

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:

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

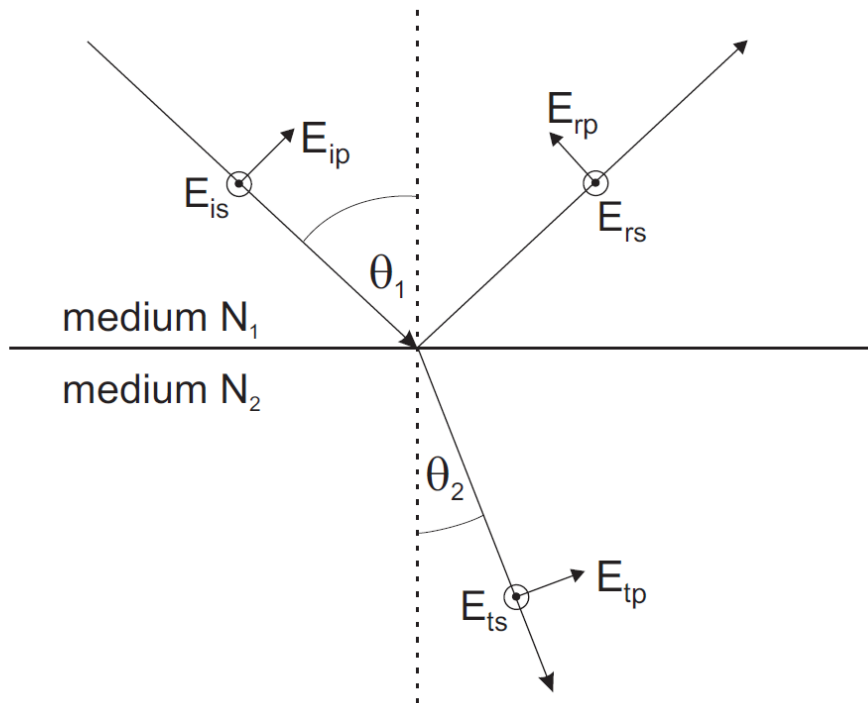
Fresnelovy koeficienty:

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

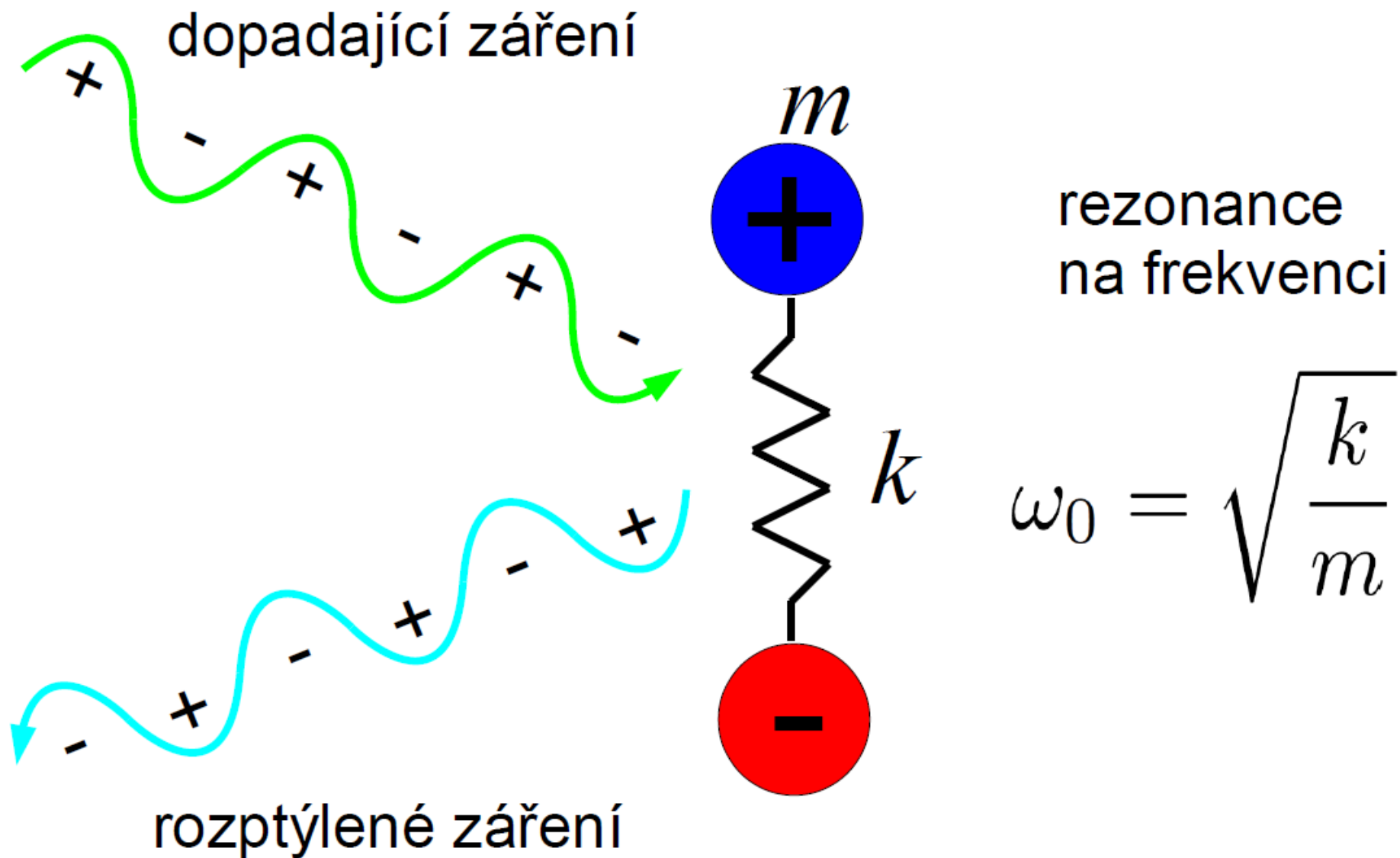
$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1}$$

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

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



Klasická představa o interakci světla s vibrujícími ionty



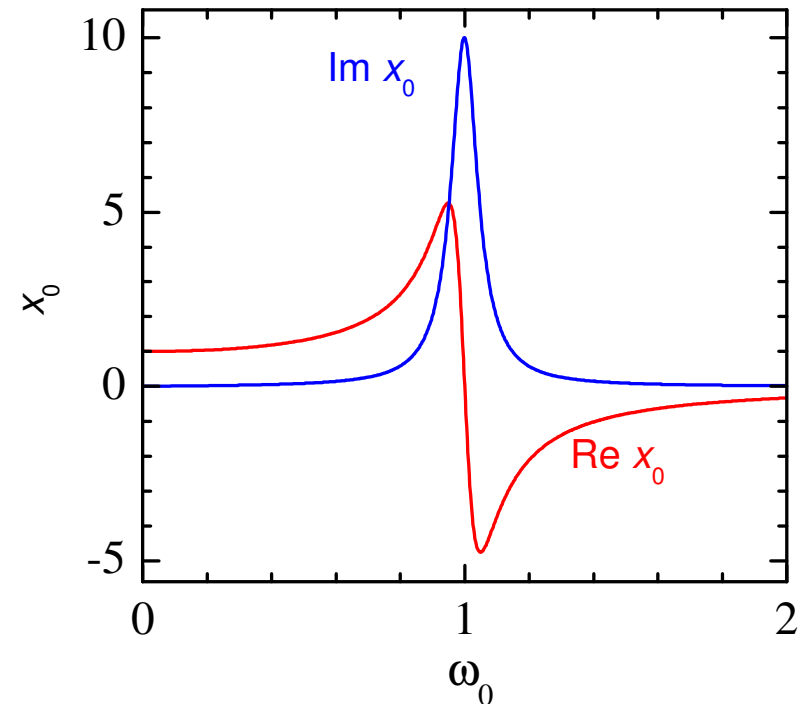
modelování vibrací Lorentzovým oscilátorem

Newtonova rovnice harmonicky buzeného mechanického oscilátoru:

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

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

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

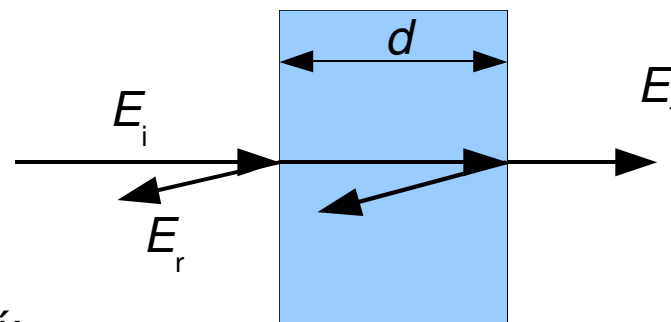


$$P(\omega) = \sum_i n q x_{0,i}(\omega), \quad \epsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{E(\omega)}$$

$$N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2$$

„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)

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

$$A = \epsilon cd = \sigma Nd$$

ϵ ... absorpční koeficient

c ... (molární) koncentrace

σ ... 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
- někdy se definuje povrchová koncentrace $\Gamma = cd$

„nejjednodušší“ experiment: propustnost

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

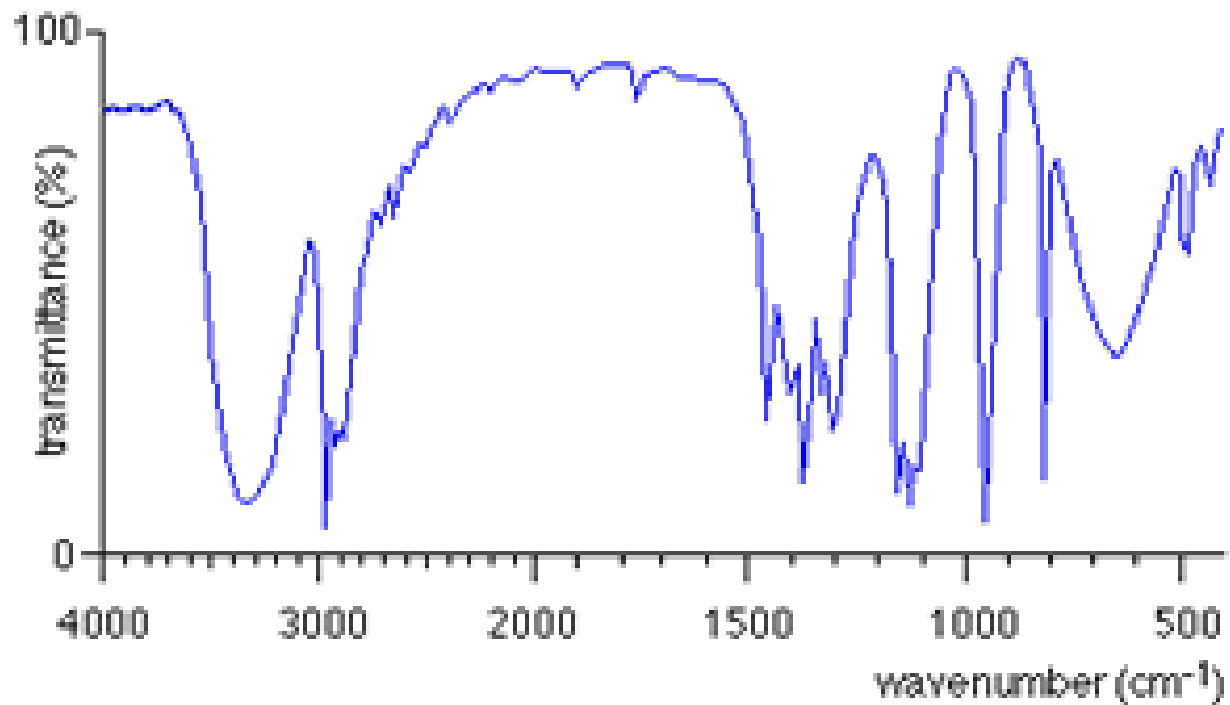
bude pro $\kappa=1$ signál ubývat řádově na tloušťce vzorku odpovídající λ_0 (~ 500 nm VIS, 3 μ m MIR) => na makroskopických vzorcích měřitelné jen malé absorpční koeficienty- slabé roztoky, plyny, nebo příměsi v pevných látkách.

