

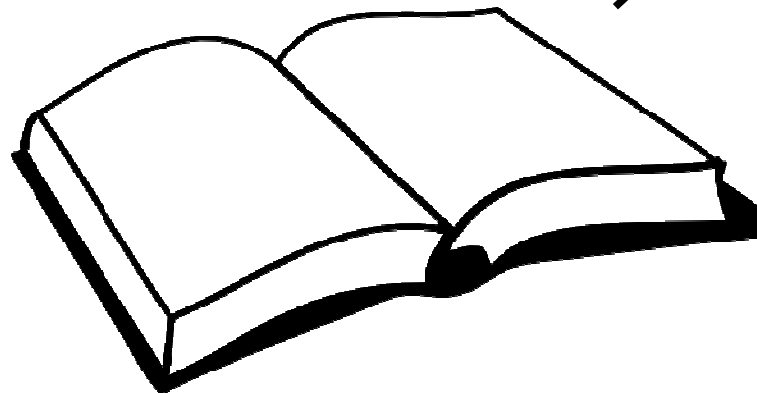
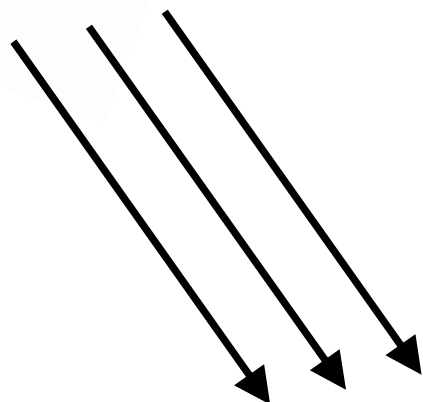
# Spektroskopické metody (s fotony)

literatura: H. Kuzmany, Solid-state spectroscopy

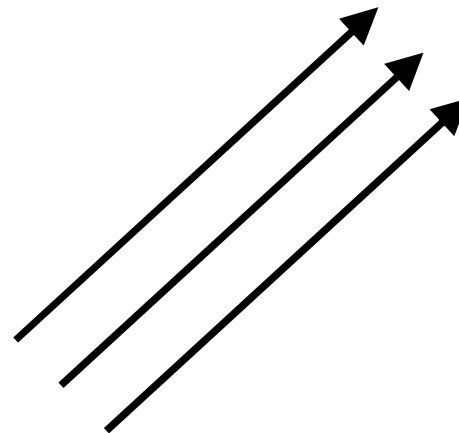
# Základní schéma optické spektroskopie



zdroj záření



studovaný objekt



detektor  
(+ spektrometr)

Spektr. s fotony	vlnová délka	vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Energie [eV]	frekvence	Technika
Elektromagnetické vlny	6 m - 30 cm			50-1000 MHz	NMR
mikrovlny	30 cm – 5 cm		20 μeV	10-50 GHz	mikrovlnné rez., ESR,
THz záření	5 cm – 0.1 mm	0.2-100	0.02 meV – 10 meV	50 GHz – 3 THz	THz spektrosk.
Infrač. záření	1 mm- 1 μm	10-10 000	1 meV – 1 eV	0.3 THz – 30 THz	FTIR
viditelné záření	800 nm – 400 nm	12 000- 25 000	1.6 – 3 eV		disperzní spektr., Raman
UV	400 nm-190 nm		3-6.5 eV		disperzní spektr.
Rentgenové záření	100 nm- 0.01 nm		10 eV – 100 keV		XPS, XAS
jaderné γ záření	<10 pm		10 keV- 10 MeV		Radioakt. rozpad, MS
kosmické γ záření			až 10 TeV		supernovy

propagace zrcadly v lab. podmínkách

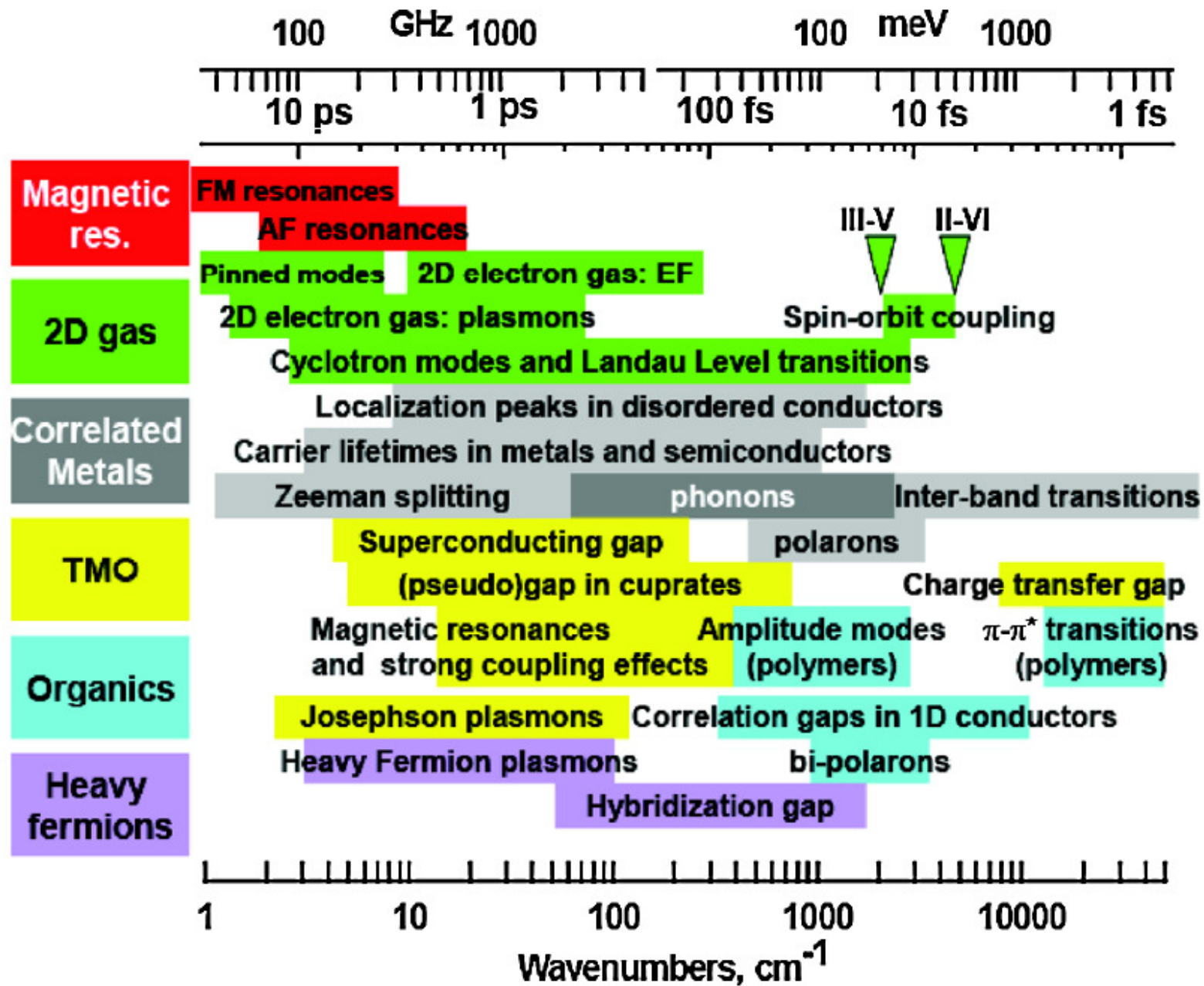
detekce I vs E

# Optická spektroskopie

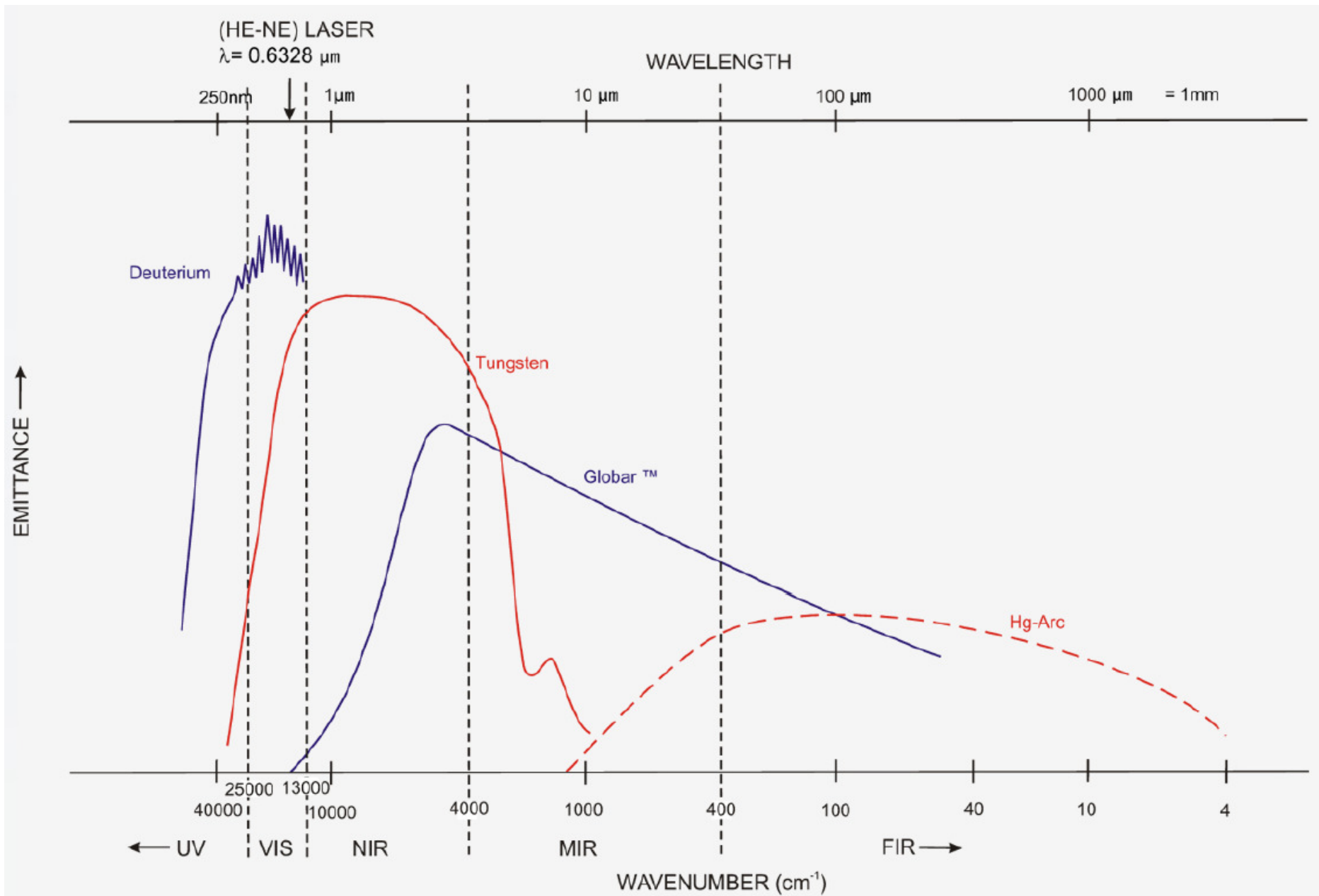
- Optická spektroskopie je termín shrnující technicky podobné spektrální rozsahy od infračervené oblasti ( $10\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\text{ meV}$ ) do UV ( $190\text{ nm}$ ,  $\sim 6\text{-}10\text{ eV}$ )  
Je technicky rozdělená do dvou podkategorií odpovídající dvou typům spektrometrů:
  - blízká infračervená oblast ( $1700\text{ nm}$ ,  $0.7\text{ eV}$ ) až do (vzduchového) UV ( $190\text{ nm}$ ,  $6.5\text{ eV}$ )
    - spektrometry disperzní - difrakční mřížka (hranol)
  - infračervená oblast  $10\text{-}6\text{ }000\text{ cm}^{-1}$  ( $1\text{ meV}$ -  $0.5\text{ eV}$ )
    - spektrometry založené na Michelsonově interferometru, FTIR



# Excitace mezi THz a UV oborem



# nekoherentní zdroje záření

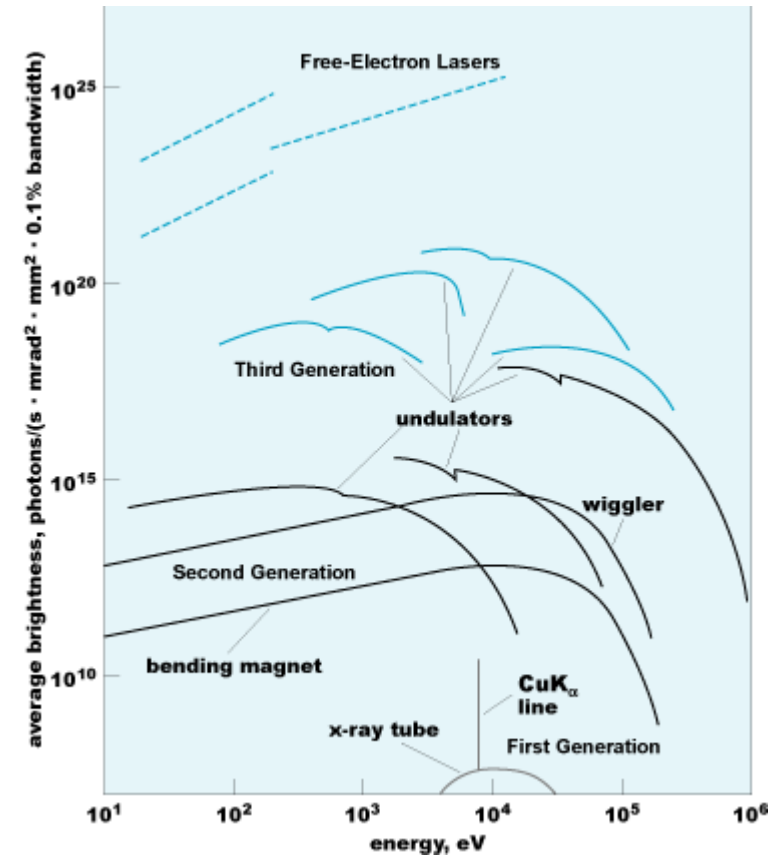
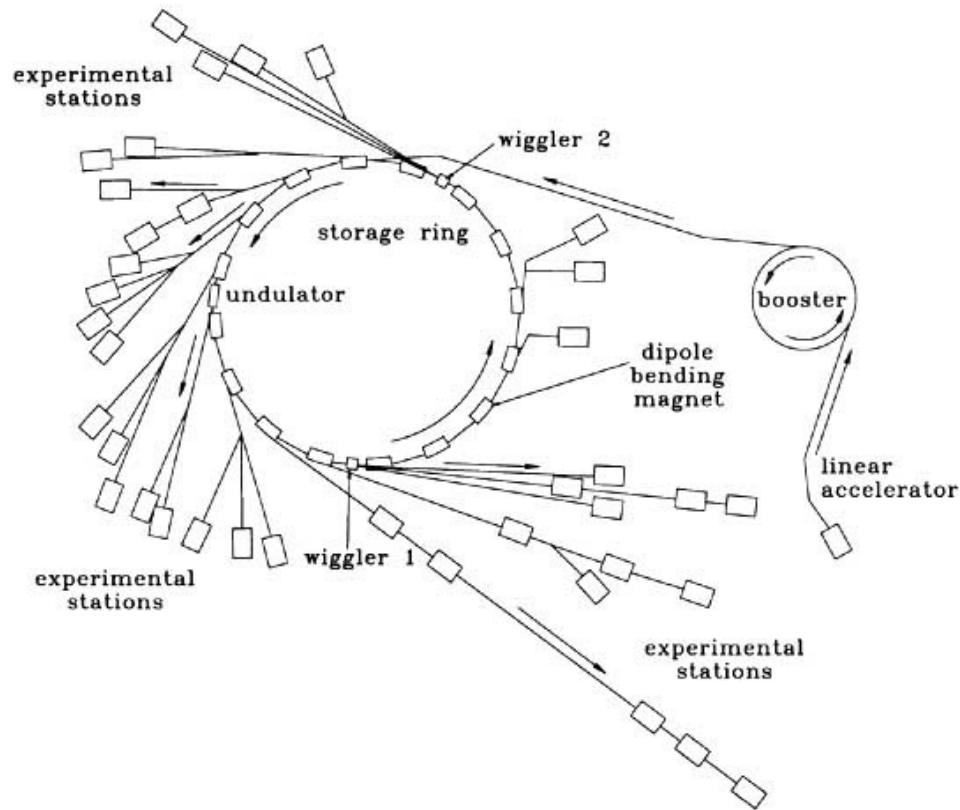


# koherentní zdroje záření - lasery

LASER (Light amplification by stimulated emission of radiation)

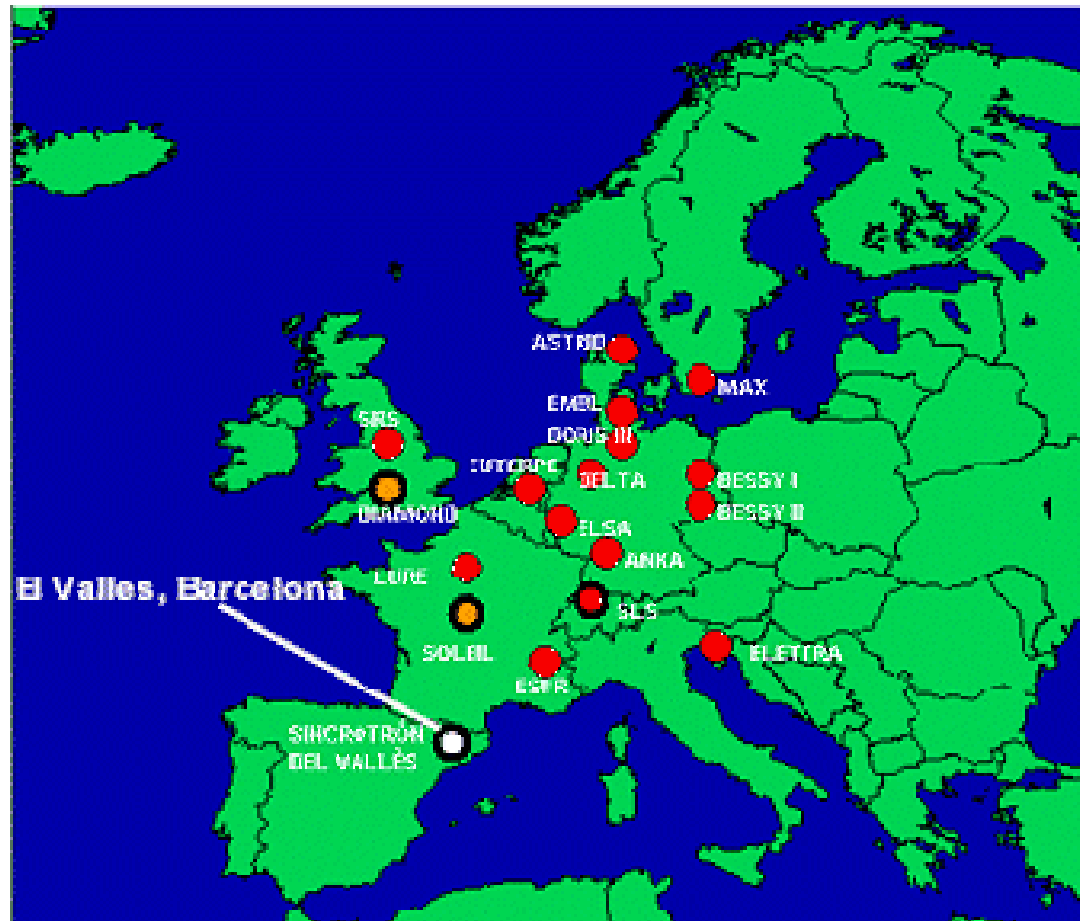
- velmi malá divergence svazku (užitečné např. pro velmi přesnou elipsometrii)
- velmi úzký frekvenční profil, např. 150 kHz až 100 Hz na 50 THz, tzn.  $1:10^{10}$
- velmi velká intenzita na jednotku frekvence, laser s  $\sim 1\text{W}$  má typicky šířku 50 MHz, tzn.  $0.1\text{ W/MHz}$ , ve srovnání  $10^{-12}\text{ W/MHz}$  od záření černého tělesa
- typické frekvence v NIR-VIS, dnes ale také od THz do UV
- používané např. v Ramanovské spektroskopii
- pulsní lasery, energie laseru se uvolní ve velmi krátkém pulsu až v řádu 10 fs  $10^{-14}\text{ s}$  – používané např. v časově rozlišené THz spektroskopii, obecně ve spektroskopických studujících nerovnovážné stavy (spektroskopie pump-probe).

# synchrotron



- používané především jako intenzivní zdroj Roentgenového záření
- zdroj infračerveného záření s vysokou briliancí (intenzita na jednotku plochy a emitovaného úhlu) užitečný např. v infračervené mikroskopii a elipsometrii

# synchrotrony v Evropě



● in construction    ● in use    ● new generation

# Detektory

hlavní charakteristiky

- frekvenční rozsah
- citlivost (poměr signál/šum)
- rychlost
- stupeň nelinearity

Typy detektorů

- fotografické filmy
- fotonásobič
- fotovodivostní detektory

# poměr signál/šum

- absorpce světla je fundamentálně náhodný proces popsatelný Poissonovým rozdělením:

$$P(k, n) = \frac{y^k}{k!} e^{-y}, \quad y = np \approx \langle k \rangle$$

k... počet absorbovaných fotonů

n... počet dopadlých fotonů

p... pravděpodobnost absorpce

$P(k, n)$  je díky kvantové povaze světla náhodná veličina => signál bude náhodný („zašuměn“)

míra šumu je úměrná odmocnině z variance  $\sigma^2$

$$\sigma^2 = y \approx \langle k \rangle$$

$$\sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\langle k \rangle} \propto \sqrt{T}$$

$$\text{poměr signál/šum} \sim \frac{T}{\sqrt{T}} = \sqrt{T}$$

# detektivita, ekvivalentní šumový výkon

odezva detektoru  $R_s = \frac{\Delta V_S}{\Delta P}$ , [V/W]

NEP: (noise equivalent power), ekvivalentní šumový výkon = světelný výkon ekvivalentní pozorovanému šumu

Detektivita  $D = \frac{1}{\text{NEP}}$

$$D \propto \sqrt{A} \quad A \dots \text{plocha detektoru}$$

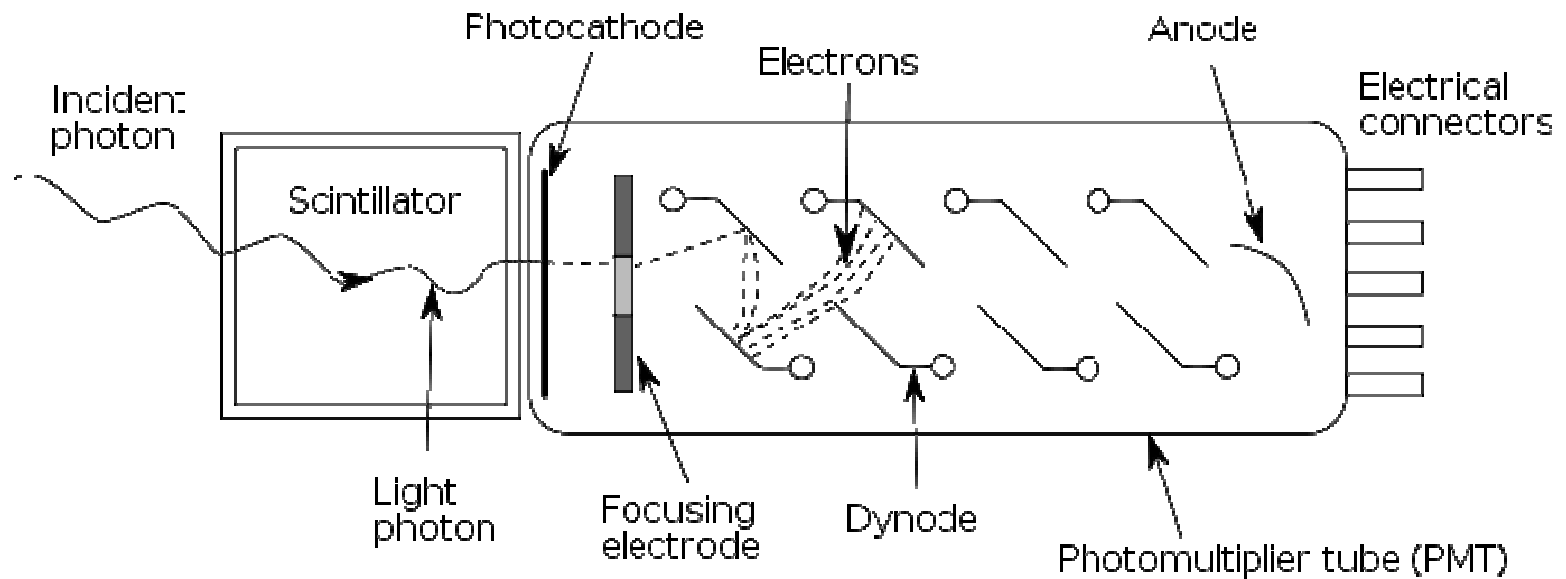
$$D \propto \sqrt{\Delta f} \quad \Delta f \dots \text{rychlost detektoru (bandwidth)}$$

specifická detektivita  $D^* = \frac{\sqrt{\Delta f} \sqrt{A}}{\text{NEP}}$ , [Wm/s<sup>1/2</sup>]



# fotonásobič

- VIS – UV (až Rentgen i  $\gamma$  záření)
- velmi citlivý (detekce jednotlivých fotonů)
- velmi rychlý ~ 0.5 GHz



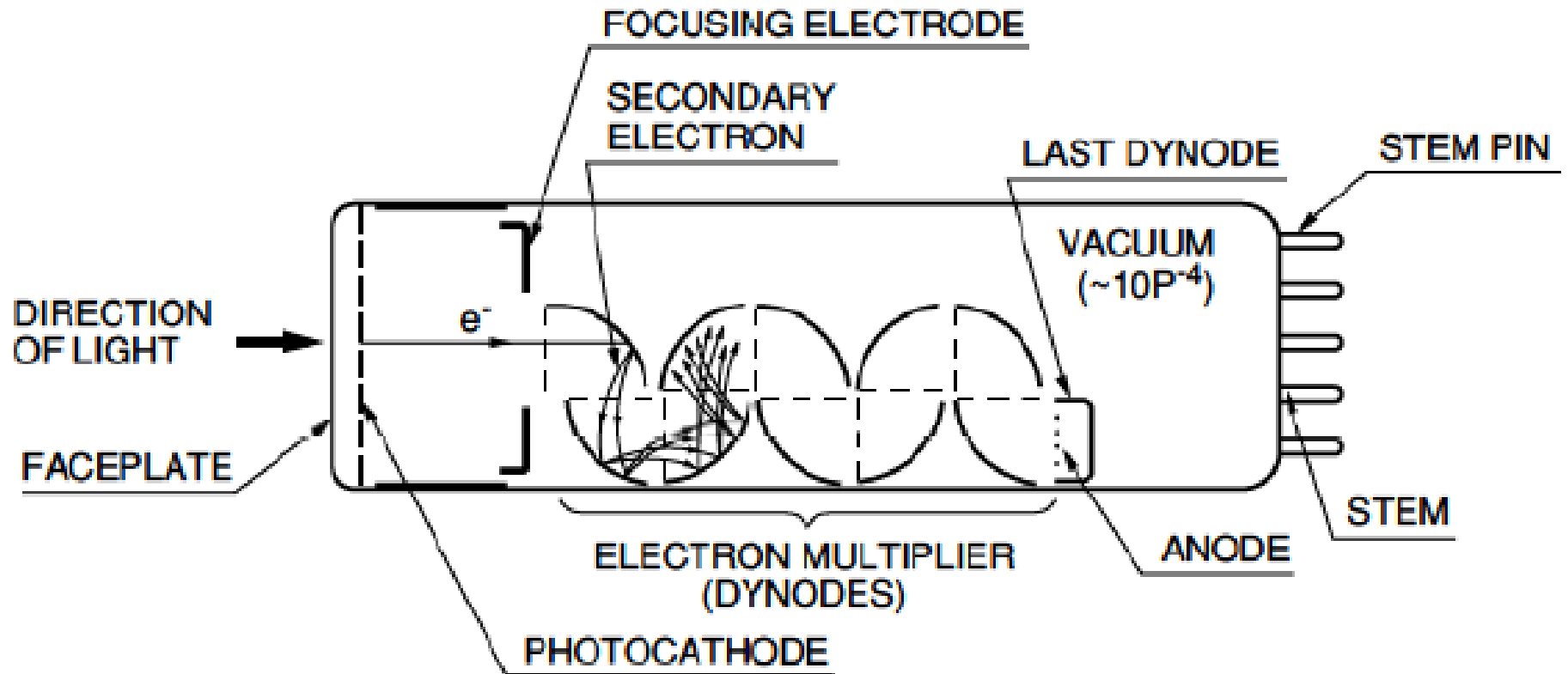
# fotonásobiče: detailnější info

- výtah z Handbook of Photomultiplier tubes, Hamamatsu



▲ Photomultiplier Tubes

# fotonásobiče: základní princip

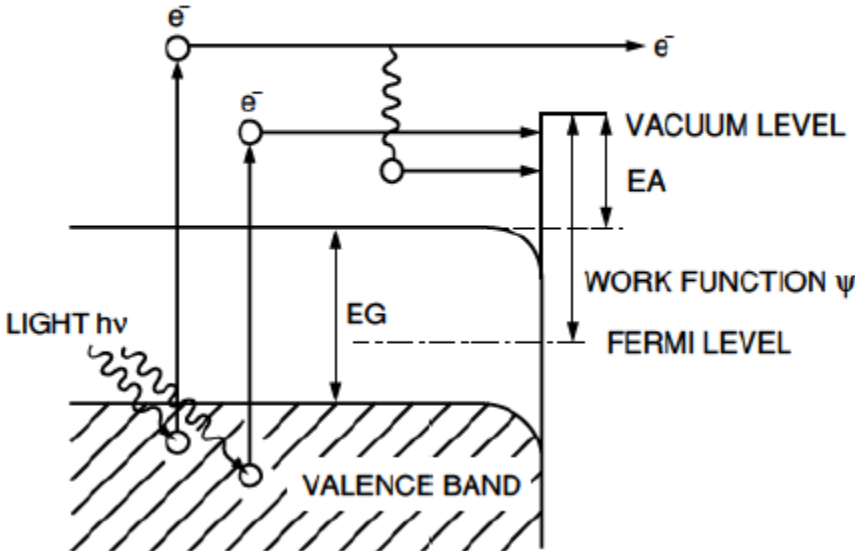


# Způsob výběru fotonásobiče

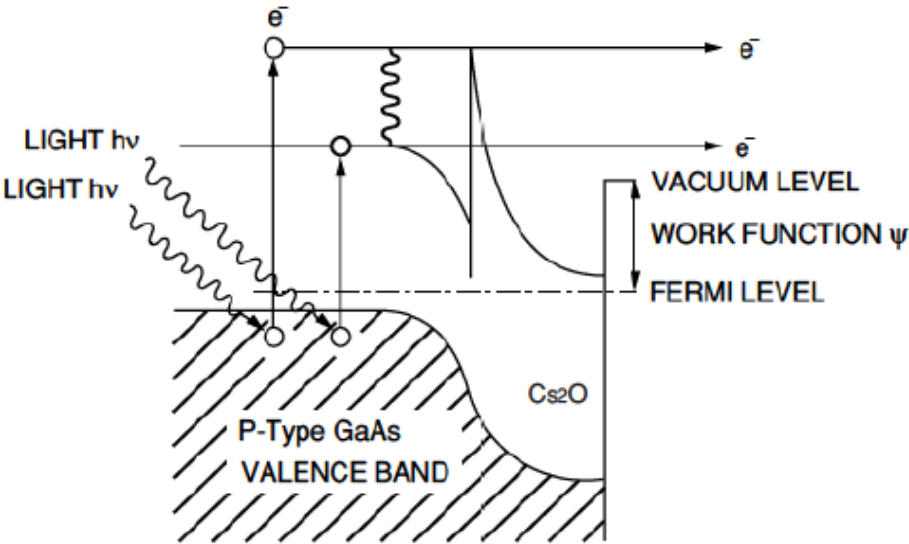
Incident light conditions	Selection reference	
	<Photomultiplier tubes>	<Circuit Conditions>
Light wavelength	Window material Photocathode spectral response	
Light intensity	Number of dynodes Dynode type Voltage applied to dynodes	Signal processing method (analog or digital method)
Light beam size	Effective diameter (size) Viewing configuration (side-on or head-on)	
Speed of optical phenomenon	Time response	Bandwidth of associated circuit

