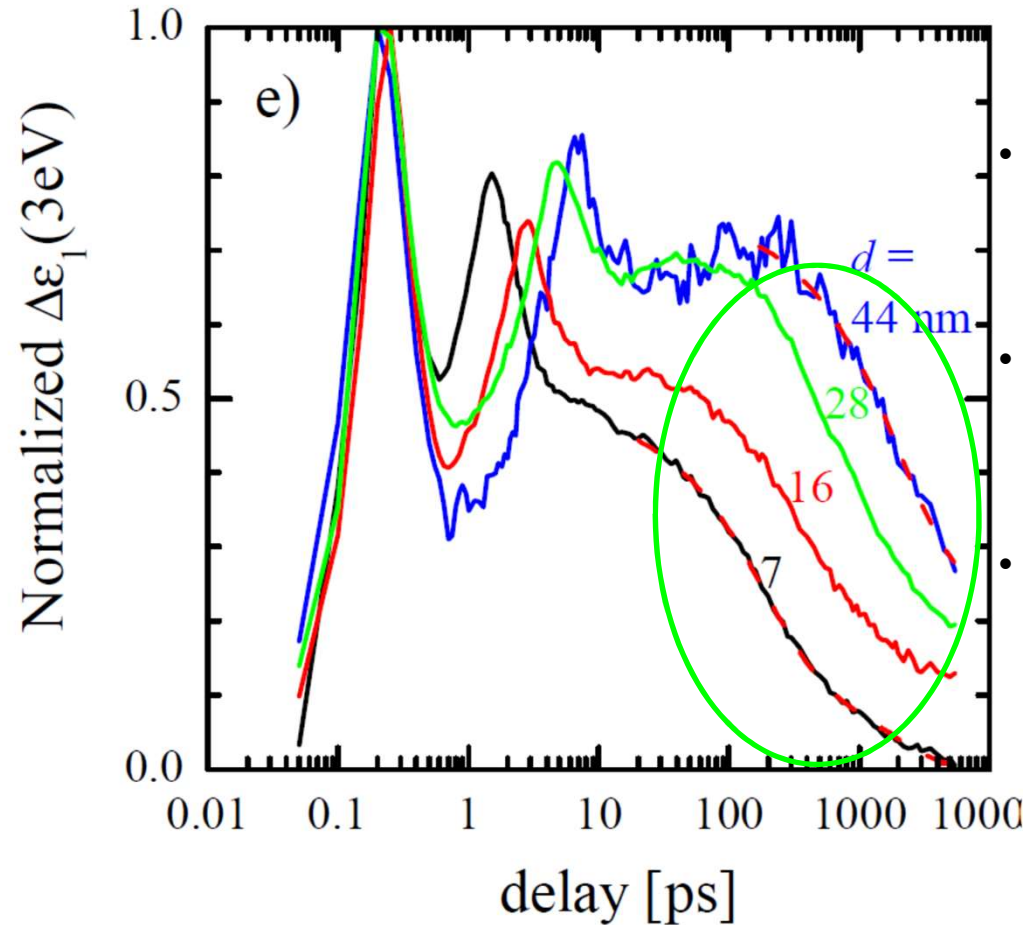
$$\eta_{33}(z,t) = (1-R) \frac{Q\beta}{A\xi C} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[ e^{-z/\xi} \left( 1 - \frac{1}{2} e^{-\nu t/\xi} \right) - \frac{1}{2} e^{-|z-\nu t|/\xi} \text{sgn}(z-\nu t) \right]$$



- strain pulse profile is essentially anti-symmetric
- gradual change of strain during propagation in the film
- crystal-field splitting decreases with strain increase => increase of excited (HS or IS) states with pulse propagation



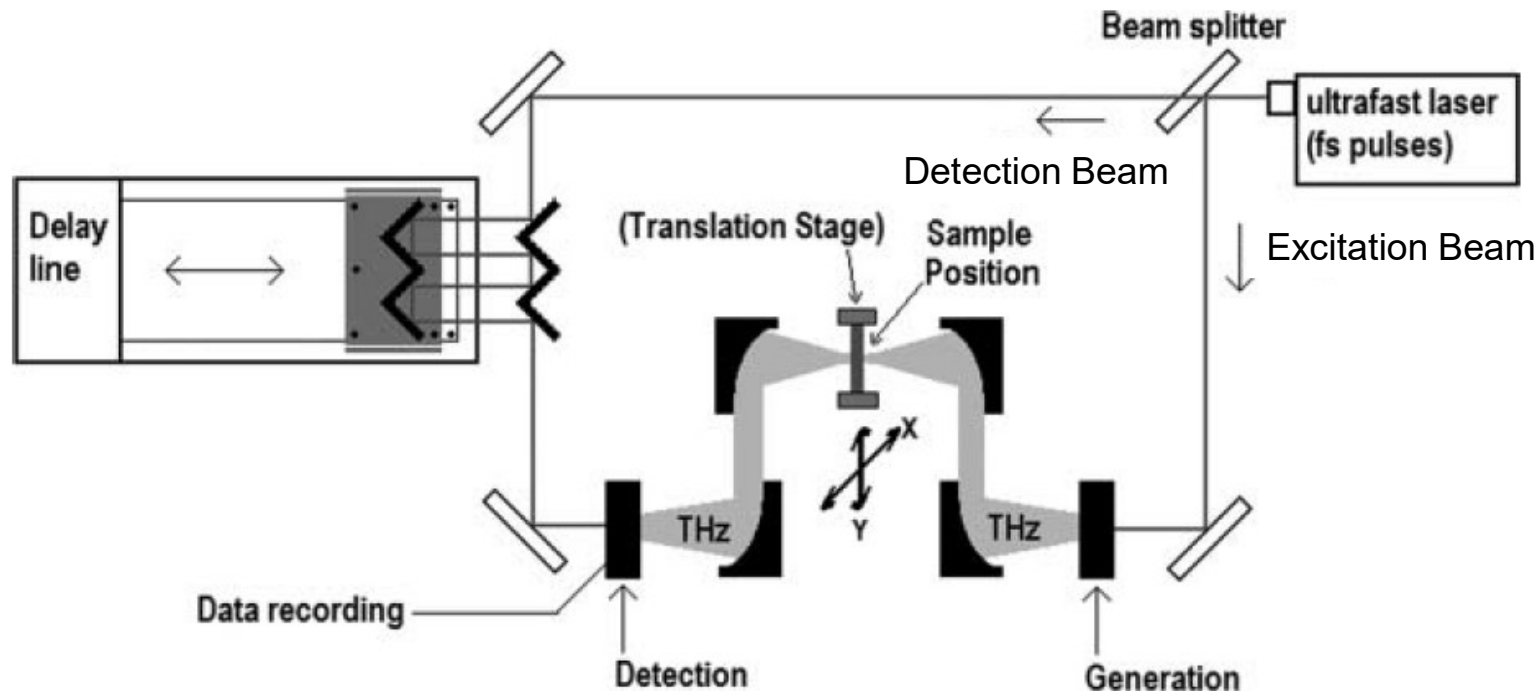
# Heat diffusion



- For delays  $> 100$  ps, heat diffusion takes place that can be modelled with bi-exponential decay
- Decay constants range from  $t_A = 180$  ps and  $t_A = 1800$  ps for  $d = 7$  nm and  $t_A = 1800$  ps and  $t_A = 50$  ns for  $d = 44$  nm and
- Decay constants increase rapidly with film thickness which demonstrates it is a film-to-substrate diffusion

# 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.

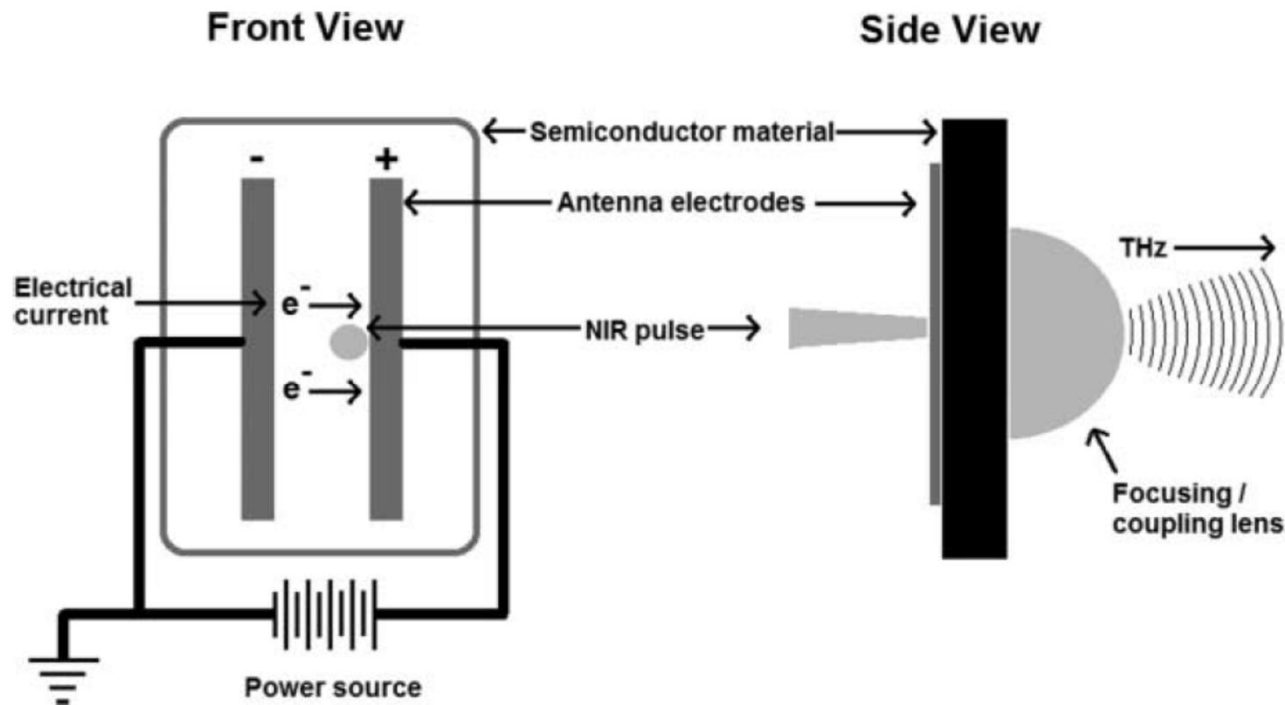


Figure 2. Schematic diagram of a typical biased semiconductor THz emitter.

- 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 typický 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.

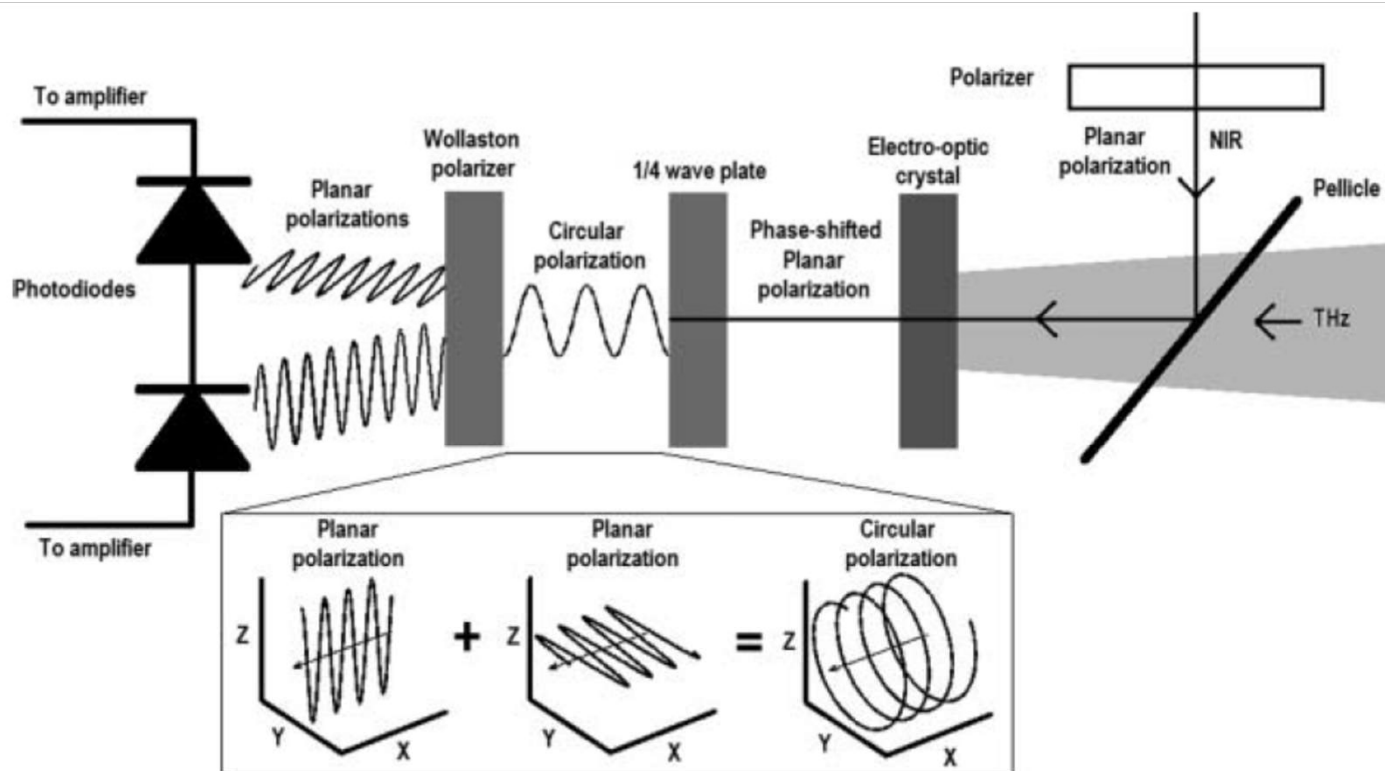
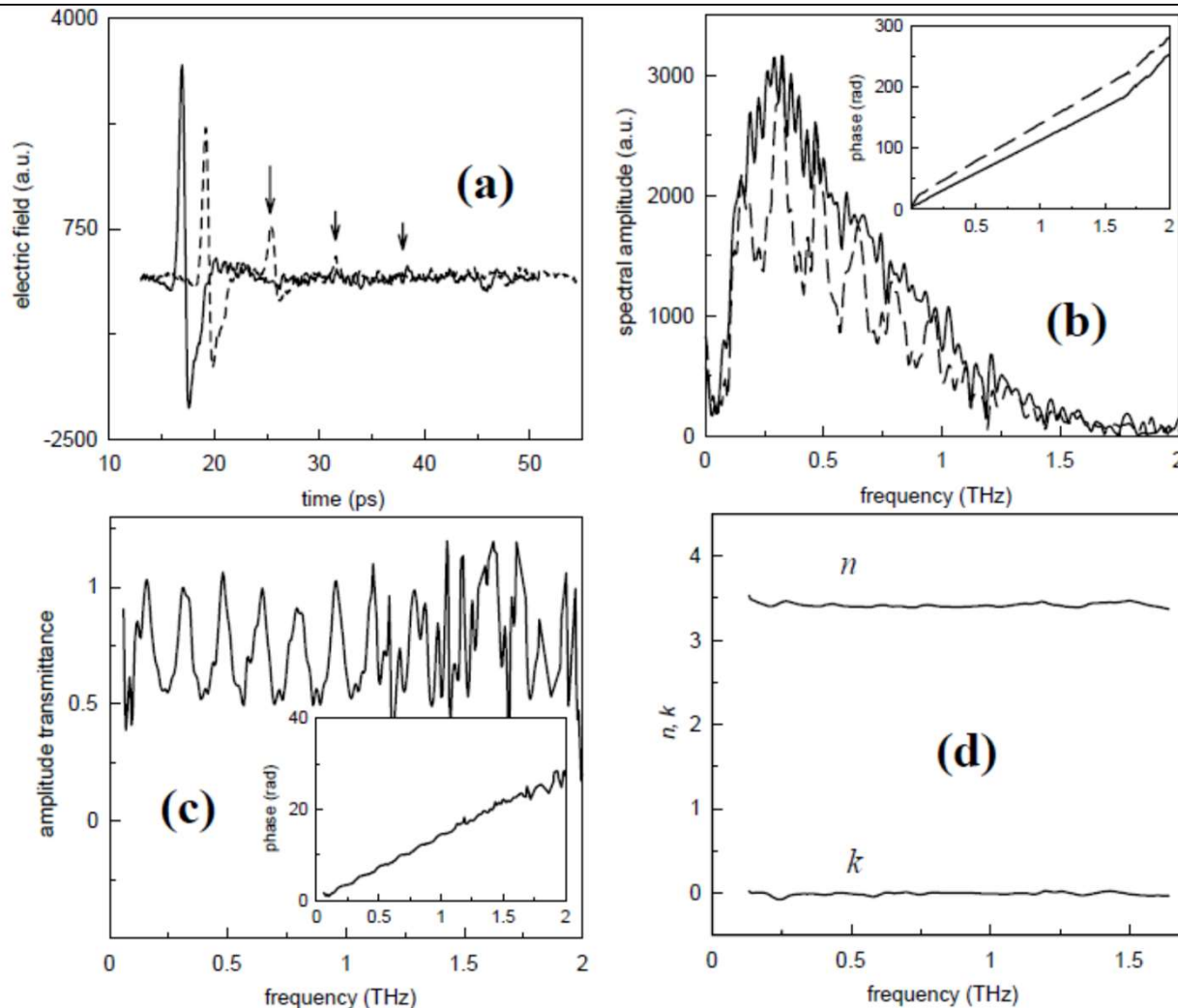