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

pro vysoké κ se pro měření propustnosti používají tenké vrstvy

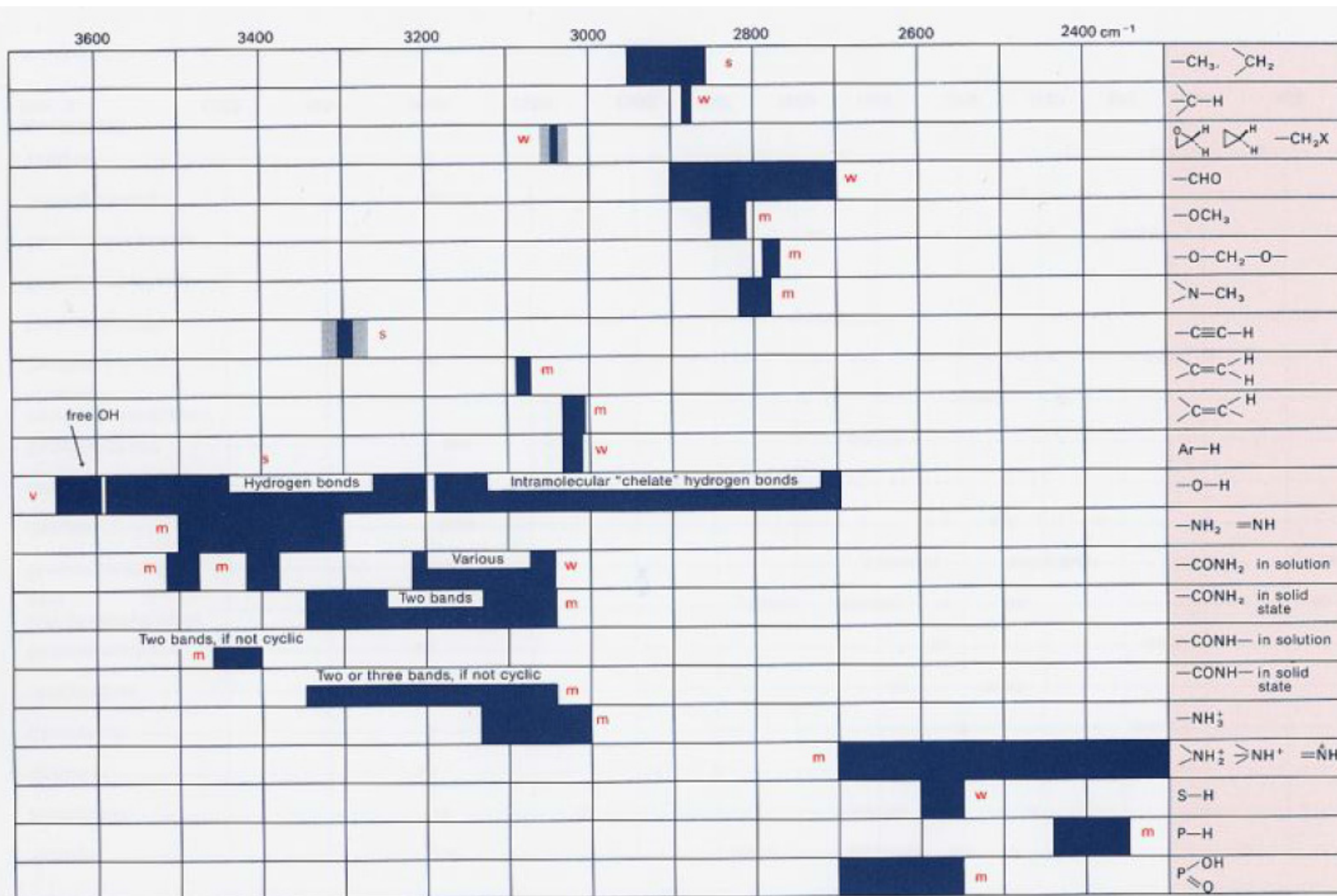
ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

infračervená propustnost, propan



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

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.

Infrared and Raman Tables



2400	2300	2200	2100	2000	1900 cm^{-1}
					$-\text{C}\equiv\text{CH}$
					$-\text{C}\equiv\text{C}-$
					$-\text{C}\equiv\text{N}$
					$-\text{N}\equiv\text{N}$
					$-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$
					CO_2
					$-\text{NCO}$
					$-\text{N}_3$
					$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$
					$>\text{C}=\text{C}=\text{O}$
					$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
					$>\text{C}=\text{N}=\text{N}$
					$>\text{C}=\text{C}=\text{N}-$
					$>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$

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

1800	1700	1600	1500	1400 cm^{-1}
				$-\text{NH}_2$
				$>\text{NH}$
				$-\text{NH}_2^+$
				$>\text{C}=\text{N}-$
				$\begin{matrix} \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{matrix}$
				conj. cycl. $>\text{C}=\text{N}-$
				$-\text{N}=\text{N}-$
				$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ -\text{N}^+=\text{N}- \end{matrix}$
				$>\text{C}-\text{C}<$
				$>\text{C}=\text{C}<$ Aryl conj.
				Dienes, Trienes etc.
				$\begin{matrix} \text{CO}^- \\ \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix}$
				$\begin{matrix} \text{C}=\text{C} & \text{C}=\text{C} \\ & \\ \text{N} & \text{O} \end{matrix}$
				Benzenes, Pyridines etc.
				$\text{C}-\text{NO}_2$
				$-\text{O}-\text{NO}_2$
				$>\text{N}-\text{NO}_2$
				$\text{C}-\text{N}=\text{O}$
				$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
				$>\text{N}-\text{N}=\text{O}$
				$-\text{CS}-\text{NH}-$

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

frekvence vibrací trojné vazby

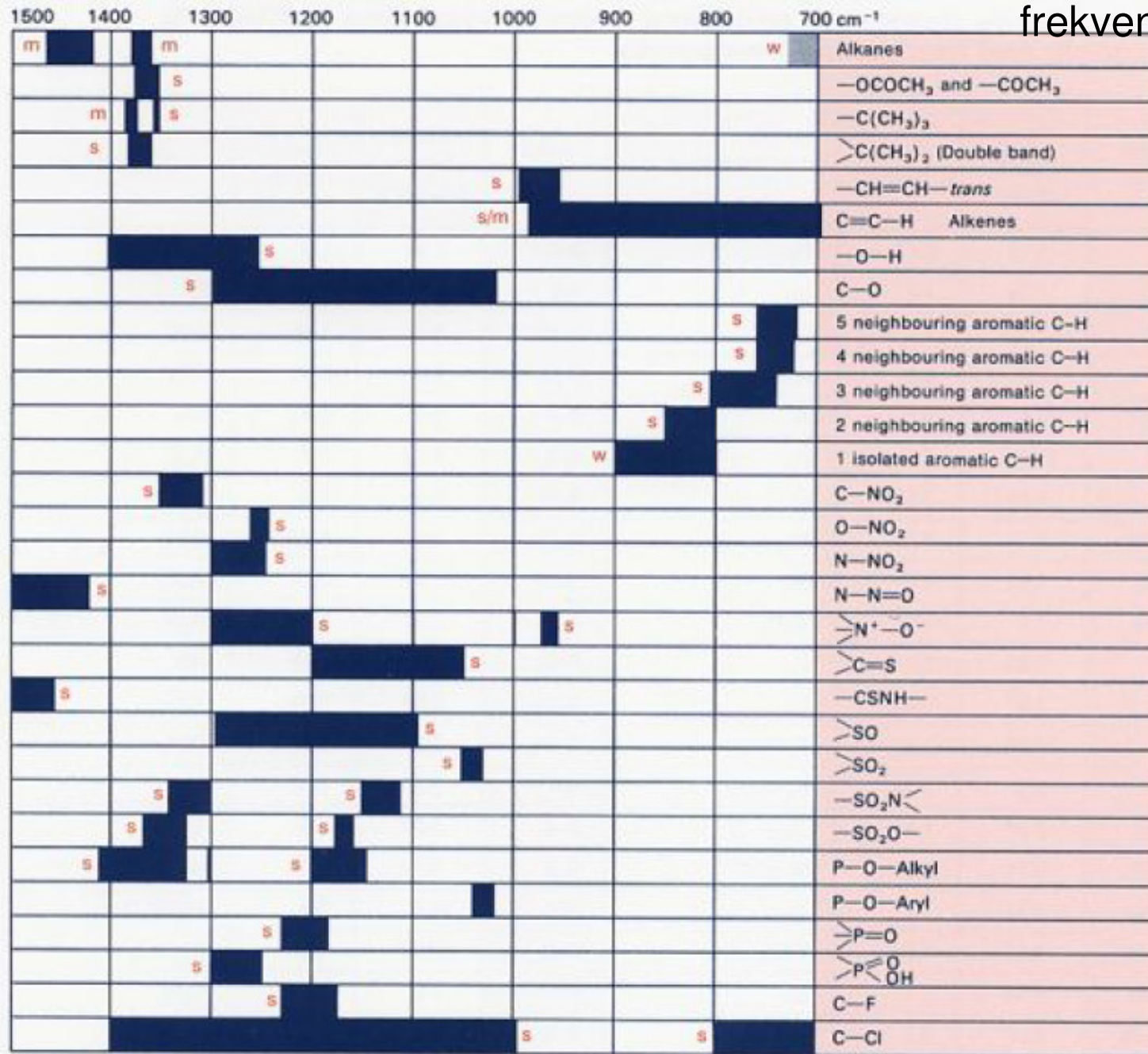
frekvence vibrací vazby N-H

1900	1800	1700	1600	1500 cm ⁻¹	
					Anhydrides
					Acid chlorides
					Peracids
					Saturated esters
					Aryl- and α , β -unsaturated esters
					-CO-O-C-C
					α -Halogen esters and α -ketoesters
					5-Ring lactones
					α , β -Unsaturated 5-ring lactones
					β , γ -Unsaturated 5-ring lactones
					4-Ring lactones
					Aldehydes, ketones or esters with intramolecular H-bonds
					Saturated aldehydes
					Aryl- and unsaturated aldehydes
					Saturated ketones
					Aryl- and α , β -unsaturated ketones
					α , β -, α' , β' -Unsaturated ketones, quinones
					5-Ring ketones
					4-Ring ketones
					α -Halogen- and α , α' -dihalogen ketones
					1, 2-Diketone
					Saturated carboxylic acids
					Aryl- and α , β -unsaturated carboxylic acids
					α -Halogen carboxylic acids
					Carboxylat ions
					Primary amides in solution
					Primary amides in solid state
					<i>N</i> -monosubst. amides in solution
					<i>N</i> -monosubst. amides in solid state
					<i>N,N</i> -disubst. amides
					Lactams
					Imides
					Urethanes
					R-CO-S-R'

Positions of Carbonyl Stretching Vibrations (all bands are strong)