# fotoemise

(1) ALKALI PHOTOCATHODE



(2) III-V SEMICONDUCTOR PHOTOCATHODE



# kvantová účinnost fotokatody – poměr emitovaných elektronů na jeden dopadlý foton

$$\eta(\nu) = (1-R) \frac{P\nu}{k} \cdot \left(\frac{1}{1+1/kL}\right) \cdot P_s$$

• může být až ~ 35%

where

R : reflection coefficient

k : full absorption coefficient of photons

P $\nu$  : probability that light absorption may excite electrons to a level greater than the vacuum level

L : mean escape length of excited electrons

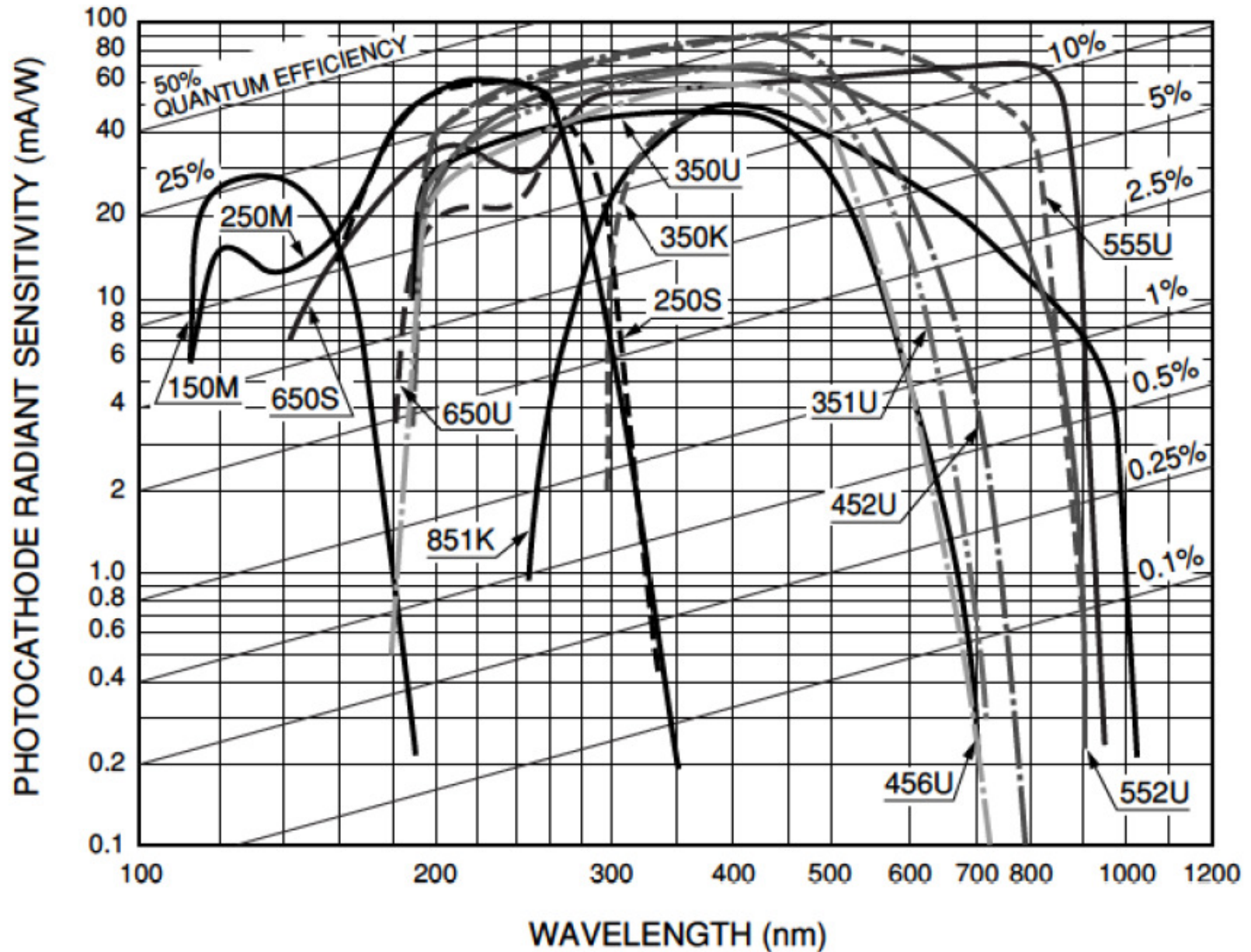
P $s$  : probability that electrons reaching the photocathode surface may be released into the vacuum

$\nu$  : frequency of light

• radiant sensitivity

$$E(\lambda) = \frac{I_c}{P} = \frac{e\eta(\lambda)}{\hbar\omega}$$

## Reflection Mode Photocathodes



THBV3\_0402EAa

Figure 4-2 (a): Typical spectral response characteristics of reflection mode photocathodes



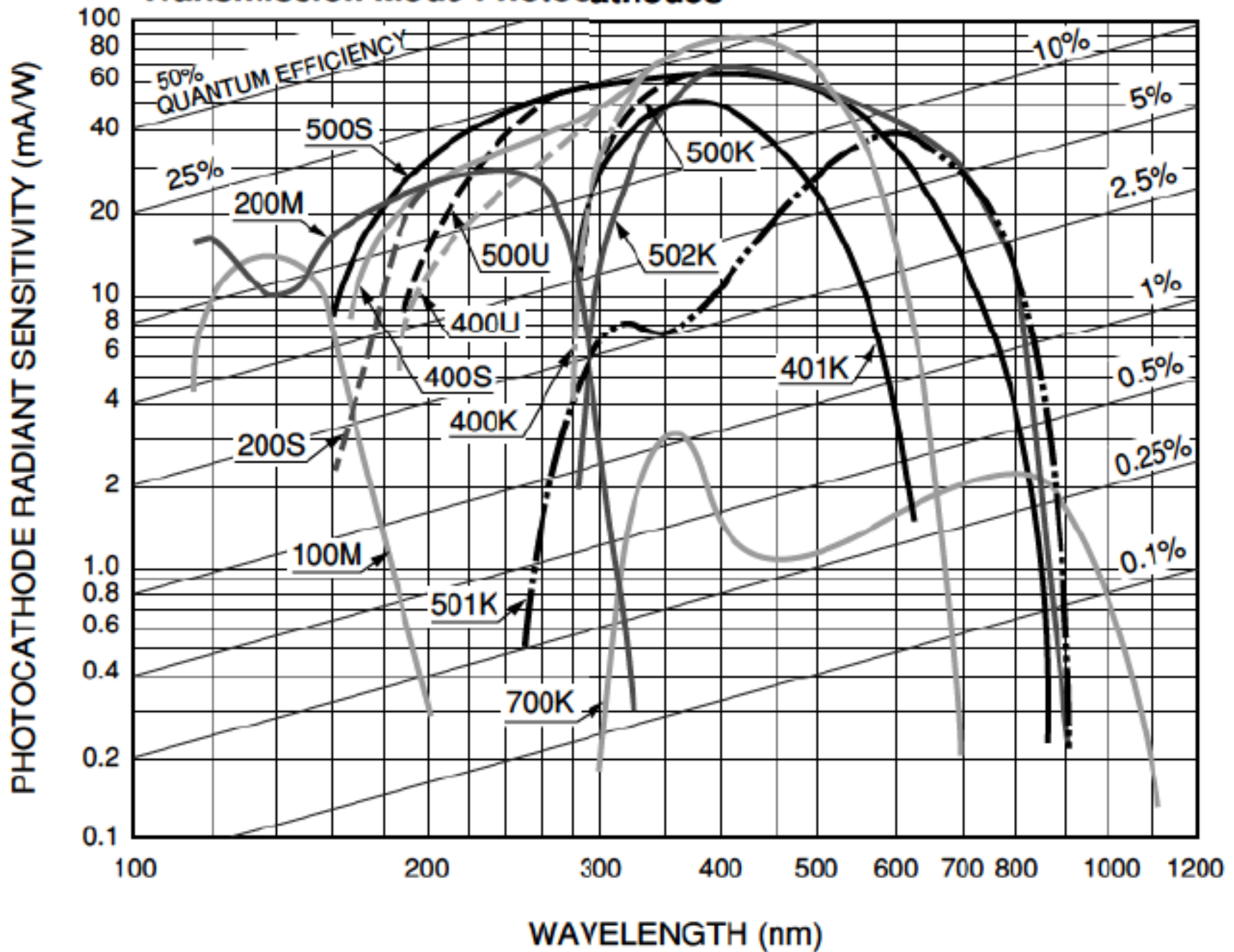
## Reflection mode photocathodes

Curve Code (S number)	Photocathode Material	Window Material	Luminous Sensitivity (Typ.) ( $\mu\text{A/lm}$ )	Spectral Response				
				Spectral Range (nm)	Peak Wavelength			
					Radiant Sensitivity		Quantum Efficiency	
					(mA/W)	(nm)	(%)	(nm)
100M	Cs-I	MgF <sub>2</sub>	—	115 to 200	14	140	13	130
200S	Cs-Te	Quartz	—	160 to 320	29	240	14	210
200M	Cs-Te	MgF <sub>2</sub>	—	115 to 320	29	240	14	200
400K	Bialkali	Borosilicate	95	300 to 650	88	420	27	390
400U	Bialkali	UV	95	185 to 650	88	420	27	390
400S	Bialkali	Quartz	95	160 to 650	88	420	27	390
401K	High temp. bialkali	Borosilicate	40	300 to 650	51	375	17	375
500K(S-20)	Multialkali	Borosilicate	150	300 to 850	64	420	20	375
500U	Multialkali	UV	150	185 to 850	64	420	25	280
500S	Multialkali	Quartz	150	160 to 850	64	420	25	280
501K(S-25)	Multialkali	Borosilicate	200	300 to 900	40	600	8	580
502K	Multialkali	Borosilicate (prism)	230	300 to 900	69	420	20	390
700K(S-1)	Ag-O-Cs	Borosilicate	20	400 to 1200	2.2	800	0.36	740
—	InP/InGaAsP(Cs)	—	—	950 to 1400	10	1250	1.0	1000 to 1200
—	InP/InGaAs(Cs)	—	—	950 to 1700	10	1550	1.0	1000 to 1200

**Table 4-1: Quick reference for typical spectral response characteristics (2)**



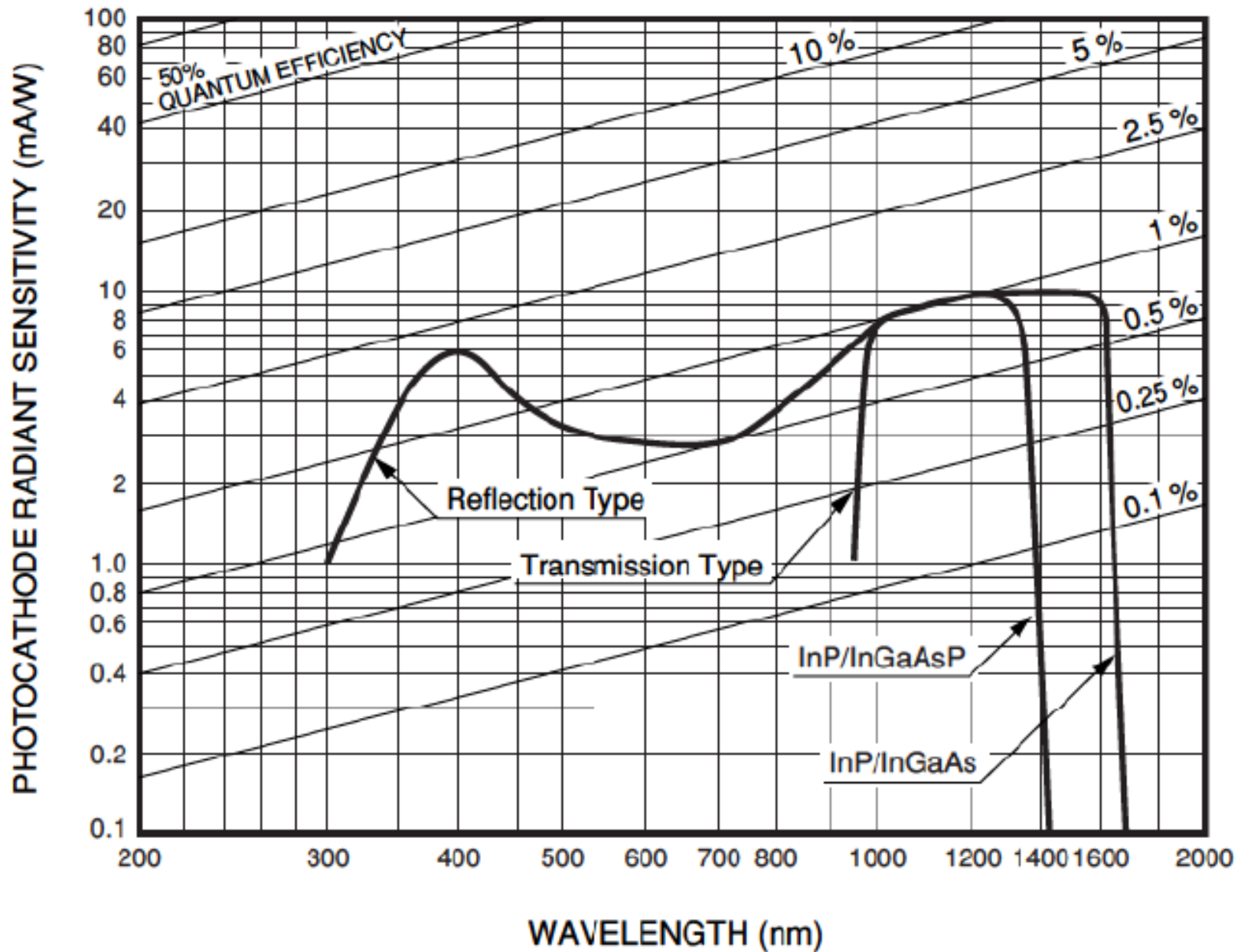
# Transmission Mode Photocathodes



## Transmission mode photocathodes

Curve Code (S number)	Photocathode Material	Window Material	Luminous Sensitivity (Typ.) ( $\mu\text{A}/\text{lm}$ )	Spectral Response				
				Spectral Range (nm)	Peak Wavelength			
					Radiant Sensitivity		Quantum Efficiency	
					(mA/W)	(nm)	(%)	(nm)
150M	Cs-I	MgF <sub>2</sub>	—	115 to 200	25.5	135	26	125
250S	Cs-Te	Quartz	—	160 to 320	62	240	37	210
250M	Cs-Te	MgF <sub>2</sub>	—	115 to 320	63	220	35	220
350K (S-4)	Sb-Cs	Borosilicate	40	300 to 650	48	400	15	350
350U (S-5)	Sb-Cs	UV	40	185 to 650	48	340	20	280
351U (Extd S-5)	Sb-Cs	UV	70	185 to 750	70	410	25	280
452U	Bialkali	UV	120	185 to 750	90	420	30	260
456U	Low dark bialkali	UV	60	185 to 680	60	400	19	300
552U	Multialkali	UV	200	185 to 900	68	400	26	260
555U	Multialkali	UV	525	185 to 900	90	450	30	260
650U	GaAs(Cs)	UV	550	185 to 930	62	300 to 800	23	300
650S	GaAs(Cs)	Quartz	550	160 to 930	62	300 to 800	23	300
851K	InGaAs(Cs)	Borosilicate	150	300 to 1040	50	400	16	370
—	InP/InGaAsP(Cs)	Borosilicate	—	300 to 1400	10	1250	1.0	1000 to 1200
—	InP/InGaAs(Cs)	Borosilicate	—	300 to 1700	10	1550	1.0	1000 to 1200

**Table 4-1: Quick reference for typical spectral response characteristics (1)**



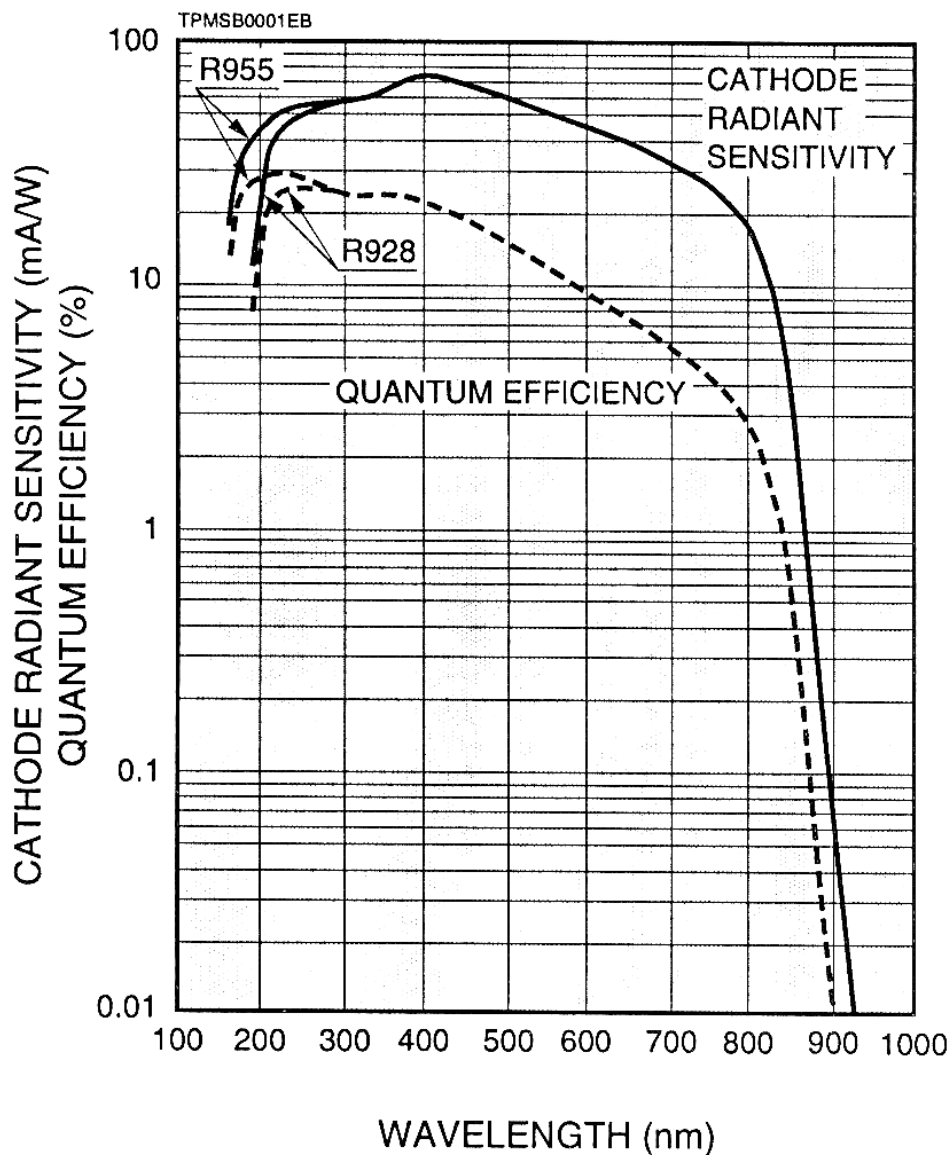
THBV3\_0403EA

Figure 4-3: Typical spectral response characteristics of InP/InGaAs, InP/InGaAsP

# Hamamatsu R928, R955 photomultiplier

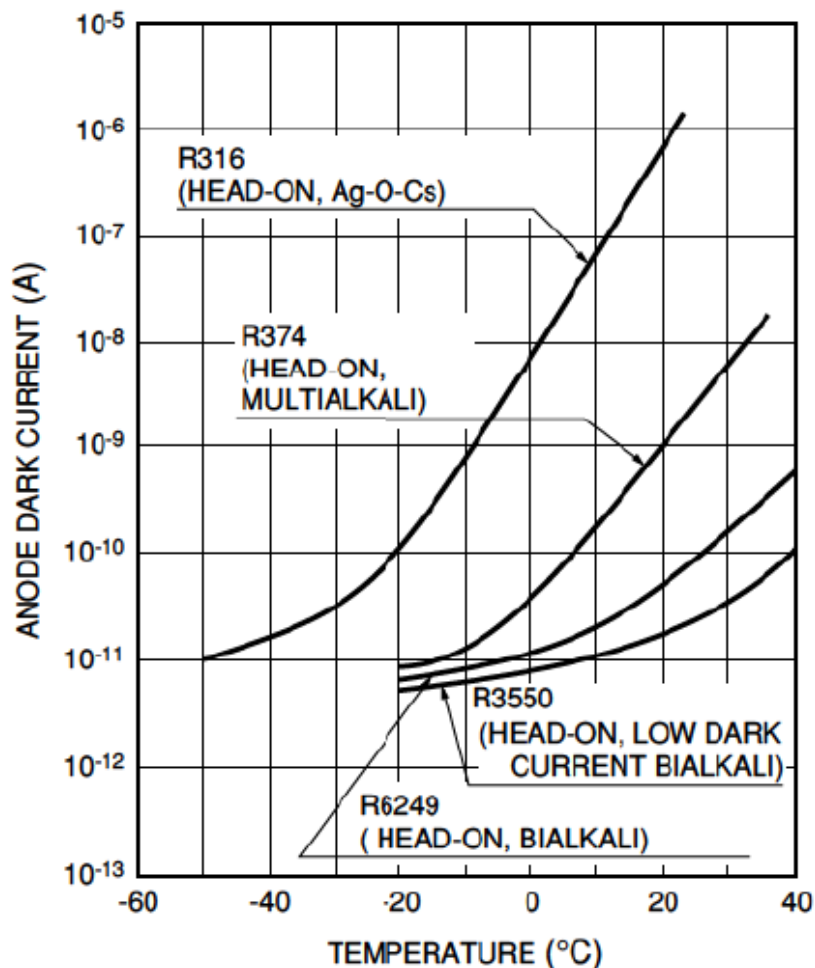
- multialkalická fotokatoda
- kvantová účinnost až 30% na 220 nm

Figure 1: Typical Spectral Response



# temný proud (dark current)

- spontánní emise neosvětlené fotokatody
- přímoúměrná velikosti, roste s teplotou, zchlazením fotokatody lze docílit temný proud až 0.1 el./s
- typicky klesá minimální energii detekce (výstupní práci)



## temný proud R928, R955

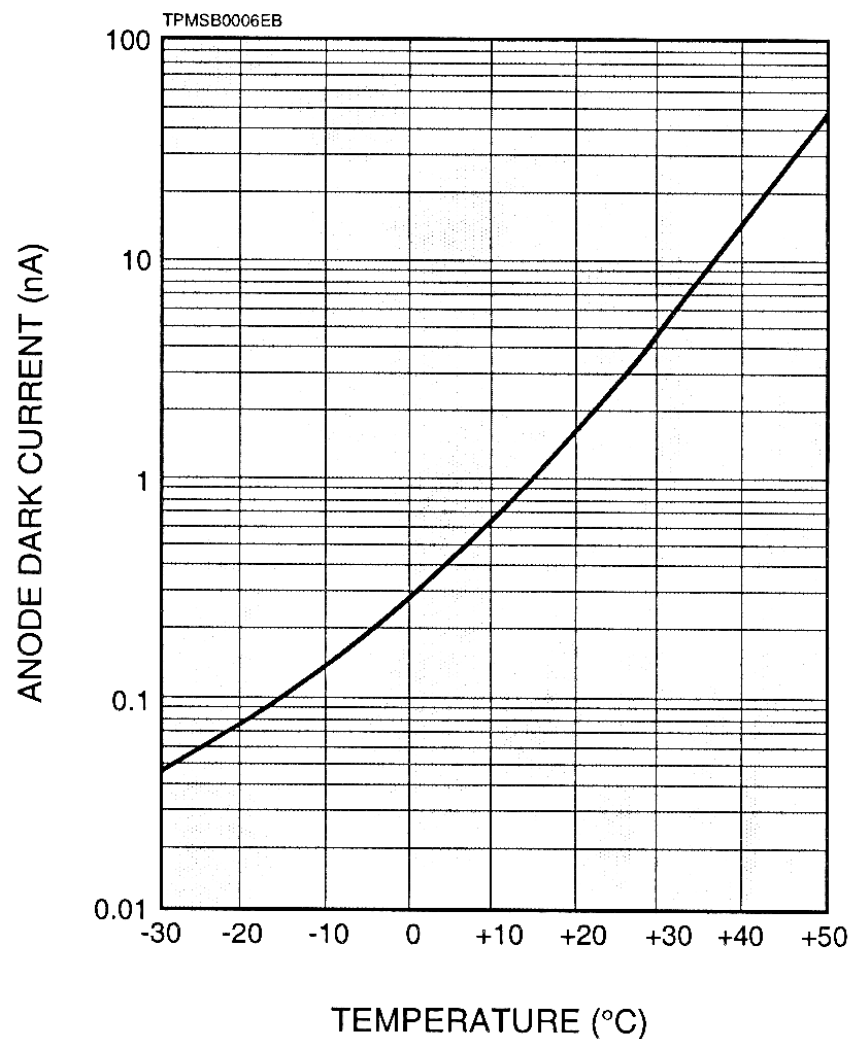


Figure 4-39: Temperature characteristics of anode dark current

TEMPERATURE (°C)

- fotonásobiče jsou extrémně citlivé na světlo. Po osvětlení denním světlem jejich temný proud může být zvětšen o několik řádů. Specifikované hodnoty temného proudu jsou typicky po 30 minutách v temnu.

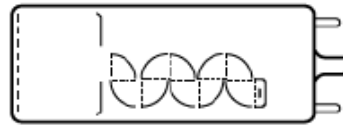
# Dynody



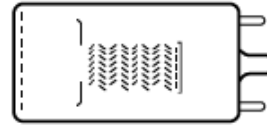
(1) Circular-cage Type



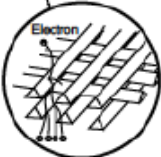
(2) Box-and-grid Type



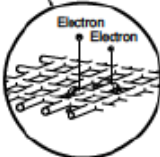
(3) Linear-focused Type



(4) Venetian Blind Type

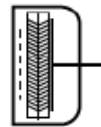


Coarse mesh

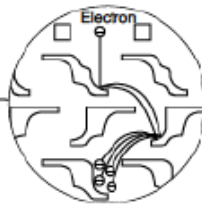
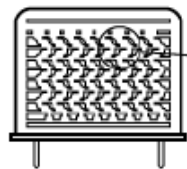


Fine mesh

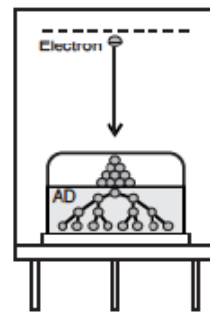
(5) Mesh Type



(6) Microchannel Plate Type



(7) Metal Channel Dynode Type



(8) Electron Bombardment Type

- materiál CsSb - vysoký koeficient sekundární emise

- typické napětí na celém fotonásobiči je 1000-1500 V, na dynodách se dělí

- mají vliv na zesílení, časovou odezvu, potřeba vybrat dle aplikace



# Dynody

Dynode Type	Rise Time (ns)	Pulse Linearity at 2% (mA)	Magnetic Immunity (mT)	Uniformity	Collection Efficiency	Features
Circular-cage	0.9 to 3.0	1 to 10	0.1	Poor	Good	Compact, high speed
Box-and-grid	6 to 20			Good	Very good	High collection efficiency
Linear-focused	0.7 to 3			Poor	Good	High speed, high linearity
Venetian blind	6 to 18			Good	Poor	Suited for large diameter
Fine mesh	1.5 to 5.5	300 to 1000	500 to 1500*	Good	Poor	High magnetic immunity, high linearity
MCP	0.1 to 0.3	700	1500*	Good	Poor	high speed
Metal channel	0.65 to 1.5	30	5**	Good	Good	Compact, high speed
Electron bombardment type	Depends on internal semiconductor		—	Very good	Very good	High electron resolution

\* In magnetic field parallel to tube axis

\*\* Metal package PMT

**Hamamatsu R928 (R955): dynody typu Circular-cage: nebezpečí nízké linearity**



# celkové zesílení (gain)

- Celkové zesílení (gain)  $G = \delta^n$   
n - počet dynod  
 $\delta$  - koeficient sekundární emise  
pro  $\delta=5$  a  $n=10$  dostáváme  $G=10^7$
- Hamamatsu R928,  
 $G=10^7$  (na 1000 V)

příklad závislosti na napětí

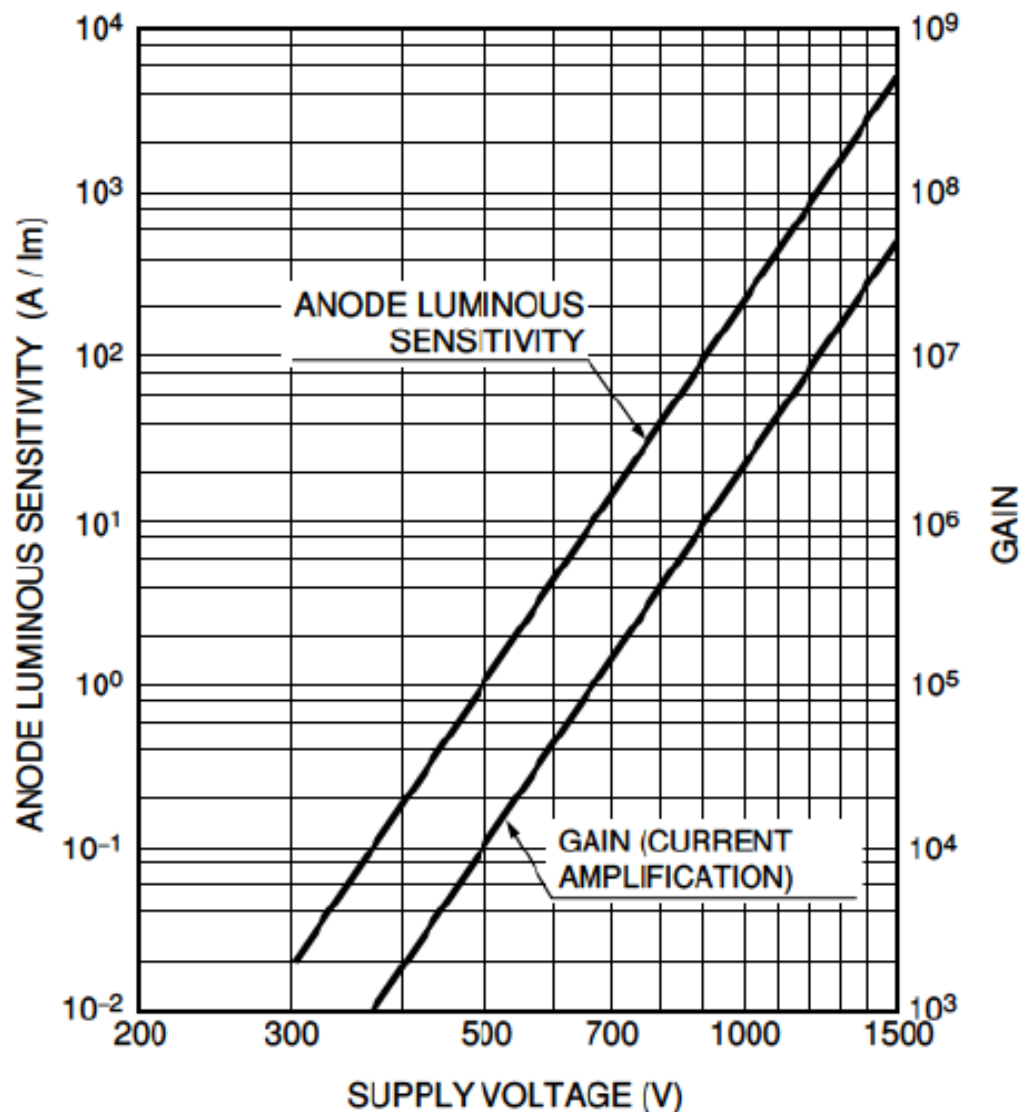
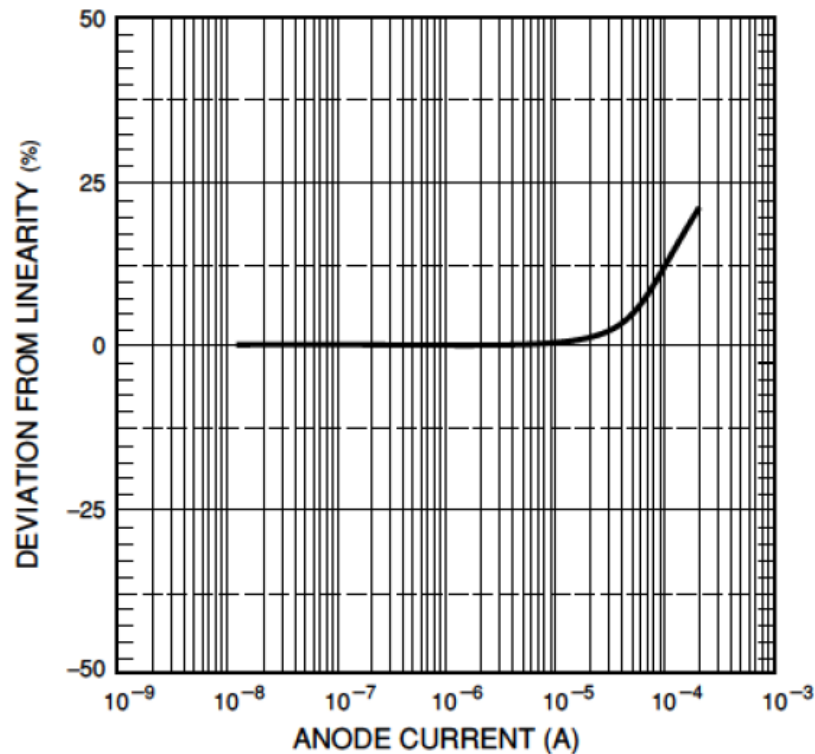


Figure 4-13: Gain vs. supply voltage

# Linearita

- závislá jak na katodě, tak na anodě
- v tomto případě dynamický rozsah v lineárním režimu do 2% asi  $10^3$



Hamamatsu nspecifikuje linearitu u R928!