Figure 4. Configuration of optical components for EO detection.

- 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 .
  1. EO krystalem prochází současně polarizované NIR záření a THz záření. THz záření moduluje dvojlom v krystalu a ten generuje fázi mezi komponentama NIR pulzu.
  2. 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 transmissní spektroskopie Si waferu



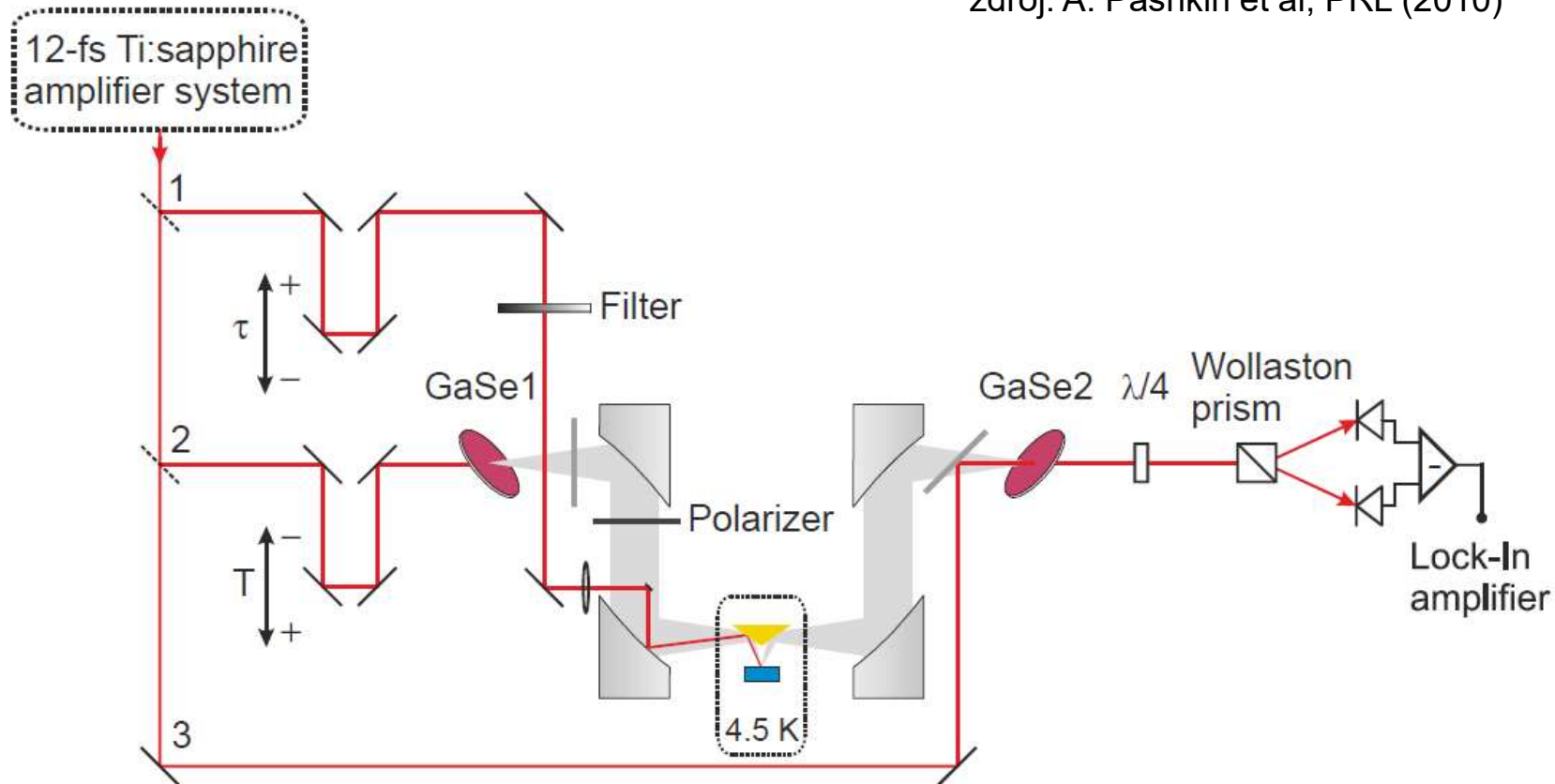
zdroj: Khazan, dis. práce (2002)

- 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 transmissní 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

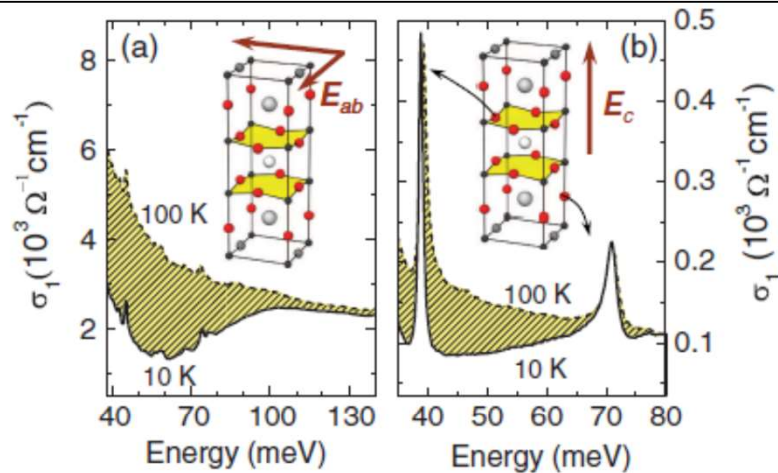


FIG. 1 (color). Optical conductivity  $\sigma_1(\omega)$  of YBCO in the SC ( $T = 10$  K, solid curve) and normal ( $T = 100$  K, broken curve) states for (a)  $\mathbf{E} \perp c$  and (b)  $\mathbf{E} \parallel c$ . Insets: Unit cell of YBCO and directions of the probe electric field. The oxygen ions 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  $\text{CuO}_2$  roviny (vlevo a v pravo) po excitaci optickým pulzem

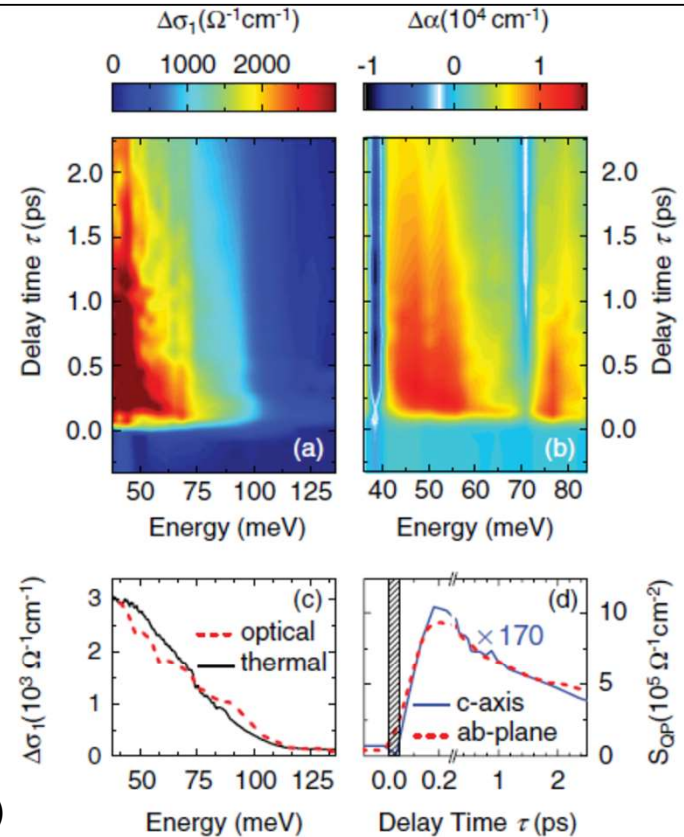


FIG. 2 (color). 2D optical pump-THz probe data: (a) Pump-induced changes  $\Delta\sigma_1(\omega, \tau)$  as a function of the photon energy and the pump delay time  $\tau$ , for  $\mathbf{E} \perp c$ . (b) Corresponding changes of  $\Delta\alpha(\omega, \tau)$ , for  $\mathbf{E} \parallel c$ . Both experiments are performed at  $T = 20$  K with  $\Phi = 0.3$  mJ/cm<sup>2</sup>. (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  $\tau$ . 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.



# 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-Lorentzův (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

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

z definice dielektrické funkce:

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

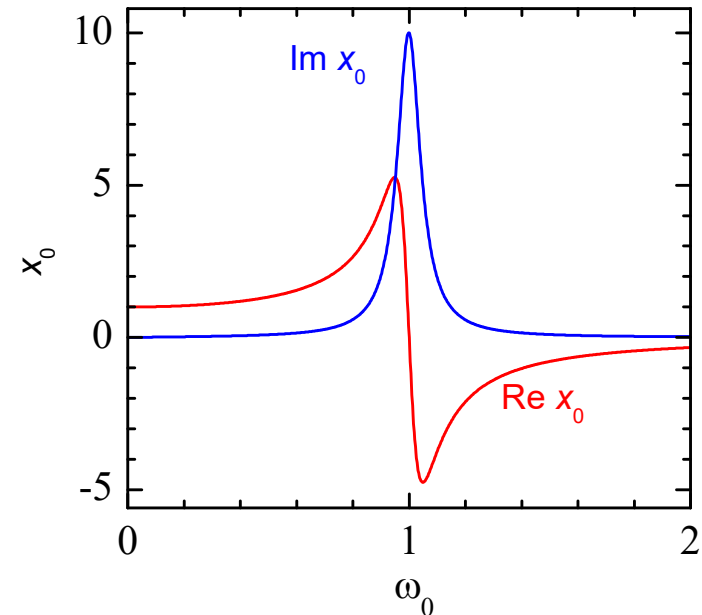
plasmová frekvence:

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

příspěvek vysokofrekvenčních přechodů lze nejhruběji aproximovat konstantou:

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

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



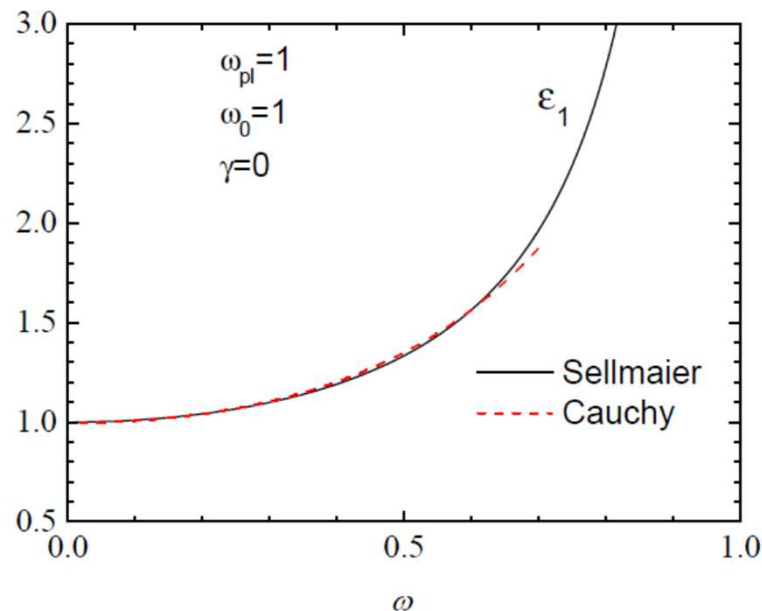


# Cauchy and Sellmaier model

- Models of dispersion in the transparent region
- **Sellmaier** model is given by the Lorentz model with zero broadening
- Usually one or two oscillators at higher energy than measurement range work very well
- Cauchy model is the development of the Sellmaier model at long wavelengths for index of refraction:
- It is only an approximation, but it is often used in the literature because of its simplicity