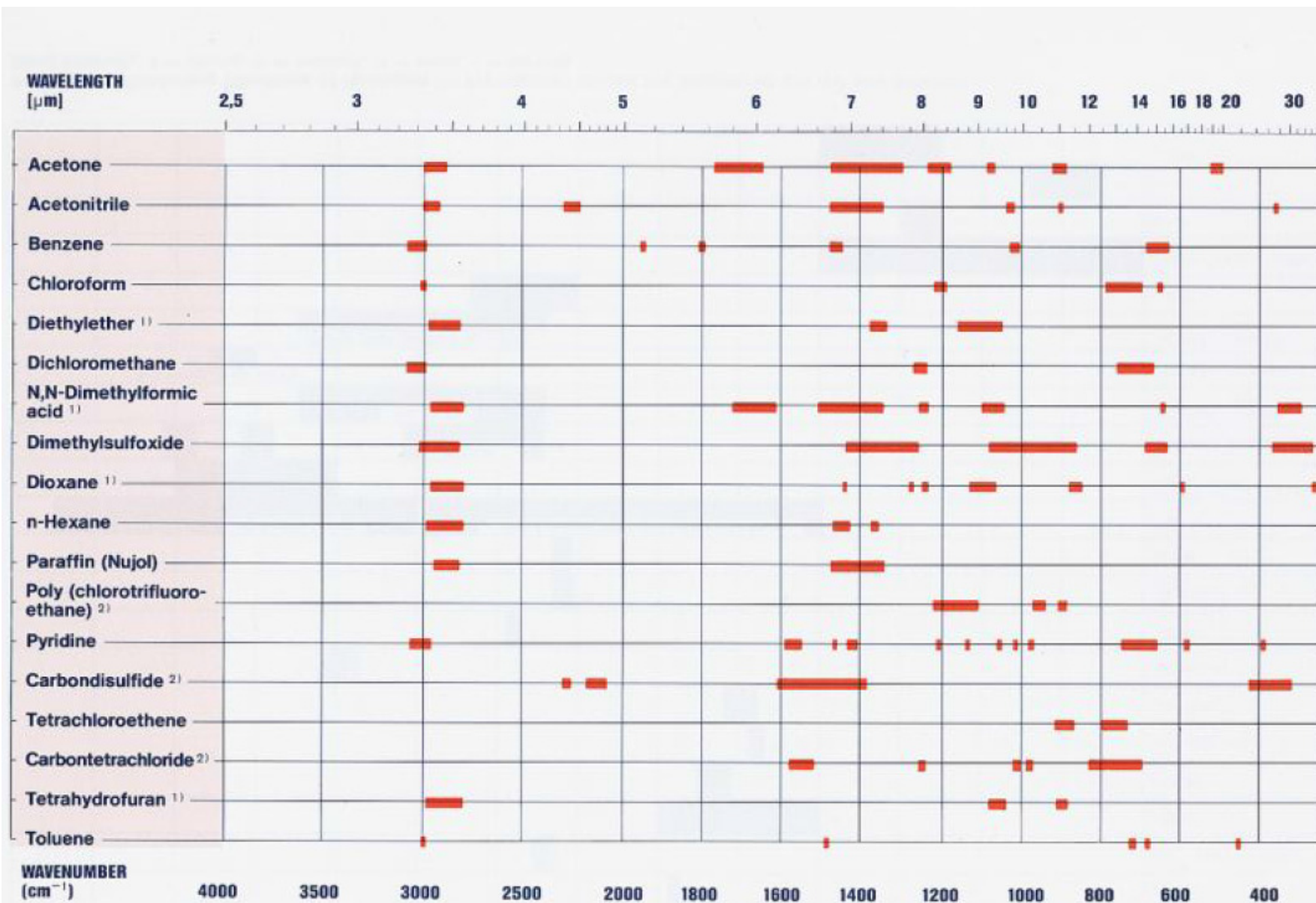
frekvence karbonylových „stretching“ vibrací (natahovací)

frekvence vibrací alkanů



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

frekvence absorpce rozpouštědel

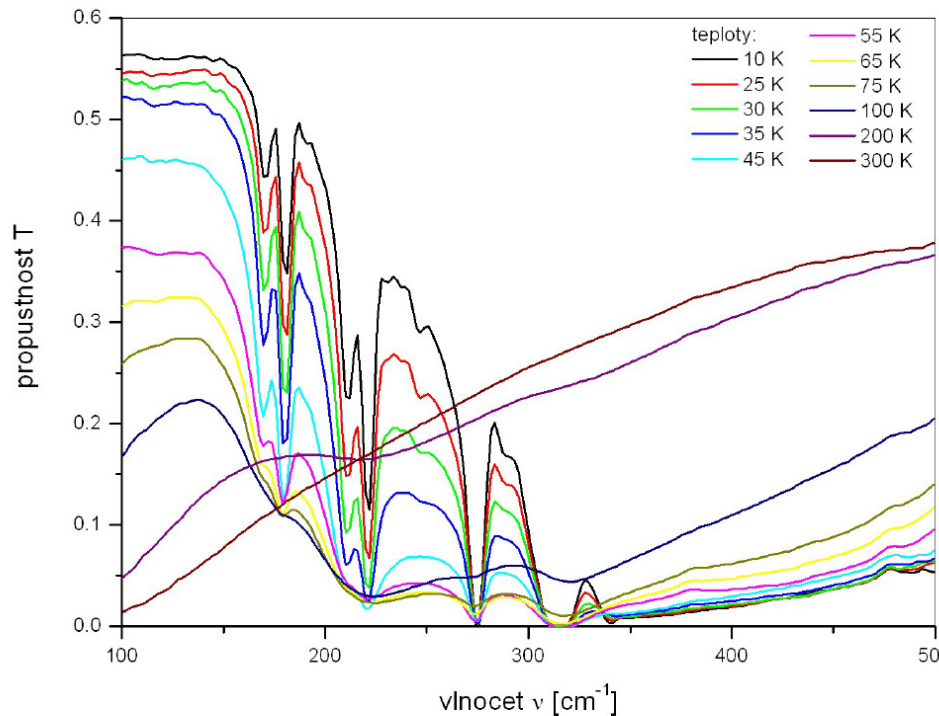


* This chart shows ranges with transmission less than 20%; standard thickness: 100 μm; except for: (1) 20 μm; (2) 200 μm.

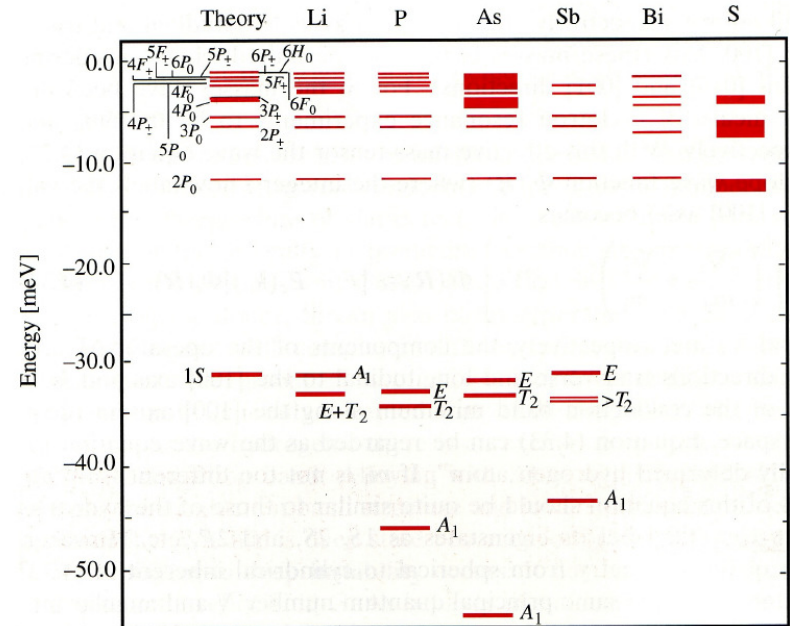
ukázka transmisního měření: dopovaný křemík

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

Bakalářská práce M. Havelka, 2006



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



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

ukázka transmisního měření: supravodivost v olovu

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

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

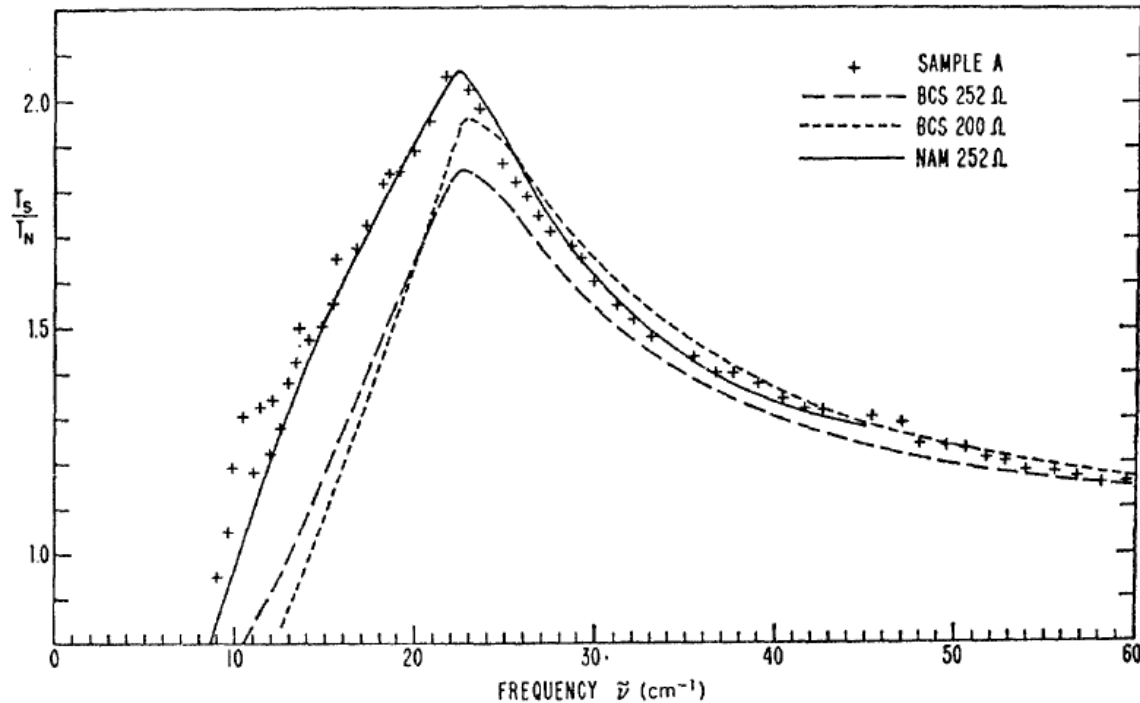


FIG. 5. Detail of transmittance ratio data showing excess of experimental transmittance over that of BCS theory for frequencies at and below the energy gap. The measured film resistance was $252 \Omega/\text{square}$. The 200Ω curve was calculated for an assumed film resistance 20% lower than that determined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