VOLTAGE DISTRIBUTION RATIO (1·1· ...1·1·1)

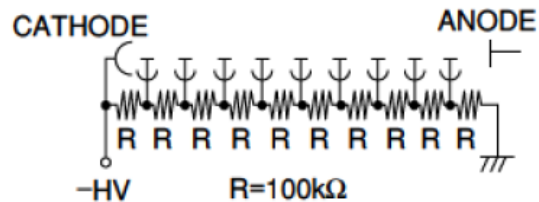


Figure 4-25: DC linearity (side-on type)

## časové charakteristiky

- fotonásobiče jsou velmi rychlé detektory. Rychlost odezvy je limitovaná především dobou cesty elektronů přes dynody

DELTA FUNCTION LIGHT

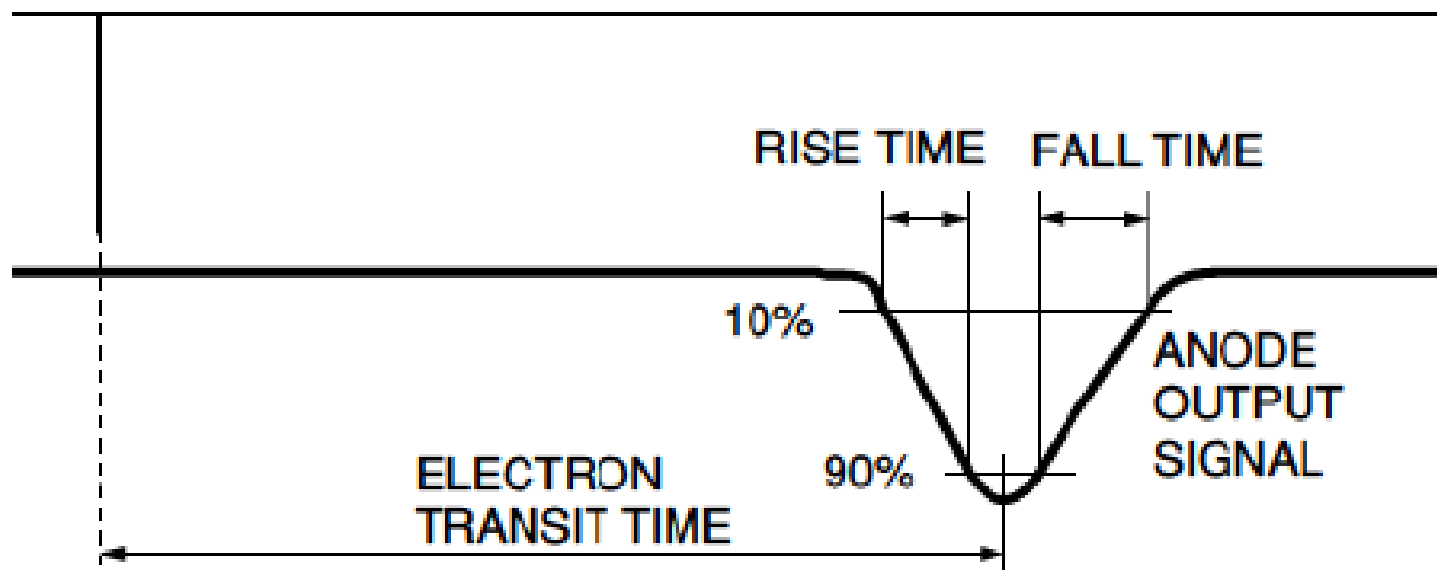


Figure 4-16: Definitions of rise/fall times and electron transit time

# časové charakteristiky

Unit : ns

Dynode Type	Rise Time	Fall Time	Pulse Width (FWHM)	Electron Transit Time	TTS
Linear-focused	0.7 to 3	1 to 10	1.3 to 5	16 to 50	0.37 to 1.1
Circular-cage	3.4	10	7	31	3.6
Box-and-grid	to 7	25	13 to 20	57 to 70	Less than 10
Venetian blind	to 7	25	25	60	Less than 10
Fine mesh	2.5 to 2.7	4 to 6	5	15	Less than 0.45
Metal channel	0.65 to 1.5	1 to 3	1.5 to 3	4.7 to 8.8	0.4

Table 4-3: Typical time characteristics (2-inch dia. photomultiplier tubes)

- srovnání s Hamamatsu R928

Time Response <sup>E</sup>	Anode Pulse Rise Time <sup>I</sup>	—	2.2
	Electron Transit Time <sup>J</sup>	—	22
	Transit Time Spread (TTS) <sup>K</sup>	—	1.2

## **shrnutí vlastností fotonásobiče Hamamatsu R928 (R955)**

- velmi širokospektrální detektor 900- 185 nm
- velká kvantová účinnost (na 400nm) a vysoké zesílení
- středně vysoký temný proud (nevhodné pro velmi slabé signály, fotoncounting)
- středně rychlý detektor
- vhodný pro fotometrické aplikace ve VIS-UV
- neznámá linearita - nebezpečí, že není moc dobrá, protože dynody jsou typu circular-cage

# Fotovodivostní detektory

- excitace páru elektron díra přes zakázaný pás polovodiče NIR-VIS (až UV)

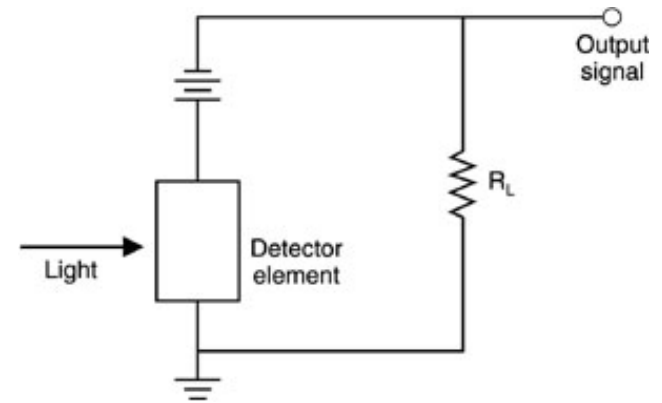
Si (zakázaný pás 1.1eV)

Ge (0.67eV),

PbS (0.37eV) často chlazený alespoň Peltier. ef.

HgCdTe (MCT), 400-6000  $\text{cm}^{-1}$ , chlazený kap. dusíkem

- excitace dopantů z příměsových stavů (bolometry)
  - dopanty lokalizované na příměsích na nízkých teplotách - nutno chladit na nízké teploty ~ 4.2K (He), 1.6 (odčerpávané He), 0.3 K (He 3)



# Fotovodivostní detektory

základní zdroje šumu:

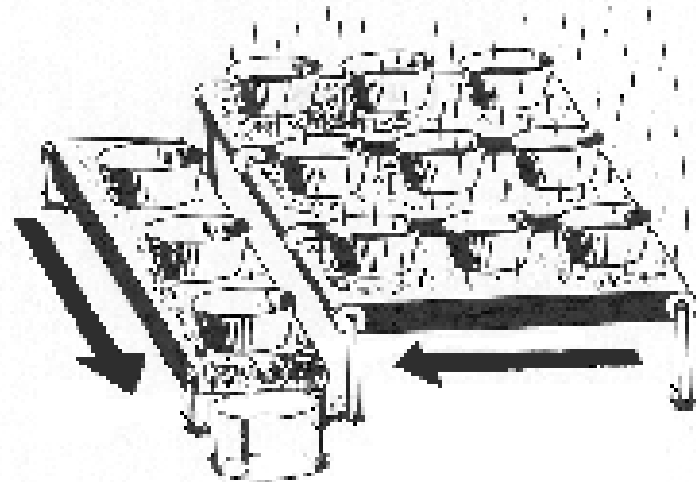
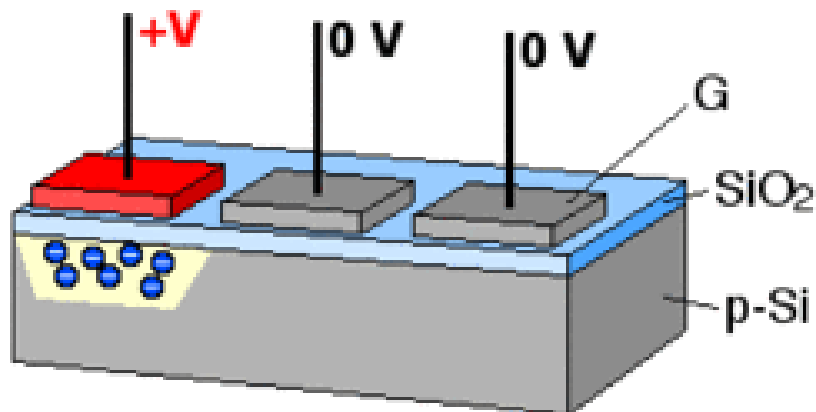
- Termální (Johnsonův) šum- způsobený termálním pohybem náboje přes detektor

$$\langle V_R^2 \rangle = 4k_B T R_D \Delta f \quad - \text{lineární s } T$$

- generačně-rekombinační šum - vzniká termální generací přes zakázaný pás. Detektory s malým zakázaným pásem je potřeba chladit pro zvýšení citlivosti (Peltierův jev)
- šum pozadí - podstatné pro FIR, záření černého tělesa na 300 K má maximum asi  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Nutno stínit studenými štíty a studenými filtry.

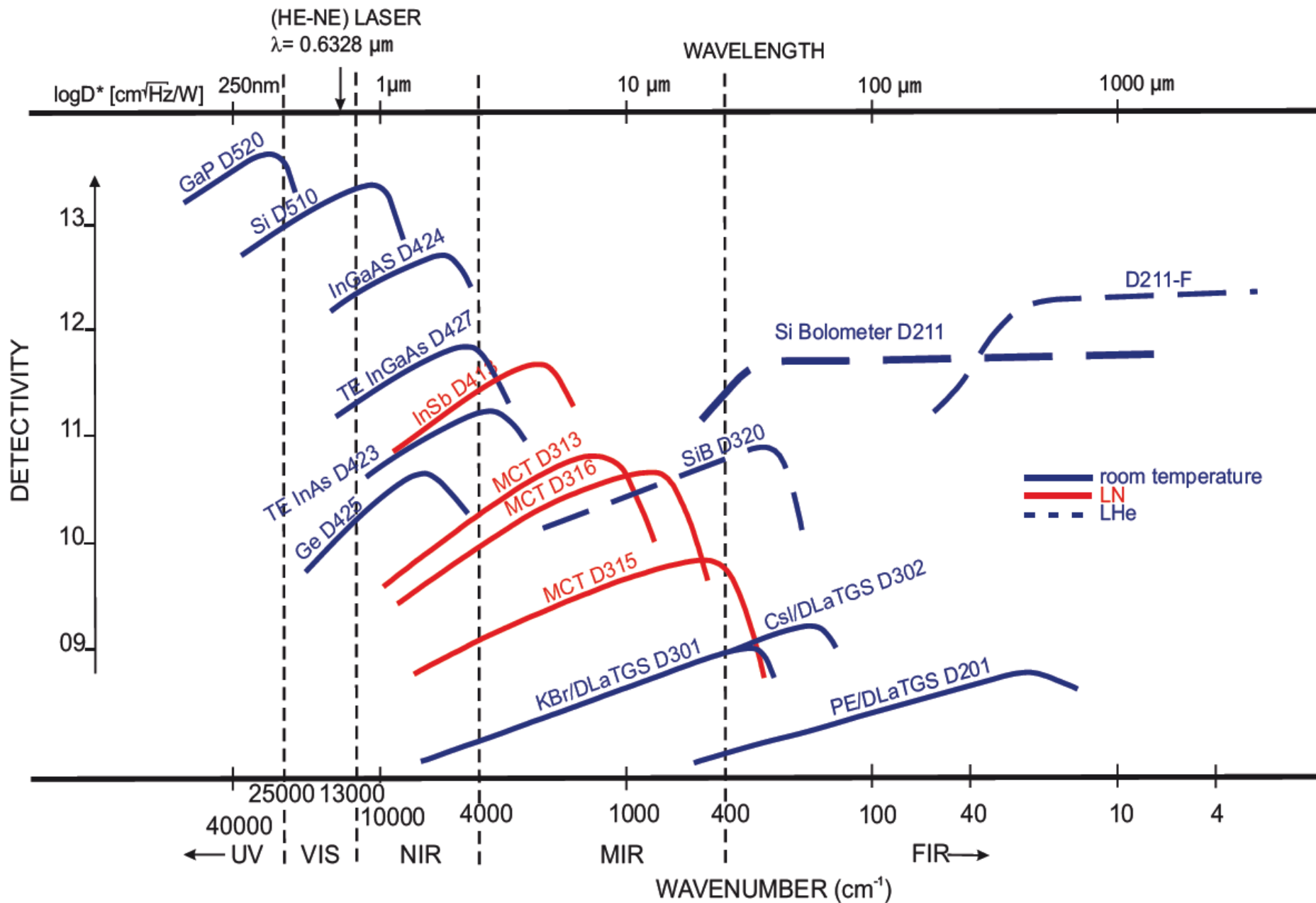
# diody

- proud (Si) diody v závěrném směru je velmi citlivý na zachycení fotonu v ochuzené vrstvě. Proces navíc může být zesílený lavinovým násobením.
- velmi rychlé detektory s odezvou až  $10^{-10}$  s.
- Použitelné v rozsahu nad zakázaným pásem Si, typicky 1100 -185 nm, ale i pro vyšší energie až do rentgenové oblasti
- CCD (charge coupled device): pole MOS diod. Vytváří plošný detektor umožňující simultánně detekovat signál v disperzním spektrometru.

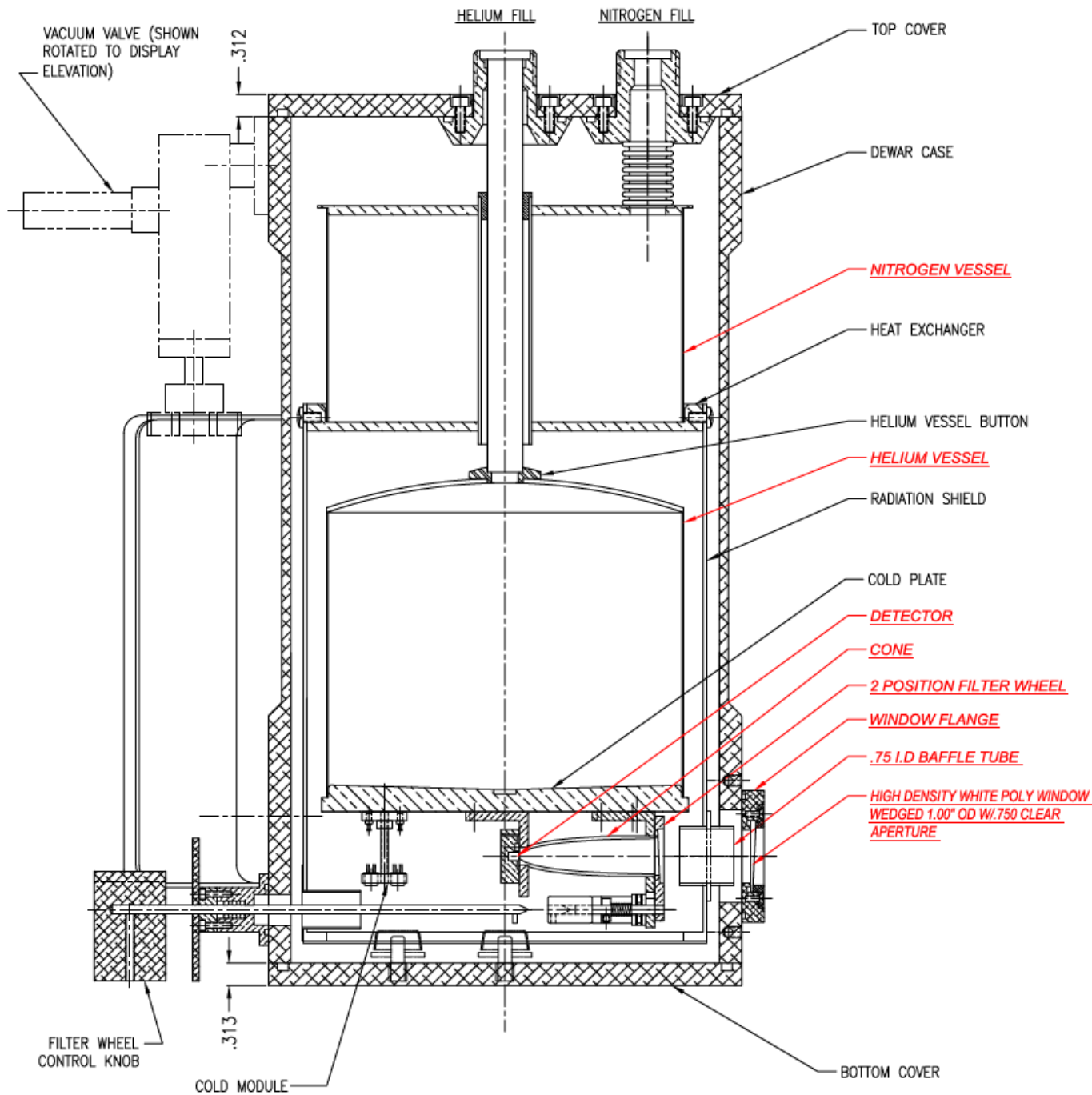




# specifická detektivita detektorů (pro FTIR)



# 4.2-1.6K Bolometer



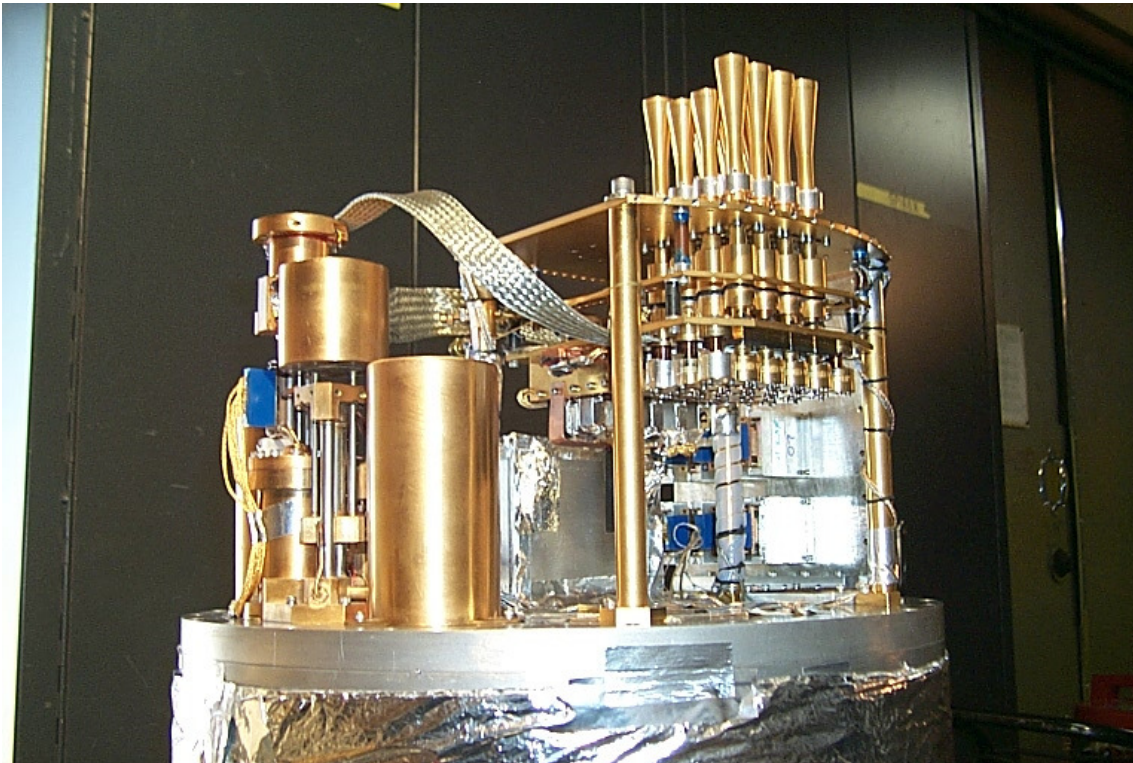
# nabídka bolometrů infrared laboratories

	Thermal Conductance	Bolometer Resistance	Electrical Sensitivity	Noise Equivalent Power (NEP)	Noise
General Purpose 4.2K Bolometer System	$G[\mu\text{W/K}]: \sim 16$	$R_o[\text{M}\Omega]: \sim 10 \text{ to } 20$	$S[\text{V/W}]: \sim 2.4 \times 10^5$	$\text{NEP}[\text{W/Hz}^{1/2}]: \sim 1.2 \times 10^{-13}$	$V_n[\text{nV/Hz}^{1/2}] \text{ at } 80 \text{ Hz} \leq 80$
Hi Res 4.2K Bolometer System	$G[\mu\text{W/K}]: \sim 4$	$R_o[\text{M}\Omega]: \sim 14$	$S[\text{V/W}]: \sim 6.1 \times 10^5$	$\text{NEP}[\text{W/Hz}^{1/2}]: \sim 4.3 \times 10^{-14}$	$V_n[\text{nV/Hz}^{1/2}] \text{ at } 80 \text{ Hz} \leq 40$
Standard 1.6K Bolometer System	$G[\mu\text{W/K}]: \sim 12$	$R_o[\text{M}\Omega]: \sim 77$	$S[\text{V/W}]: \sim 7.5 \times 10^5$	$\text{NEP}[\text{W/Hz}^{1/2}]: \sim 4.6 \times 10^{-14}$	$V_n[\text{nV/Hz}^{1/2}] \text{ at } 80 \text{ Hz} \leq 40$
Far-IR 1.6K Bolometer System	$G[\mu\text{W/K}]: \sim .3$	$R_o[\text{M}\Omega]: < 1000$	$S[\text{V/W}]: \sim 1.0 \times 10^7$	$\text{NEP}[\text{W/Hz}^{1/2}]: \sim 3.6 \times 10^{-15}$	$V_n[\text{nV/Hz}^{1/2}] \text{ at } 80 \text{ Hz} \leq 50$

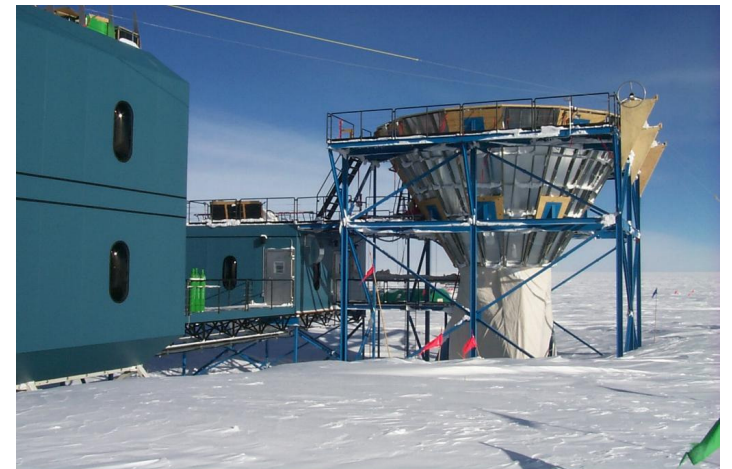
řádově citlivější, řádově pomalejší

## Arcminute Cosmology Bolometer Array Receiver

16 Element 250mK Array Bolometer, frekvence 100-250 GHz



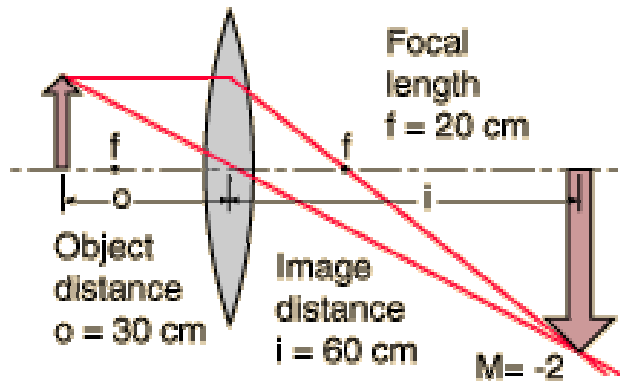
U.C. Berkley in Antarktika



# Srovnání typické rychlosti detektorů

detektor	Typická rychlost odezvy [Hz]
fotonásobič	0.5 GHz
Fotovodivostní detektory	
diody	10 GHz
bolometry	500 Hz
Pyroelektrické detektory (DTGS)	50-500 Hz

# fokusace záření: čočky



$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f}$$

$\frac{1}{\text{object distance}} + \frac{1}{\text{image distance}} = \frac{1}{\text{focal length}}$

- výhody: fokusace beze změny směru (ve srovnání se zrcadly)
- nevýhody:
  - propustné jen v určitém frekvenčním oboru, typicky NIR-UV
  - chromatická aberace

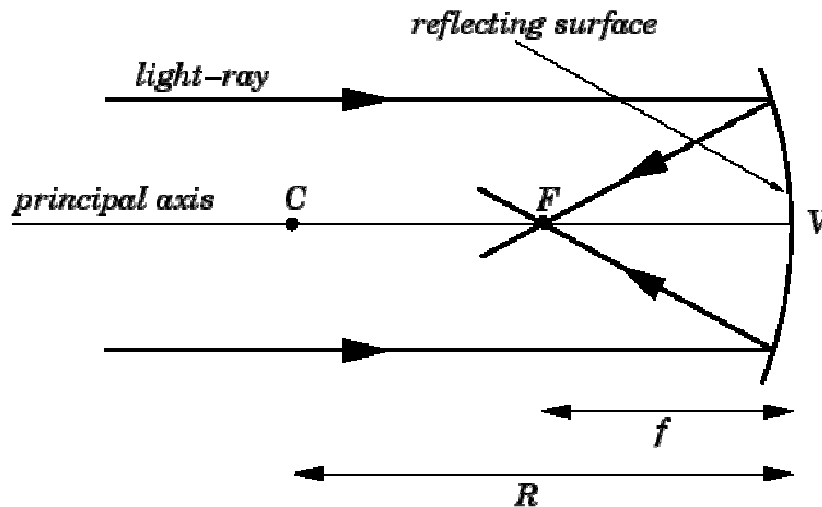
# fokusace záření: zrcadla,

(nevýhoda): mění směr paprsku

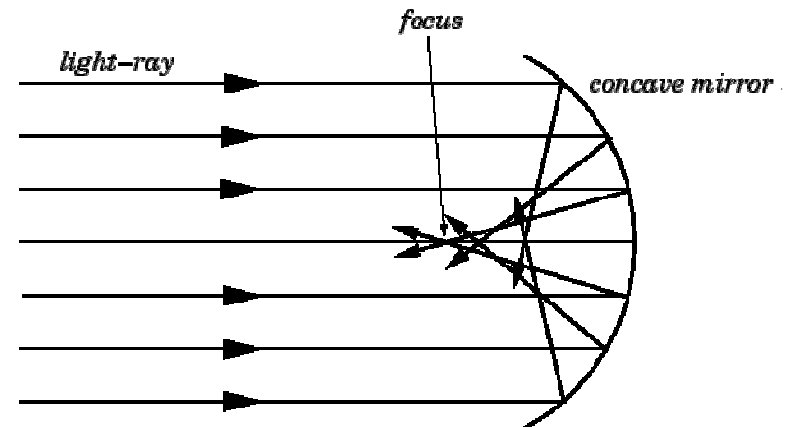
výhody:

- spektrálně neutrální ve velmi širokém rozsahu až do UV (hliník 15 eV), používané v infračervené (NIR-UV) spektroskopii (Al nebo Au).
- lze používat ideální optické prvky (parabolická, eliptická zrcadla)

## Sférické zrcadlo:



## sférická aberace

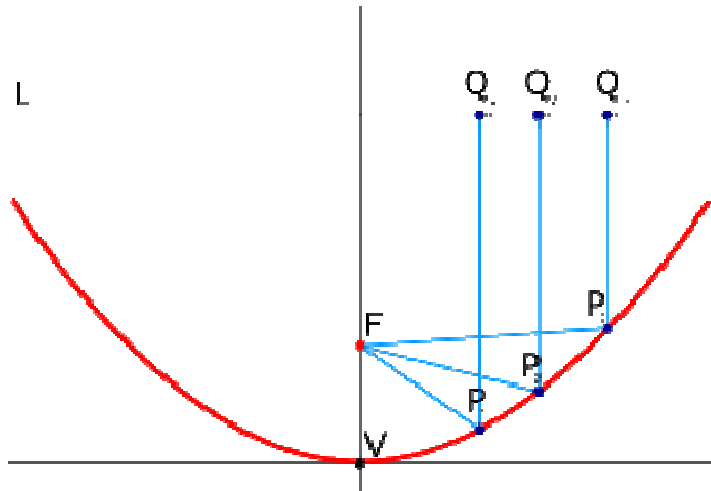


- bez distorzí zobrazuje pouze s vzorem i obrazem v centru sféry. Minimalizovat distorze co nejbližším splněním této podmínky
- relativně levné
- mezi dva fokální body je potřeba jen jedno zrcadlo

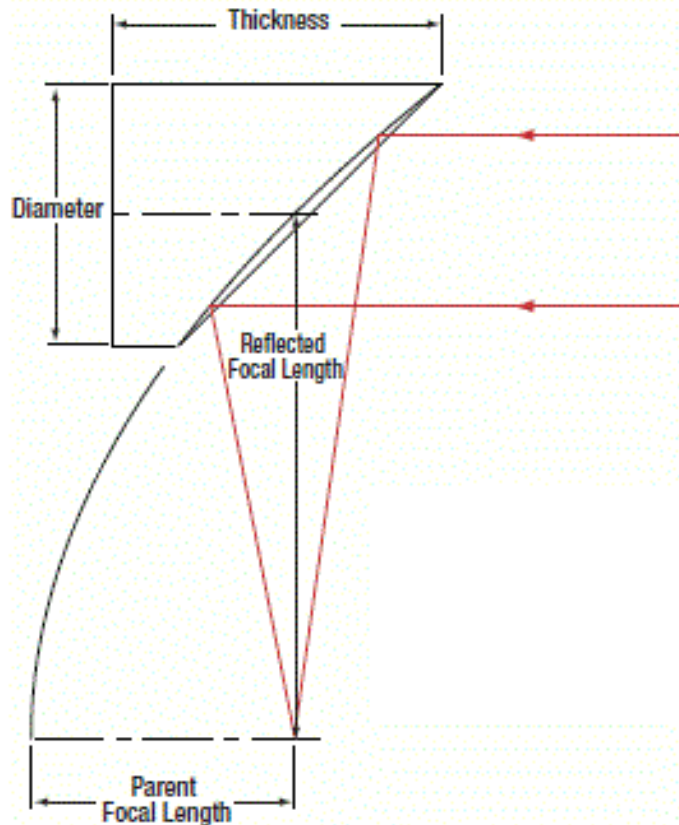
$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f}$$