$$\varepsilon(\omega) = \sum_k \frac{\omega_{pl,k}^2}{\omega_k^2 - \omega^2}$$

$$N(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$



# 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

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

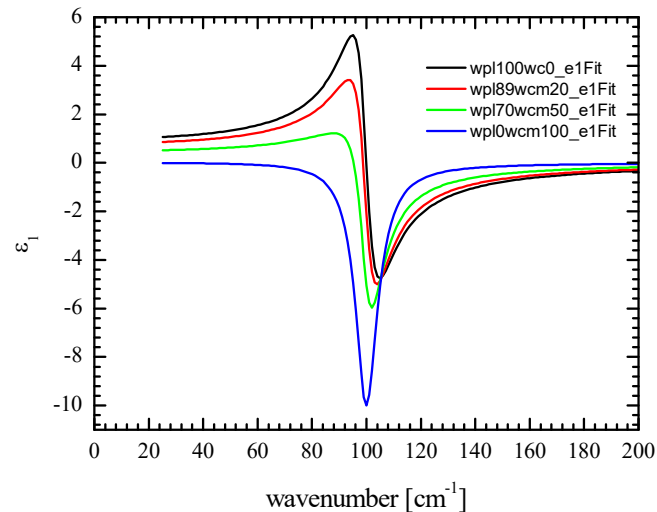
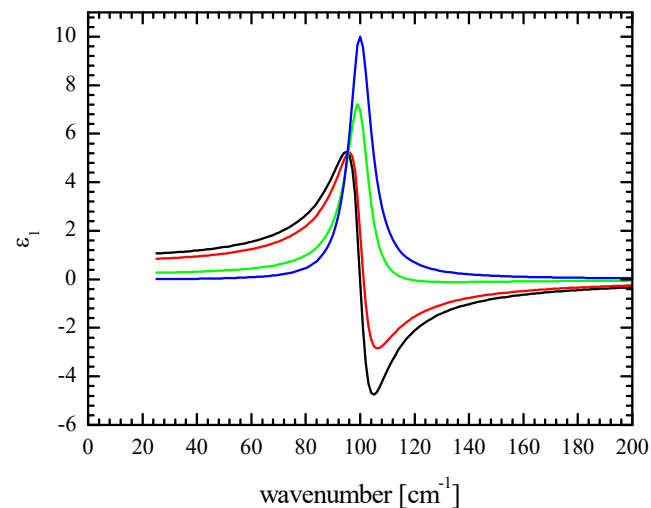
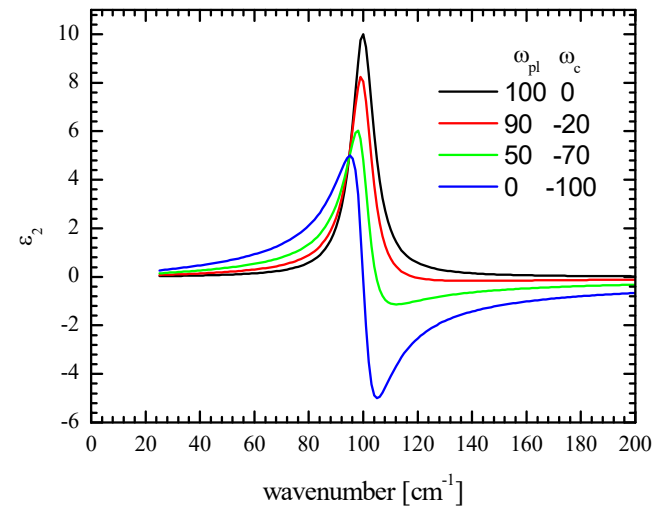
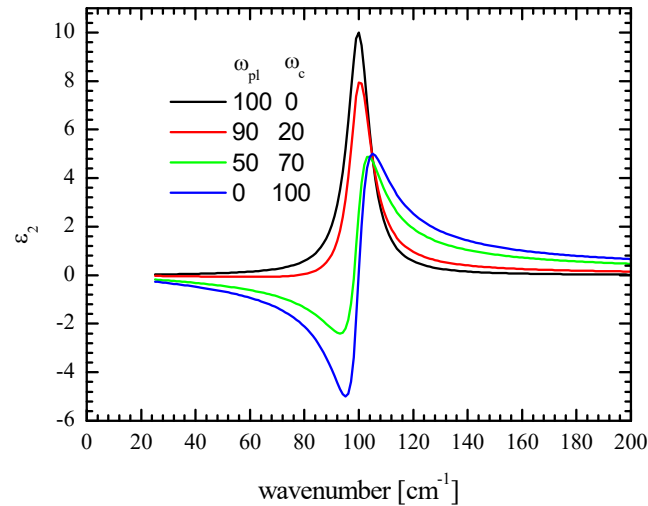
- z tohoto důvodu je  $\omega_c$  násobeno frekvencí
- na vyšších frekvencích než  $\omega_{0j}$  musí  $\epsilon(\omega)$  klesat jako  $1/\omega^2$ , aby byla KK konzistentní také vodivost

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

- z tohoto důvodu

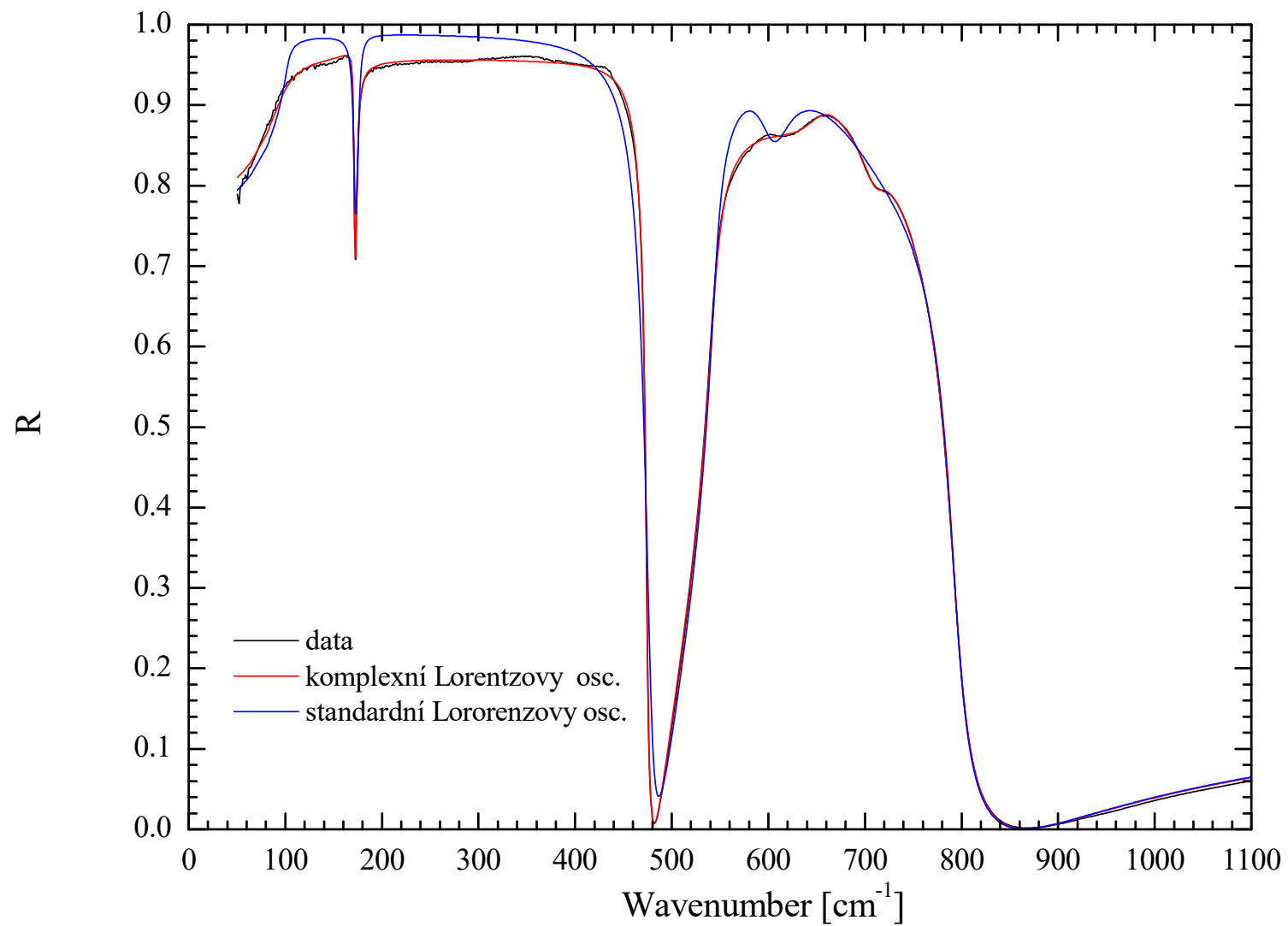
$$\sum_j \omega_{c,j} = 0$$

# nabírání komplexní fáze v Lorenzově oscilátoru



- simulace pro  $\omega_0=100$ ,  $\gamma=10$
- při zvětšování imaginární části plasmové frekvence odpovídá míchání reálné a imaginární části standardního Lorenzova oscilátoru
- nebezpečí nefyzikálních výsledků při špatném zacházení (negativní  $\varepsilon_2$ )

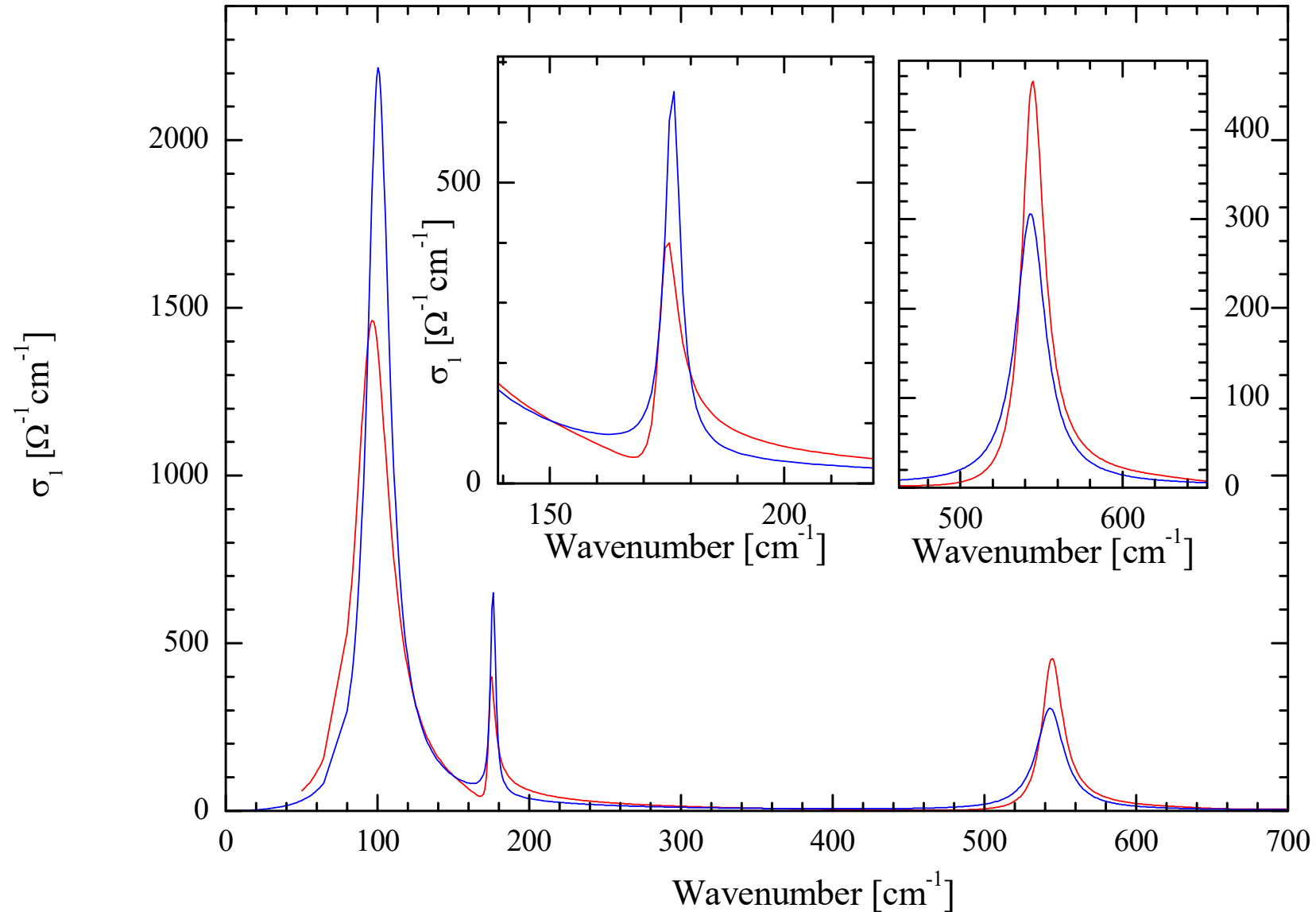
# aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO<sub>3</sub> ve FIR



# aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO<sub>3</sub> ve FIR

SrTiO<sub>3</sub>, 300K

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



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

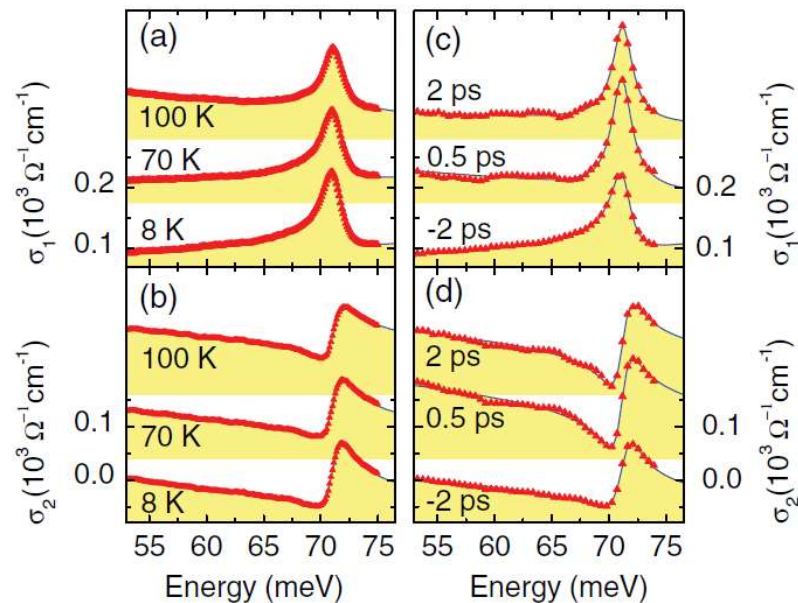


FIG. 3 (color). Spectra of the optical conductivity  $\sigma_1(\omega)$  and  $\sigma_2(\omega)$  of YBCO for  $\mathbf{E} \parallel c$ : (a),(b) Equilibrium spectra at selected temperatures; (c),(d) transient spectra at selected pump-probe delay times  $\tau$  measured at  $T = 20$  K with  $\Phi = 0.3$  mJ/cm<sup>2</sup>. The solid lines show the fitting curves according to Eq. (1).