ukázka transmisního měření: supravodivost v olovu

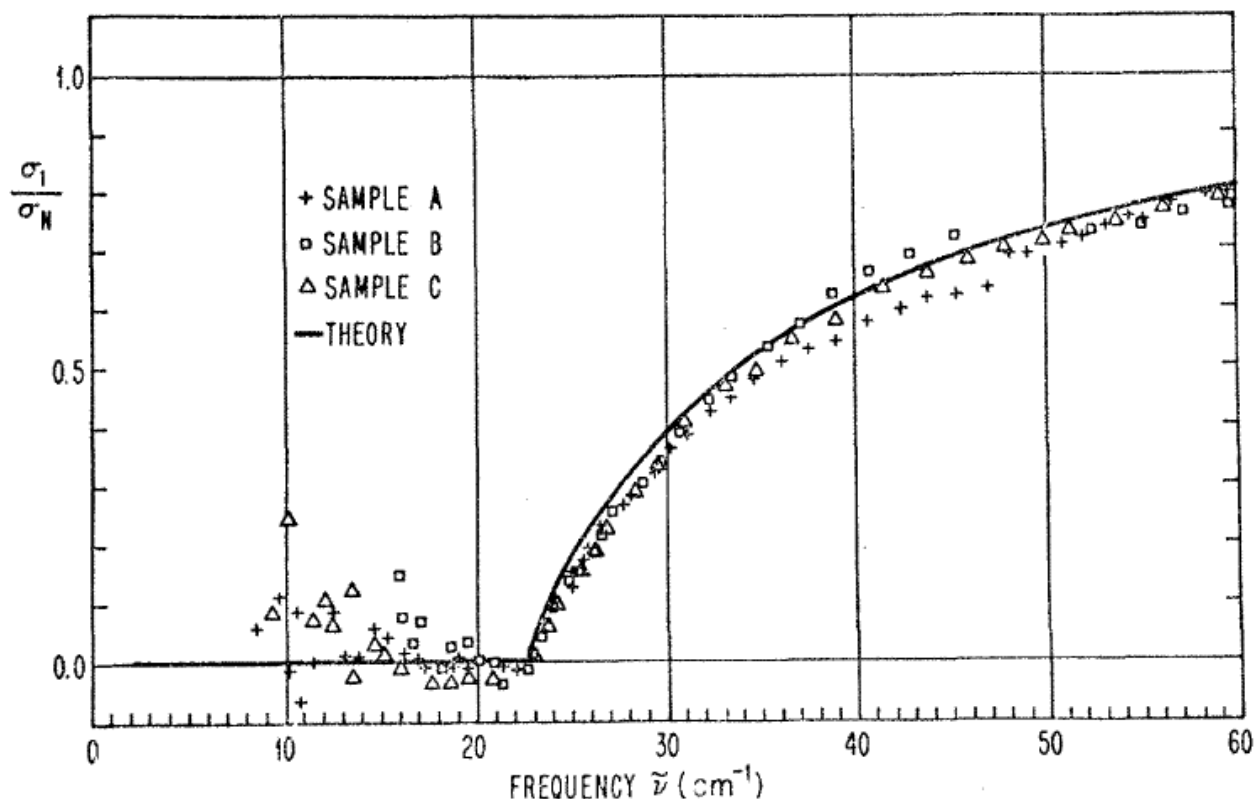
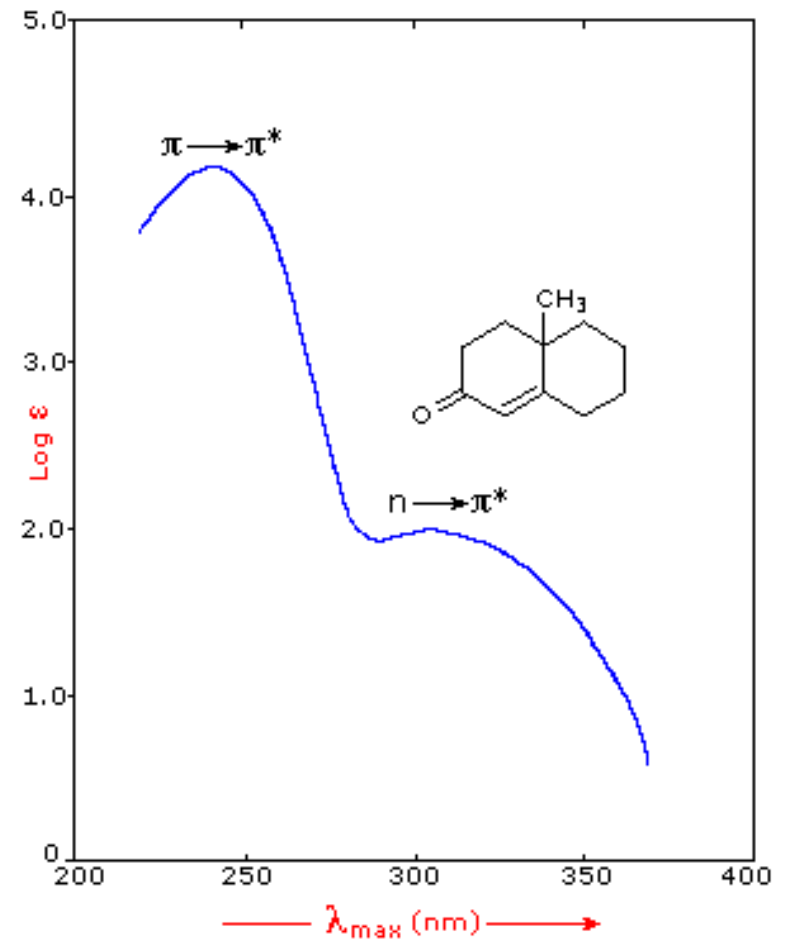
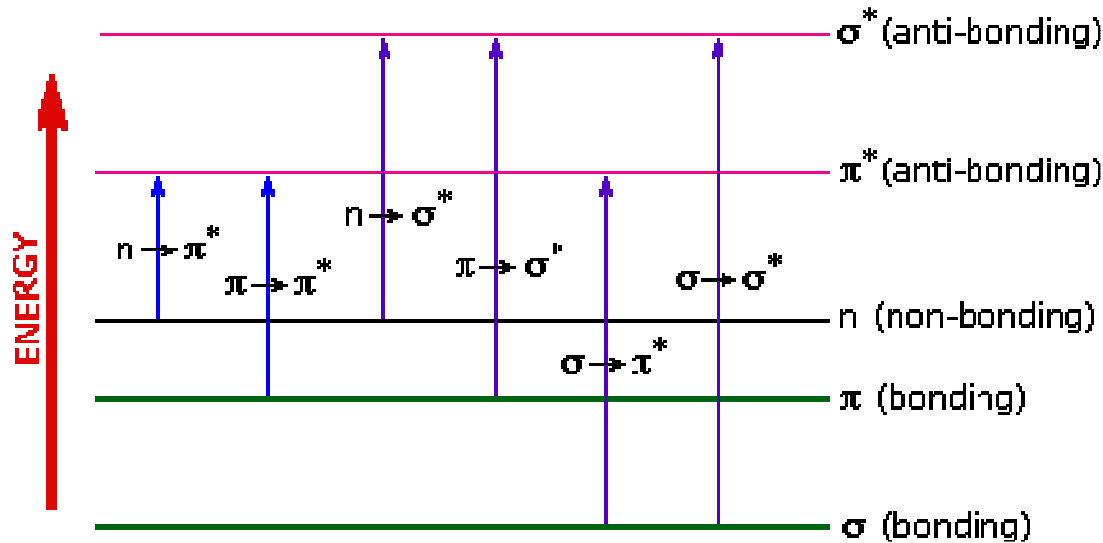


FIG. 3. Results of measurements of the real part of the normalized conductivity of three thin lead films at 2°K, compared with Mattis–Bardeen theory with gap frequency fitted to 22.5 cm^{-1} . To reduce the clutter in the figure, only about one fourth as many points are shown as were taken and recorded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

ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

UV spektrum ketonu
elektronové přechody HOMO-LUMO



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

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

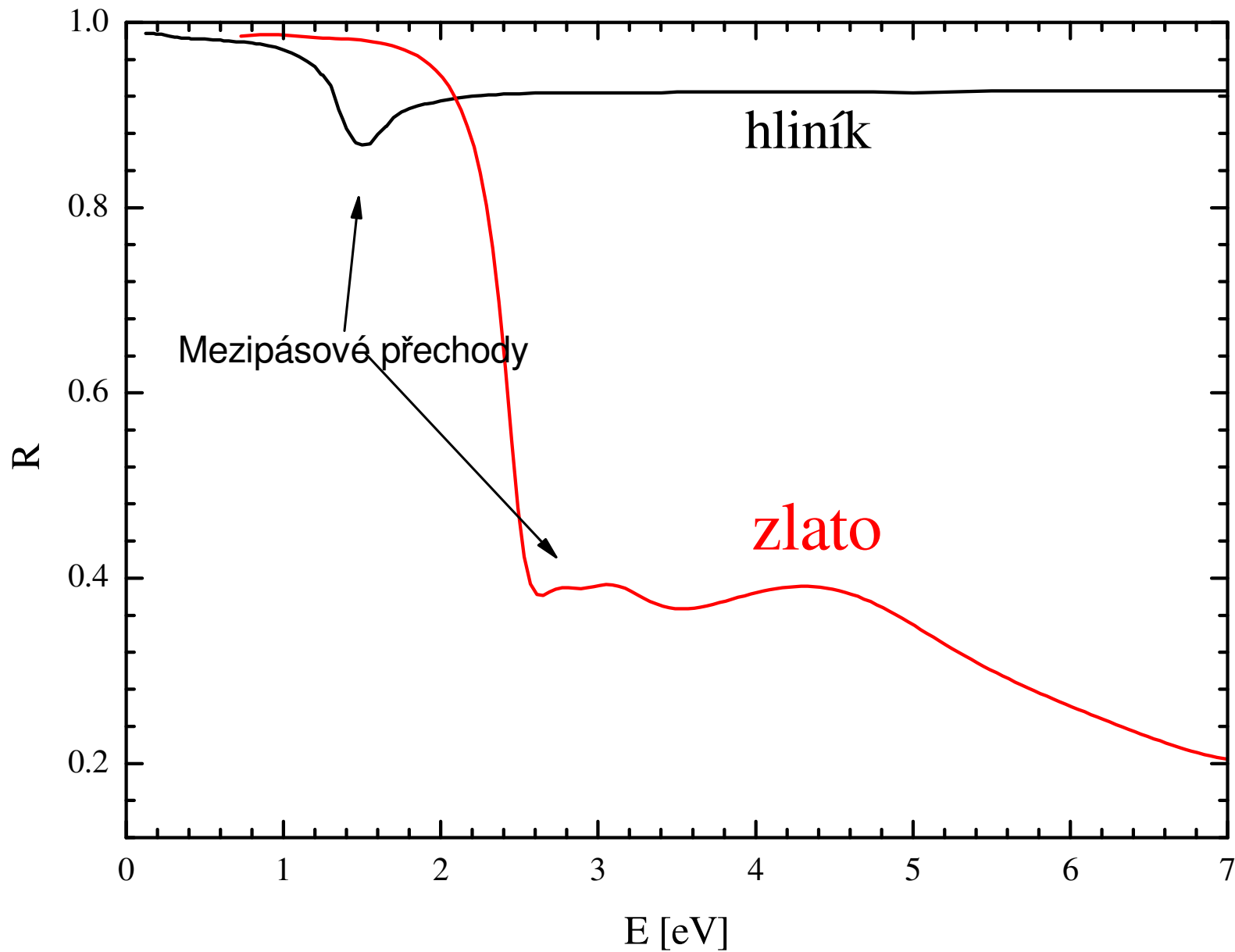
- odrazivost citlivá pouze na k řádově srovnatelné s n , tedy typicky $k > 0.01$, tedy silné absorpční procesy

- měřením R ztrácíme informaci o fázi odrazivosti $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$