- opět funguje:  $\frac{1}{\text{object distance}} + \frac{1}{\text{image distance}} = \frac{1}{\text{focal length}}$

# parabolická zrcadla



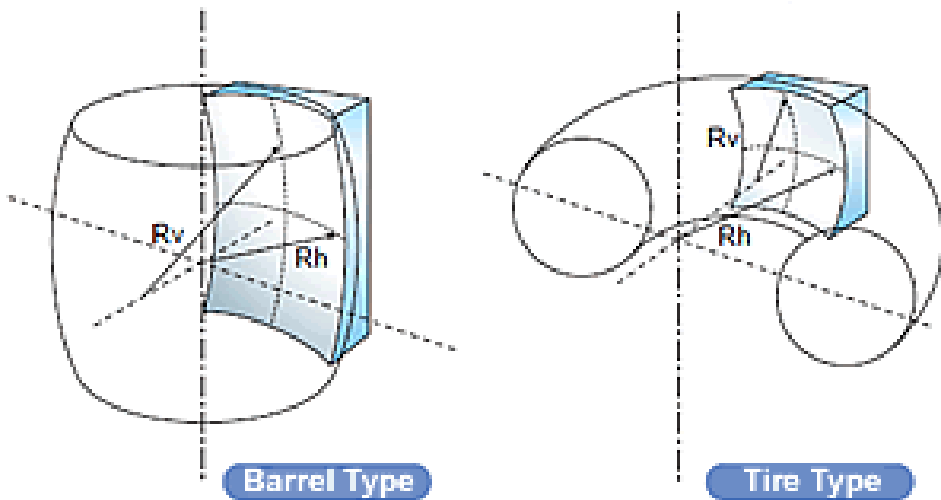
- ideálně převádí paralelní svazek na fokusovaný a naopak. Používána ve spektroskopiích kde záleží na udržení nejvyšší kvality paprsku (THz, laserová spektroskopie)
- je potřeba dvou zrcadel na spojení dvou fokálních bodů
- velmi často ve formě mimoosých reflektorů (off-axis) na 90st, ale i 15,30,60



90 st. mimoosé parabolické zrcadlo



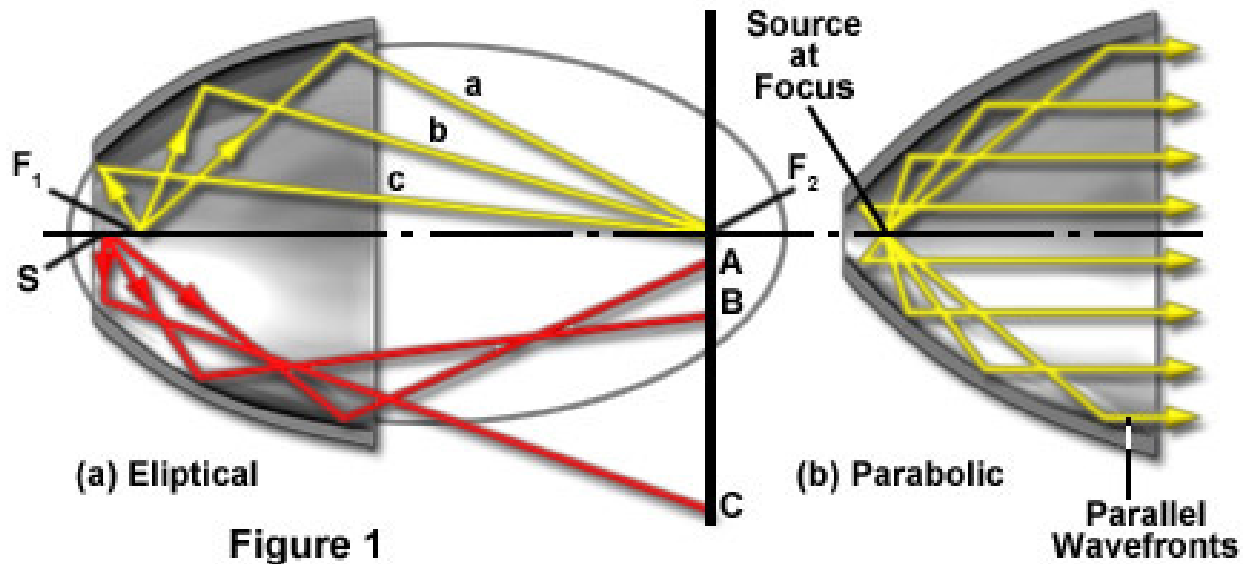
# Toroidální zrcadla



- „sférické“ zrcadlo s různým poloměrem vertikálním a horizontálním. Používaná pro fokusaci pod větším úhlem, kde by sférické zrcadlo mělo příliš velkou sférickou aberaci.
- není ideální zrcadlo, lepší než použít sférické pro velké úhly.
- relativně levné ve srovnání s ideálním elipstickým zrcadlem

# Eliptická zrcadla

Elliptical and Parabolic Reflectors



- povrch zrcadla je povrchem elipsoidu
- ideálně zobrazuje jedno ohnisko na druhé
- náročné a tedy drahé na výrobu (~60 tis. Kč)

# optická vlákna

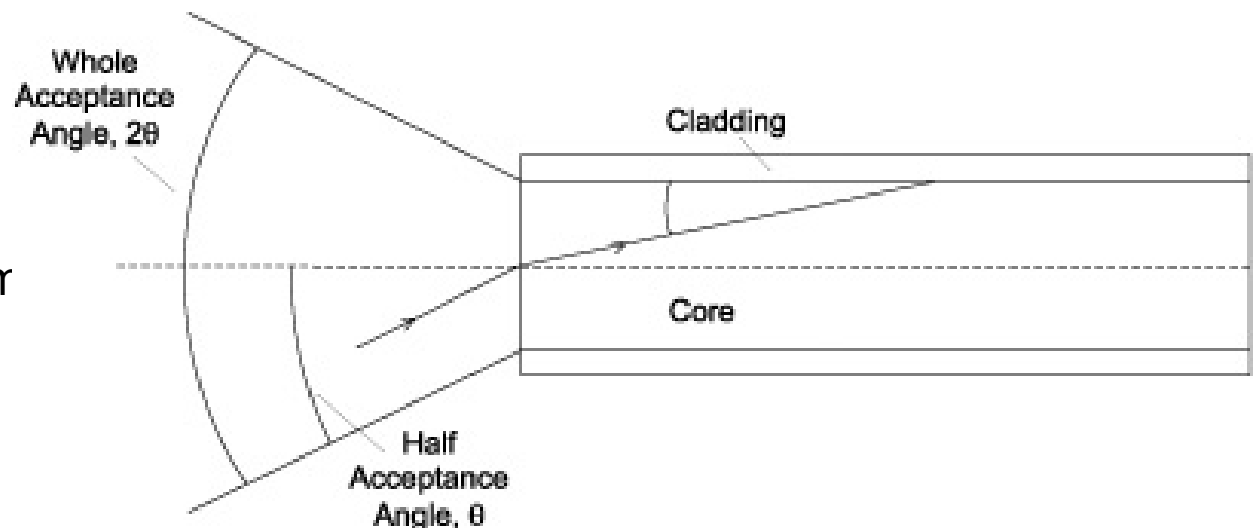
- skelné vlákno přenáší svazek totální reflexí
- flexibilní směrování svazku
- vhodné pro NIR-UV, nebo pro THz, ve FIR a MIR absorbují

různé spektrální propustnosti:

Solarization-resistant	UV/S R-VIS	190-800 nm (most efficient)
High OH content	UV- VIS	300-800 nm (most efficient)
Low OH content	VIS- NIR	400-2100 nm (most efficient)

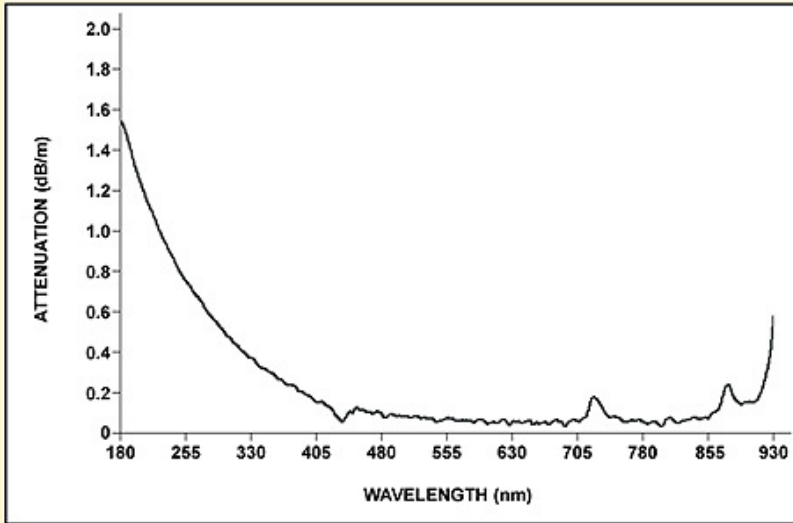
velikost jádra : 8-1000  $\mu\text{m}$

akceptance typicky 25°

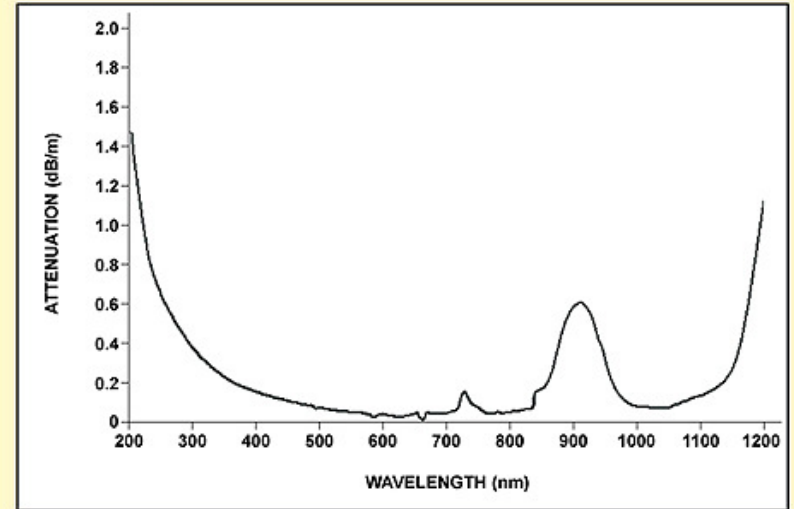


# propustnosti optických vláken (Ocean optics)

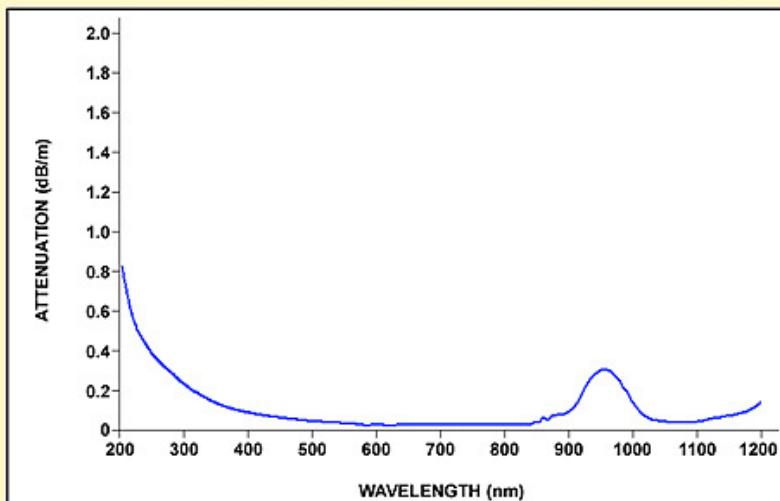
XSR Solarization-resistant: 180-900 nm



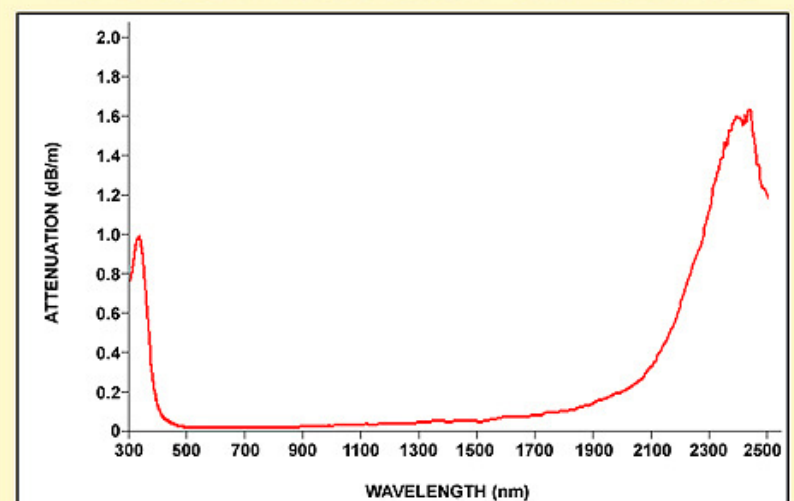
UV/SR-VIS Fibers: 200-900 nm



UV-VIS High OH Fibers: 300-1100 nm

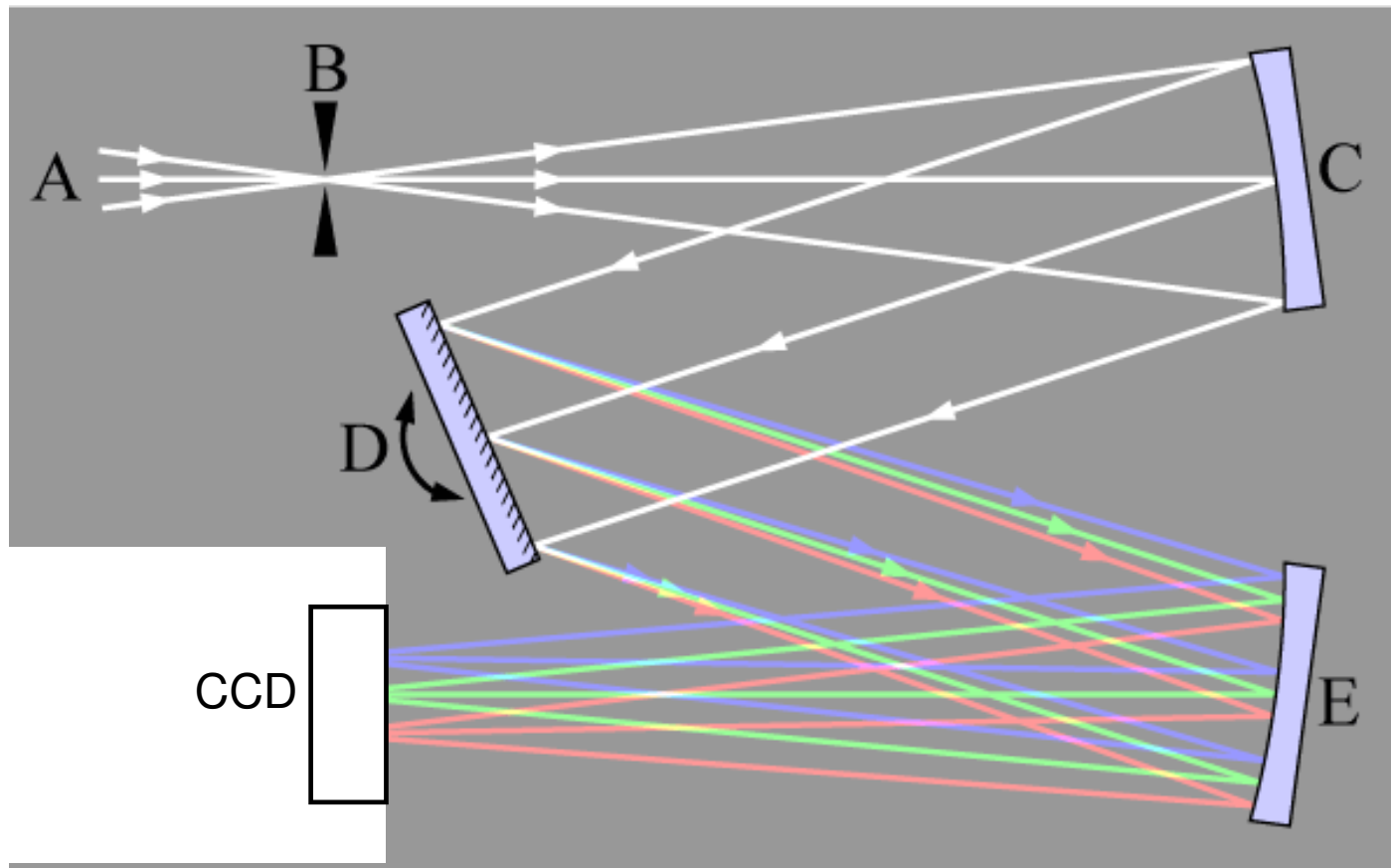


VIS-NIR Low OH Fibers: 400-2500 nm



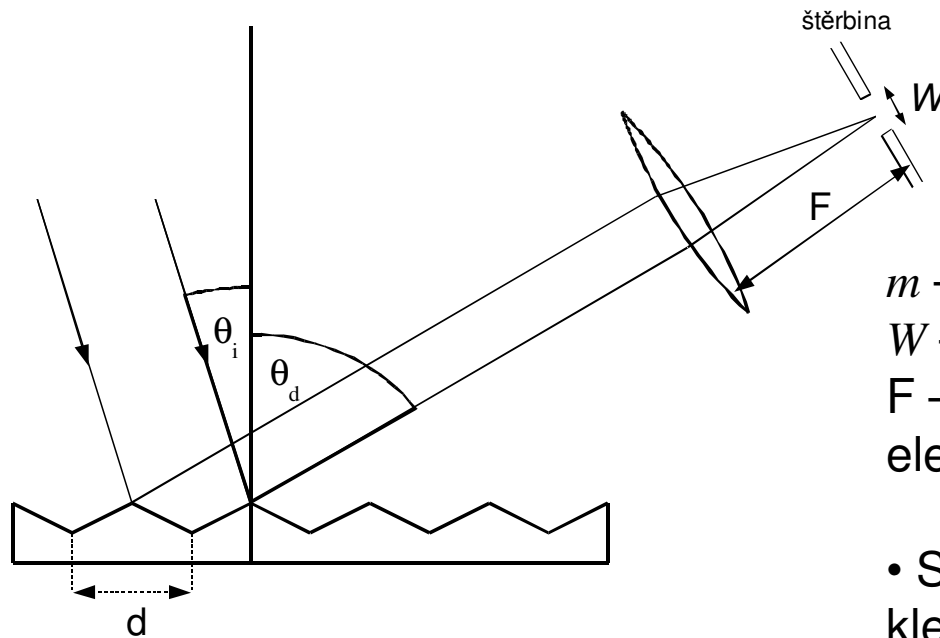
# disperzní spektrometry

- disperzní prvek: hranol, difrakční mřížka
- výhody: relativní jednoduchost, levnost
- nevýhody: pouze zlomek energie zdroje využitý pro měření



# rozlišení mřížky

- spektrální rozlišení na 500 nm, typicky  $\lambda/\delta\lambda=100-250$
- pro větší rozlišení se používají dvojné, až trojné monochromátory, rozlišení  $(\lambda/\delta\lambda)^2$  resp.  $(\lambda/\delta\lambda)^3$



$$R_0 = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\lambda F m}{W d \cos \theta_d}$$

$m$  – difrakční řád.

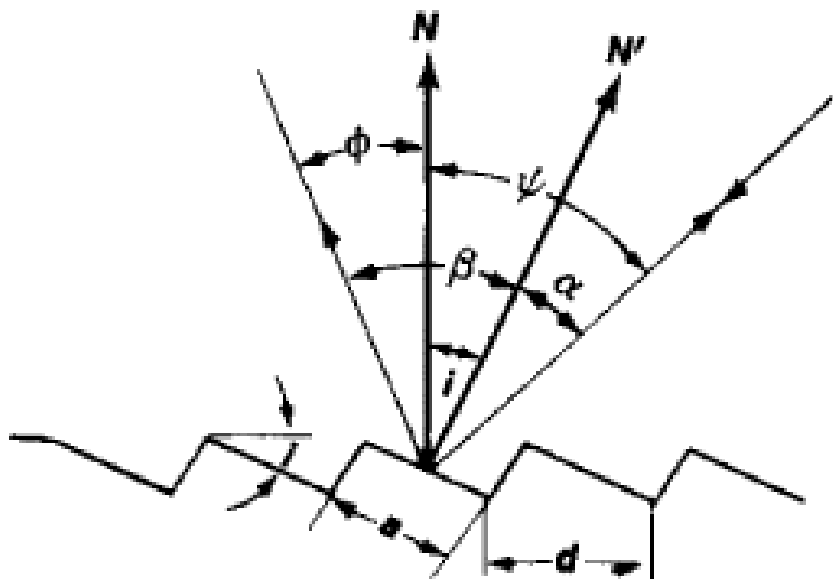
$W$  – šířka štěrby

$F$  – fokální vzdálenost fokusačního elementu

- S větším  $m$ ,  $F$ ,  $1/W$  roste rozlišení ale klesá intenzita

- polarizační závislost intenzity, potřeba normalizovat pokud je zásadní pro experiment
- rozdělení intenzity do několika řádů  $m$  zeslabuje signál. Řešení: mřížka *echelette*

# mřížka *echelle*

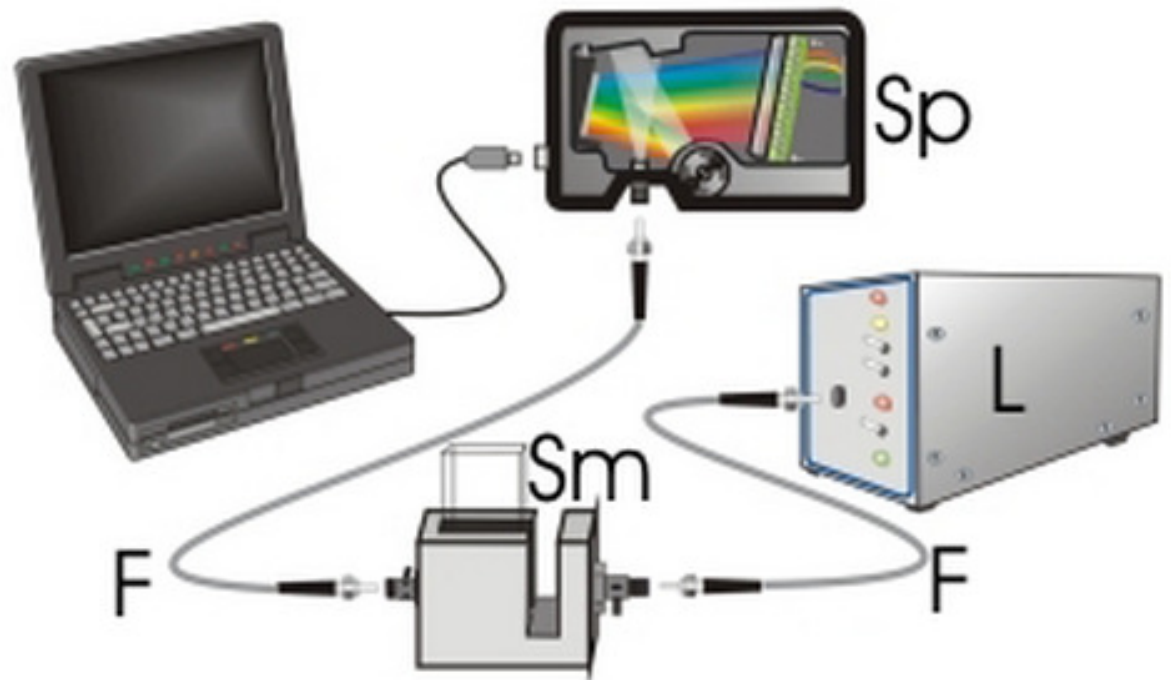


- zkosení mřížky zvětšuje intenzitu pro difrakční maximum pro zrcadlový odraz – větší intenzita (používané tam, kde jsou signály zvláště slabé, jako astronomie a dříve infračervená spektroskopie)
- nevýhody: použitelné jen pro relativně malý spektrální rozsah kolem optimální vln. délky.

# vláknový spektrometr (jedna difrakční mřížka)



- rozsah typicky 200-850 nm
- integrační doba ~ **1 ms** – 60 s a více - - in situ aplikace, mapování
- signál/šum ~ 100-1000, (relativně velký šum)
- rozlišení ~ 2nm (2048 elementů)
- relativně nízká cena (~40 tisíc Kč a víc)

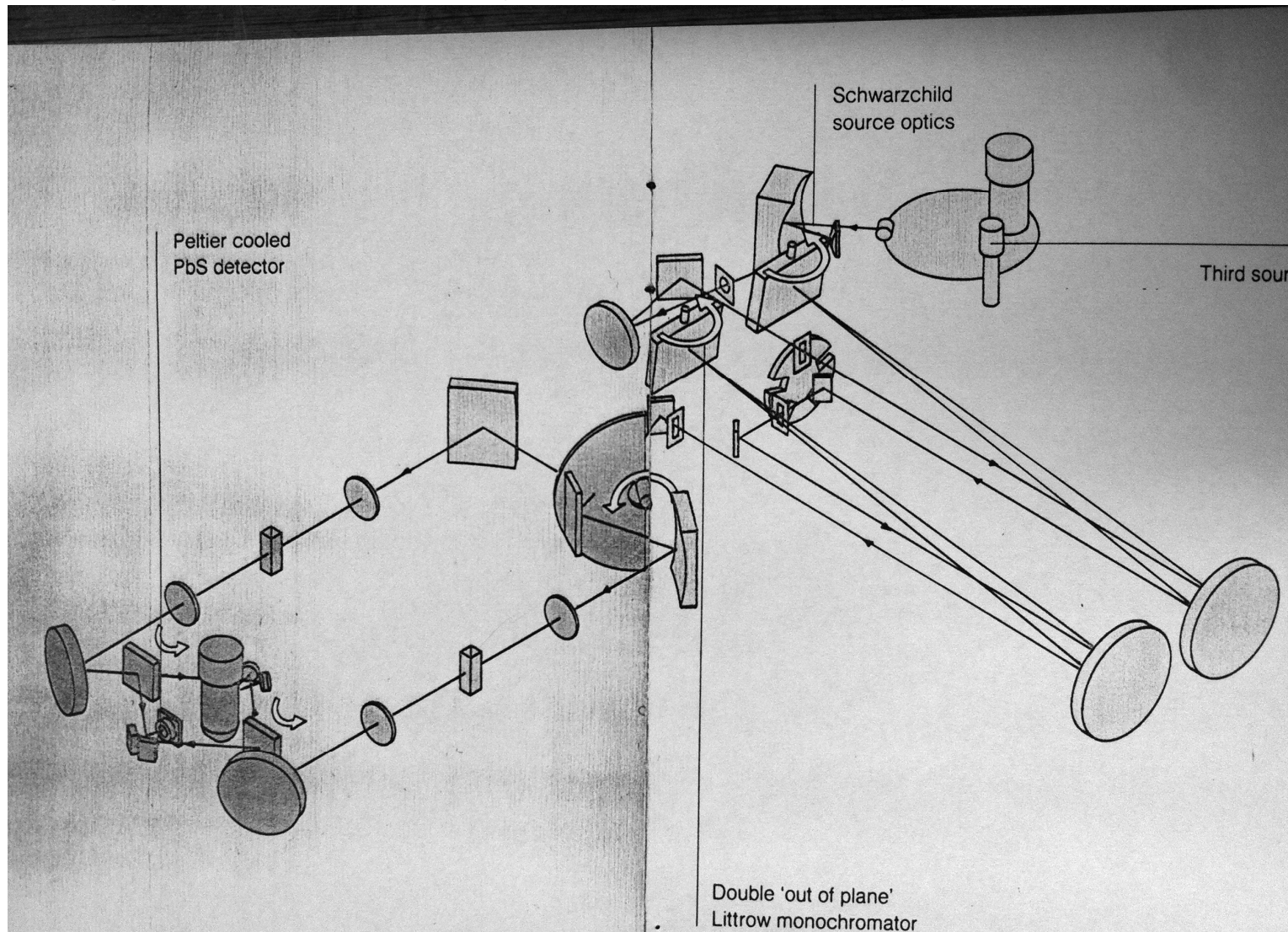




- spektrometr Varian Cary 5E
- frekvenční rozsah 0.4-6.5 eV (3000 - 185 nm)



- dvoukanálově měření pro odstranění časové nestability
- PbS detektor, zakázaný pás 0,37eV, chlazený Peltierovým efektem
- fotonásobič pro VIS-UV
- halogenová žárovka (IR –VIS), deteriová výbojka (UV)
- disperzní dvoumřížkový monochromátor, vysoké rozlišení  $\sim 0.1$  nm



# frekvenční kalibrace spektrometru

- nejčastěji používané známé emisní čáry výbojek (H, He, deuteriová, Xe, ...)