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

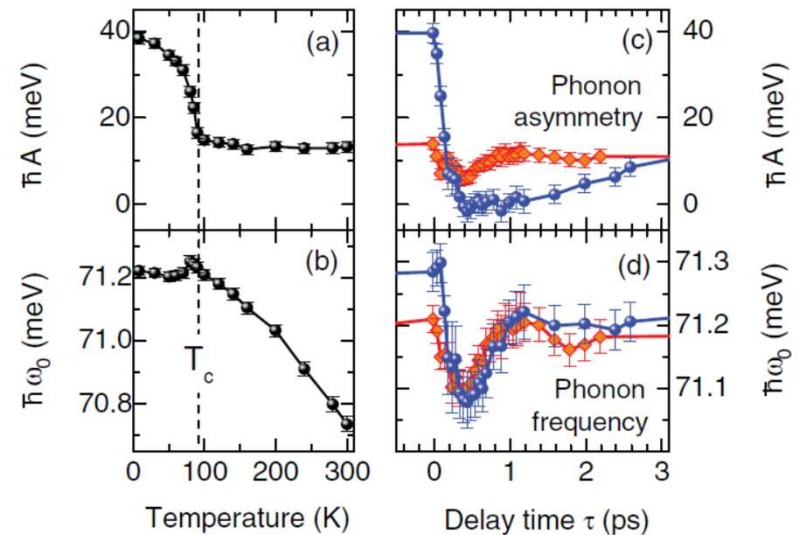


FIG. 4 (color). (a) Asymmetry factor and (b) eigenfrequency of the apex mode as functions of temperature. (c),(d) The corresponding quantities as functions of the pump-probe delay time  $\tau$ . The blue dots and red diamonds denote excitations of the SC ( $T = 20$  K) and normal state ( $T = 100$  K),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

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

# Gaussův oscilátor

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

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

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

- symetricky vzatá 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 Voigtův 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

zdroj: Woollam intro

## Gaussův oscilátor

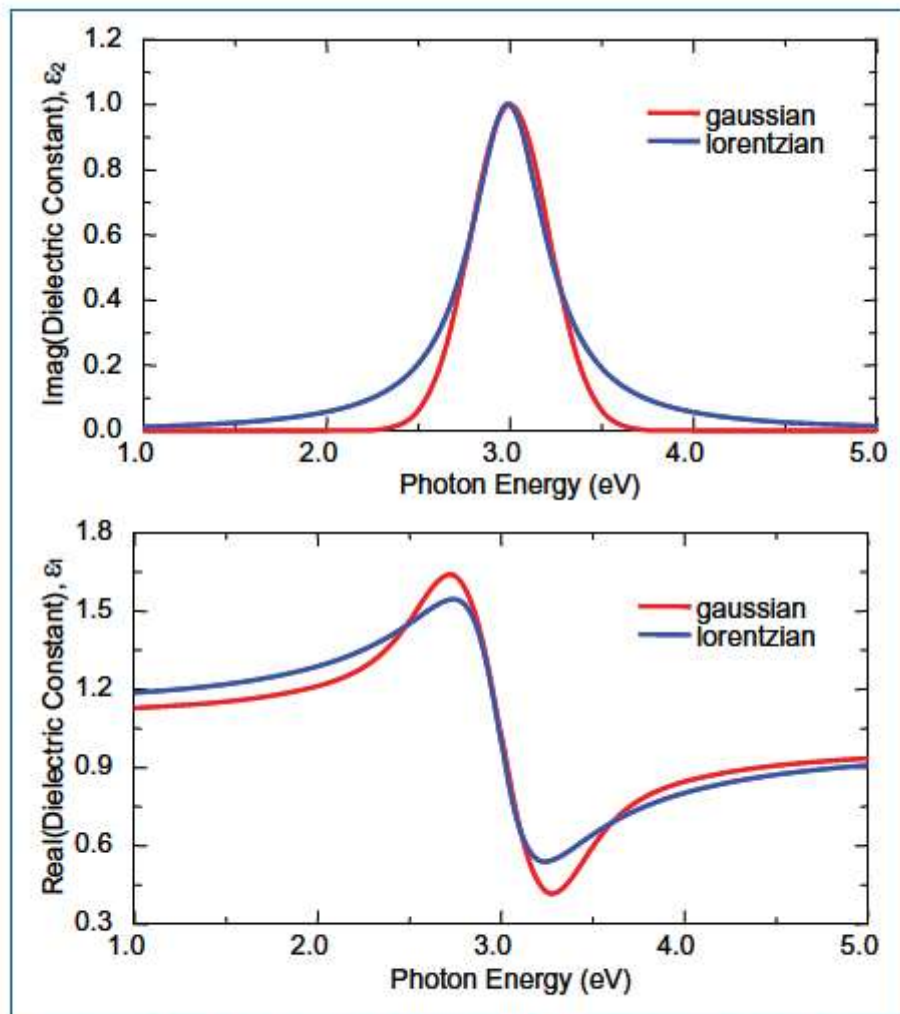


Figure 1. Comparison of Gaussian and Lorentz oscillators.

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



# Voigtův oscilátor

•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

$$V(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D} - t\right)^2 + \left(\frac{\gamma_L}{\gamma_D}\right)^2} dt.$$

Je možno vyjádřit jako reálnou část komplexní probability function

$$w(z) \equiv u(x, y) + iv(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt \quad x = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D}, \quad y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D},$$

- Získáme tím také KK sdruženou imaginární část.
- Umožňuje modelovat např. fonony v materiálech s náhodnými defekty, kde se uplatňuje jak Lorentzovské, tak gausovské rošíření
- implementován v
  - Gnuplot
  - Numpy (funkce wofz())

# Tauc-Lorentz model

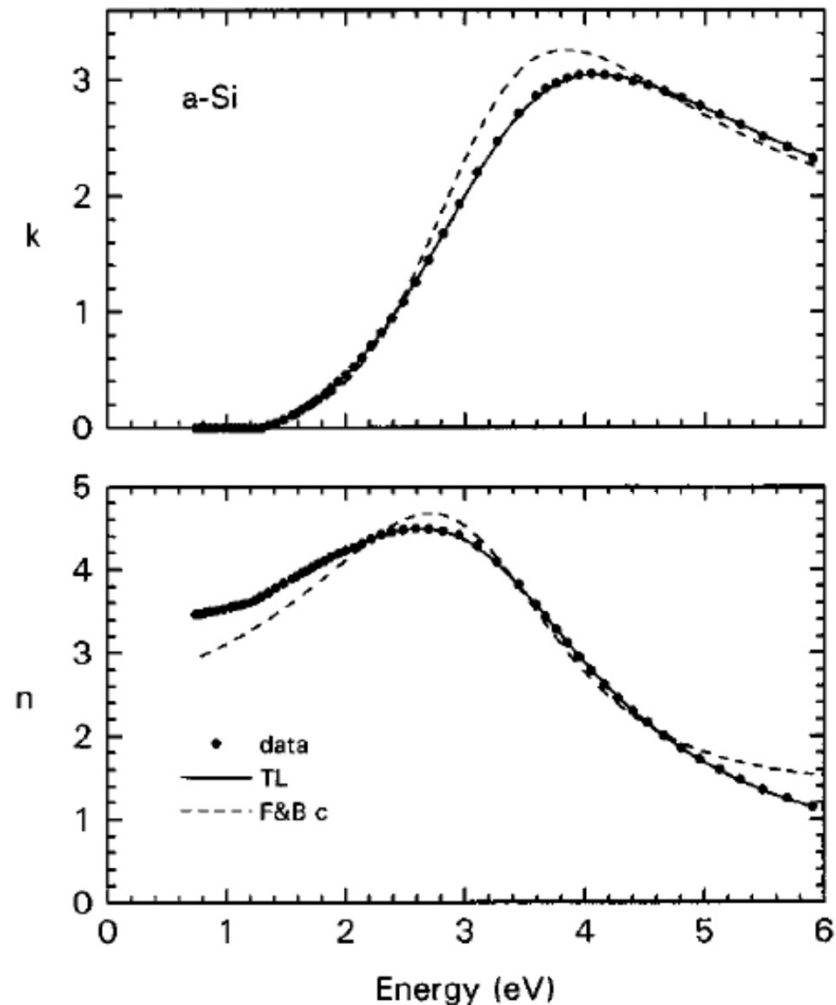
Jellison and Modine , APL, 69, 371 (1996)

- Most importantly, below the bandgap  $E_g$ , the model is strictly zero. This allow to well model materials with bandgap.
- The model was developed for amorphous materials, see the case of a-Si

$$\epsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}$$

|                      |                 |
|----------------------|-----------------|
| $E_g$ (eV)           | $1.20 \pm 0.01$ |
| $\epsilon_1(\infty)$ | $1.15 \pm 0.06$ |
| $A$ (eV)             | $122 \pm 1$     |
| $E_0$ (eV)           | $3.45 \pm 0.01$ |
| $C$ (eV)             | $2.54 \pm 0.02$ |

- on purely phenomenologic basis can be used for insulators/semiconductors in general as a KK consistent model with zero absorption below bandgap.



# Tauc-Lorentz model

Jellison and Modine , APL, 69, 371 (1996)

$$\text{For } E > E_g \quad \epsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}$$

The imaginary part is obtained by KK relations and can be expressed analytically ☺

$$\begin{aligned} \epsilon_{1\text{TL}}(E) = & \epsilon_{1\text{TL}}(\infty) + \frac{1}{2} \frac{A}{\pi} \frac{C}{\zeta^4} \frac{a_{\ln}}{\alpha E_0} \ln \left[ \frac{(E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g)}{(E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g)} \right] - \frac{A}{\pi \cdot \zeta^4} \frac{a_{\text{atan}}}{E_0} \left[ \pi - \text{atan} \left( \frac{2E_g + \alpha}{C} \right) \right. \\ & \left. + \text{atan} \left( \frac{-2E_g + \alpha}{C} \right) \right] + 2 \frac{AE_0C}{\pi \zeta^4} \left\{ E_g(E^2 - \gamma^2) \left[ \pi + 2 \text{atan} \left( \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \right\} \\ & - 2 \frac{AE_0C}{\pi \zeta^4} \frac{E^2 + E_g^2}{E} \ln \left( \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) + 2 \frac{AE_0C}{\pi \zeta^4} E_g \ln \left[ \frac{|E - E_g|(E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right], \end{aligned}$$

where

$$a_{\ln} = (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2),$$

$$a_{\text{atan}} = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2,$$

$$\zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 C^2}{4},$$

$$\alpha = \sqrt{4E_0^2 - C^2},$$

$$\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2/2}.$$

# Critical points of direct transitions

$$\frac{d^j \hat{\epsilon}(E)}{dE^j} = A e^{i\phi} (E - E_{CP} + i\Gamma)^{-n-j}$$

$n = -1/2, 0, +1/2, +1$  for 3D, 2D, 1D, 0D critical point  
 $j \dots$  derivative degree

- For  $A > 0$ , 3D crit. points  
 Phase  $\phi = 0, 90, 180, 270$  deg corresponds to  $M_1, M_2, M_3, M_0$  critical point.

- For  $A > 0$ , 2D crit. points  
 Phase  $\phi = 0, 90, 180$  deg corresponds to  $M_0$  (minimum),  $M_1$  (saddle point),  $M_2$  (maximum)

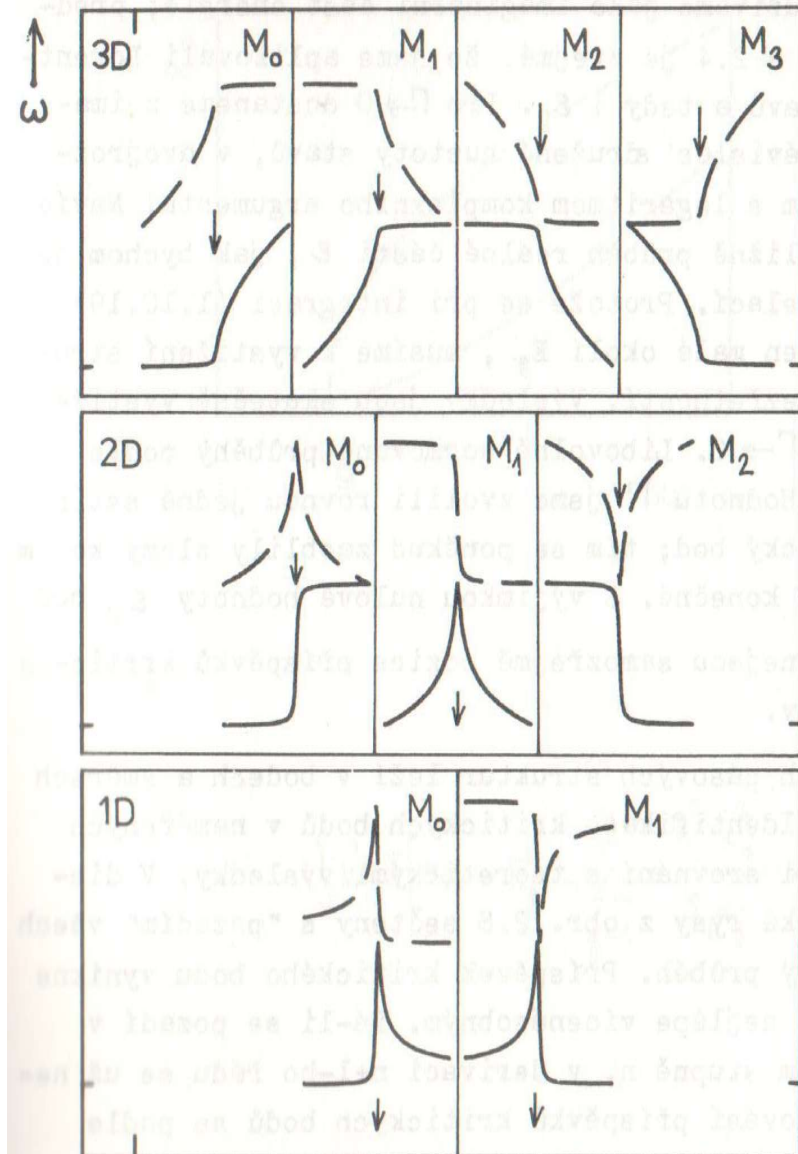
- $n \neq +1$  0D critical point corresponds discrete excitations (excitons)

- This is only an approximative formula that works reasonably only around the critical point- usually it is applied to second derivative of dielectric function to suppress the behaviour in between critical points.