Normály pro odrazivost

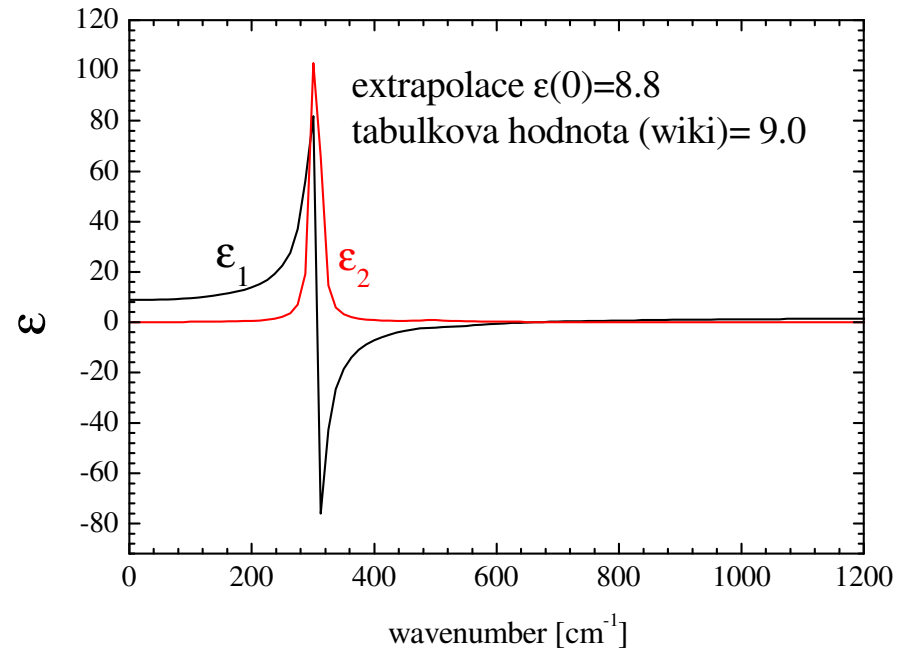
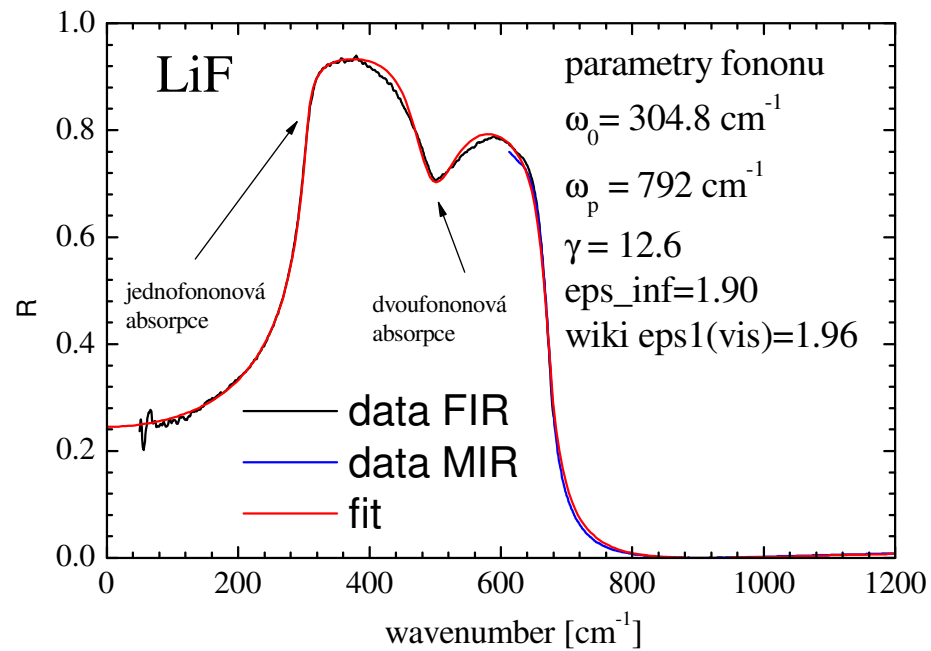
- množství dopadajícího světla je třeba experimentálně zjisti pomocí měření se vzorkem se známou reflektivitou.
- ve střední a vzdálené oblasti se používá vrstva zlata, odrazivost ~ 1 (0.995)
- pro vyšší frekvence se často používá hliník (avšak pozor na Al_2O_3), nebo jiné normály (Si). Normály je potřeba kalibrovat buď elipsometricky (absolutní měření), pomocí přístavku V-W nebo pomocí měření s goniometrem.
- výměna vzorku za referenční vzorek přináší nejistotu do měření (ref. vzorek může odchylovat paprsek jiným směrem). Typická nejistota cca 2% na velkých vzorcích, na malých vzorcích i větší.
- nejpřesnější normalizace je in-situ napařováním (Au nebo Al). Relativně přesně normalizuje i velmi malé vzorky (menší než 1mm) s typickou nejistotou 0.5%. Více viz C. Homes et al, applied optics 2976 (1993)

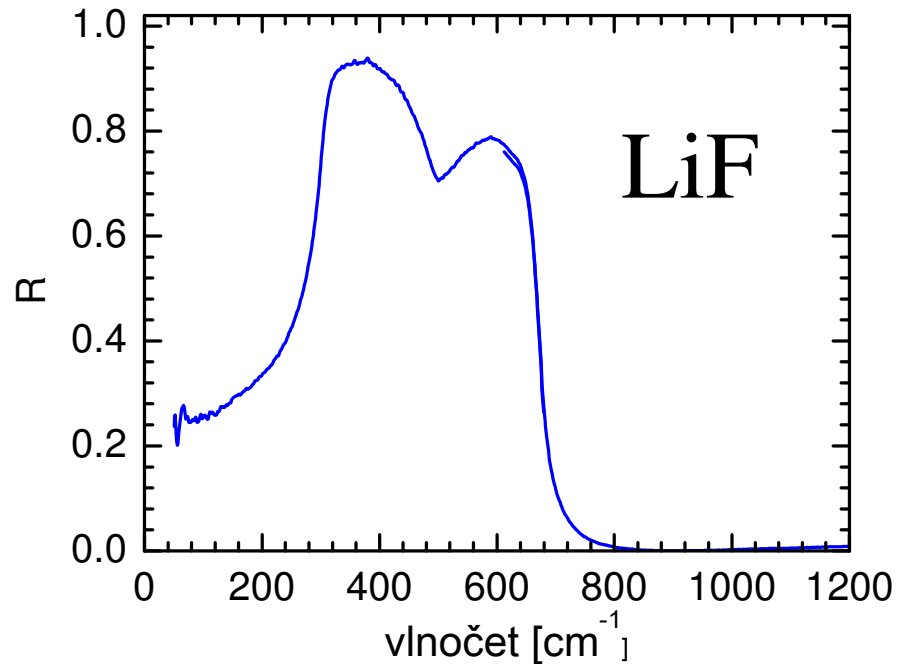
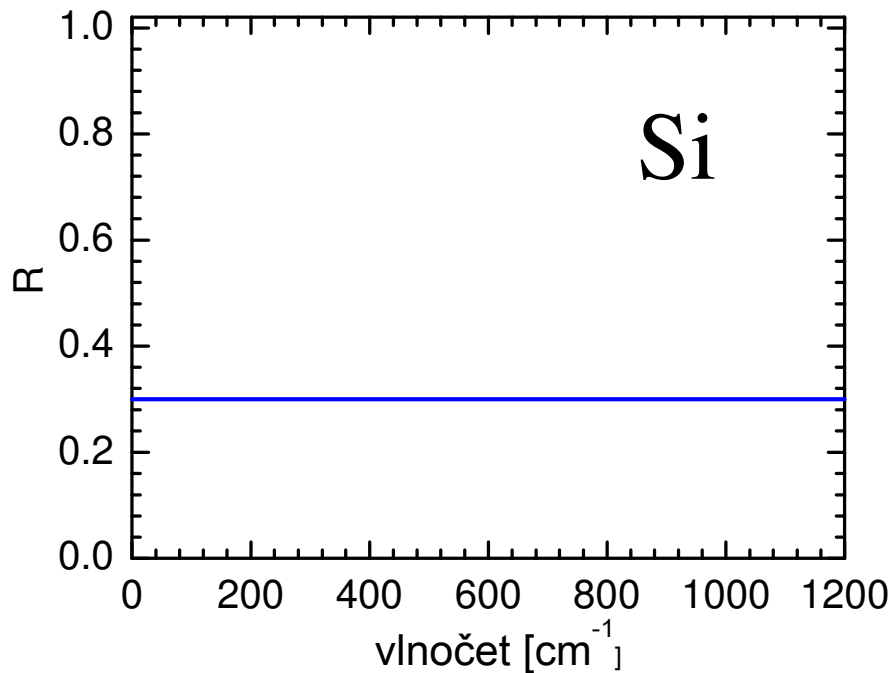
Normály pro odrazivost



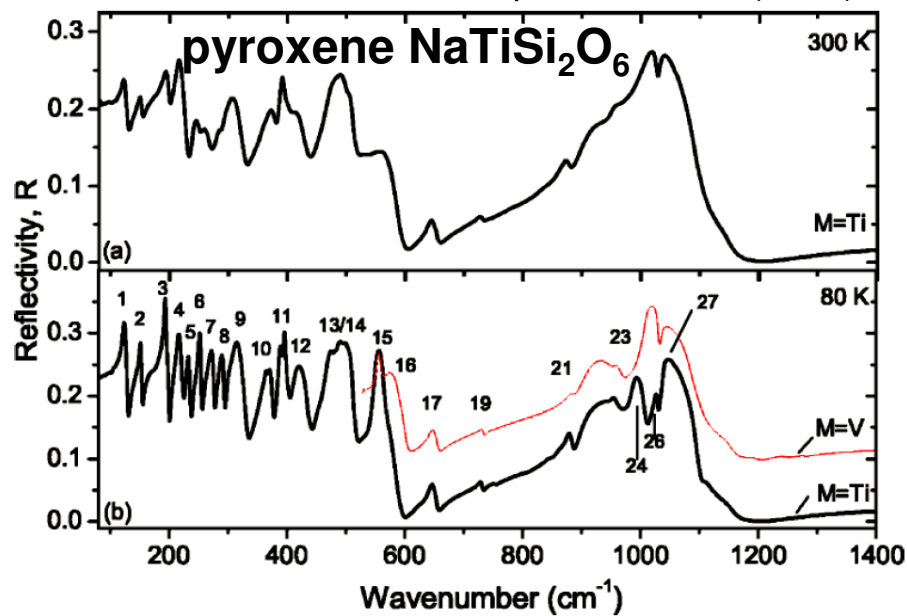
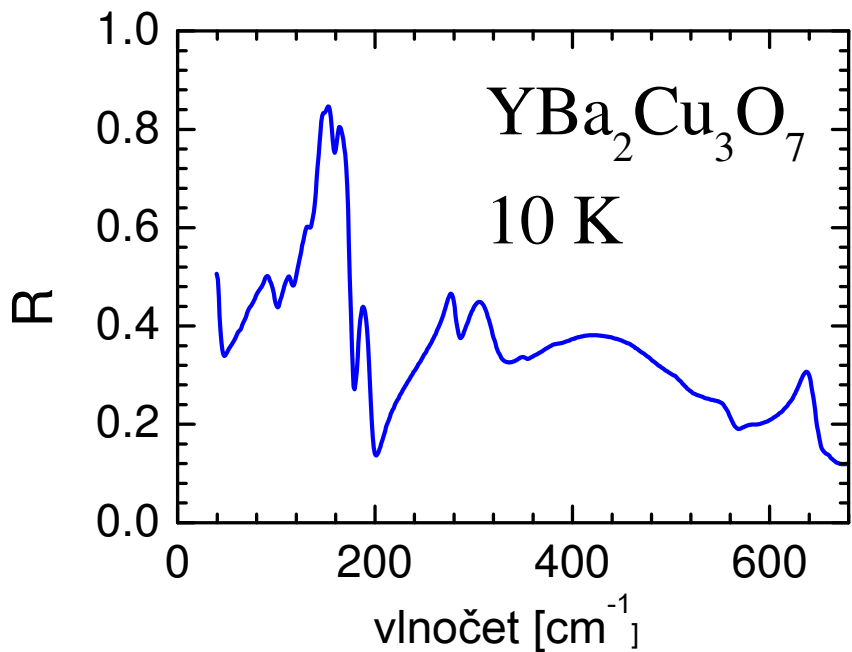
- u hliníku je třeba dát pozor na oxidaci, vznik Al_2O_3
- vysoká odrazivost hliníku až do 15 eV