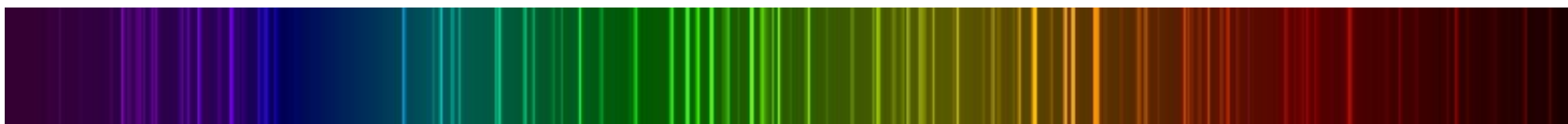
He:



$\lambda$ [Å]	Intenzita [arb.units]
3970.07	8
4101.74	15
4340.47	30
4861.33	80
6562.72	120
6562.85	180

NIST Atomic Spectra Database Lines Form  
[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

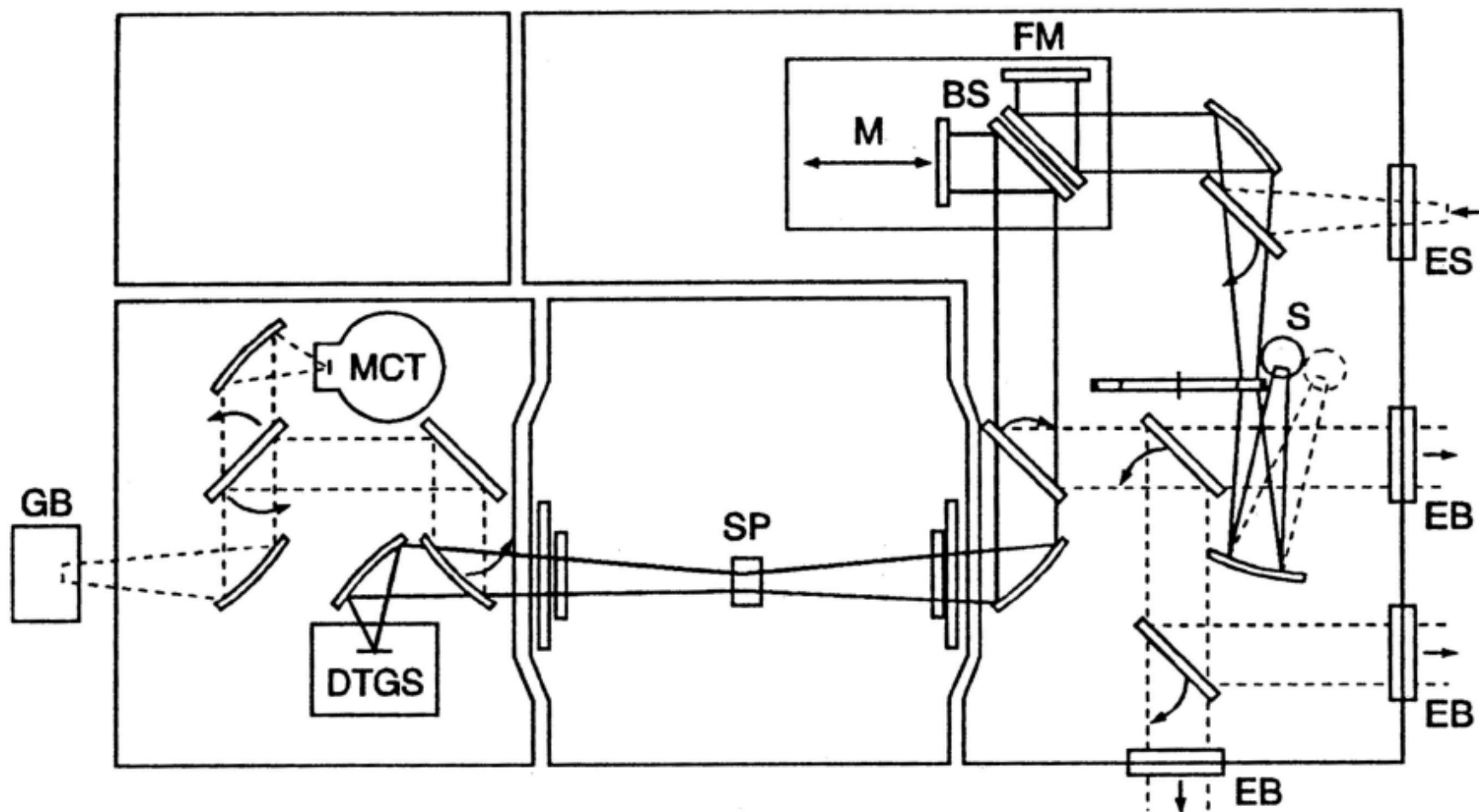
Xe:



# intenzitní kalibrace spektrometru

- nutná hlavně pro emisní spektrometrii (astronomie), luminiscenci, ramanskou spektroskopii
- kalibrované lampy (D, Xe výbojky, halogenové žárovky)

# Fourierovský infračervený spektrometr



- Fourierovský spektrometr (Bruker IFS 66v)
- spektrální informace určena interferometricky – měření pásma frekvencí najednou



předpokládejme že zdroj emituje monochromatickou vlnu:

$$E(r, t) = E_0 \cos(k_0 r - \omega_0 t)$$

detektor:  $E_D(r, t) = \frac{E_0}{2} \{ \cos(k_0 r_D - \omega_0 t) + \cos[k_0(r_D + 2x) - \omega_0 t] \}$

detektor:  $I(x) = \text{konst } \epsilon_0 \langle E^2 \rangle = \text{konst } \frac{\epsilon_0}{4} E_0^2 [1 + \cos(4\pi\nu_0 x)]$

$$\text{vlnočet: } \nu_0 = k_0 / 2\pi$$

při polychromatickém zdroji s intenzitou  $I(\nu)$  je intenzita na detektoru

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) [1 + \cos(4\pi\nu x)] d\nu$$

střední intenzita :  $I'(x) = I(x) - \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu$

spektrální informaci získáme inverzní Fourierovou transformací přímo měřené veličiny  $I'(x)$

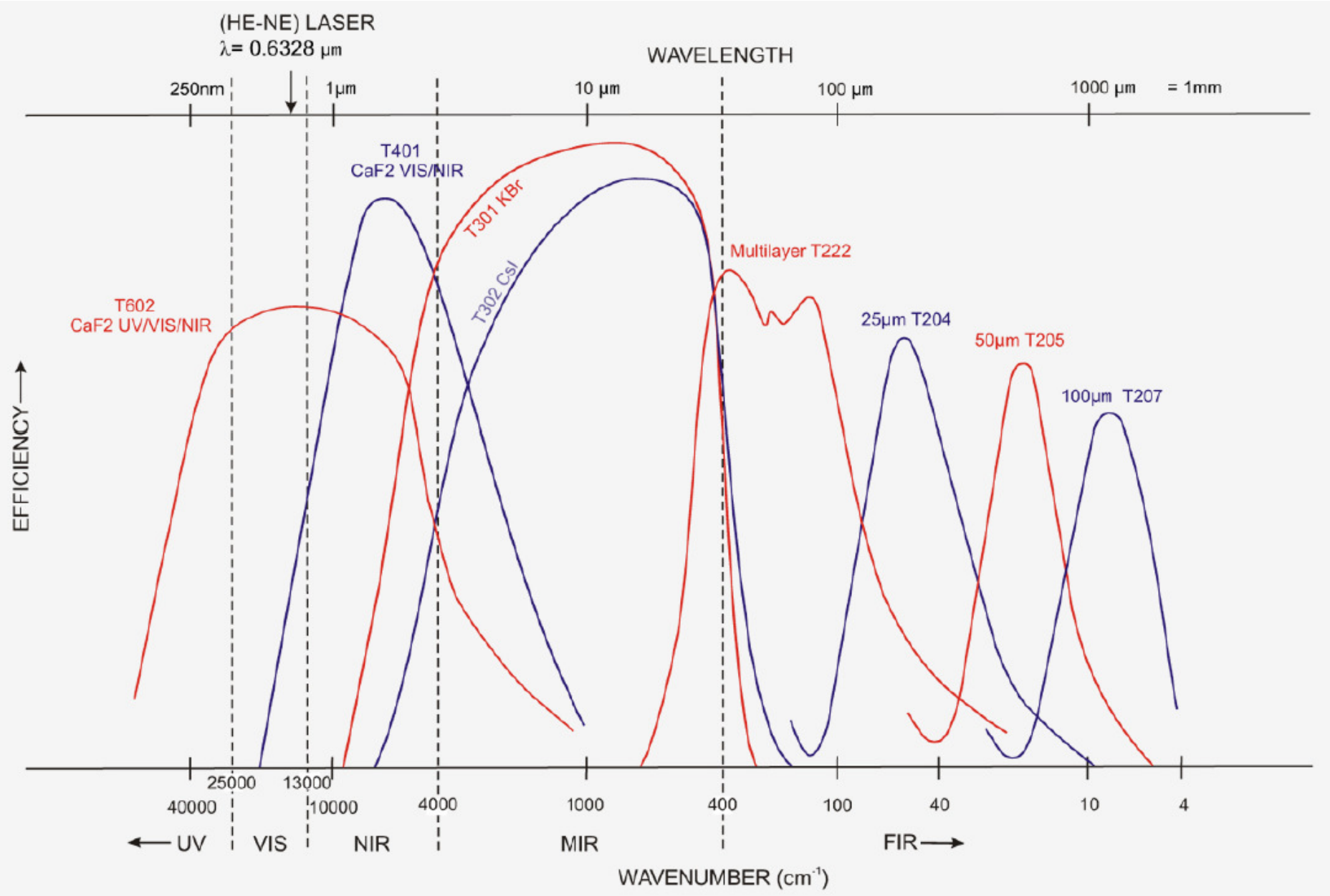
$$I(\nu) = 2 \int I'(x) \cos(4\pi\nu x) dx$$



- Fourierovský spektrometr Bruker IFS 66v
- kalibrace frekvence pomocí monitorování pozice pohyblivého zrcadla interferencí laserového svazku

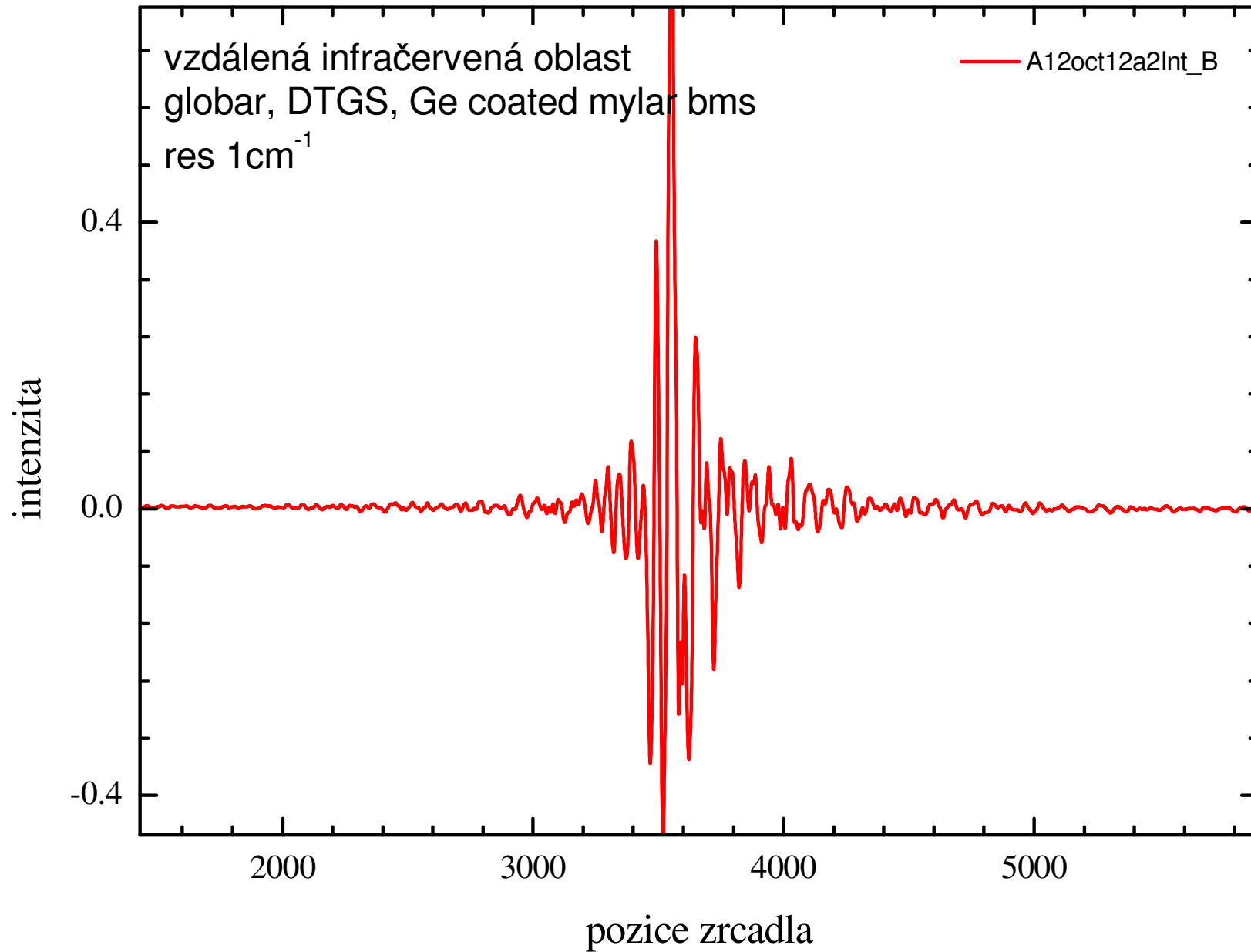
- zdroj globar (glow bar – žhavená tyč SiC na 1450 K)
- detektor DTGS (deuterated tri glycin sulfate), blízkost k feroelektrickému přechodu
- rozsah frekvencí  $50\text{-}680\text{ cm}^{-1}$  (6-90 meV), FIR (far infrared), dělič svazku  $6\text{ }\mu\text{m}$  mylar
- rozsah frekvencí  $400\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$  (50- 750 meV), MIR (mid infrared), dělič svazku KBr krystal
- měření pod vakuem pro odstranění absorpce ve vzduchu

# děliče svazku - beamsplitters

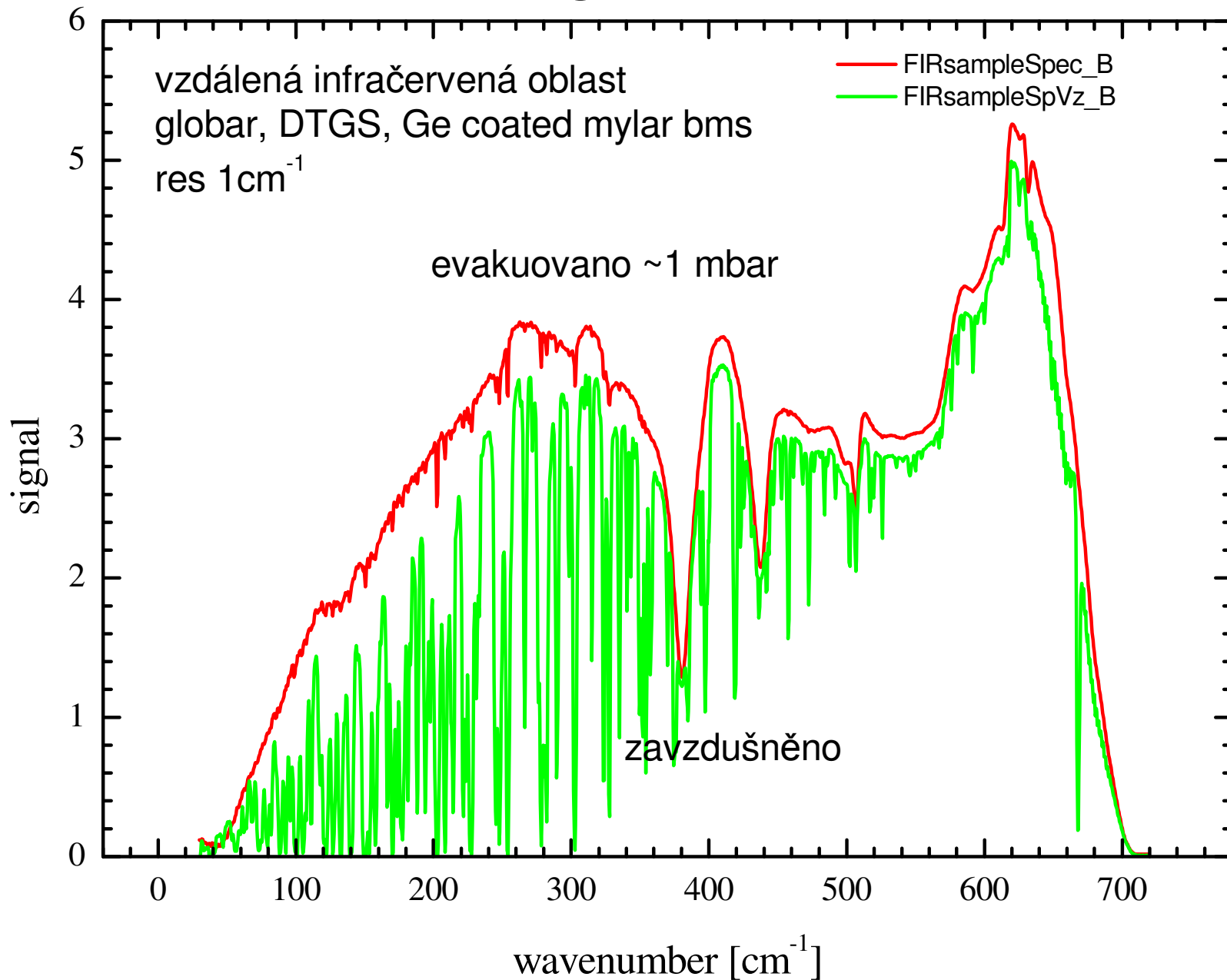




# interferogram



# signál FIR



# Typy optických spektroskopíí

- optická spektroskopie: transmise (absorpce), reflexe, elipsometrie
  - elastický rozptyl:  $\omega_{\text{výstup}} = \omega_{\text{vstup}}$
  - proces prvního řádu : silné intenzity
  - cíl určení: dielektrická funkce
- rozptyl: Ramanská spektroskopie
  - neelastický rozptyl:  $\omega_{\text{výstup}} = \omega_{\text{vstup}} \pm \omega_{\text{excitace}}$
  - koherentní proces
  - proces druhého řádu, slabé intenzity
  - cíl určení: spektrum (Ramanský) tenzor
- emisní spektroskopie:
  - fotoluminiscence
  - elektroluminiscence,
  - termoluminiscence (diagnostika plasmatu, astronomie)
  - cíl určení: luminiscenční spektrum

# Konfigurace experimentu v optické spektroskopii

- propustnost (transmise),
  - exponenciální útlum, malé hodnoty indexu absorpce
  - referenční měření
- odrazivost (reflexe),
  - velké hodnoty indexu absorpce, materiály s malou hloubkou průniku
  - referenční měření (Al, Au, Si), in situ napařování
  - ATR (attenuated total reflection)
- elipsometrie
  - absolutní určení dielektrické funkce
  - nepotřebuje referenci

# Co chceme určit: dielektrická funkce

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

vztah k elektrické indukci:

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

Index lomu jako podíl  
fázových rychlostí:

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

na optických  
frekvencích je

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

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

index  
absorpce

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

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

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

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

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

# Propagace elektromagnetické vlny

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

$$\lambda = vT = \frac{cT}{N(\omega)} = \frac{\lambda_0}{N(\omega)} \quad \lambda_0 \dots \text{vln. délka ve vakuu}$$

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

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

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

- 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:**

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

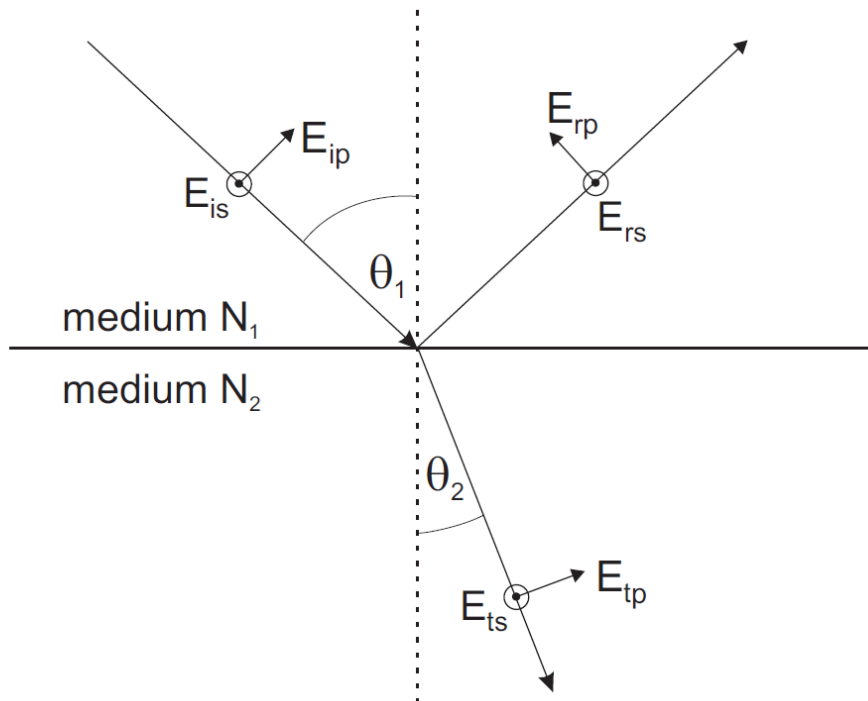
**Fresnelovy koeficienty:**

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

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

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

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



# Nejjednodušší mikroskopický model dielektrické funkce: Lorentzův model

Newton equation of  
an oscillator:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = -m\omega_0^2 \mathbf{r}(t) - m\gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + Q\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

Solution:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{Q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

Polarization:

$$\mathbf{P} = nQ\mathbf{r}.$$

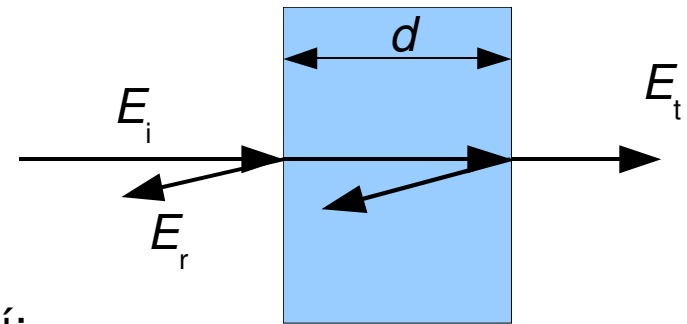
DF:

$$\epsilon_{DL}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{p,D}^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_l \frac{\omega_{p,l}^2}{\omega_{0,l}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_l}$$
$$\omega_{p,l}^2 = (nQ^2 / (\epsilon_0 m))_l$$



# „nejjednodušší“ experiment: propustnost

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



Při zanedbání odrazů před i uvnitř vzorku vychází:

Beer-Lambertův zákon: 
$$T \approx e^{-\alpha d}$$

absorbance:  
(používaná velmi často ve  
spektroskopické analytické chemii)

$$A = -\ln \frac{I_t}{I_i} = \alpha d$$

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

$\epsilon$ ... molární absorpce  
 $c$ ... molární koncentrace  
 $\sigma$ ... absorpční průřez  
 $N$ ... objemová koncentrace

- potřeba měření vstupní intenzity  $I_i$ . Při měření roztoků (plynů) je to (doufám) kádinka s rozpouštědlem bez studované látky
- Při měření pevných látek je to optická cesta (clonka) bez vzorku - nutnost započítat reflexe

# „nejjednodušší“ experiment: propustnost

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

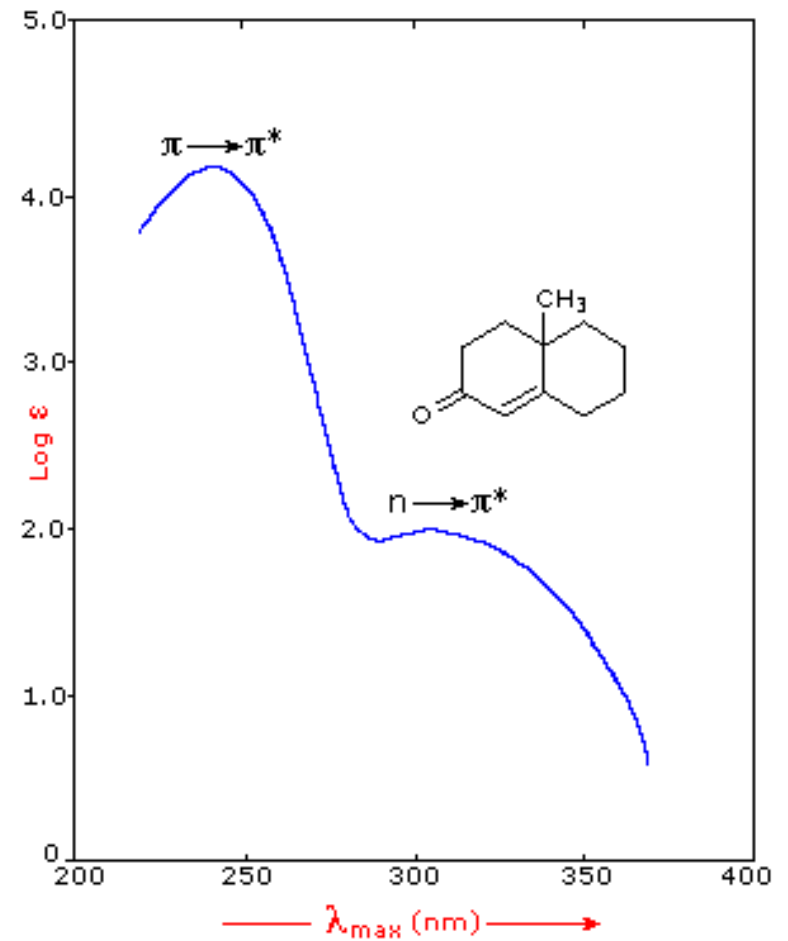
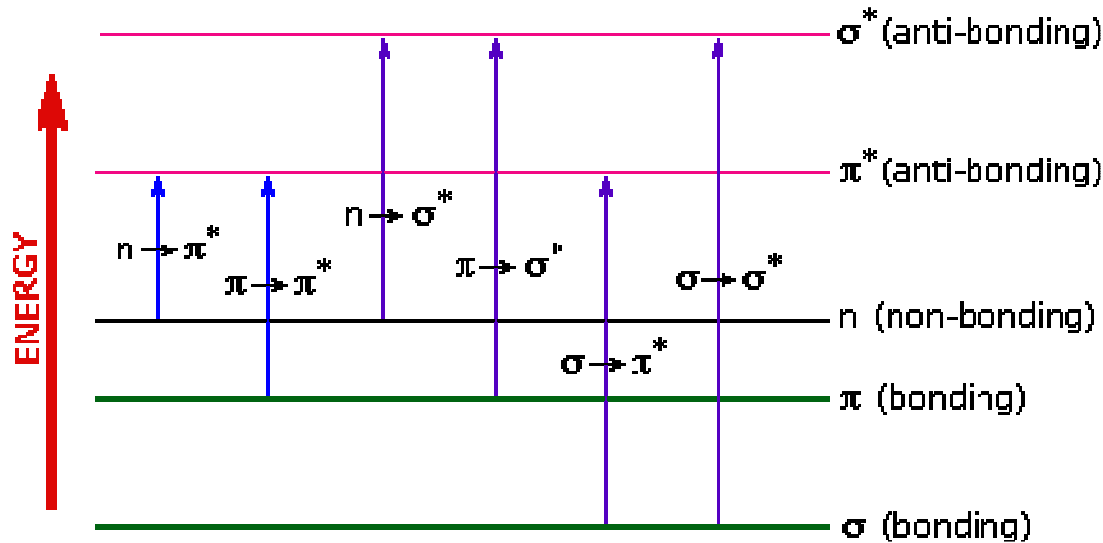
bude pro  $\kappa=1$  signál ubývat řádově na tloušťce vzorku odpovídající  $\lambda_0$  (~ 500 nm VIS, 3 $\mu$ m MIR) => na makroskopických vzorcích měřitelné jen malé absorpční koeficienty- slabé roztoky, plyny, nebo příměsi v pevných látkách.

Obecně je měření transmise nejvíce citlivé když  $\alpha d \sim 1$

pro vysoké  $\kappa$  se pro měření propustnosti používají tenké vrstvy

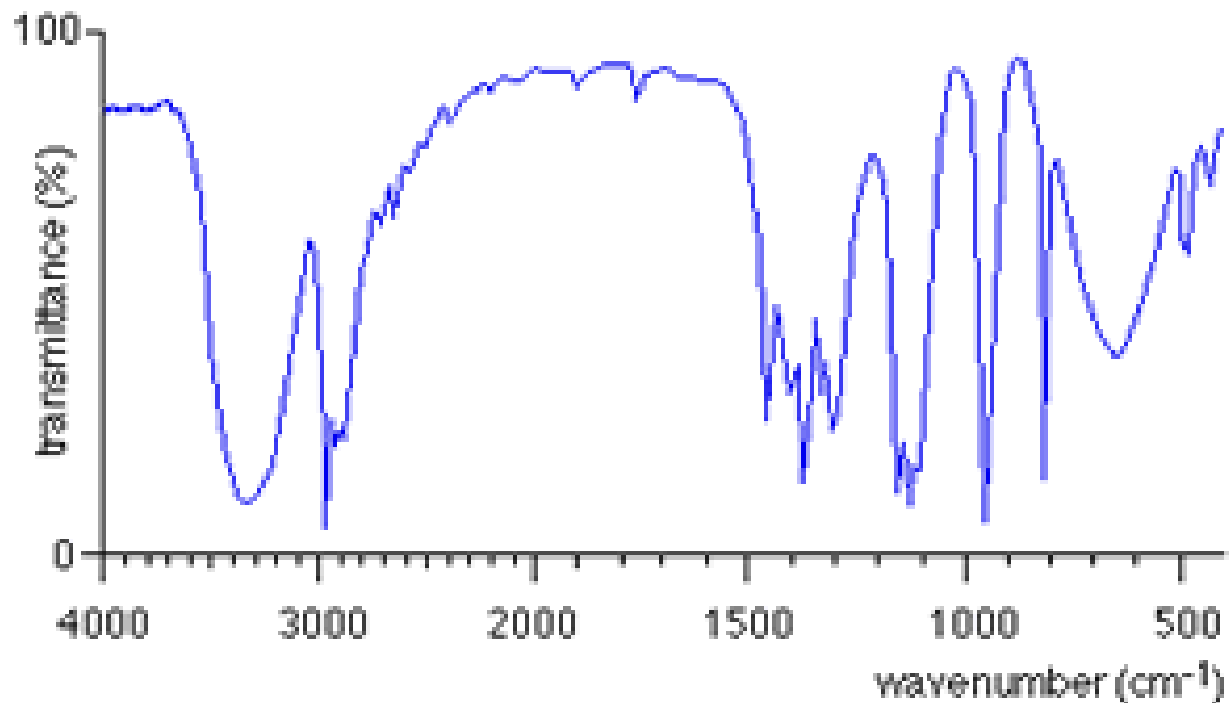
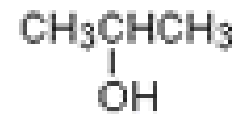
# ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

UV spektrum ketonu  
elektronové přechody HOMO-LUMO



# ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

infračervená propustnost, propan

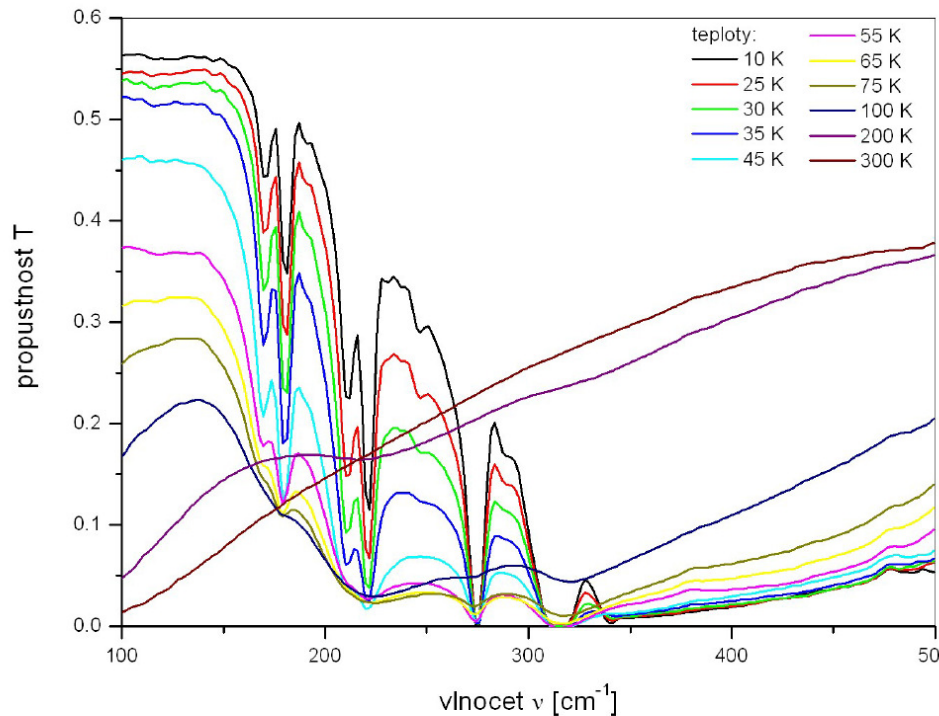


- hlavní důraz na polohu absorpčních pásů, intenzita hraje pouze doplňkovou roli

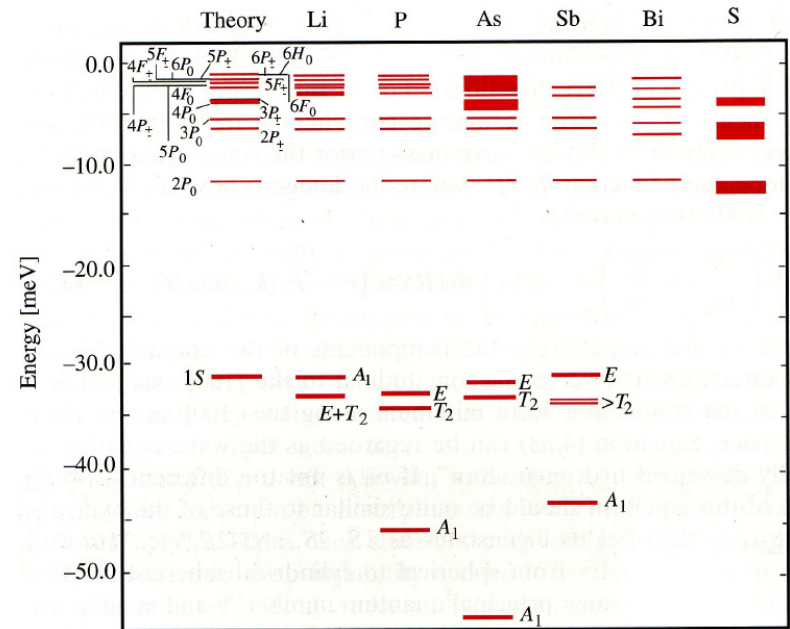
# ukázka transmisního měření: dopovaný křemík