P. Lautenschlager et al, Phys. Rev. B 35 9174 (1987)

J. E. Rove and D. E. Aspnes, PRL 25 979 (1970)

Dielectric function,  $j \neq 0$



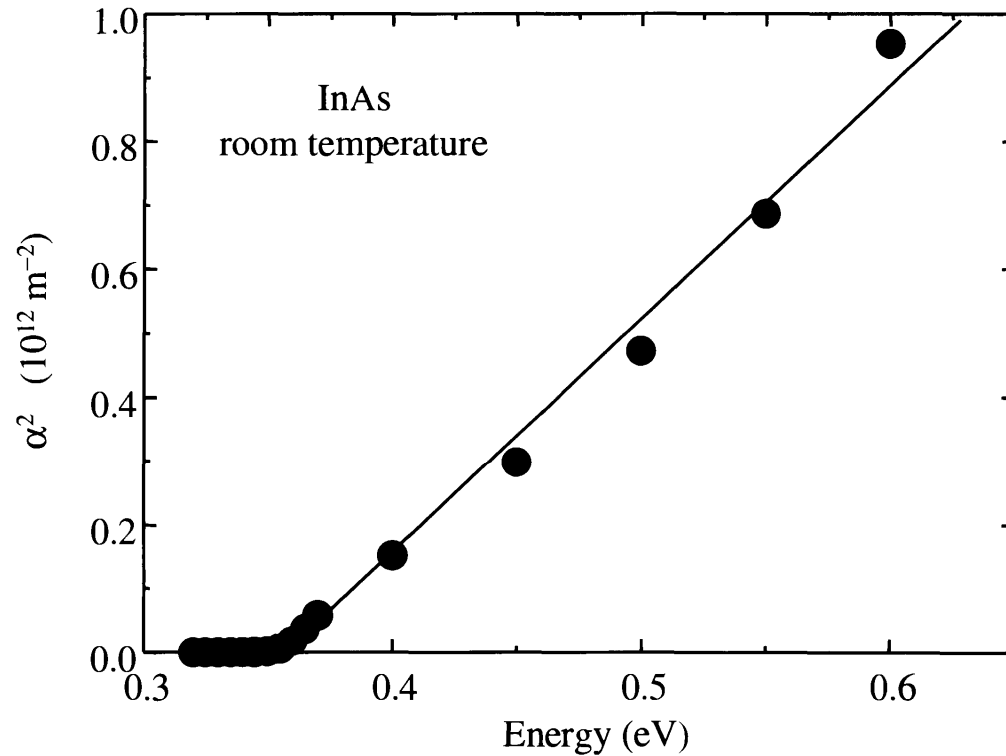
E. Schmidt *et al*, Optické vlastnosti pevných látek, 1986  $\hbar\omega \rightarrow$

# Critical points of direct transitions

**Table 6.1.** Van Hove singularities in one, two, and three dimensions and the corresponding density of states  $D_j$ .  $C$  stands for an energy-independent constant

|                  | Type  | $D_j$                 |                       |
|------------------|-------|-----------------------|-----------------------|
|                  |       | $E < E_0$             | $E > E_0$             |
| Three dimensions | $M_0$ | 0                     | $(E - E_0)^{1/2}$     |
|                  | $M_1$ | $C - (E_0 - E)^{1/2}$ | $C$                   |
|                  | $M_2$ | $C$                   | $C - (E - E_0)^{1/2}$ |
|                  | $M_3$ | $(E_0 - E)^{1/2}$     | 0                     |
| Two dimensions   | $M_0$ | 0                     | $C$                   |
|                  | $M_1$ | $-\ln(E_0 - E)$       | $-\ln(E - E_0)$       |
|                  | $M_2$ | $C$                   | 0                     |
| One dimension    | $M_0$ | 0                     | $(E - E_0)^{-1/2}$    |
|                  | $M_1$ | $(E_0 - E)^{-1/2}$    | 0                     |

# M<sub>0</sub> critical point



For  $\hbar\omega < E_g$ ,  $\alpha(\hbar\omega) = 0$ .

For  $\hbar\omega \geq E_g$ ,  $\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$

- InAs has very small binding energy of excitons, M<sub>0</sub> should be not much affected by excitonic effects
- Square root behavior observed.

# Critical points of direct transitions in GaAs

P. Lautenschlager et al, Phys. Rev. B 35 9174 (1987)

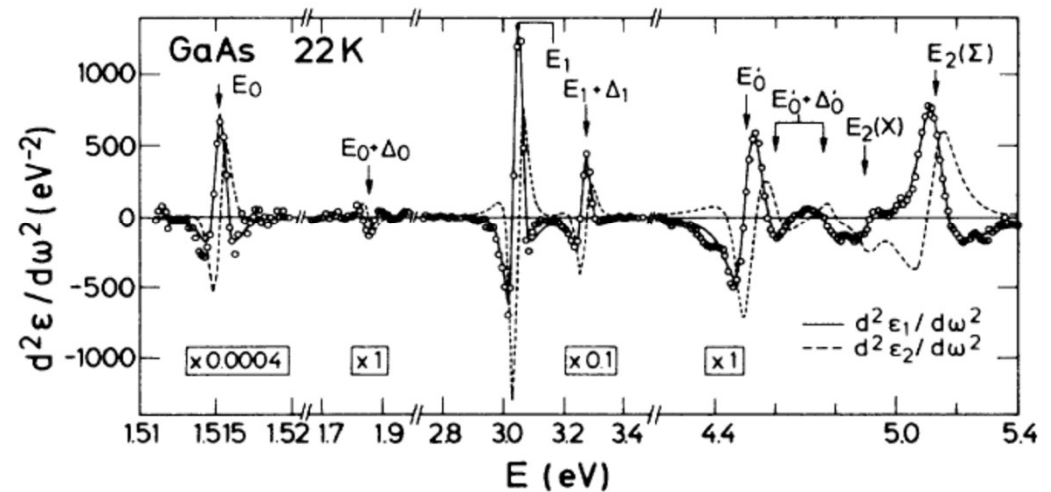
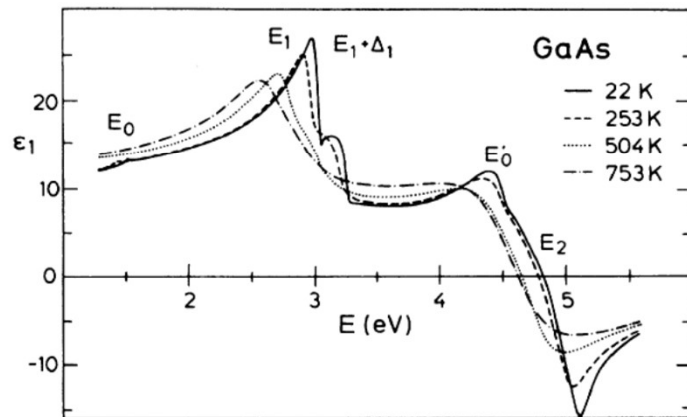
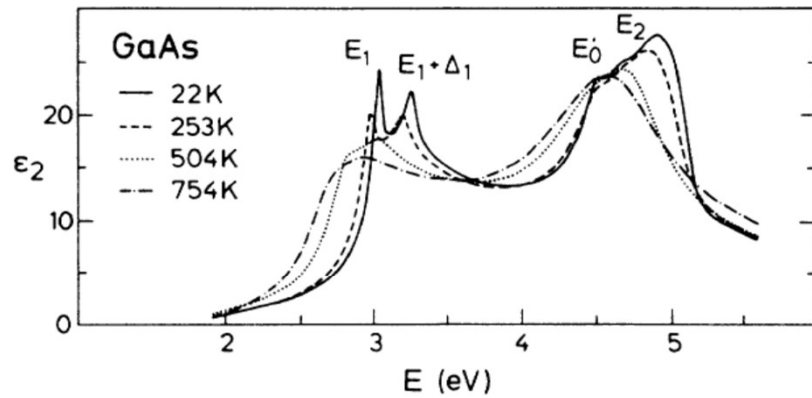


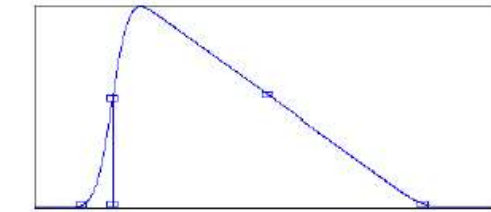
TABLE I. Values of the parameters  $E(0)$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  obtained by fitting the critical-point energies versus temperature to the equations  $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$ , and values of  $E_B$ ,  $a_B$ , and  $\Theta$  obtained by fitting with the equation  $E(T) = E_B - a_B [1 + 2 / (e^{\Theta/T} - 1)]$ . The numbers in parentheses indicate error margins.

|                  | $E(0)$<br>(eV) | $\alpha$<br>( $10^{-4}$ eV K $^{-1}$ ) | $\beta$<br>(K) | $E_B$<br>(eV) | $a_B$<br>(meV) | $\Theta$<br>(K) | Line shape            |
|------------------|----------------|----------------------------------------|----------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| $E_0$            | 1.517(8)       | 5.5(1.3)                               | 225(174)       | 1.571(23)     | 57(29)         | 240(102)        | Excitonic             |
| $E_0 + \Delta_0$ | 1.851(5)       | 3.5(4)                                 | 225(fixed)     | 1.907(9)      | 58(7)          | 240(fixed)      | Excitonic             |
| $E_1$            | 3.041(3)       | 7.2(2)                                 | 205(31)        | 3.125(9)      | 91(11)         | 274(30)         | Excitonic<br>(-300 K) |
|                  |                |                                        |                |               |                |                 | 2D (300-760 K)        |
| $E_0'$           | 4.509(8)       | 4.0(7)                                 | 241(177)       | 4.563(21)     | 59(26)         | 323(119)        | 2D                    |
| $E_2$            | 5.133(21)      | 6.6(4)                                 | 43(66)         | 5.161(33)     | 38(33)         | 114(95)         | 2D                    |

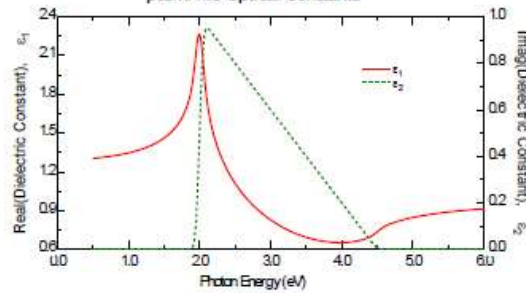
# Hetzinger-Johs model for critical points

Johs, Herzinger et al, Thin Solid Films 313, (1998) 137-142  
Herzinger, Johs et al, APL, J. Appl. Phys. 83, 3323 (1998)

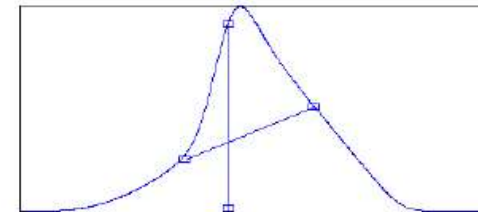
*Psemi-M0*



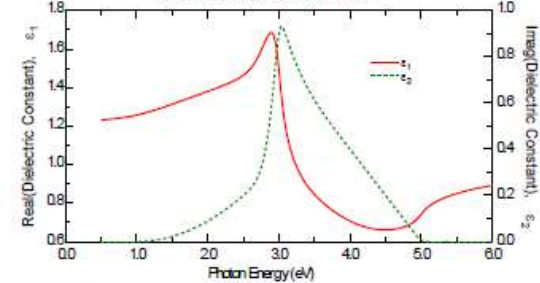
psemi-m0 Optical Constants



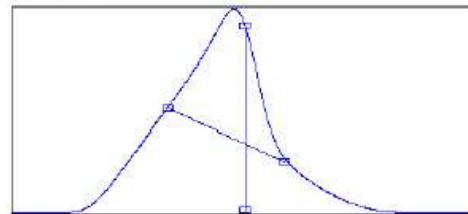
*Psemi-M1*



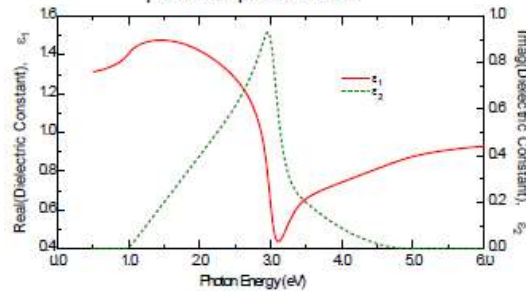
psemi-m1 Optical Constants



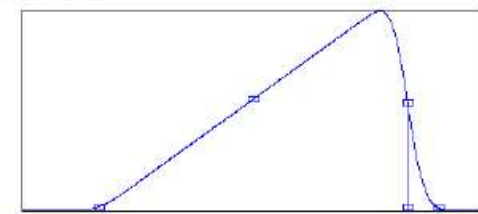
*Psemi-M2*



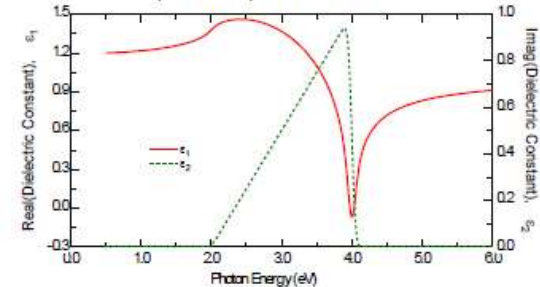
psemi-m2 Optical Constants



*Psemi-M3*



psemi-m3 Optical Constants





# Hertzinger-Johs model for critical points

Johs, Hertzinger et al, Thin Solid Films 313, (1998) 137]142  
 Hertzinger, Johs et al, APL, J. Appl. Phys. 83, 3323 (1998)

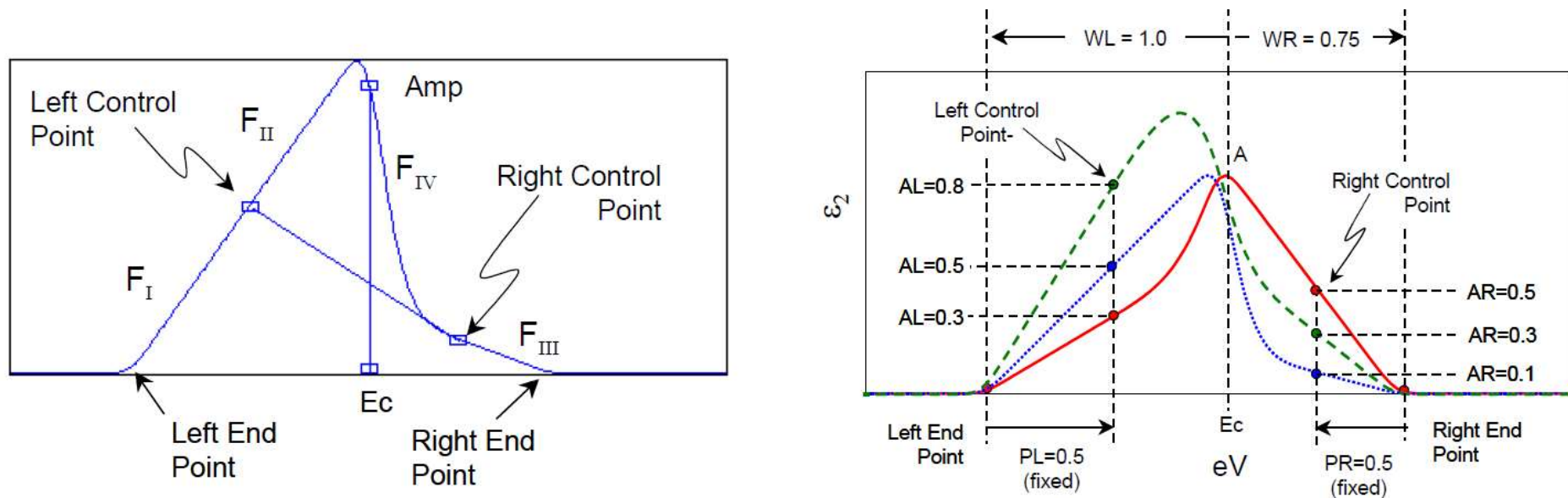


Figure 8-31. Two views of Psemi-Tri oscillator. **Left:** Genosc dielectric function display showing the polynomial spline functions  $F_I$ ,  $F_{II}$ ,  $F_{III}$  &  $F_{IV}$ , as well as the endpoints and control-points. **Right:** Psemi-Tri shape for several combinations of  $AL$  &  $AR$ .