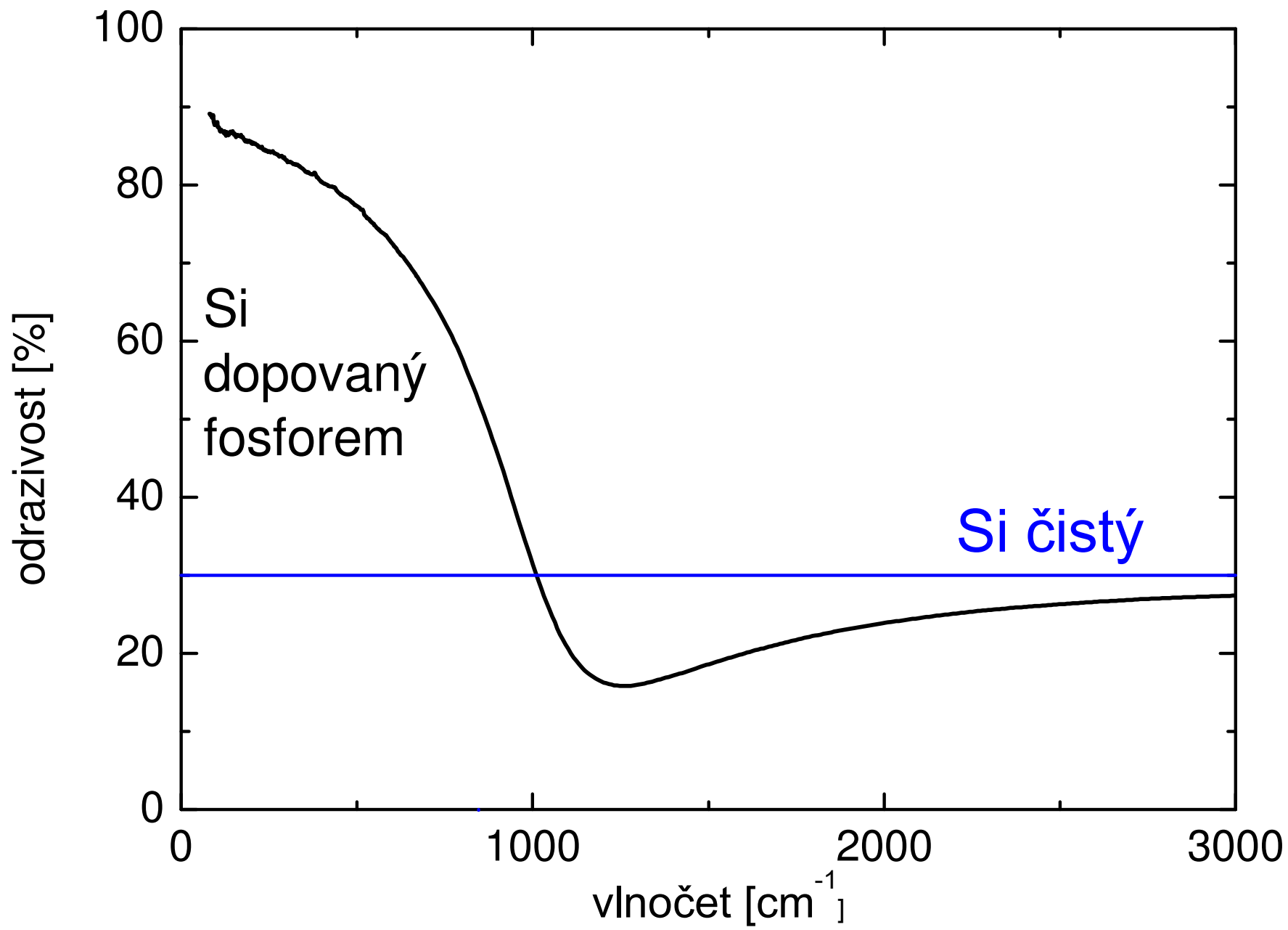
ukázka: IČ Reflektivita LiF

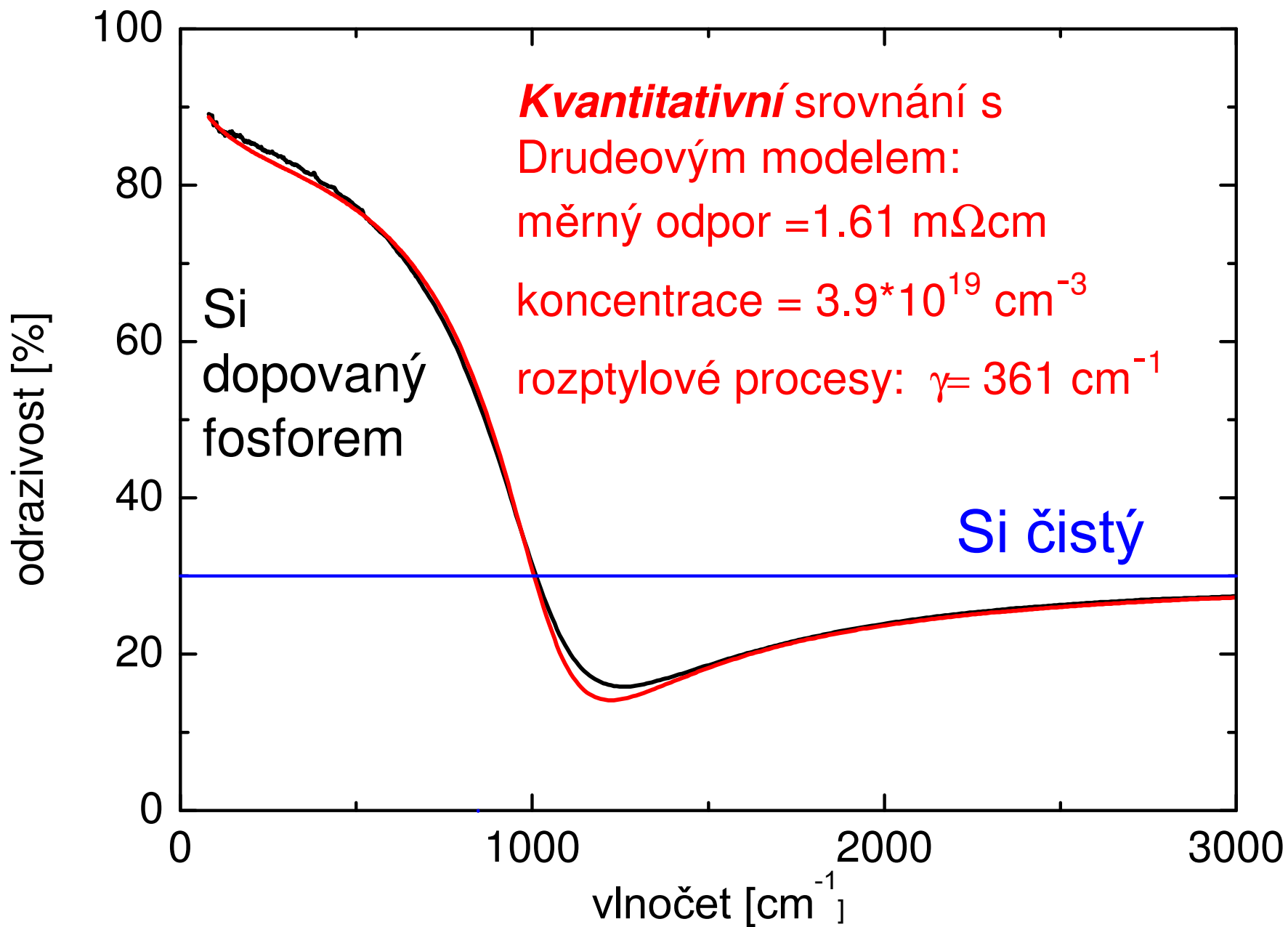




Z. V. Popovic PRB 71 (2005)







Kramersovy-Kronigovy relace pro odrazivost

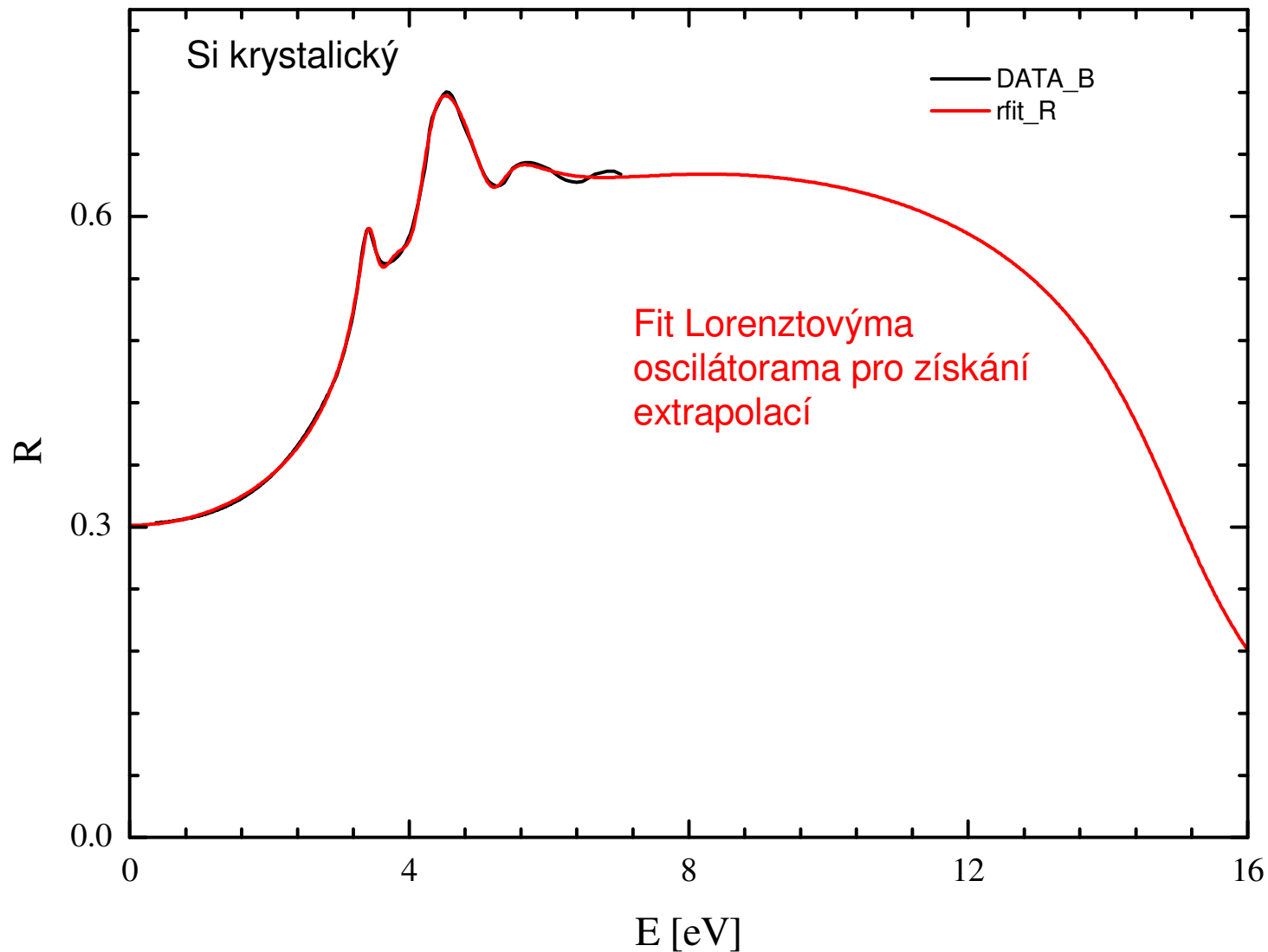
- měřením R ztrácíme informaci o fázi odrazivosti $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$
- při měření R v širokém intervalu frekvencí lze fázi dopočítat pro veličinu