- 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

filmy olova,  $d \sim 1 \text{ nm}$  na  $\text{SiO}_2$  substrátu

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

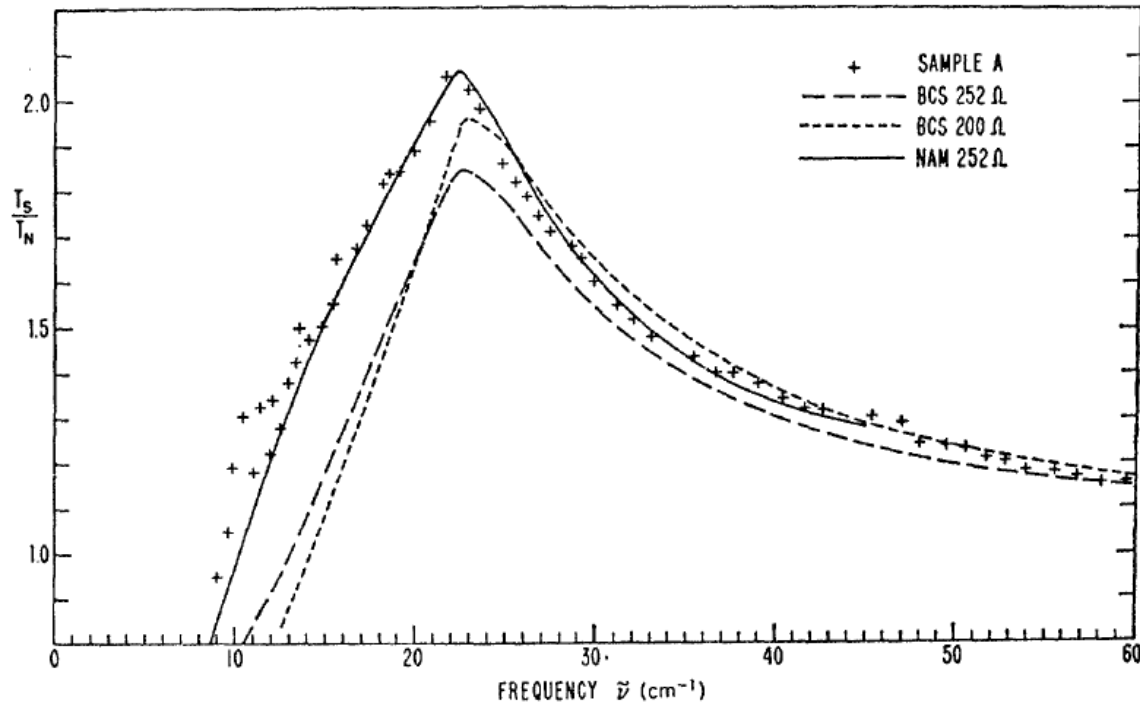


FIG. 5. Detail of transmittance ratio data showing excess of experimental transmittance over that of BCS theory for frequencies at and below the energy gap. The measured film resistance was  $252 \Omega/\text{square}$ . The  $200 \Omega$  curve was calculated for an assumed film resistance  $20\%$  lower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

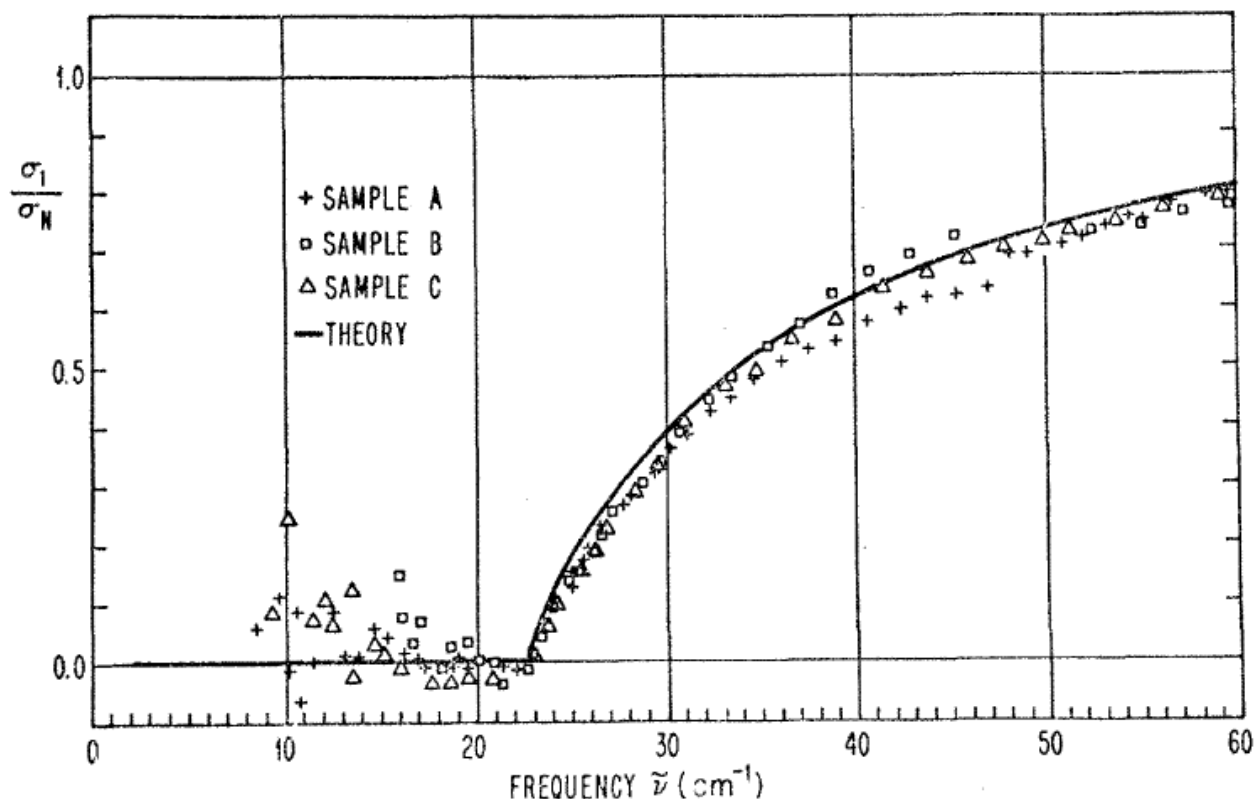
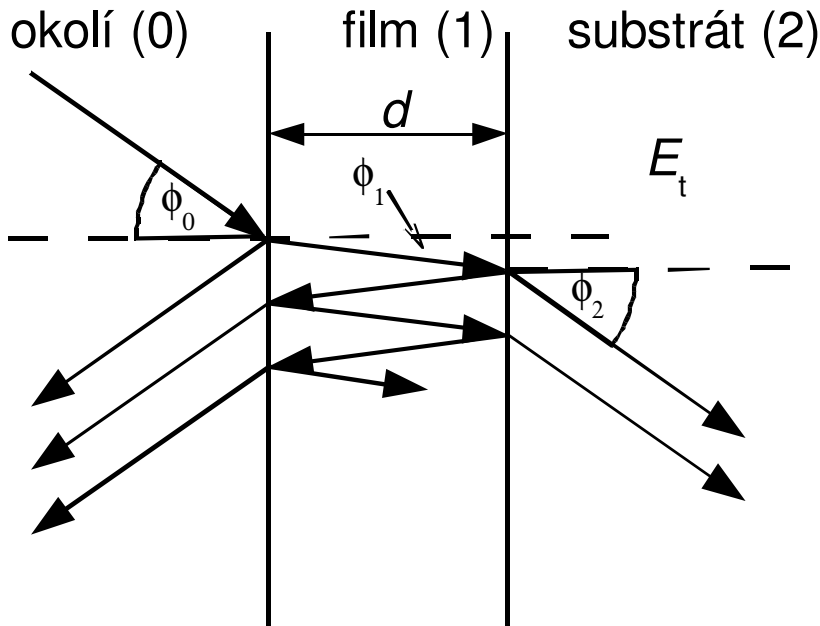


FIG. 3. Results of measurements of the real part of the normalized conductivity of three thin lead films at  $2^\circ\text{K}$ , compared with Mattis-Bardeen theory with gap frequency fitted to  $22.5 \text{ cm}^{-1}$ . To reduce the clutter in the figure, only about one fourth as many points are shown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

# 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)



# Odrazivost na polonekonečném 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  $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$

# Kramersovy-Kronigovy relace pro odrazivost

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

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

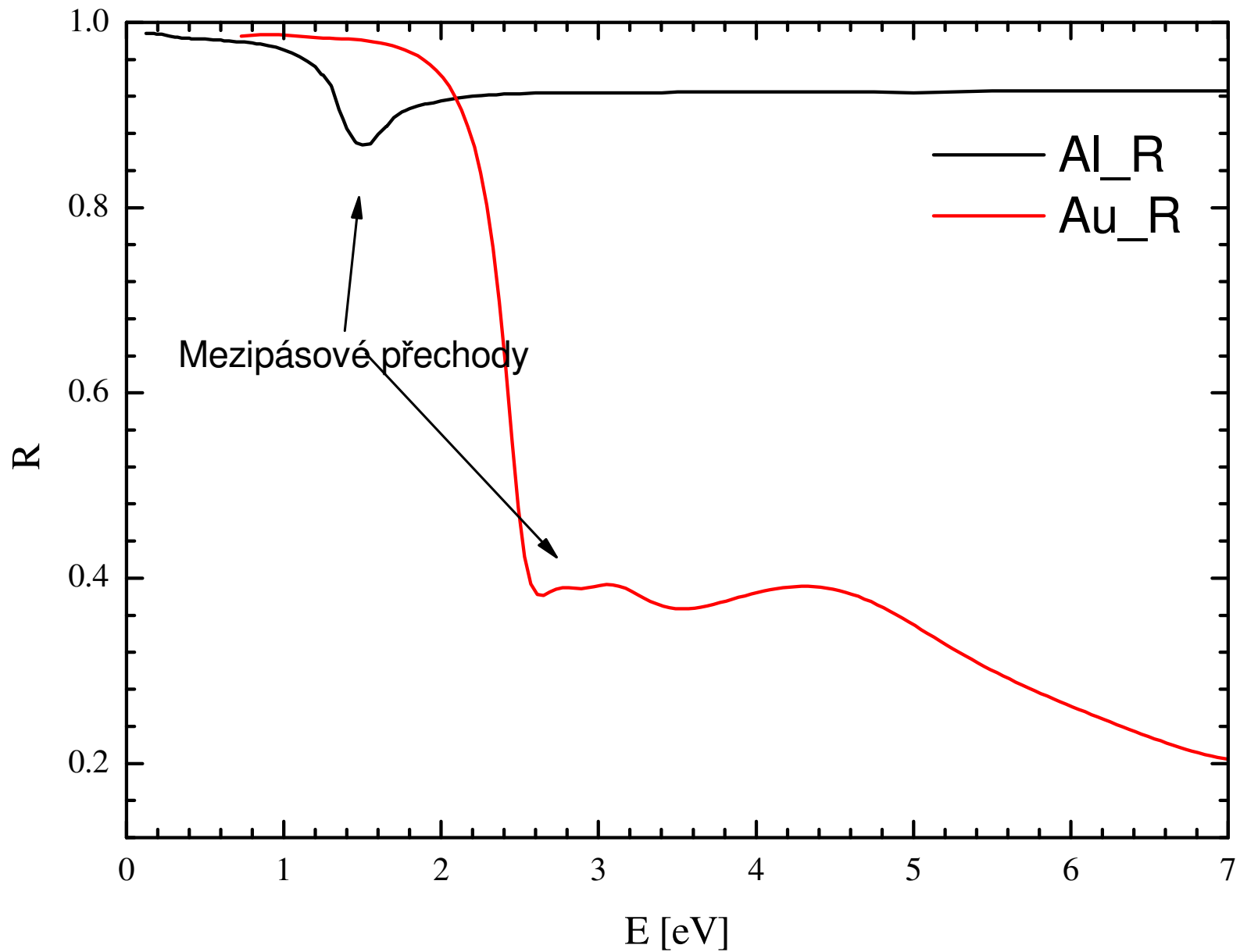
$$\phi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\ln \sqrt{R(\Omega)} - \ln \sqrt{R(\omega)}}{\Omega^2 - \omega^2}$$

- ze znalosti fáze a amplitude lze dopočítat libovolnou odezovou funkci

# Normály pro odrazivost

- množství dopadajícího světla je třeba experimentálně zjisti pomocí měření se vzorkem se známou reflektivitou.
- ve střední a vzdálené oblasti se používá vrstva zlata, odrazivost  $\sim 1$  (0.995)
- 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

# in-situ napařování, C. Homes et al.

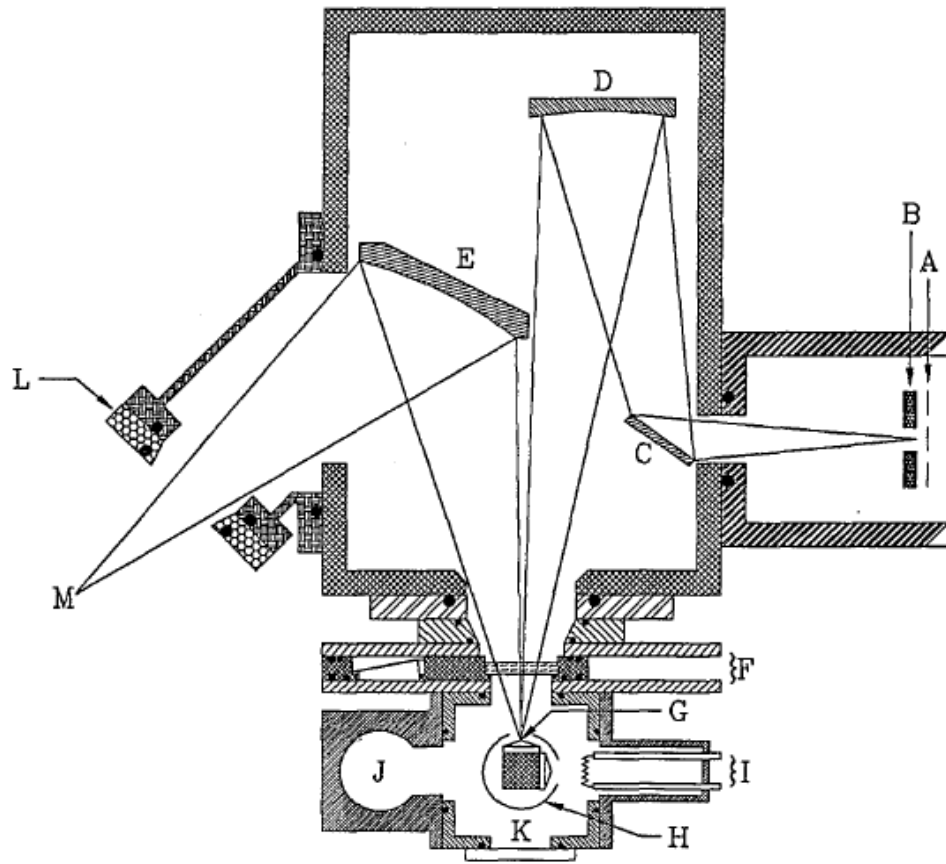
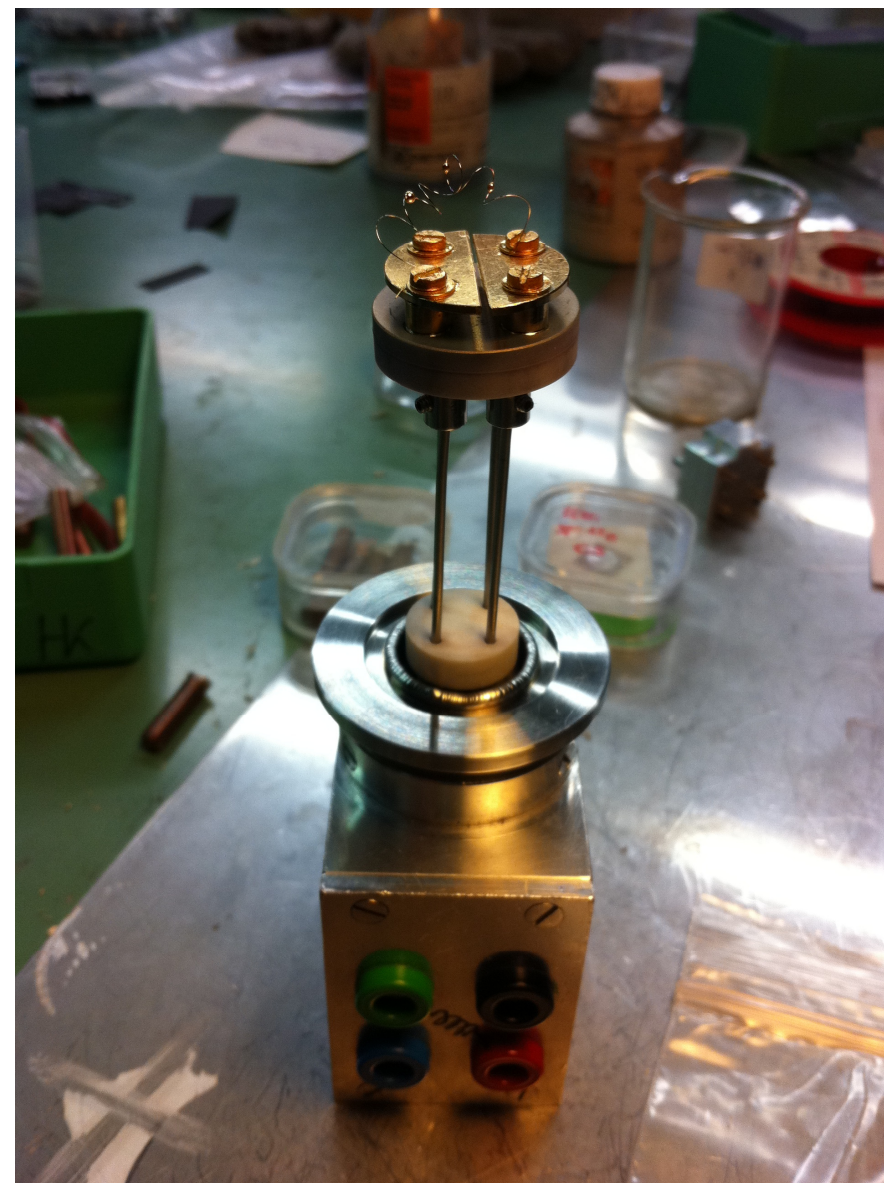


Fig. 2. Horizontal optical arrangement of the reflectance module. The following elements are used: A, vibrating blade chopper; B, adjustable aperture; C, plane mirror; D,  $f/8$  toroidal mirror; E,  $f/2.5$  toroidal mirror; F, sliding window holder shown with the thick window in position; G, cold tail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

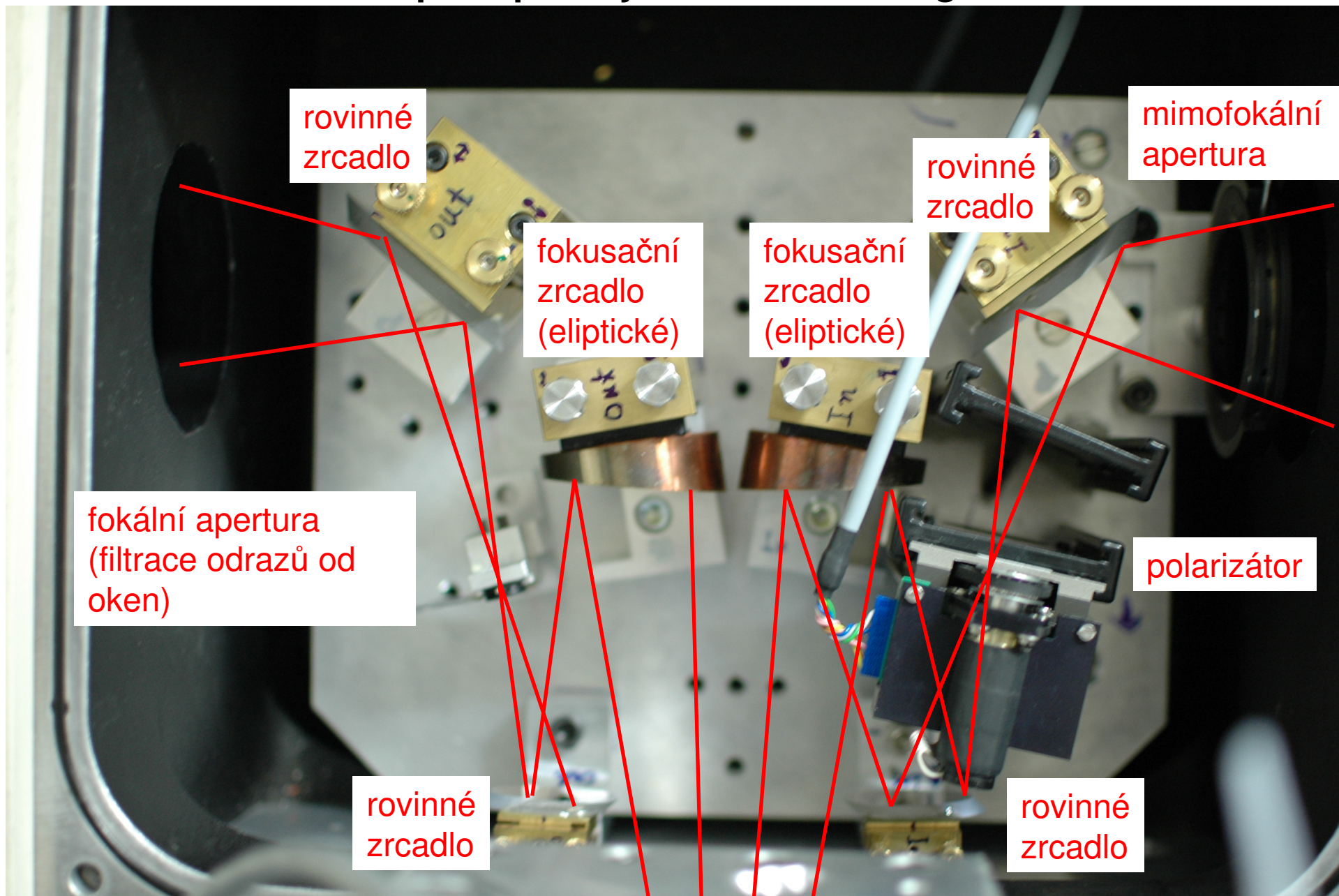


# Kryostat pro in-situ napařování uni Fribourg



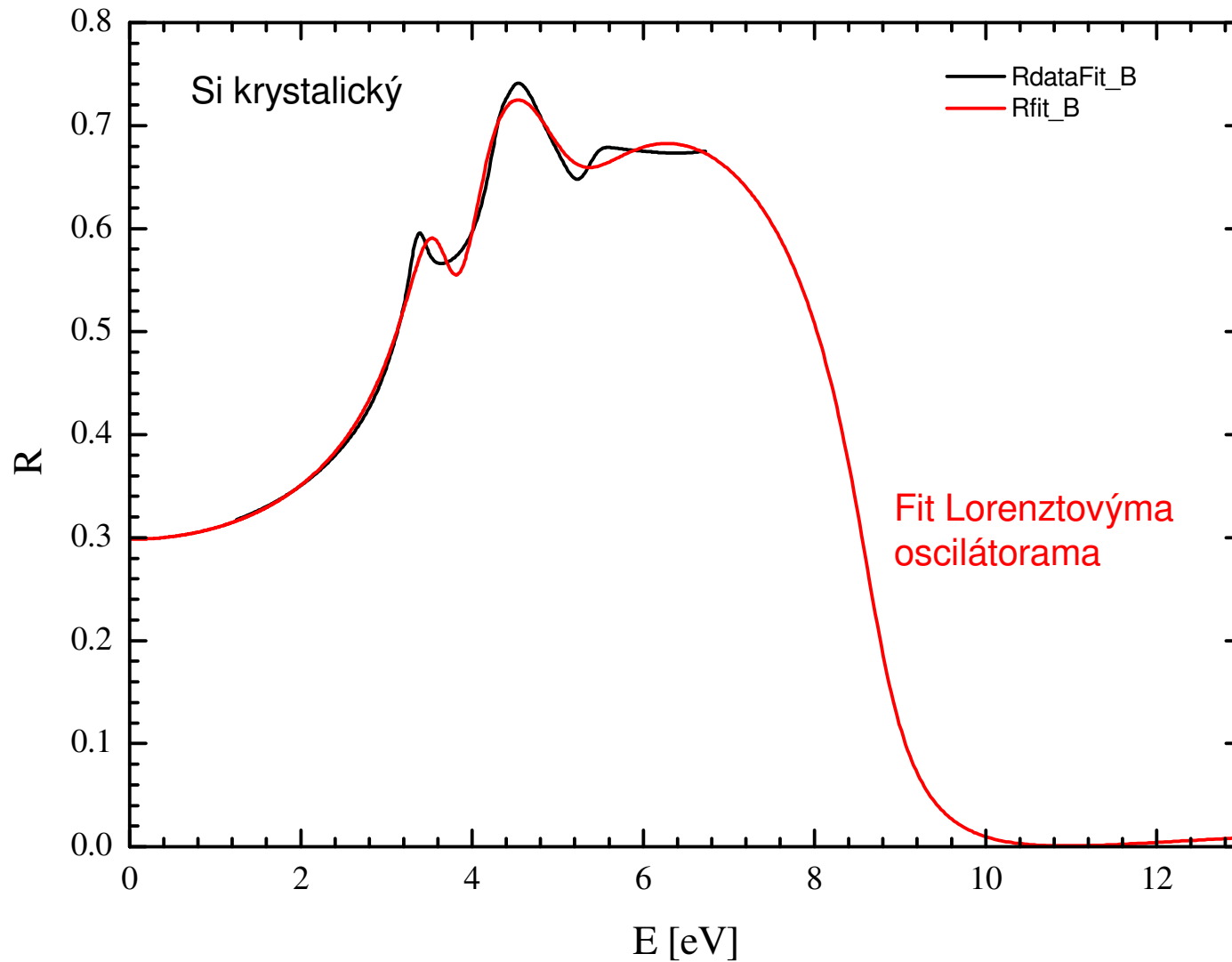


# optika pro kryostat uni Fribourg



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

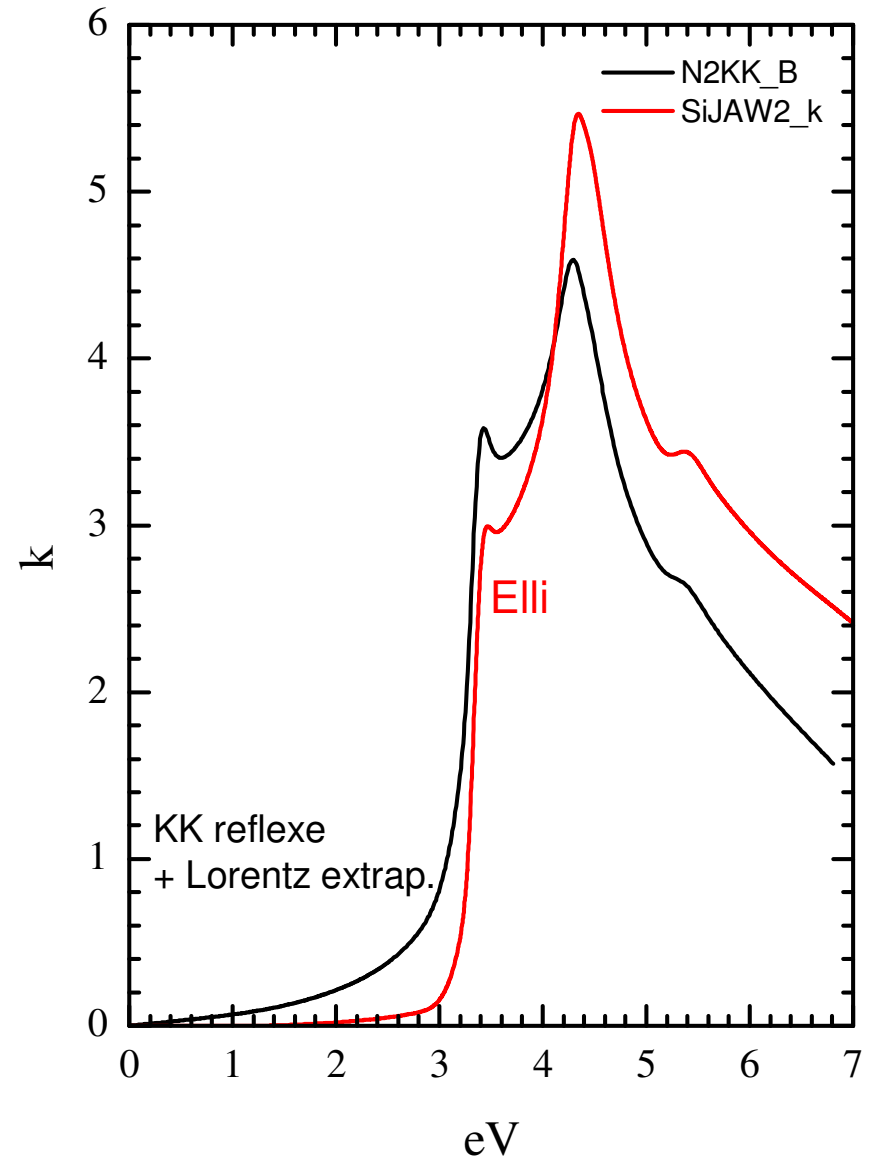
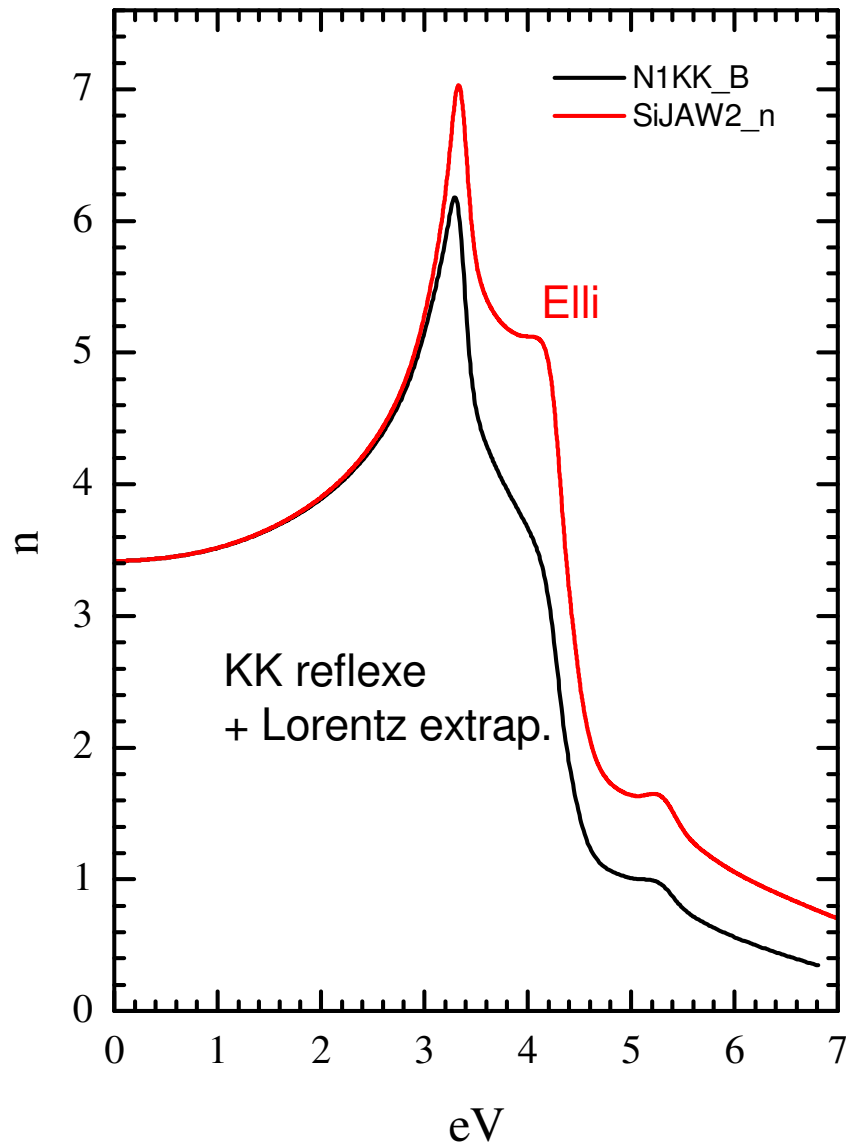
# Příklad aplikace Kramersových Kronigových relací na reflektivitu křemíku