- Phenomenologic way how to model critical points in absolute dielectric function
- The information about dimensionality is lost
- Implemented in Woollam WVASE software

# Hetzinger-Johs model for critical points

Johs, Herzinger et al, Thin Solid Films 313, (1998) 137]142  
Herzinger, Johs et al, APL, J. Appl. Phys. 83, 3323 (1998)

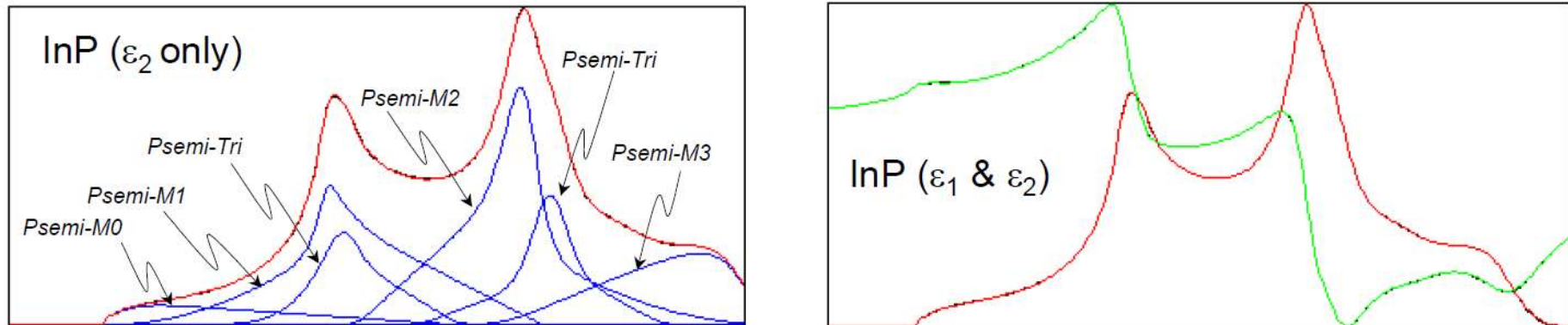


Figure 8-38. **Top:** Genosc Oscillator list for Psemi oscillator fit to InP.mat. **Bottom:** Details of Genosc dielectric function display for same fit. Left:  $\epsilon_2$  only. Right:  $\epsilon_1$  &  $\epsilon_2$ ...

- Phenomenologic way how to model critical points in absolute dielectric function: neede to analyze thin films, anisotropic effects etc
- The information about dimensionality is lost
- Implemented in Woollam WVASE software



# 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

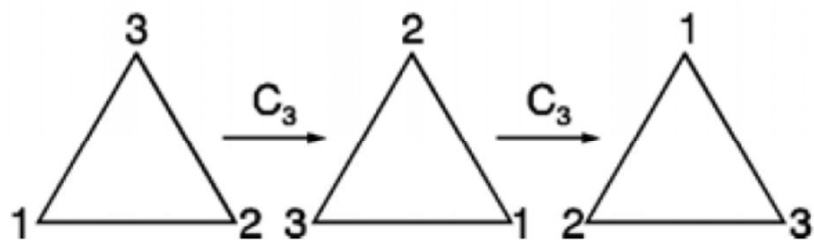
| symmetry element         | Schönflies international        |                                                                                |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| rotation axes            | $C_n(U_n)$                      | $n = 1, 2, 3, 4, (5), 6, (...)$                                                |
| 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             | $\sigma^g$                      | $a, b, c, n, d$                                                                |

bodové symetrie (molekuly)

další symetrie (nekonečných) prostorových mříží

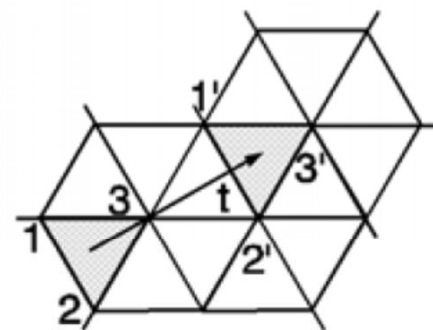
příklad bodové symetrie  $C_3$

(a)

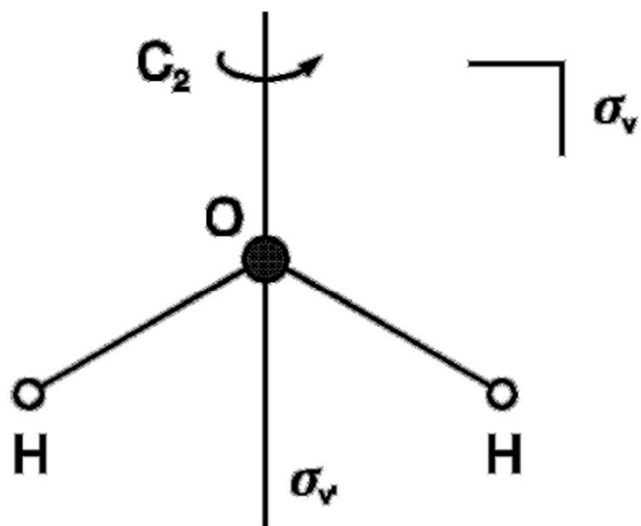


příklad tranlační symetrie u krystalu

(b)

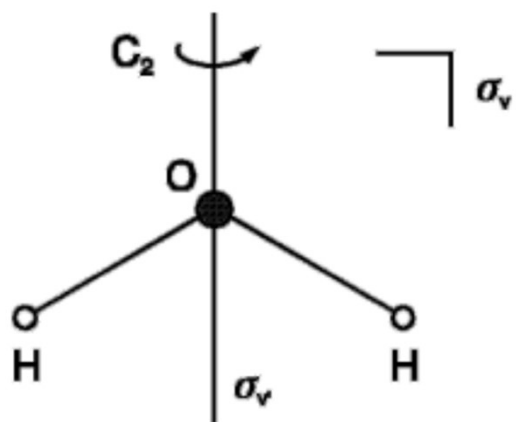


**Fig. 8.1.** Symmetry operations for a triangle: point symmetry (a), and translational symmetry (b)



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

symetrie molekuly vody:



ireducibilní  
reprezentace

tabulka charakterů grupy  $C_{2v}$

symetrie grupy

| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma'_v$ |       |       |
|----------|-----|-------|------------|-------------|-------|-------|
| $A_1$    | 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

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

- 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 zbývají pouze 3 vibrační stupně

tabulka charakterů grupy  $C_{2v}$

symetrie grupy

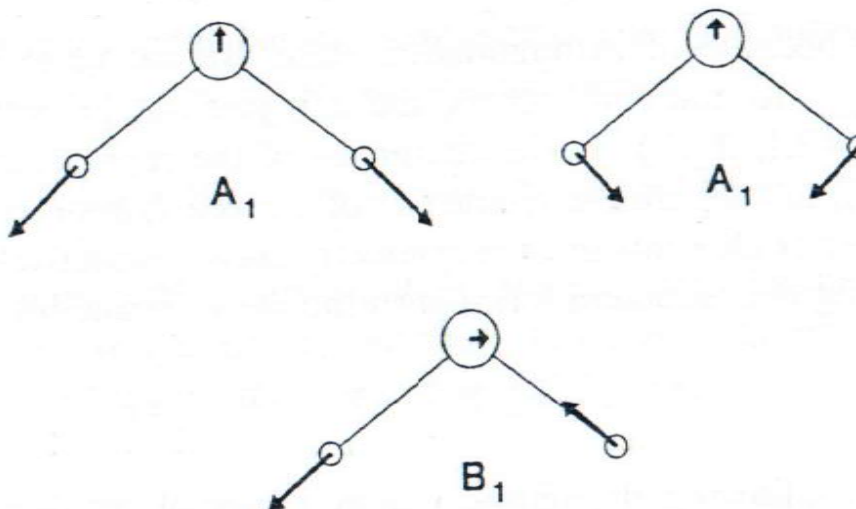
| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma'_v$ |       |       |
|----------|-----|-------|------------|-------------|-------|-------|
| $A_1$    | 1   | 1     | 1          | 1           | $T_z$ |       |
| $A_2$    | 1   | 1     | -1         | -1          |       | $R_z$ |
| $B_1$    | 1   | -1    | 1          | -1          | $T_x$ | $R_y$ |
| $B_2$    | 1   | -1    | -1         | 1           | $T_y$ | $R_x$ |

translace

rotace

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

Vlastní vektory vibračních módů





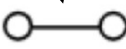




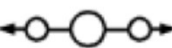
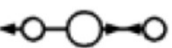

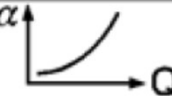

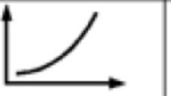
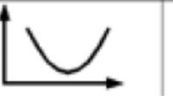
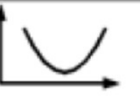
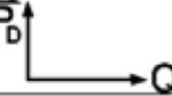
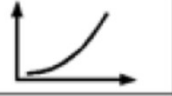

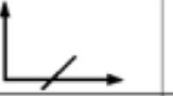
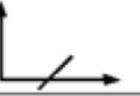
# obrázkové shrnutí symetrie a výběrových pravidel

molekula se středem inverze

molekula bez středu inverze

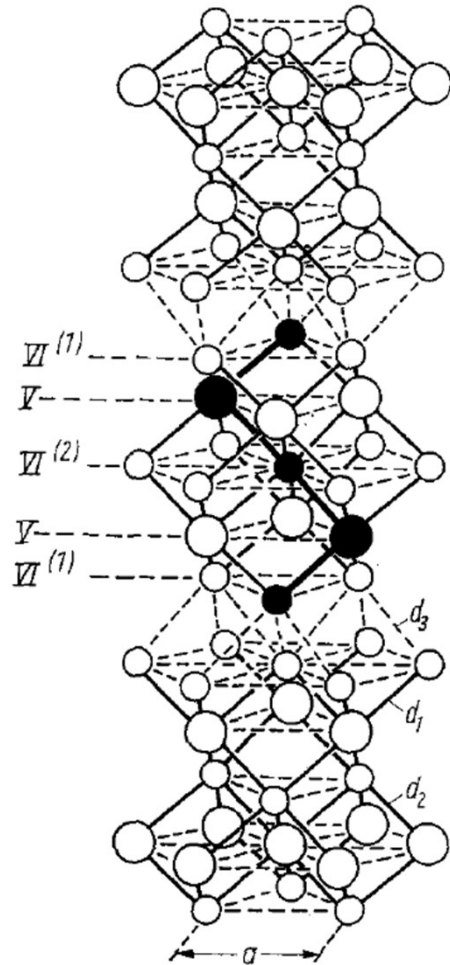
změna susceptibility

změna dipólového momentu

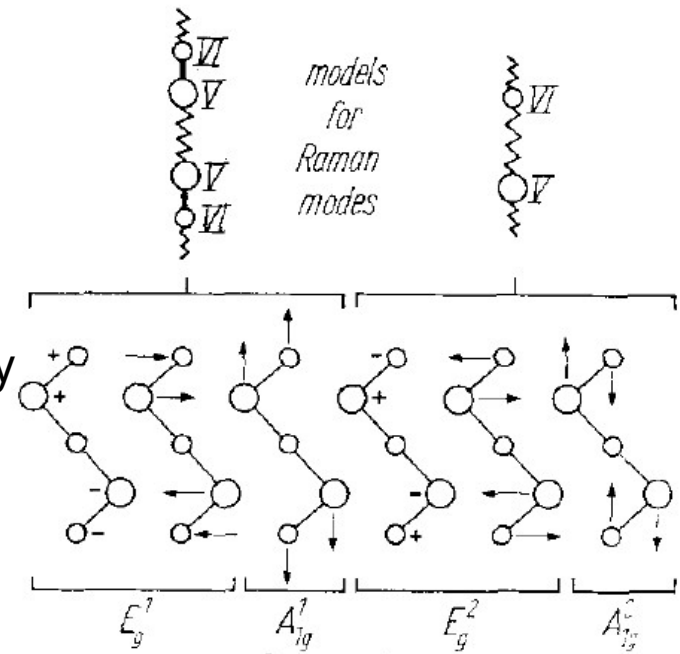
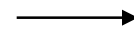
|                              |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                      |                                                                                      |                                                                                      |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| molecule                     |   |   |   |                                                                                      |                                                                                      |
| vibration                    |   |   |   |   |   |
| change of $\alpha$ 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                                                                                  |

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

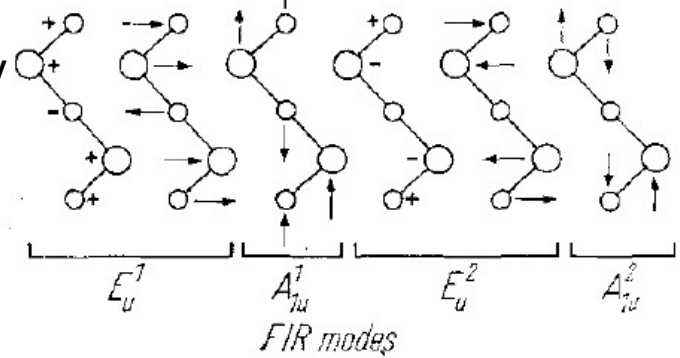
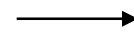
Příklad krystalu: topologický izolátor  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



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  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

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.