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



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



# 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:

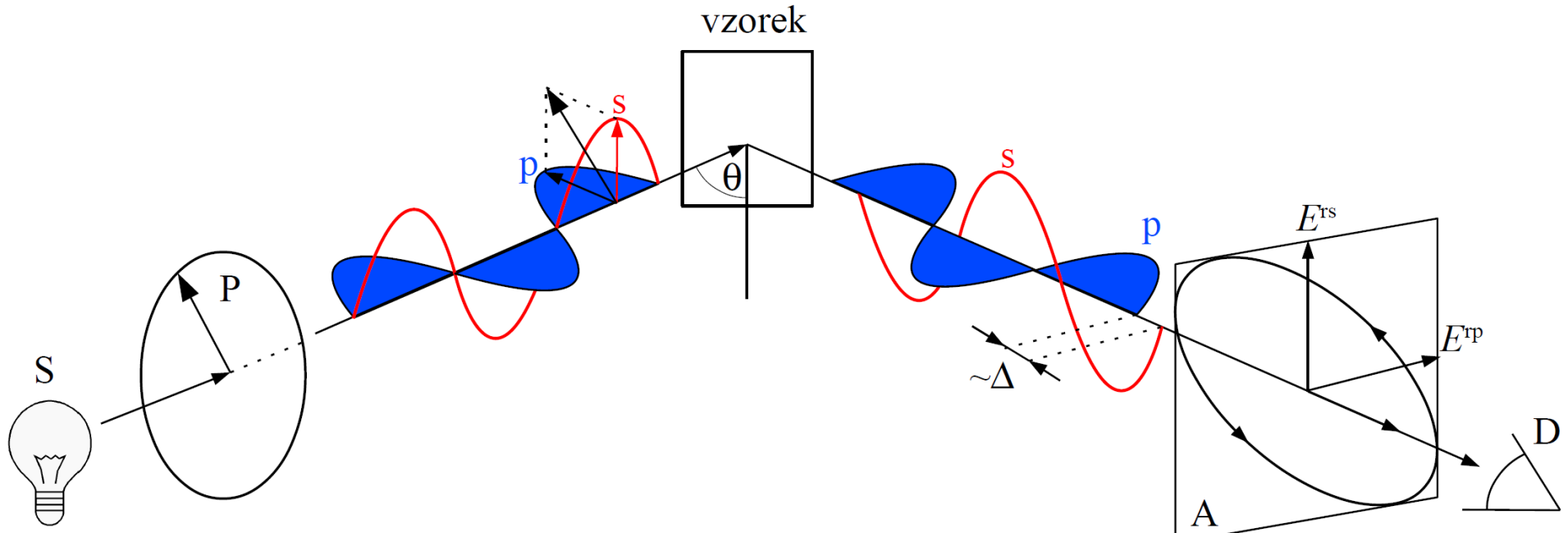
- Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light, ....
- Handbook of ellipsometry







# Princip elipsometrie



- Elipsometrie je de facto interferenční experiment s s a p komponentou elektrického pole

## Měřené veličiny v elipsometrii:

- úhel potočení elipsy  $\Psi$
- elipticita  $\Delta$

$\Rightarrow$

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



# Princip 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 explicitní analytický výraz pro dielektrickou funkci vzorku (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  $\epsilon_2$

## 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

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

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

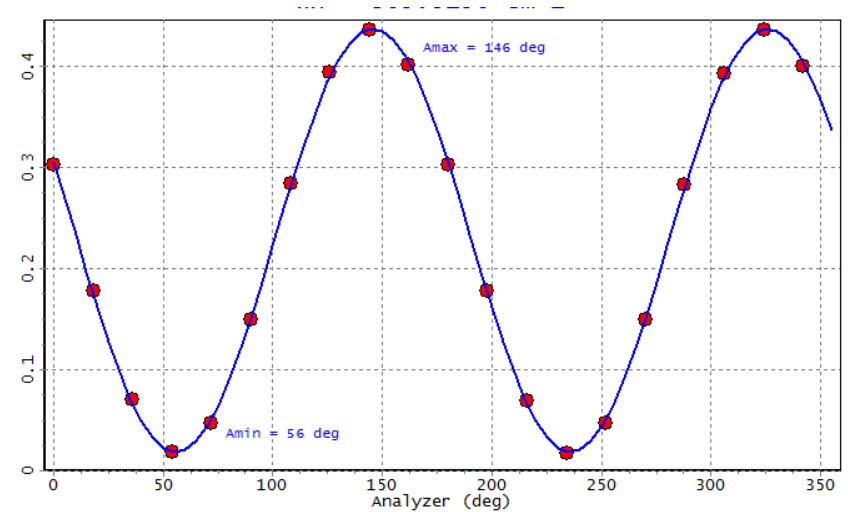
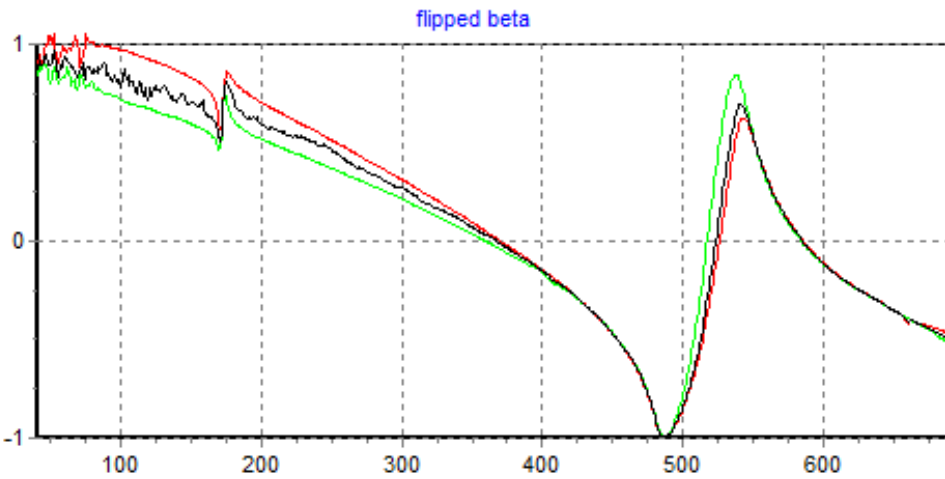
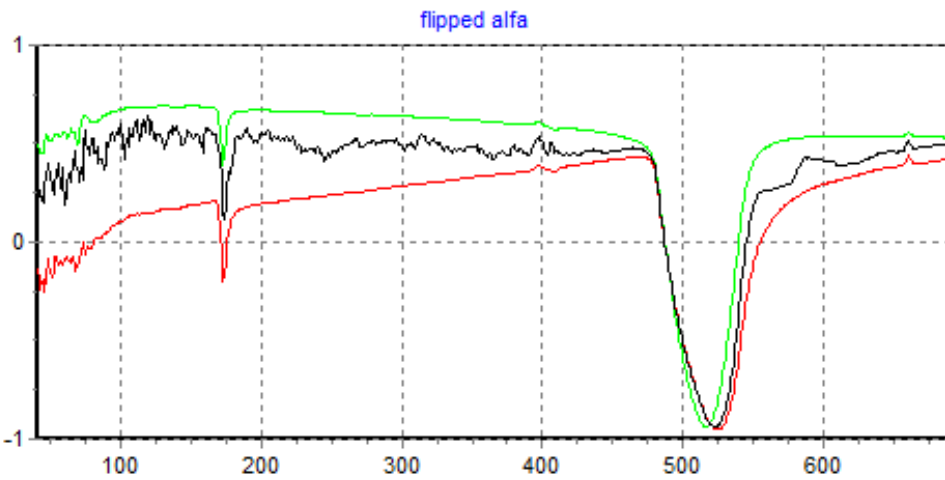
$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P| \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \text{sgn} P$$

Z elipsometrie s rotačním analyzátořem (polaryzátořem) 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.

# 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  $A_0$ .



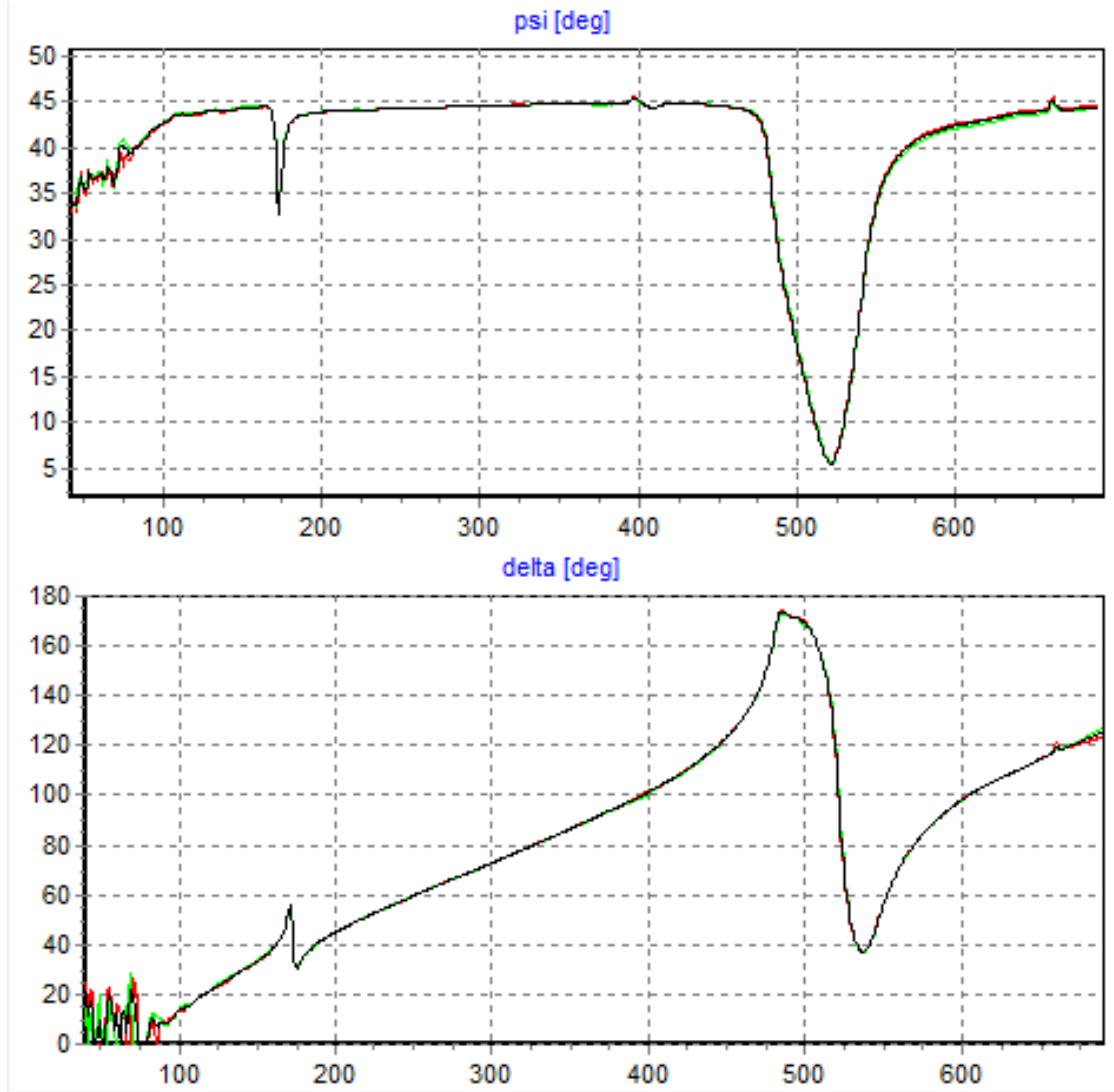
# elipsometrie = samokalibrující se technika

## 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



# elipsometrie = samokalibrující se technika

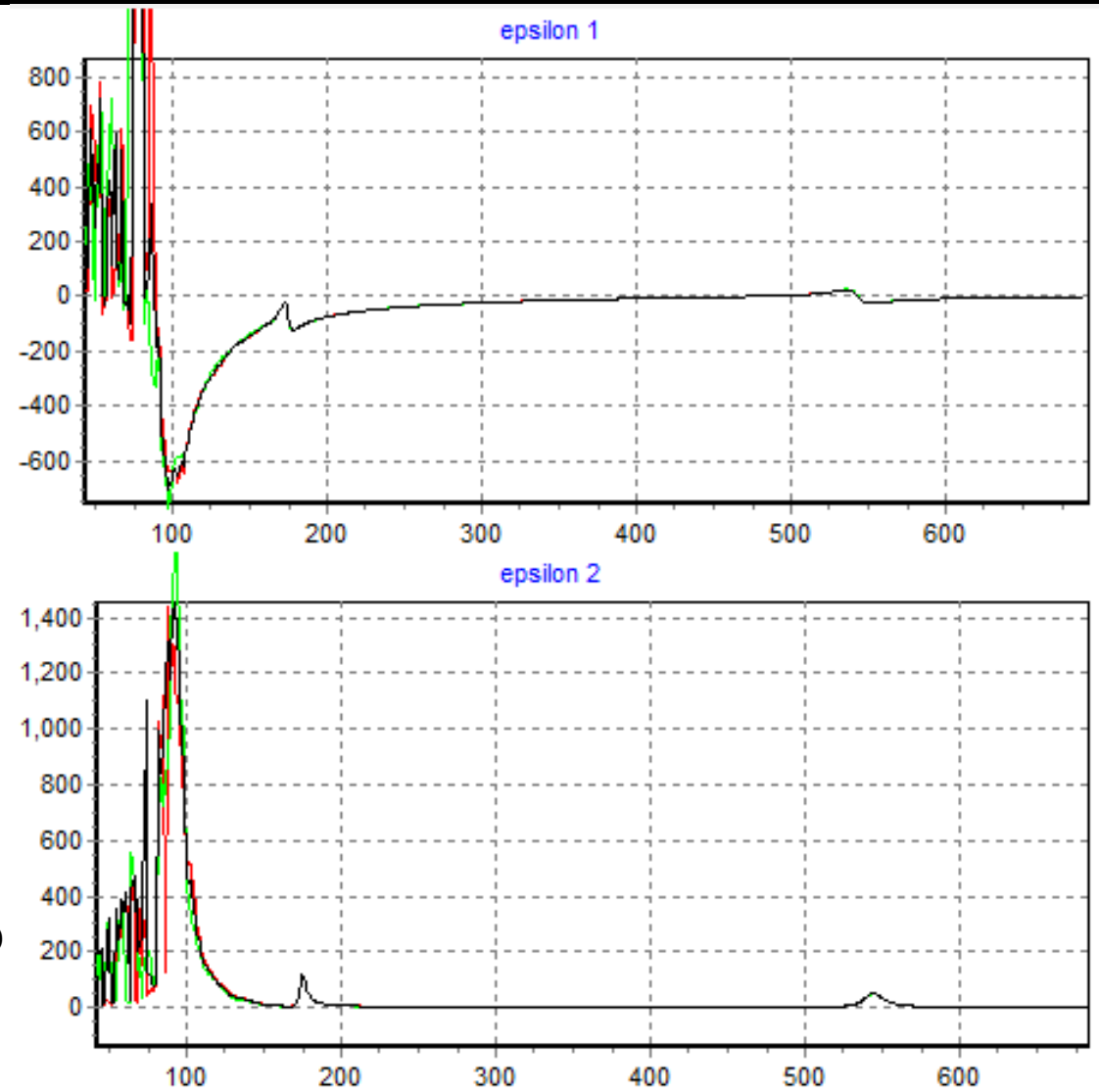
## krok 4=>

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

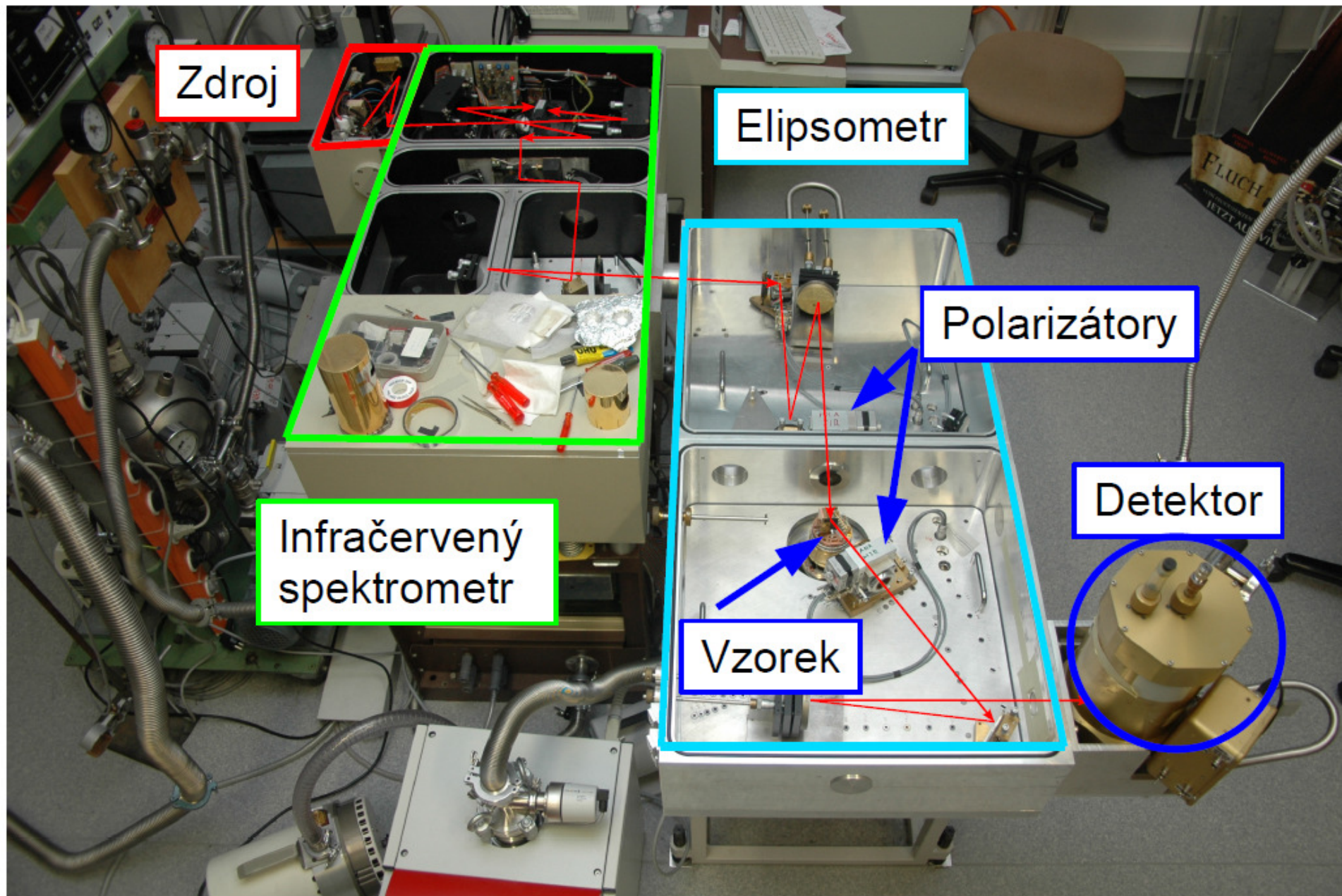
Principiálně je možné i úhel dopadu určit pomocí měření s goniometrem v symetických polohách  $\pm$  úhlu dopadu.

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

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



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



# Polarizátory

- optické elementy propouštějící převážně jednu polarizaci
- jsou charakterizované

polarizačním podílem 
$$P = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

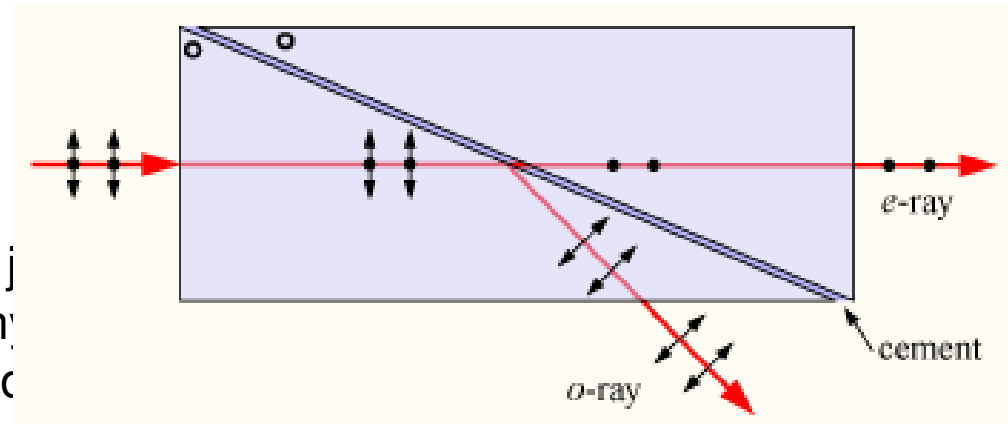
nebo stupněm polarizace 
$$P' = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

pro  $I_{\parallel} \gg I_{\perp}$   $P' \approx 1 - 2P$

V NIR-UV oblasti jsou používány Nicolovy nebo Glanovy-Thomsenovy hranolové polarizátory polarizačním podílem  $10^{-5}$  (velmi dobré).

Glanův-Thomsenův hranol  
materiál: dvojlomný kalcit

ordinární a extraordinární paprsek cítí j  
index lomu. Extraordinární je odchýlen  
totální reflexí na vrstvě s jiným prostřed

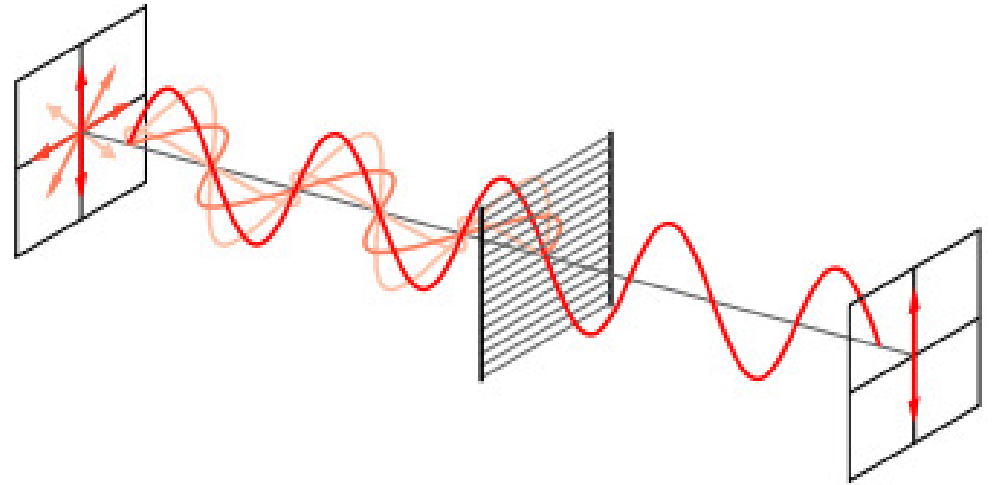


# Polarizátory

- Pro střední infračervenou oblast a menší frekvence až do THz se používají drátové polarizátory:

komponenta elektrického pole rovnoběžného s dráty je zkratovaná – odražená, ta opačná je propuštěná.

Polarizační podíl typicky  $10^{-2}$ - $10^{-3}$   
(případně i horší, pozor!)



Pro elipsometrii je potřebný polarizační podíl (hrubě řečeno)  $10^{-2}$ , lépe  $10^{-3}$  při menších hodnotách se výrazně začnou objevovat artefakty, které je však možno korigovat, pokud je polarizační podíl znám.



# Elipsometr s kompenzátorem (čtvrtvlnovou destičkou)

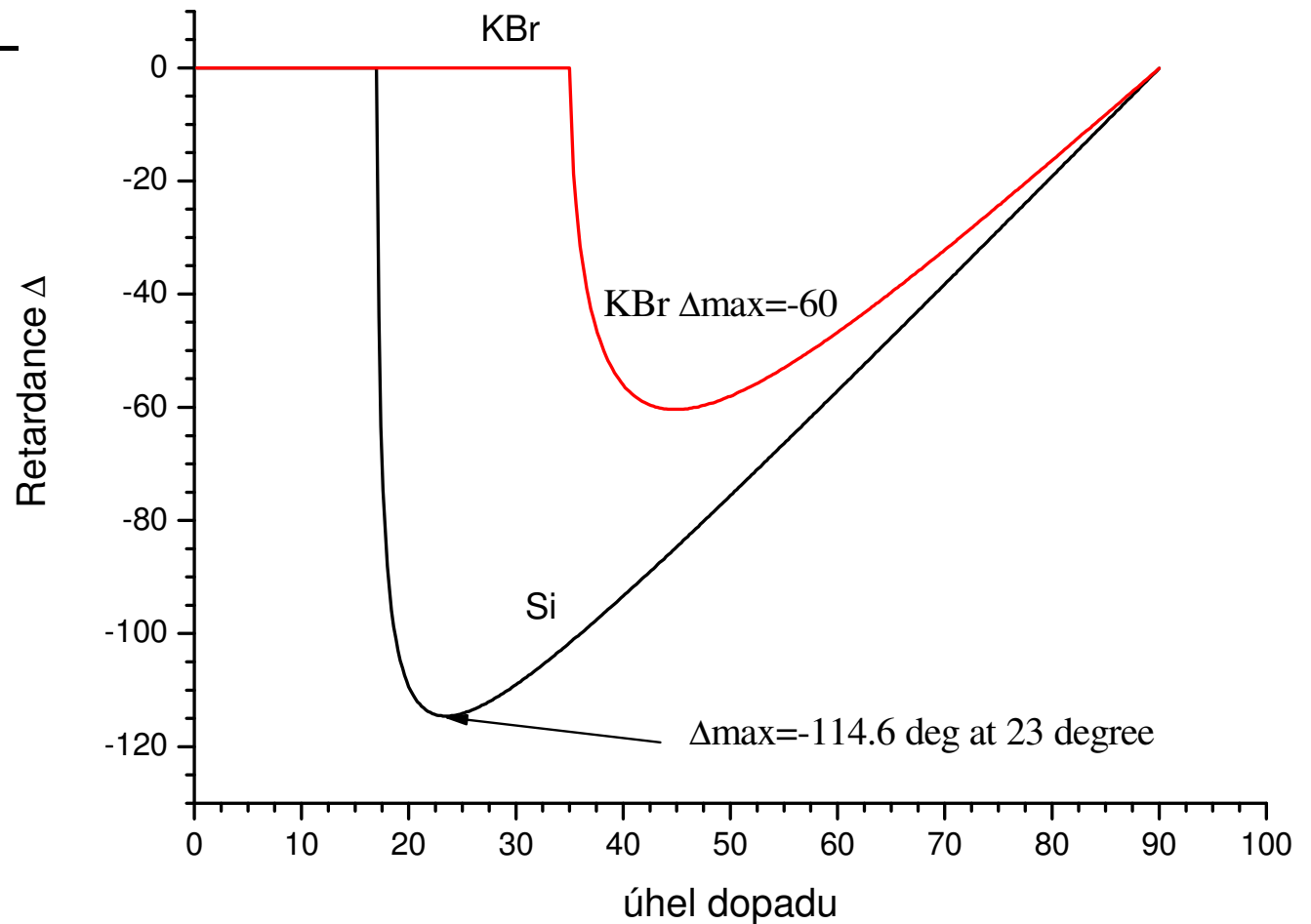
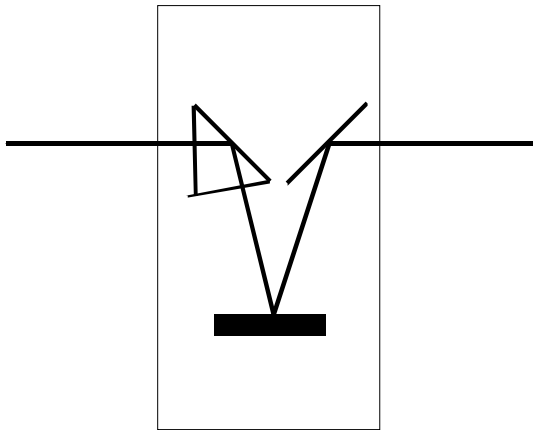
- Fixní kompenzátor umožňuje posunout hodnotu  $\Delta$  ze slabých míst - 0 nebo  $180^\circ$ . Toto je užitečné při měření izolátorů nebo naopak kovů, kde  $\Delta$  je blízko 0 nebo  $180^\circ$ .  $\Delta$  kompenzátoru se jednoduše od naměřených dat odečte. Slabá místa se ovšem pouze přesunou do jiných hodnot  $\Delta$ .
- 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  $0-360^\circ$  s vysokou přesností. Navíc je možno určit stupeň depolarizace světla odraženého od vzorku.
- pouze s polarizátorem stupeň depolarizace nelze určit. Např. úplně depolarizované světlo neodliším od kruhově polarizovaného. Pokud mám ovšem čtvrtvlnovou destičku (kompenzátor), převedu kruhově polarizované světlo na lineárně polarizované. Tuto změnu již detekuji rotujícím polarizátorem. Ovšem 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 a tyto jevy kvantifikovat.

## retardéry (nebo (čtvrt)vlnové destičky, nebo kompenzátory)

- převádí lineárně polarizované světlo na kruhově (nebo elipticky polarizované světlo)
- ve viditelné oblasti se opět používají dvojlomné materiály
  - křemené retardéry - pouze úzké intervaly  $\pm 1\%$
  - tekuté krystaly (achromatické), typicky 400-700 nm, 900-1250nm
  - polymerové achromatické retardéry např. 480-630 nm, 1200-1650. (Edmund optics)
  - Berekova vlnová destička (achromatická, 190-1600 nm) (Newport, Woollam)
    - naklápění destičky z dvojlomného materiálu s extraordinární osou kolmo na ní
    - naklápění destičky mění retardanci od 0 do libovolné hodnoty
- fotoelastický modulátor: mechanická deformace vyvolává dvojlom. Funguje na veliké frekvenci 50kHz. (Horiba)

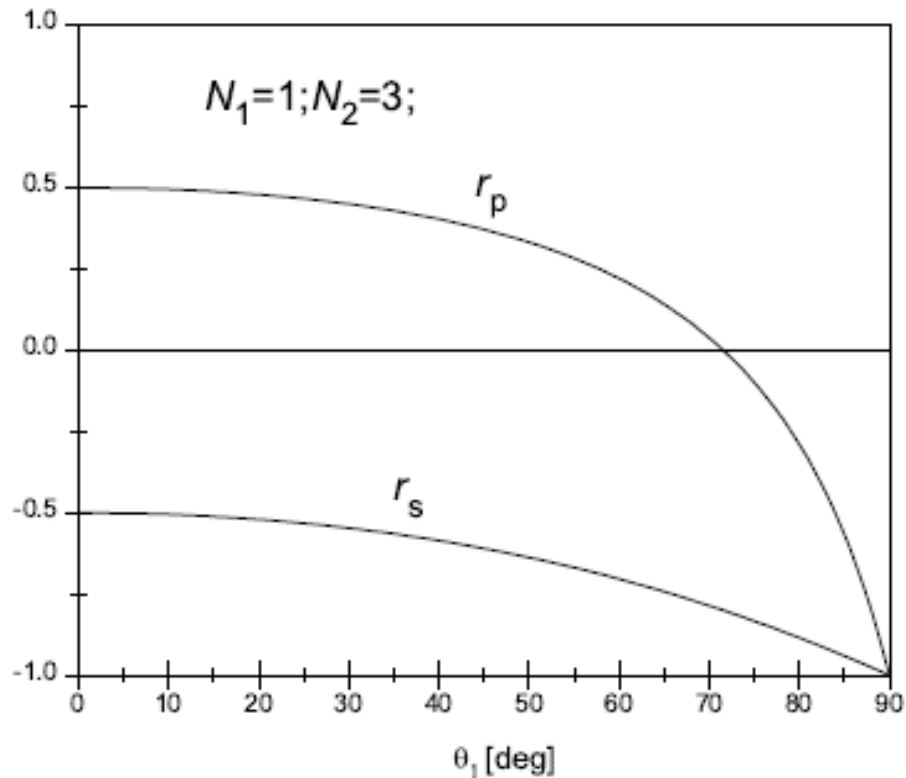
# retardéry (nebo (čtvrt)vlnové destičky, nebo kompenzátory)

- v infračervené oblasti se používá změna fáze při totální odrazu





# Citlivost elipsometrie



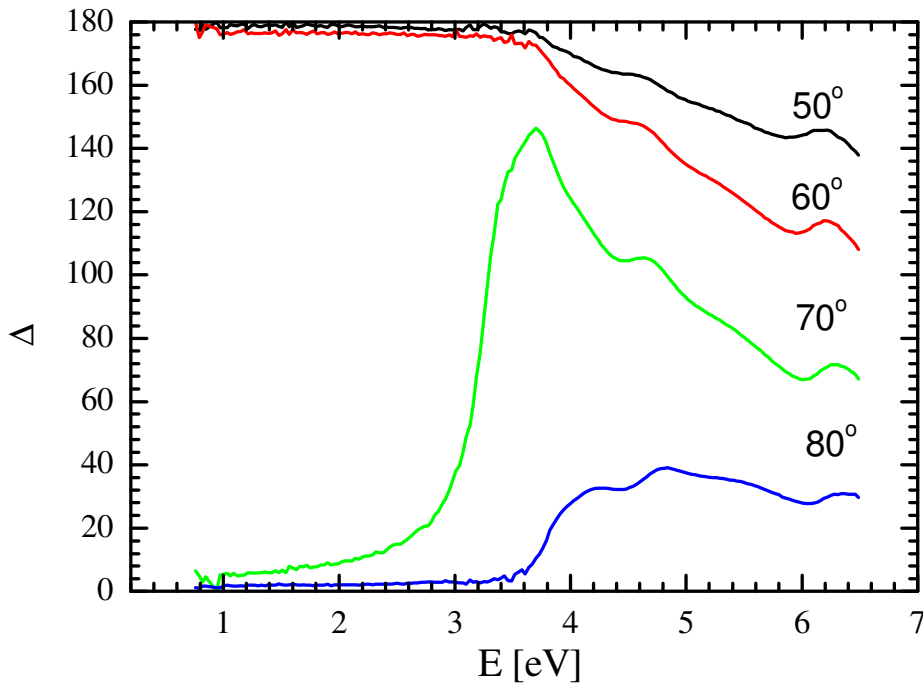
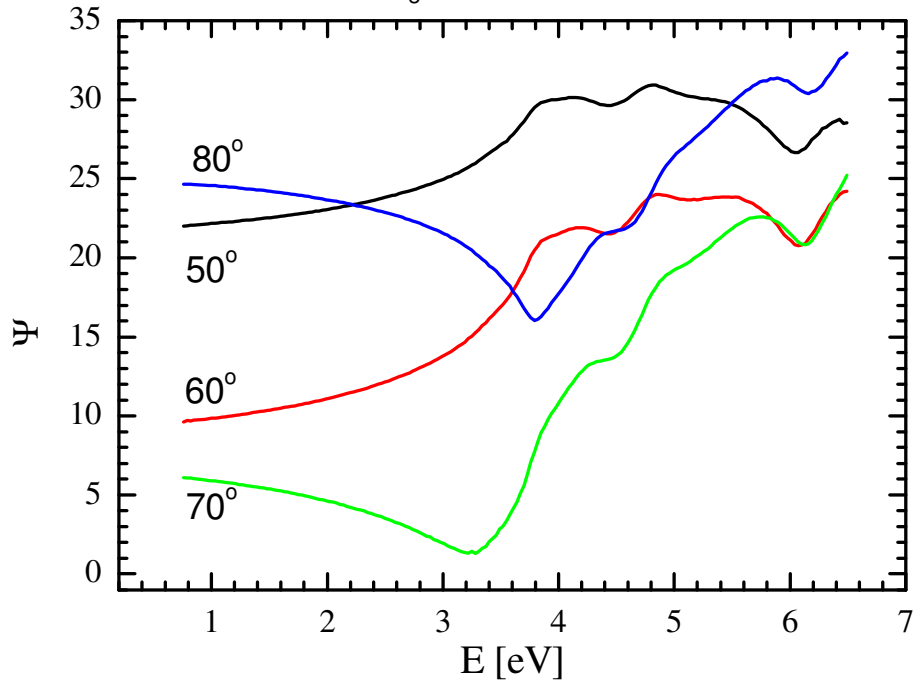
Elipsometrie měří poměr mezi  $r_p$  a  $r_s$ , které se nejvíc liší blízko tzv. Brewsterova úhlu

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

Jelikož přesně na Brewsterově úhlu v případě izolátorů je  $\Delta=0$ , je ideální měřit několik úhlů dopadu pod, a nad ním.

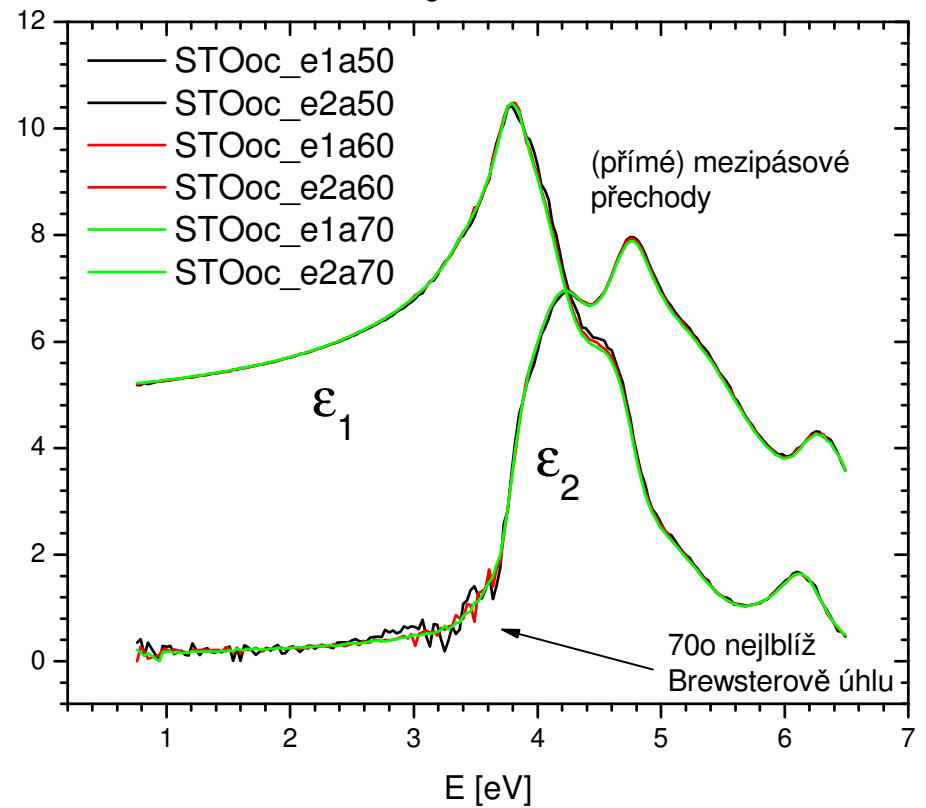
- U materiálů s vysokým indexem lomu je třeba jít k velkým úhlům dopadu, např. kovové materiály zvláště v infračervené oblasti (80 až 85 st.), což zvyšuje nároky na kvalitu (rovnoběžnost) svazku.
- Při velké divergenci svazku je možno numericky sčítat přes různé úhly dopadu a tak ji korigovat, přirozeně je třeba se snažit tyto efekty mít malé jak jen to jde.

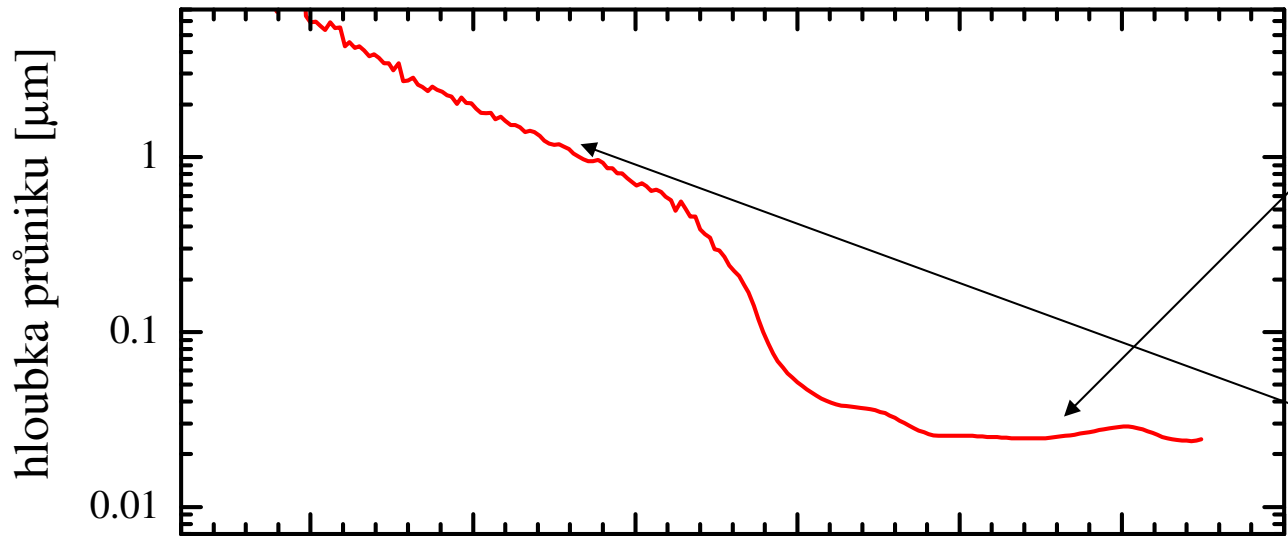
SrTiO<sub>3</sub>, d=0.5mm drsná zřada



- optické konstanty obdržené 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>

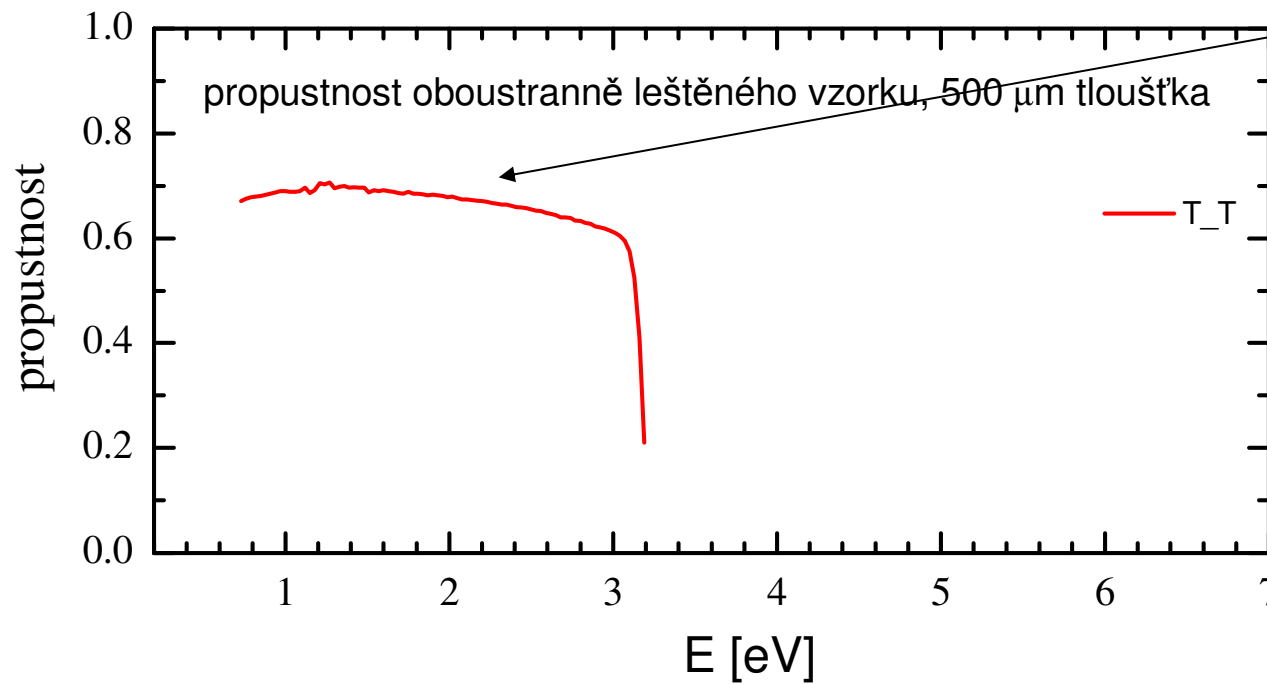




hloubka průniku v oblasti mezipásových přechodů ~20-30 nm

hloubka průniku v zakázaném pásu 1 μm?

nekompatibilní s transmisí na 500 μm vzorku.



propustnost oboustranně leštěného vzorku, 500 μm tloušťka

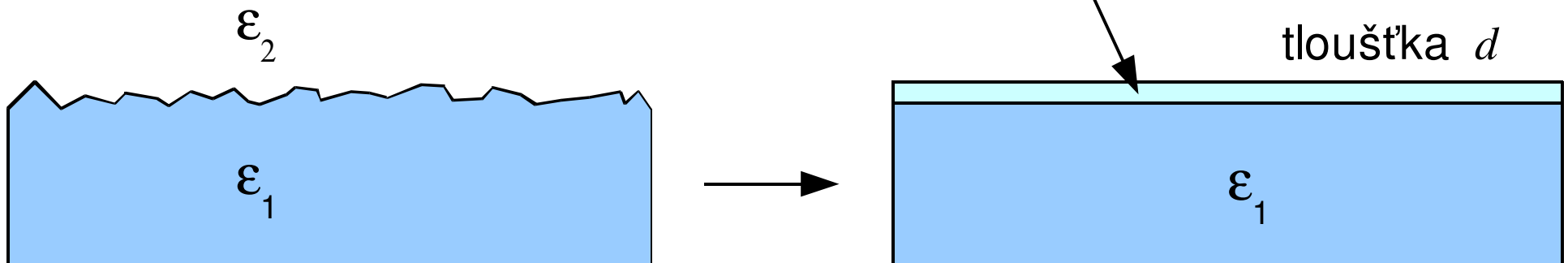
T\_T

## korekce na drsnost povrchu

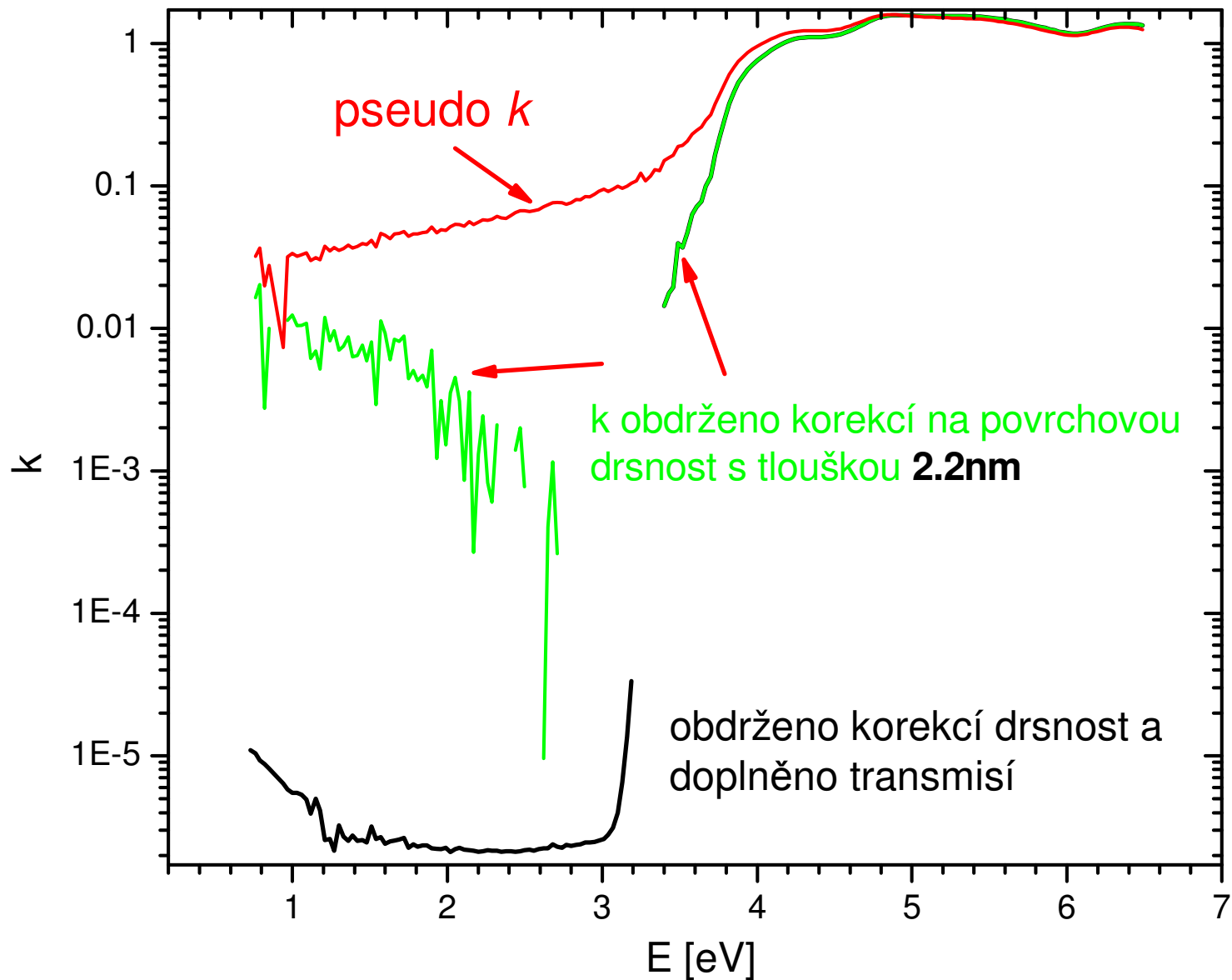
- drsnost (mnohem menší než vlnová délka) je možno „započíst“ a tedy odstranit modelováním pomocí teorie efektivního prostředí
- v situaci, kdy je vektor elektrického pole rovnoběžný s rozhraním, platí

$$\epsilon_{\text{eff}} = z_1 \epsilon_1 + z_2 \epsilon_2$$

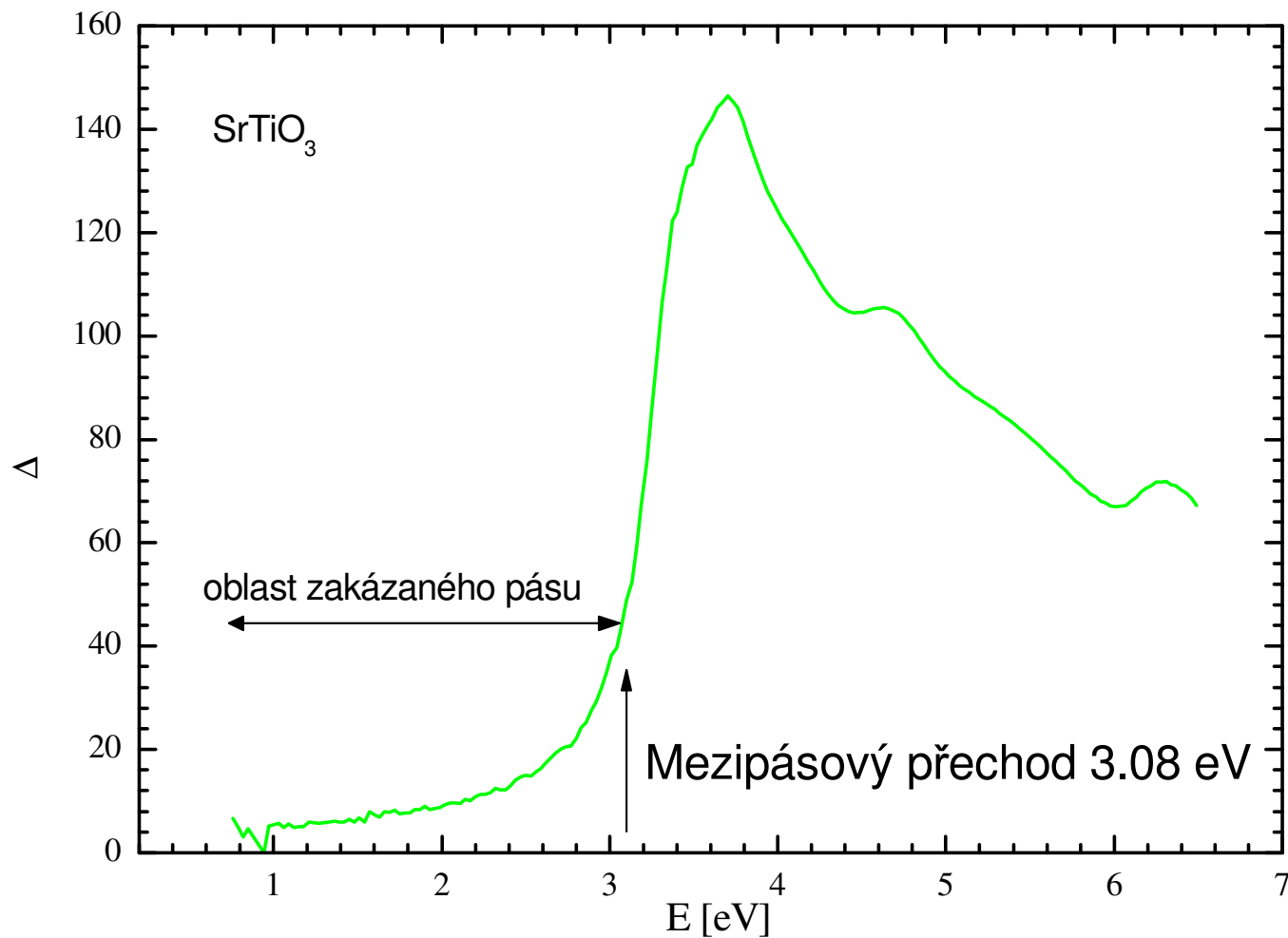
$z_1, z_2$ , objemové poměry



v “neabsorbující” oblasti materiálu je možno pro účely měření v reflexní elipsometrii index lomu považovat za reálný. Potom model má dva volné parametry:  $n$  a  $d$ , které lze určit fitováním  $\Psi$  a  $\Delta$ .

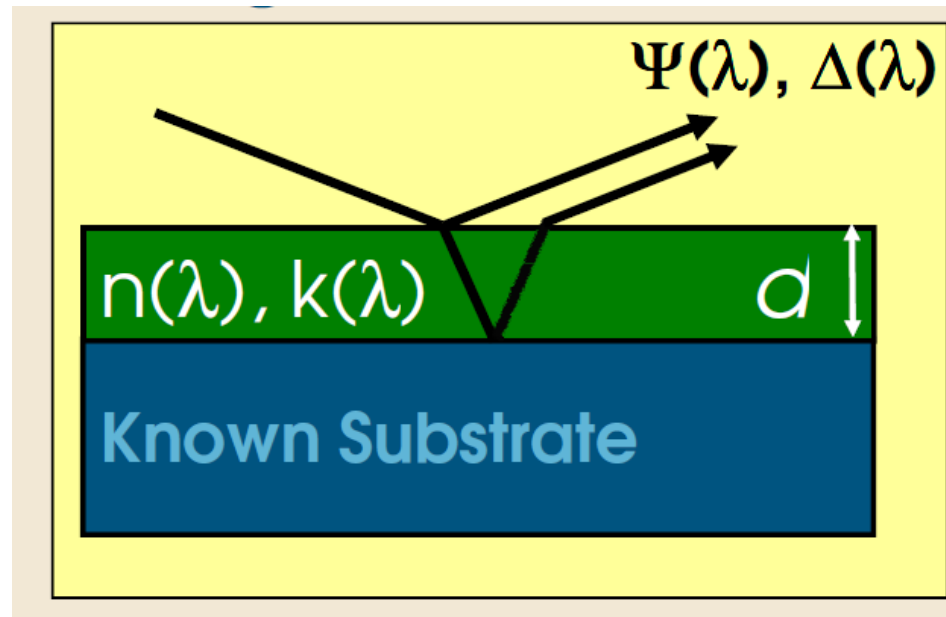


- pomocí korekce na drsnost povrchu lze obdržet již reálné hodnoty  $k$  v oblasti zakázaného pásu
- tyto hodnoty lze velmi zpřesnit, pokud se navíc fituje i propustnost



- 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.

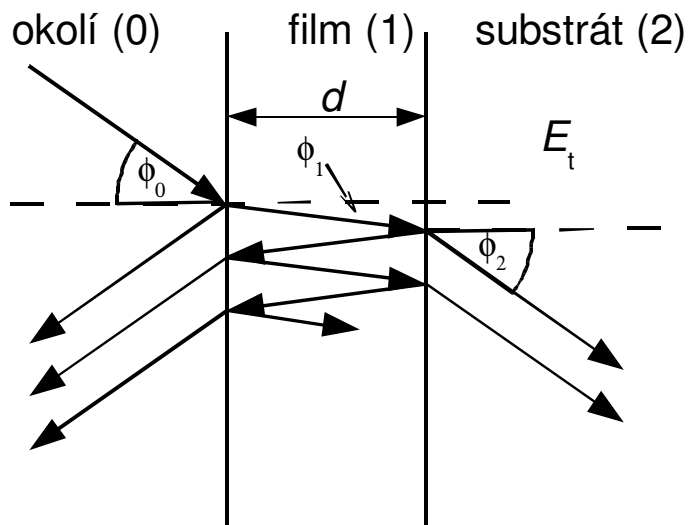
- Klasická úloha v optice tenkých (transparentních) vrstev: urči optické konstanty (reálnou a imag. část indexu lomu-  $n, k$ ) u vrstvy, jejíž tloušťku  $d$  neznáme. K určení optických konstant potřebujeme určit tloušťku. Toto je ovšem třetí parametr, který ze dvou  $\Psi$  a  $\Delta$  již neurčíme.



- Řešení zjistí další nezávislou informaci nebo zmenší neznámé parametry
- Zmenšení neznámých parametrů: v případě transparentní oblasti je  $k \sim 1$ , potom určíme  $d$ , které použijeme na analýzu netransparentní oblasti. Materiál však nemusí mít transparentní oblast: co pak?

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

- Při různých úhlech dopadu však obdržíme v principu další dvě nezávislé hodnoty díky různé optické dráze ve vrstvě (faktor  $\beta$  v interferenčních formulích)



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

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

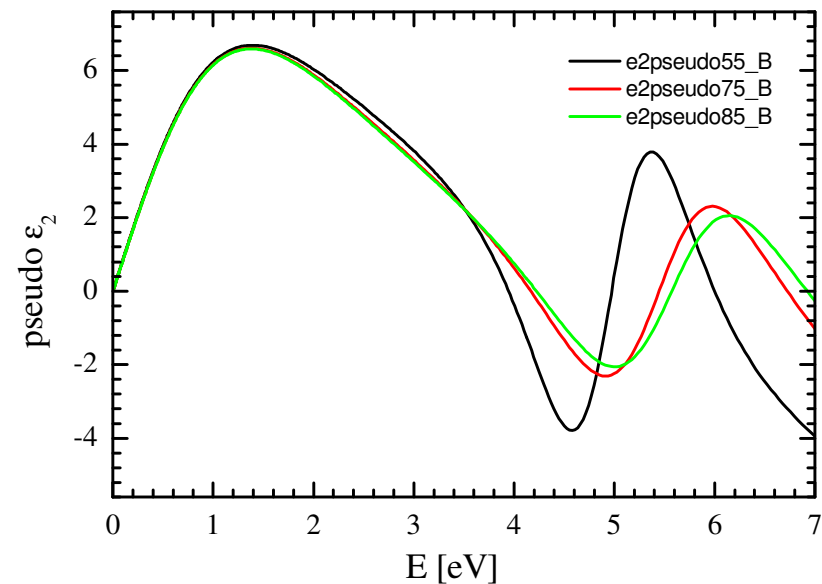
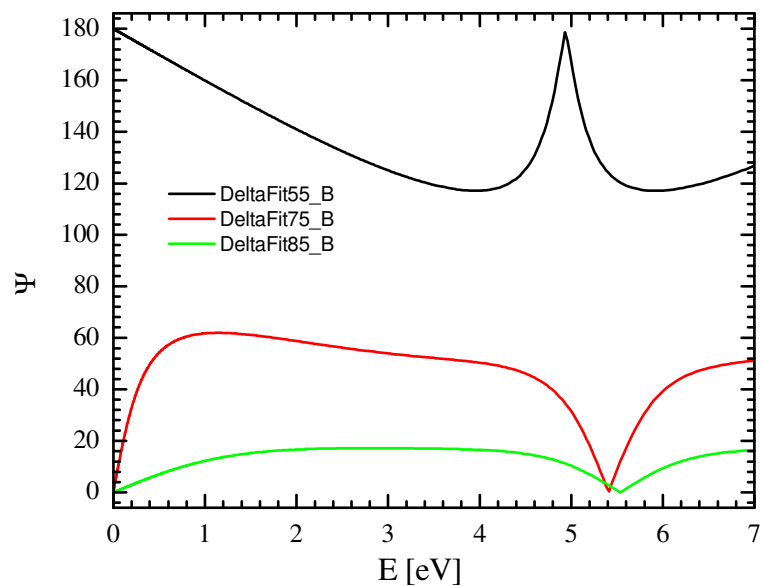
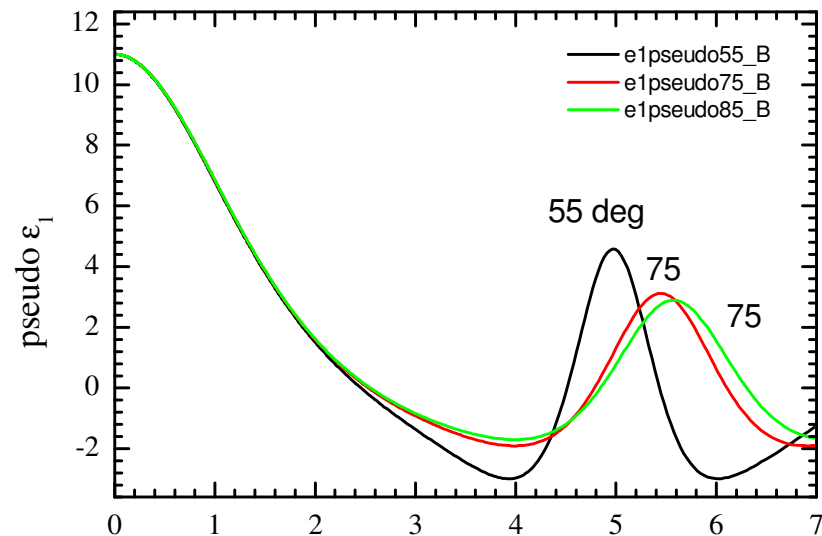
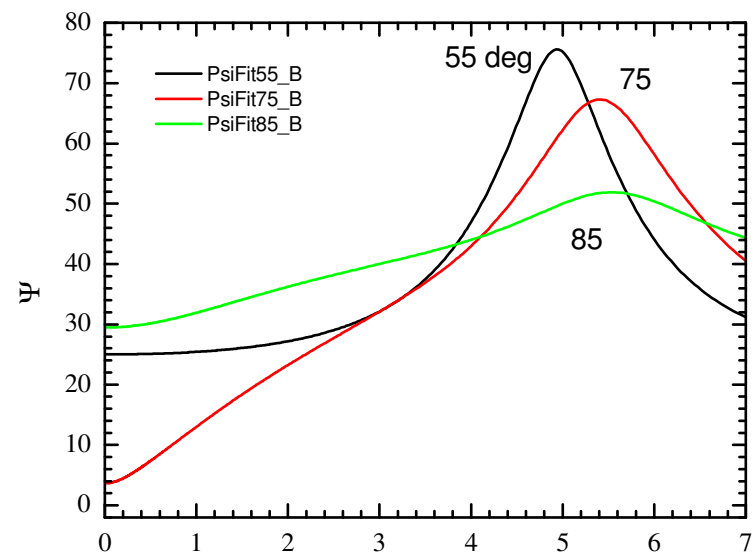
$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$$

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

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



## vrstva 50nm $n=1.5$ (SiO<sub>2</sub>) na substrátu $n=3.42$ (Si)



- Převedení na pseudo optické konstanty ukazuje „množství“ nezávislé informace v různých úhlech dopadu
- Úhlová závislost pseudooptických konstant může být způsobena anizotropií

# Inverzní 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:

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

- neoptimálnější numerická implementace minimalizace čtverců odchylek je Marquardt-Levenbergův algoritmus. Pokud jste si ho ještě nenaprogramovali, viz implementace v c++ <http://www.sci.muni.cz/~mikulik/freewareCZ.html#marqfitp>
- Přímo pro účely zpracování optických dat (převážně z infračerveného oboru) je možno volně stáhnout Reffit A. Kuzmenka, viz <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html>
- Možno použít i programové balíky typu Matlab, Octave, překvapivě nedávají chyby a korelační matice nalezených hodnot, velký nedostatek ☹. Pro jednodušší problémy je možno použít gnuplot