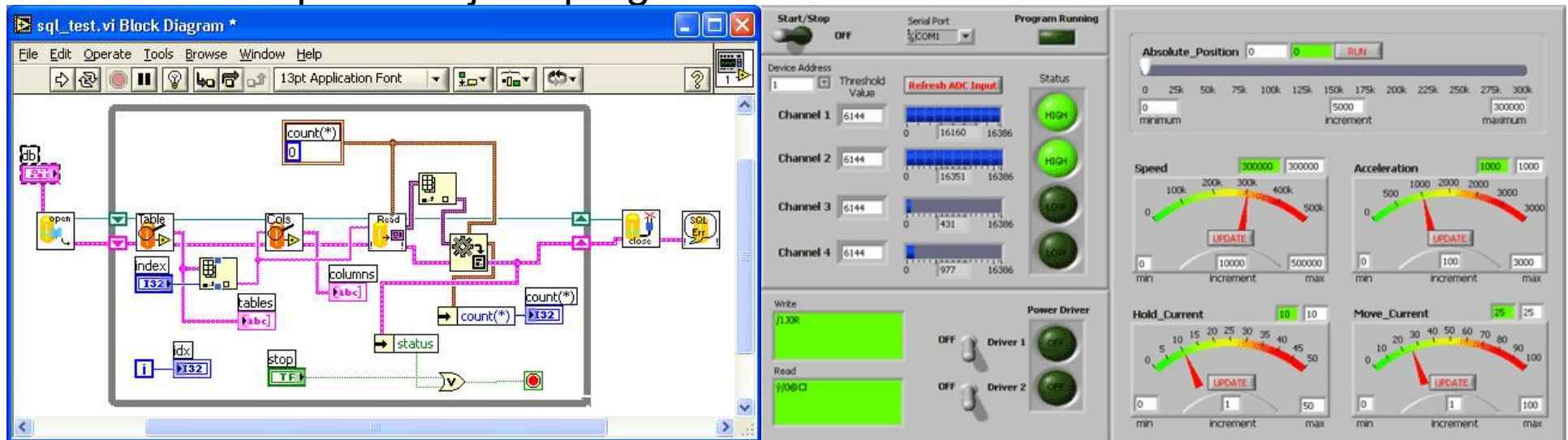
# Ovládání experimentu počítačem

- kolik jazyků umíš, tolikrát jsi ...

existuje předmět F3300 Řízení experimentu počítačem, doc. Brablec

- nízkoúrovňové 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 nízkoúrovňovým jazykům pro ovládání experimentu, resp. kombinuj vysokoúrovňový a nízkoúrovňový jazyk
  - grafické prostředí Qt je ke stažení (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



- kombináční 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 LabView) 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:CURR?") # 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.                                                                                                                                              |

dodatky



# elipsometrie = samokalibrující se technika

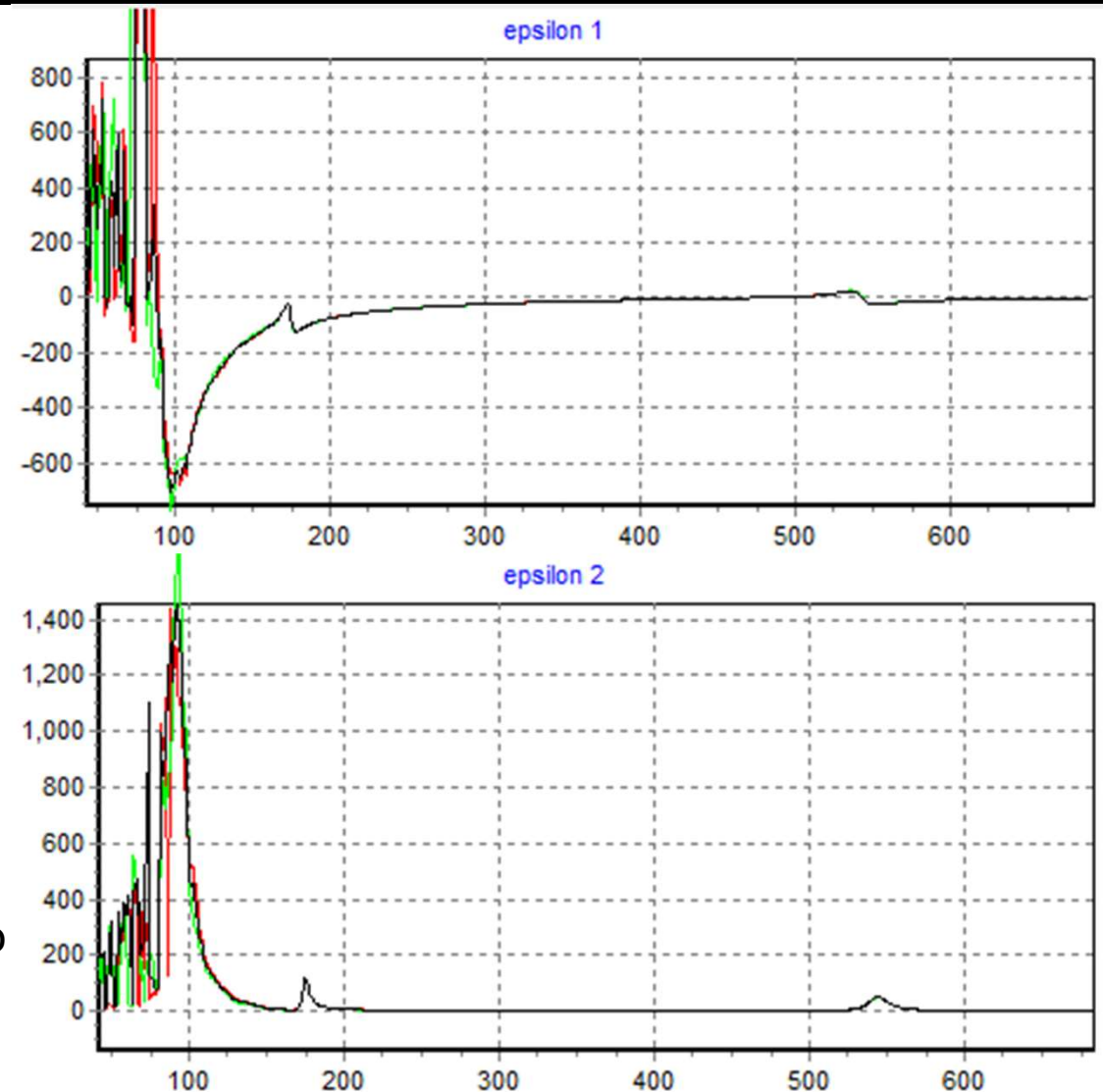
## krok 4=>

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

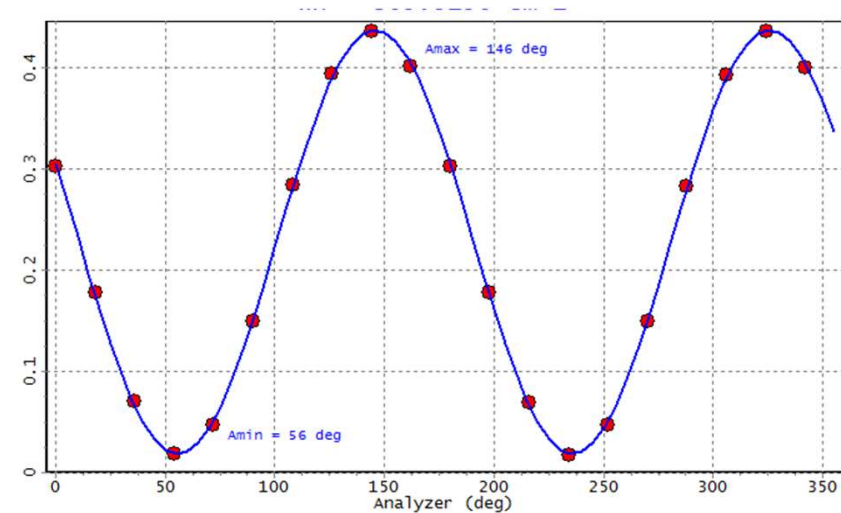
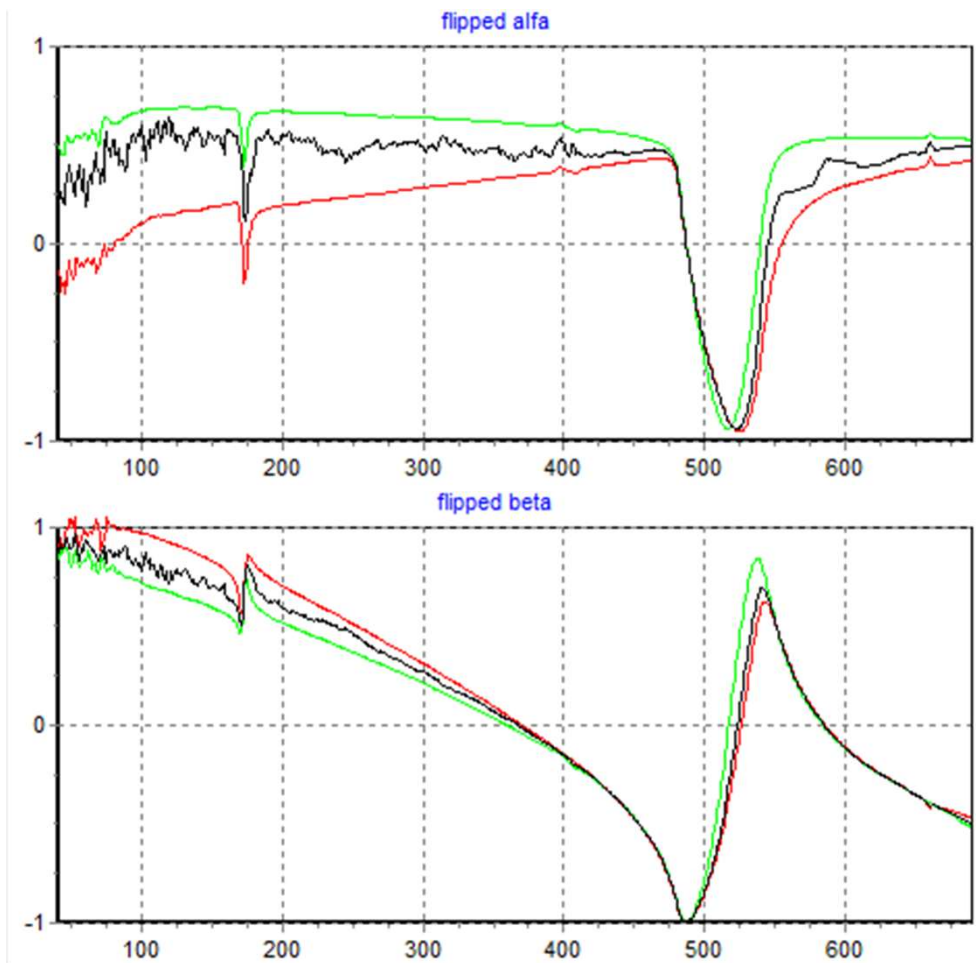




# elipsometrie = samokalibrující se technika

## krok 1=>

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



## krok 2:

<=

aplikujeme fit pro obržení Fourierových koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$ , 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  $A_0$ .

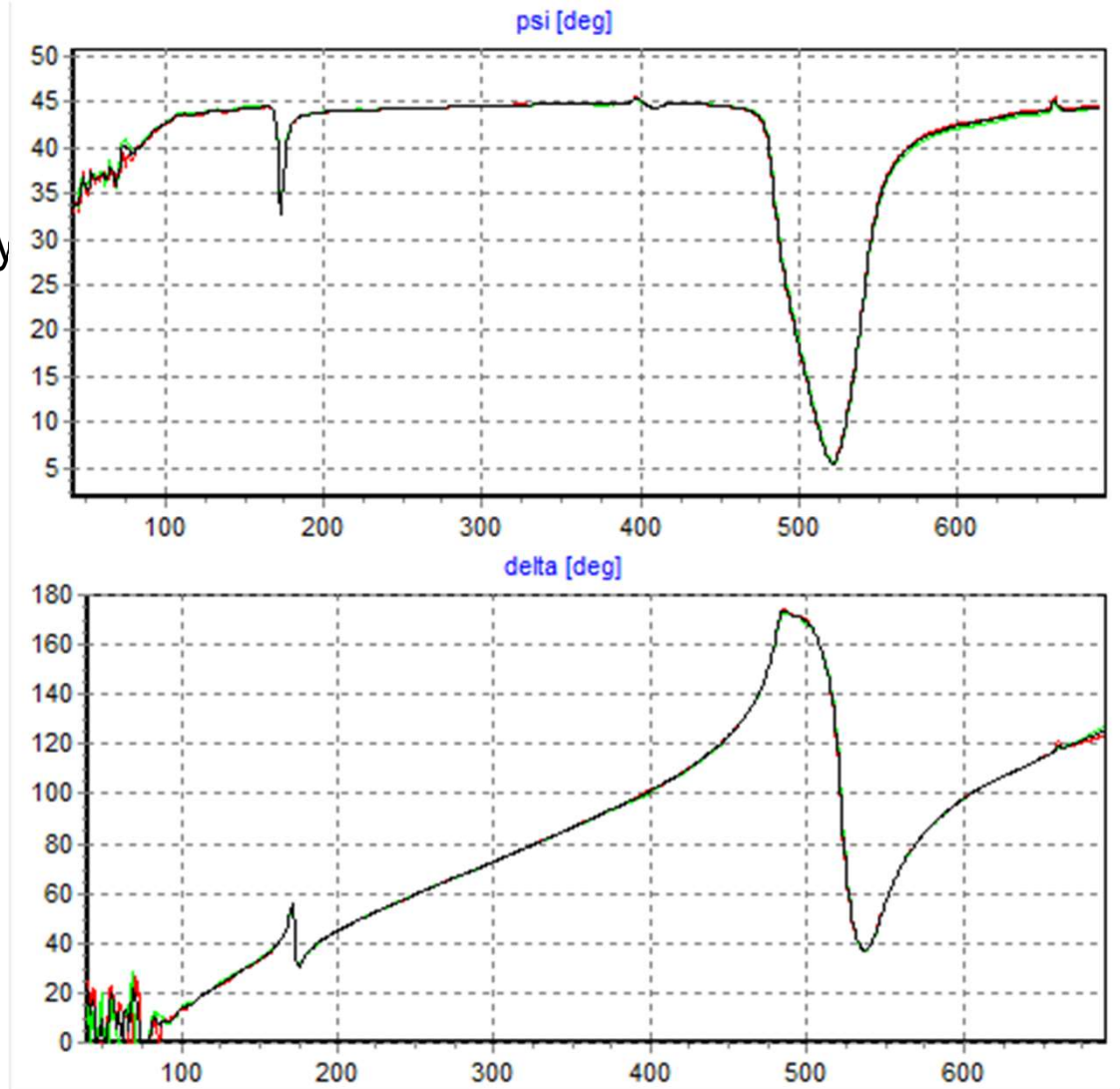
# elipsometrie = samokalibrující se technika

## krok 3=>

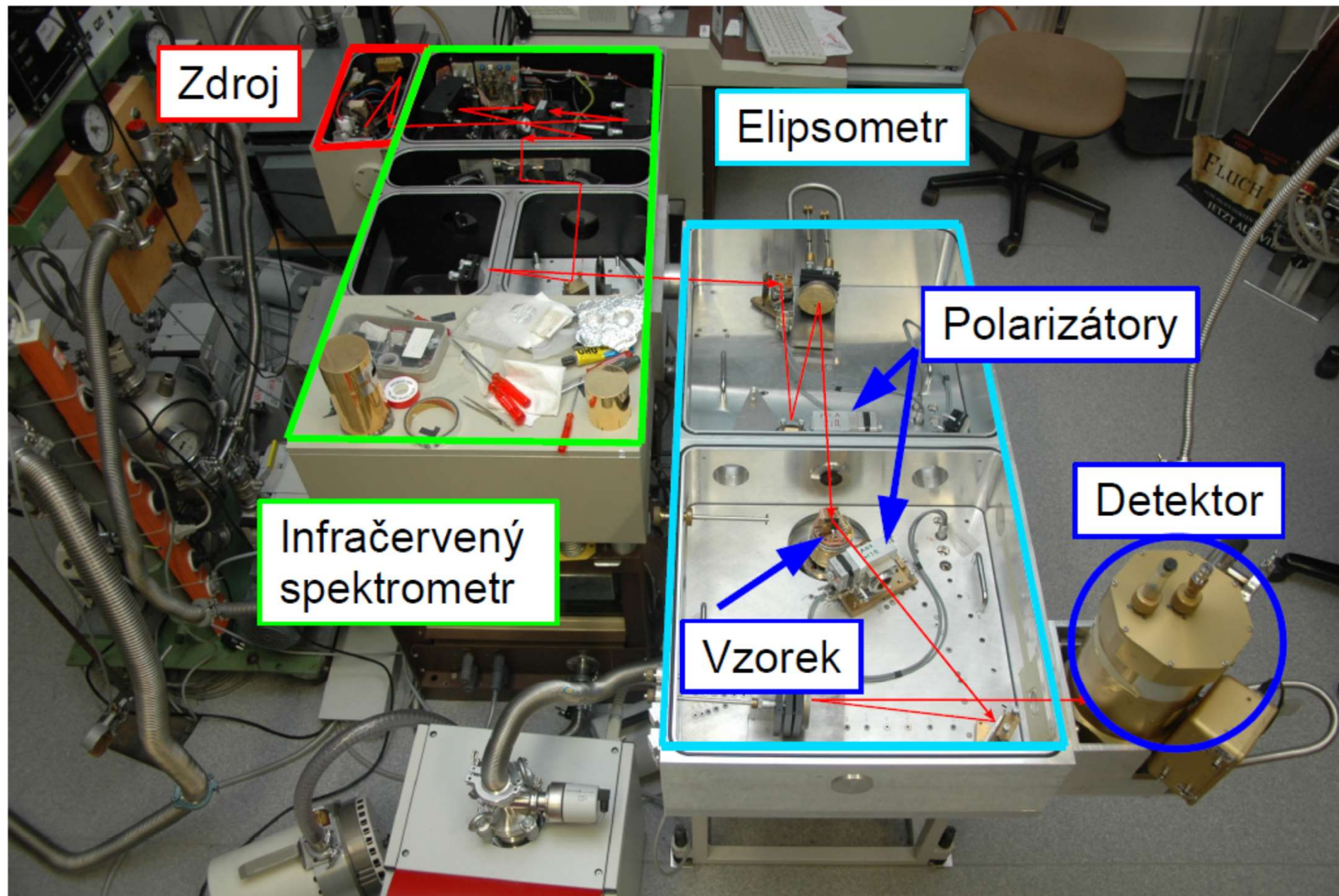
kalibrace nulových poloh  $P_0$  a  $A_0$ . Hledání  $P_0$  a  $A_0$  takových, aby se  $\Psi$  a  $\Delta$  od měření na  $P$  a  $-P$  shodovaly

$\Psi$  a  $\Delta$  již nezávisí na poloze polarizátoru, ale závisí na úhlu dopadu.

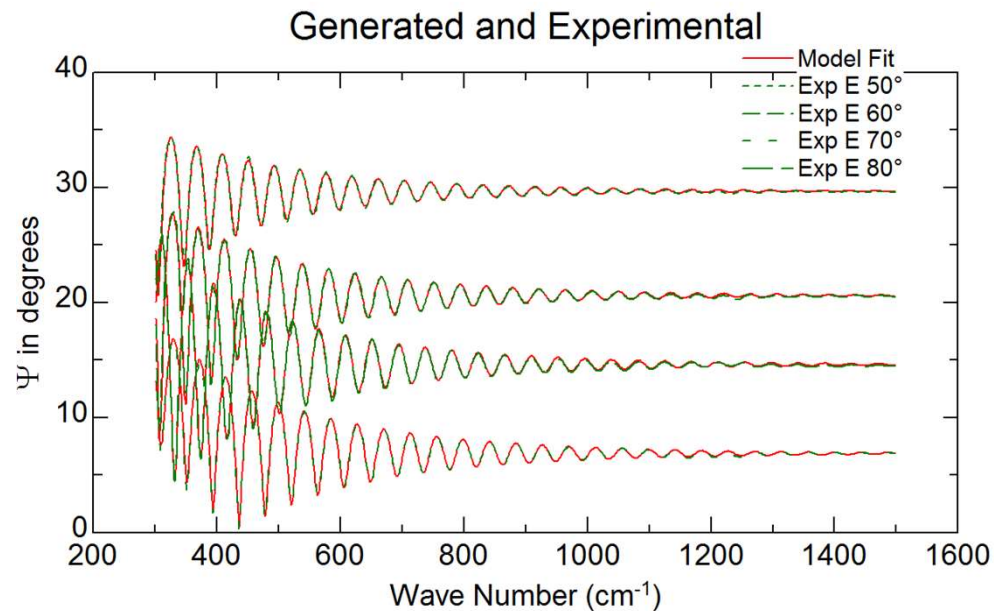
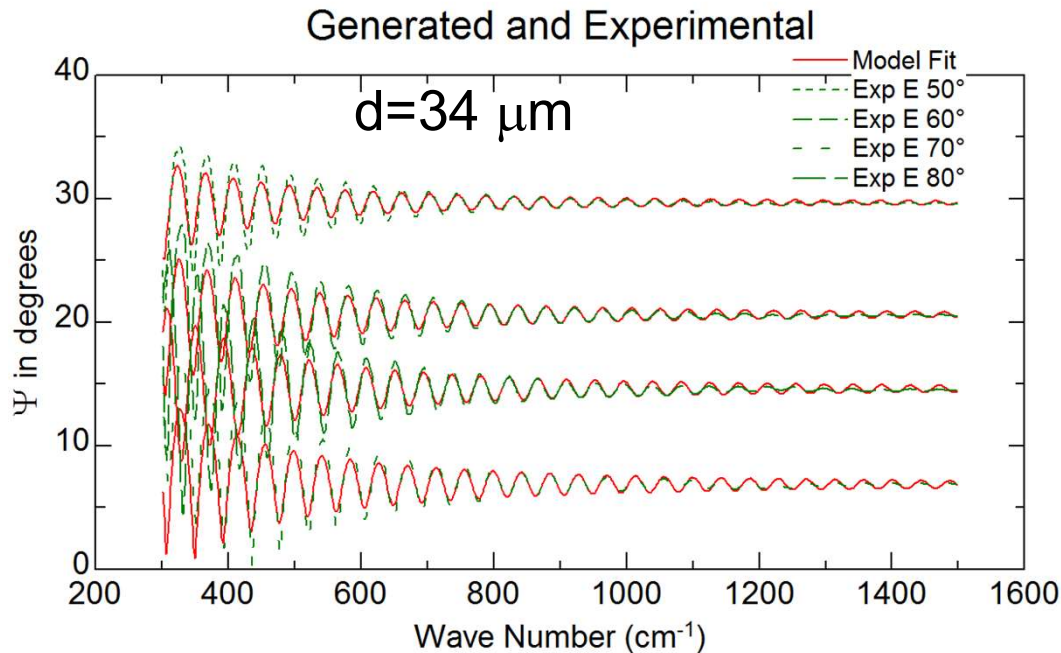
Korektně zkalibrované  $\Psi$  a  $\Delta$  jsou typickým výstupem komerčních elipsometrů



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



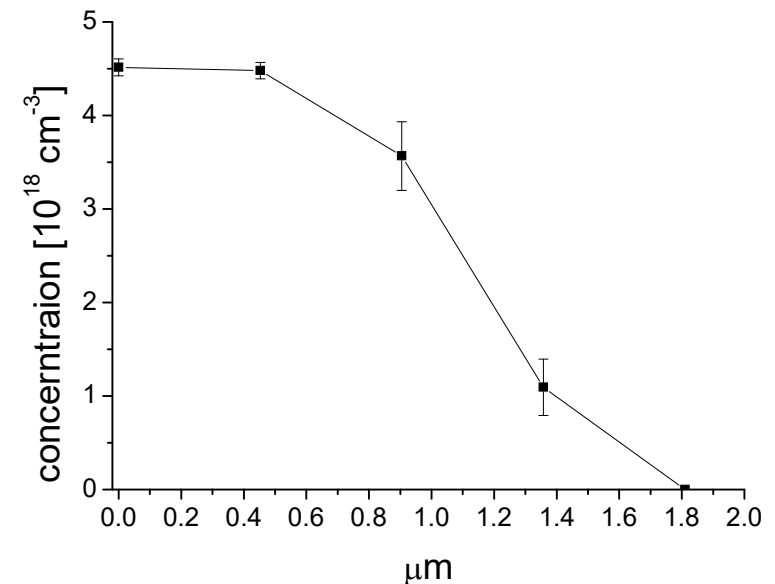
# MIR příklad: epitaxní Si vrstva na dopovaném Si



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

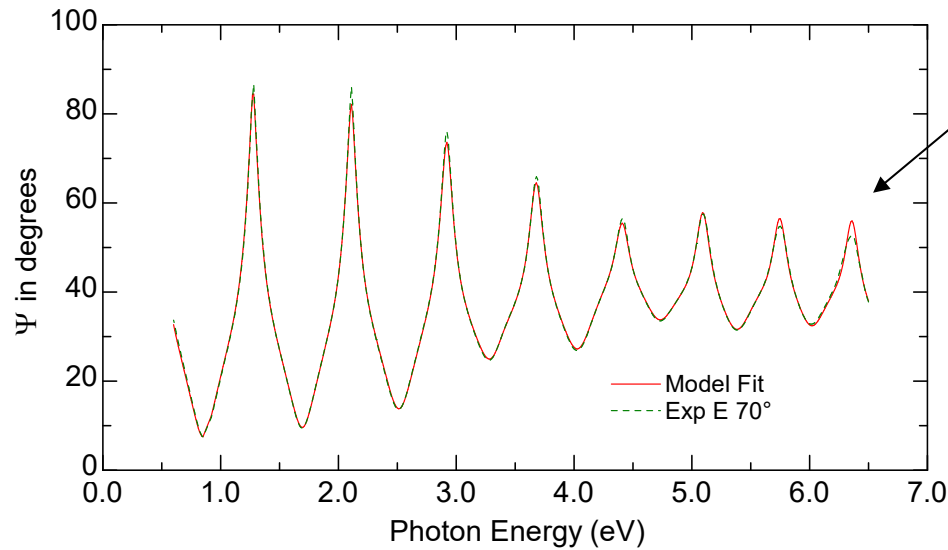
- model s gradovaným přechodem koncentrace

profil koncentrace u rozhraní



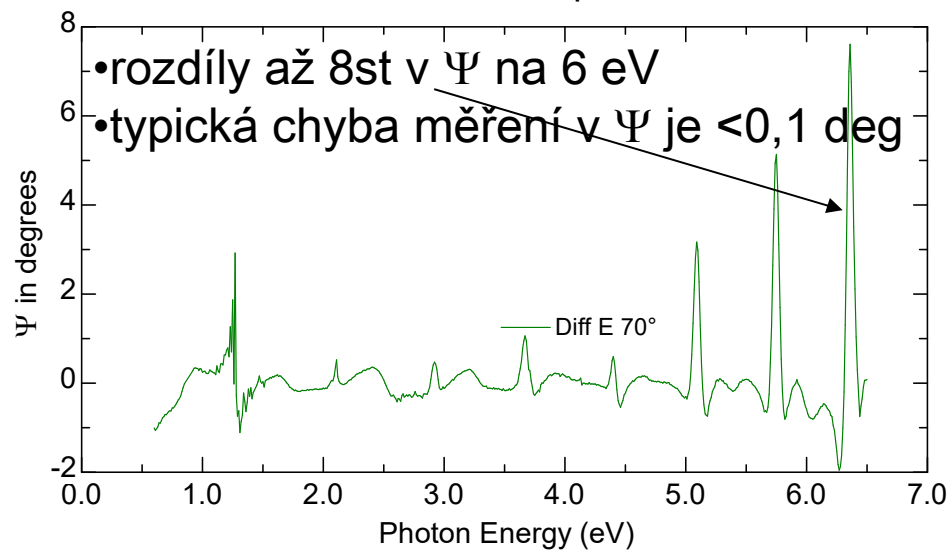
# NIR-UV příklad 2: SiO<sub>2</sub> vrstva na Si

Generated and Experimental

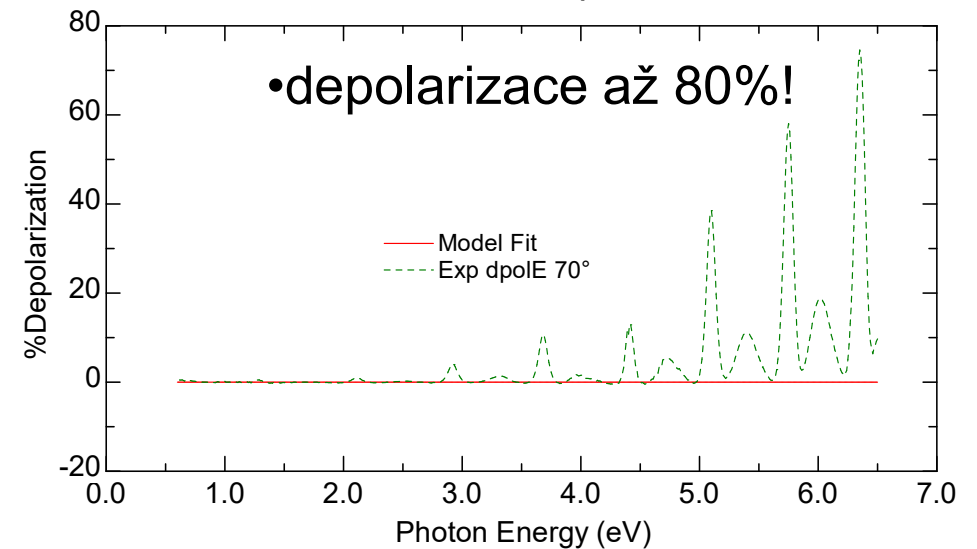


- měřeno na Wollam VASE s automatickou šířkou štěrbinou
- Fitováno s předpokladem Cauchyho závislosti pro vrstvu
- $d=659 \pm 0.8\text{nm}$

Difference: Generated-Experimental Data



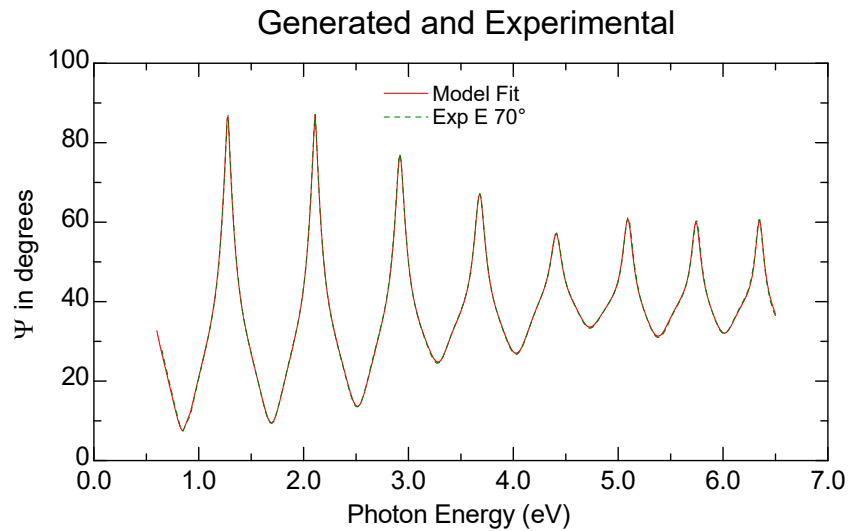
Generated and Experimental



co je špatně?

- vzorek? (nehomogenní vrstva?)
- měření?

# NIR-UV příklad 2: SiO<sub>2</sub> vrstva na Si



- nyní měřeno s přivřenou štěrbinou na 180 $\mu$ m
- $d=657.4 \pm 0.1$ nm

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