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

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

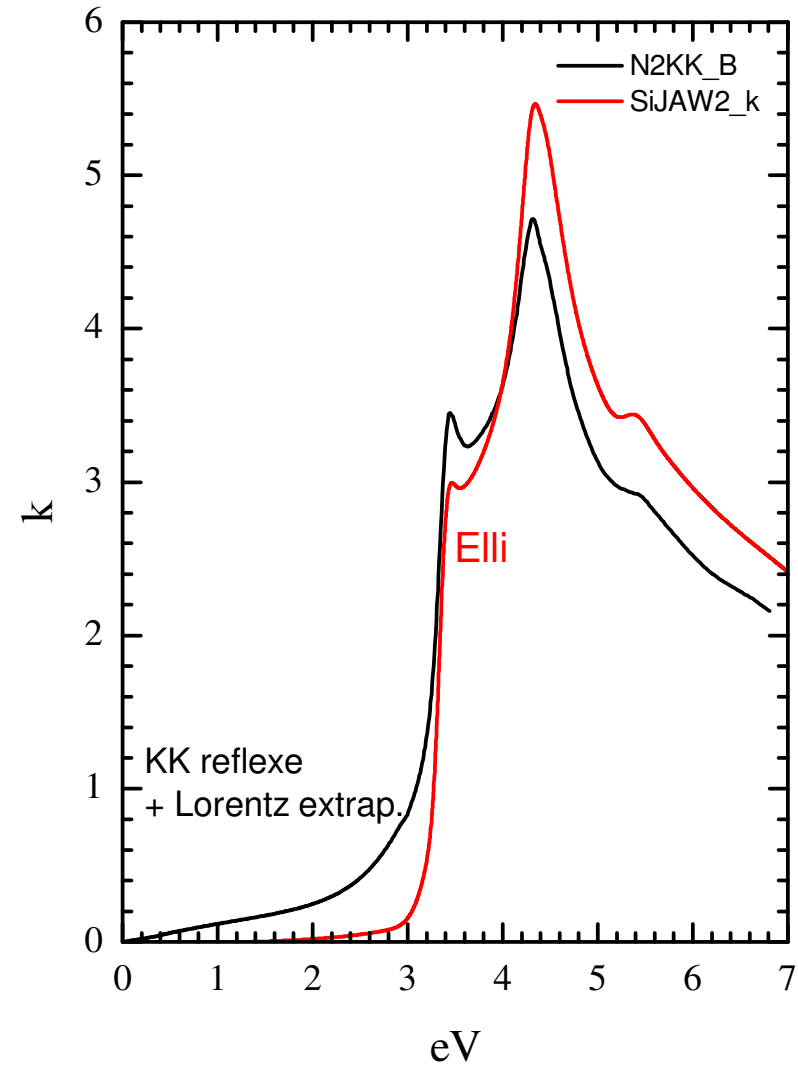
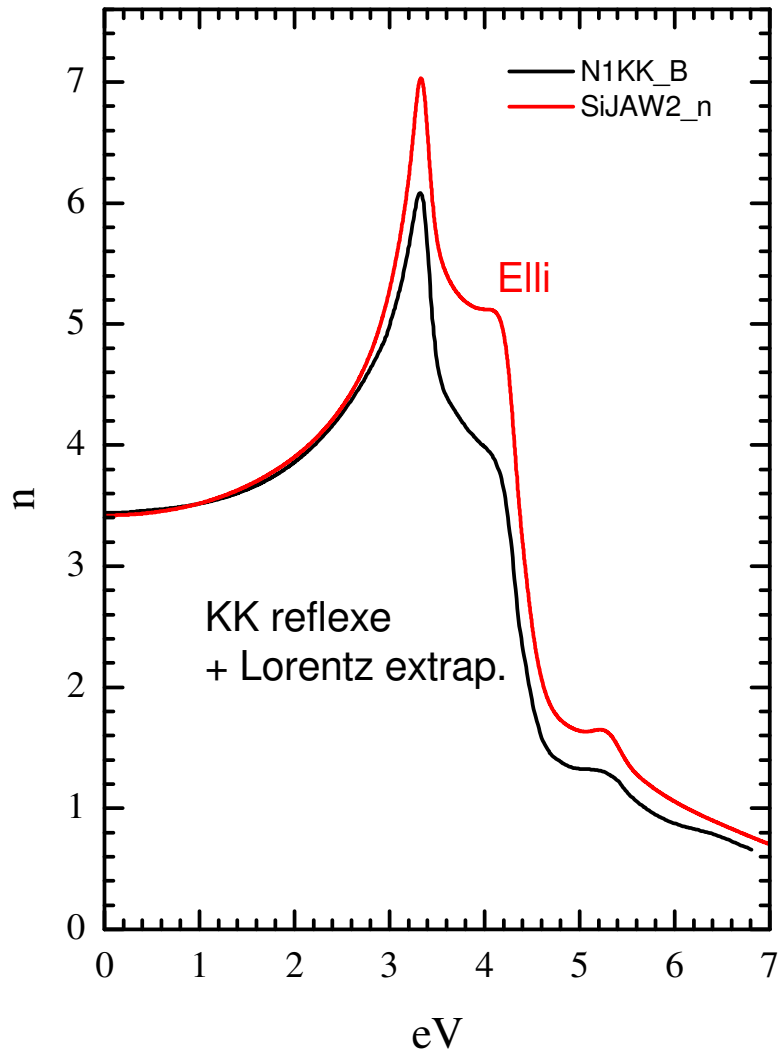
- ze znalosti fáze a amplitude lze dopočítat libovolnou odezovou funkci

Příklad aplikace Kramersových Kronigových relací na reflektivitu křemíku

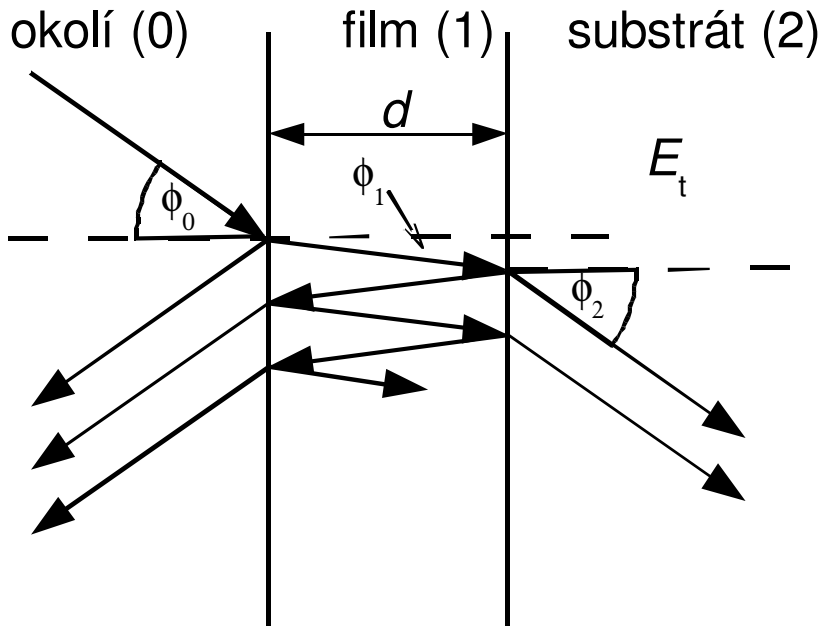


Extrapolace do nižších a vyšších energií získáme pomocí fitu Lorentzovými oscilátory (červená)

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



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)

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

Měření a interpretace vibračních spekter 2013

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

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

Kurz ICP 2013

Brno, Masarykova univerzita, UKB, **27. - 30. května 2013**, prof. Kanický

Speciační analýza - seminář 2013

Skalka u Ježova, **3. - 6. června 2013**, prof. Komárek

Škola molekulové spektrometrie 2013

spektrofotometrie, luminiscenční spektrometrie a chiroptické metody

Brno, Masarykova univerzita, UKB, **12. - 14. června 2013**, dr. Táborský

Seminář Radioanalytické metody - IAA 2013

Praha 8 - Trója, ČVUT, **26. června 2013**, dr. Mizera

14. Škola hmotnostní spektrometrie

Jeseník, Priessnitzovy léčebné lázně, **16. - 20. září 2013**, doc. Cvačka

Kurz NMR

24. - 26. září 2013, dr. Brus

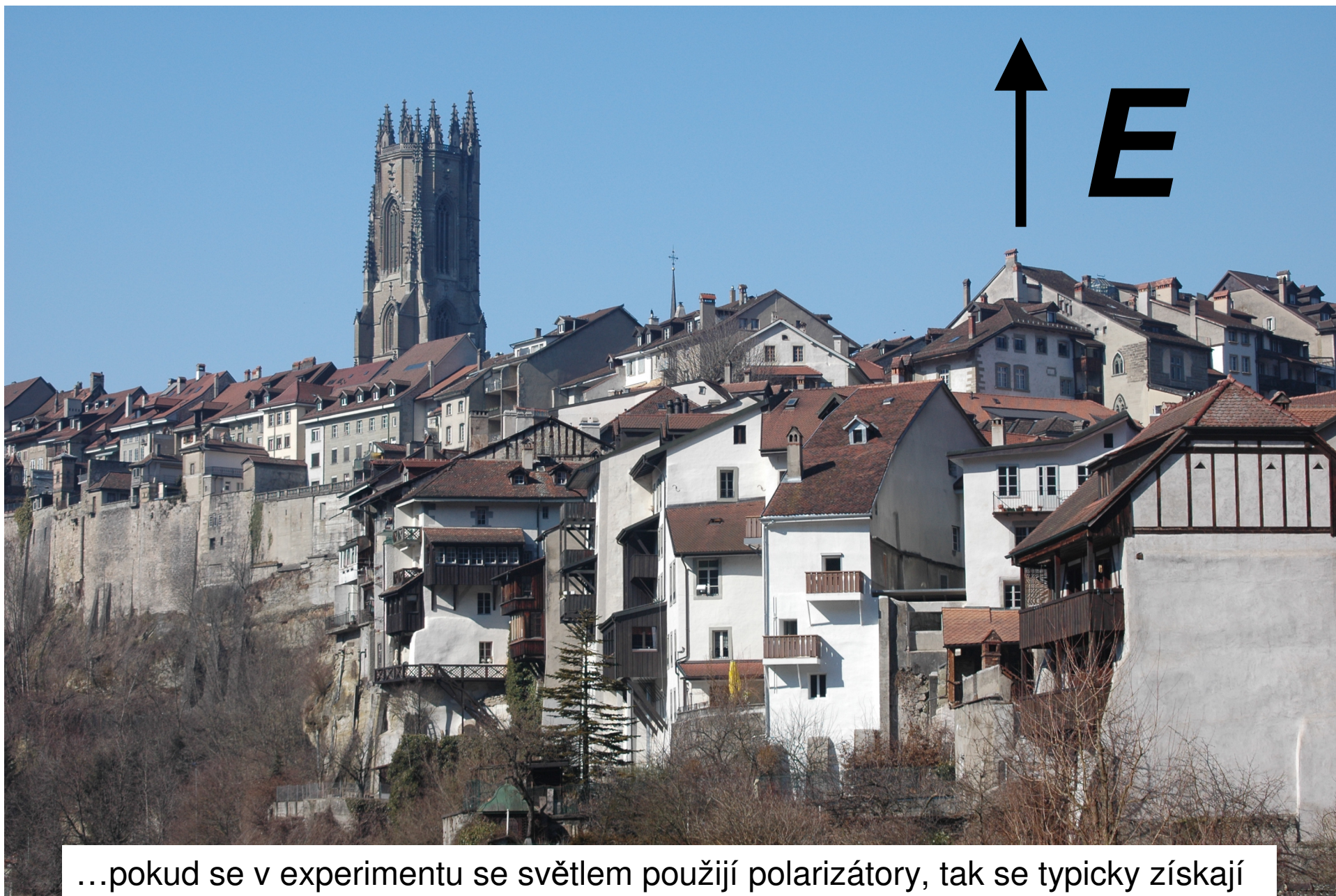
Elipsometrie

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

elipsometrická literatura:

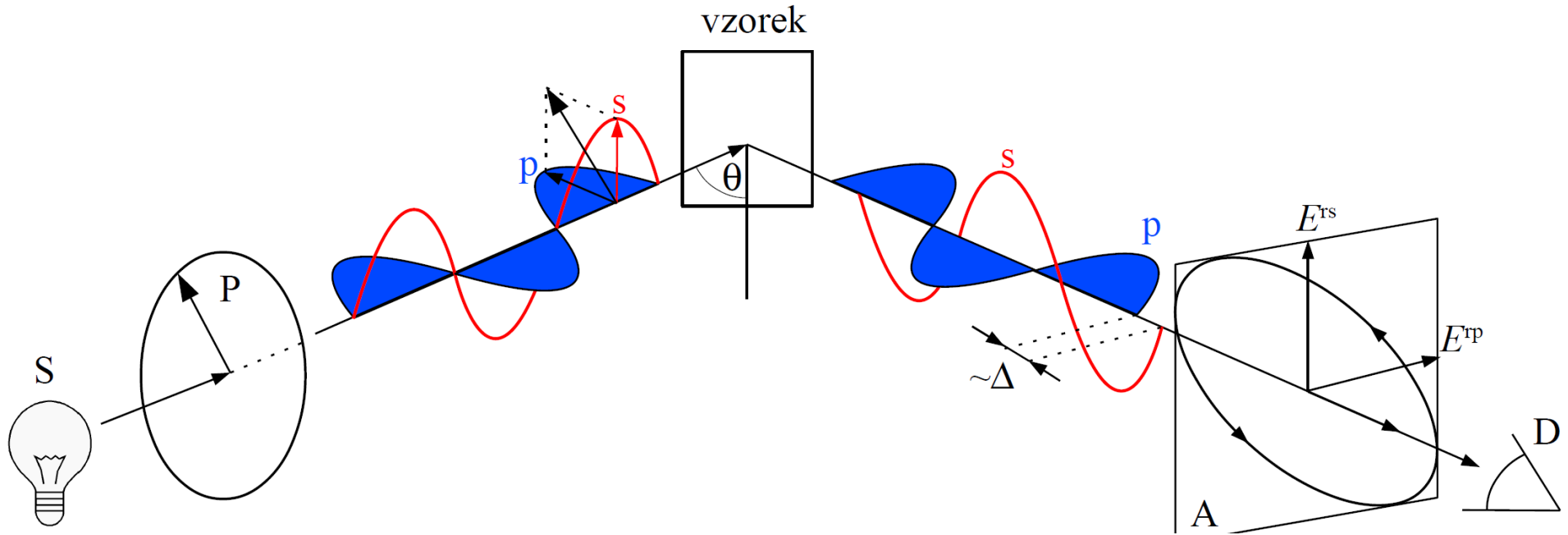
- Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light,
- Handbook of ellipsometry
- Fujiwara: Spectroscopic ellipsometry





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

Princip elipsometrie



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

Měřené veličiny v elipsometrii:

- úhel pootočení elipsy Ψ
- elipticita Δ

\Rightarrow

n, k nebo ϵ_1, ϵ_2
bez dalších předpokladů

základní rovnice elipsometrie

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

Fresnelovy koeficienty:

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

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

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

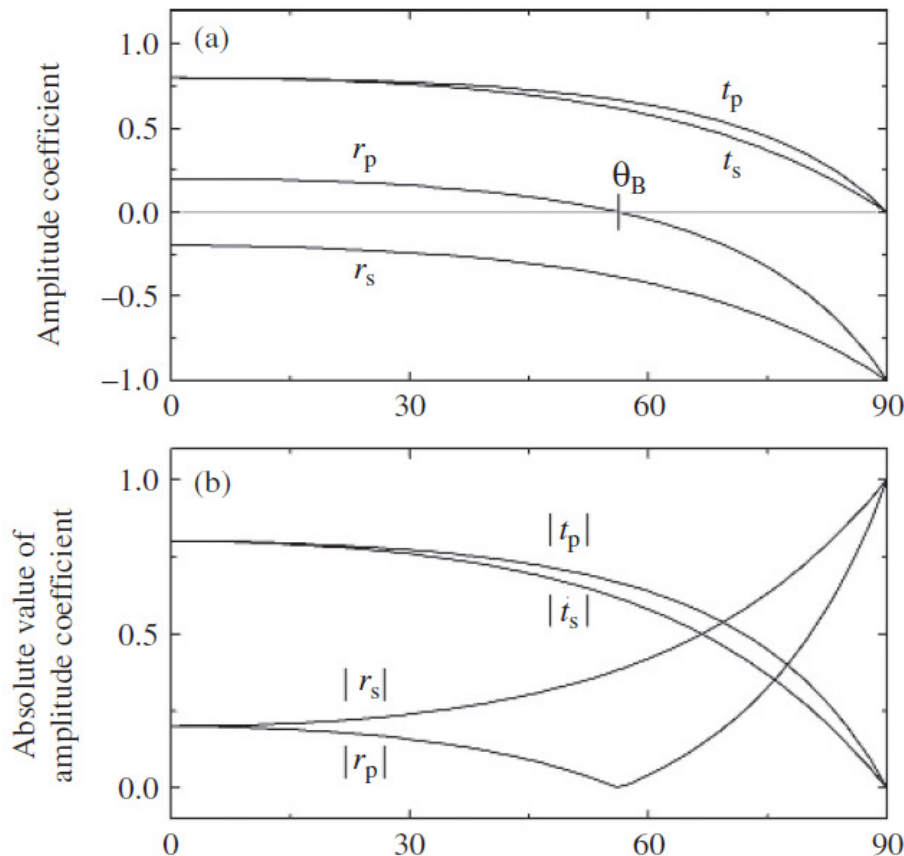
Inverzí výše uvedených rovnic obdržíme v případě polonekonečného izotropního vzorku explicitní analytický výraz pro dielektrickou funkci (jak její reálnou tak i imaginární část):

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

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

Brewsterův úhel a citlivost elipsometrie

rozhraní vzduch – sklo



zdroj Fujiwara

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

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

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

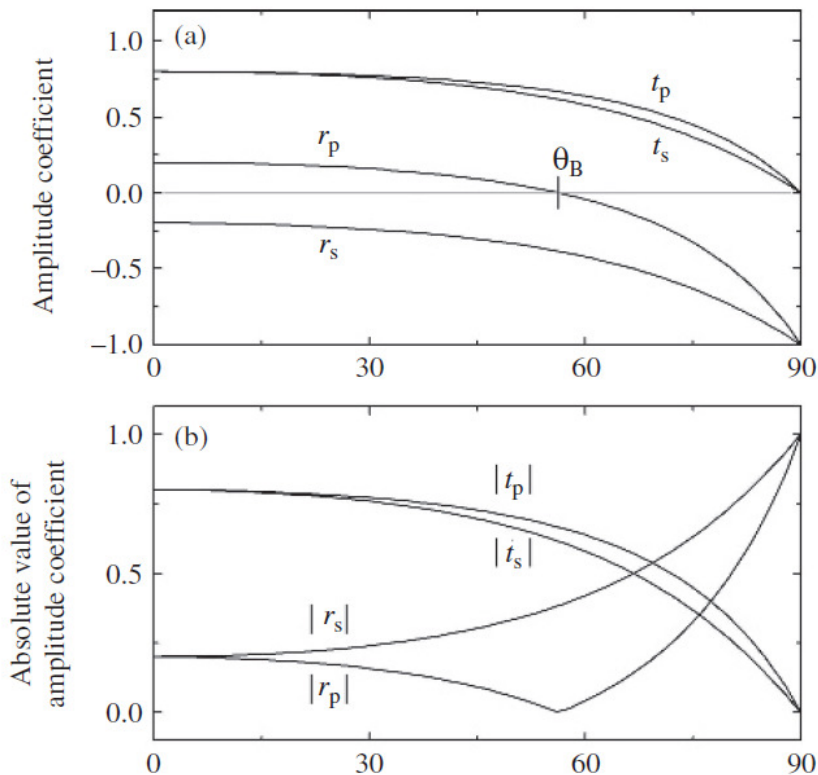
Jelikož přesně na Brewsterově úhlu v případě izolátorů je $\Psi=0$, je ideální měřit několik úhlů dopadu pod, a nad ním.

- 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.

Zvykáme si na Ψ a Δ

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

rozhraní vzduch – sklo



zdroj: Fujiwara

Vlastnosti Ψ :

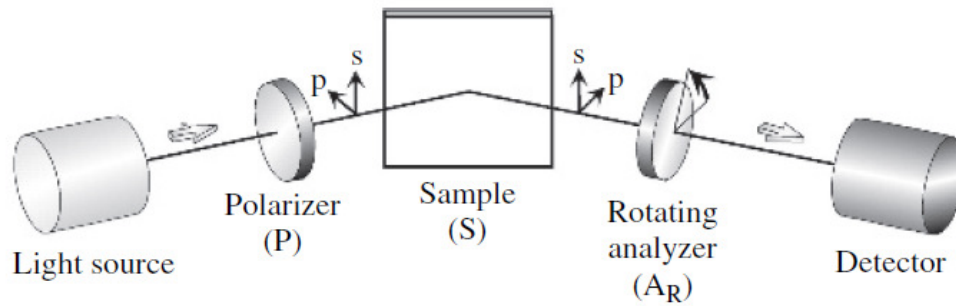
- Ψ je mírou pootočení roviny polarizace po odrazu. Při polarizátoru $P=45^\circ$ je hodnota Ψ přímo výsledný úhel polarizace od s složky.
- na Brewsterově úhlu je $\Psi = 0$. V tomto bodě není elipsometrie citlivá, je lepší měřit v blízkosti nad a pod Brewsterovým úhlem.
- objemové izotropní materiály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

Vlastnosti Δ :

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

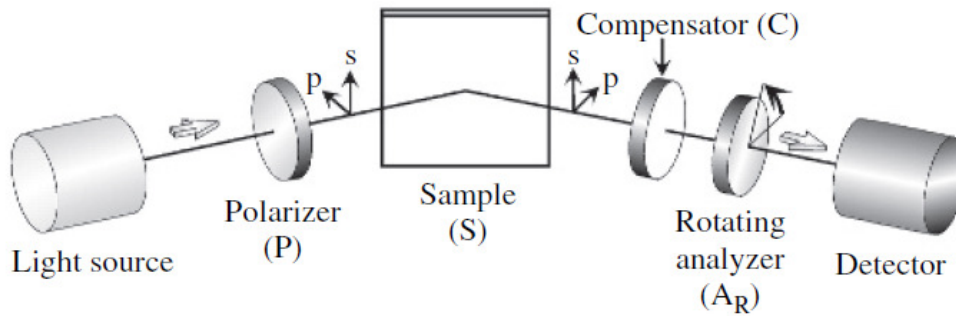
Elipsometrické konfigurace

(a) Rotating-analyzer ellipsometry (PSA_R)



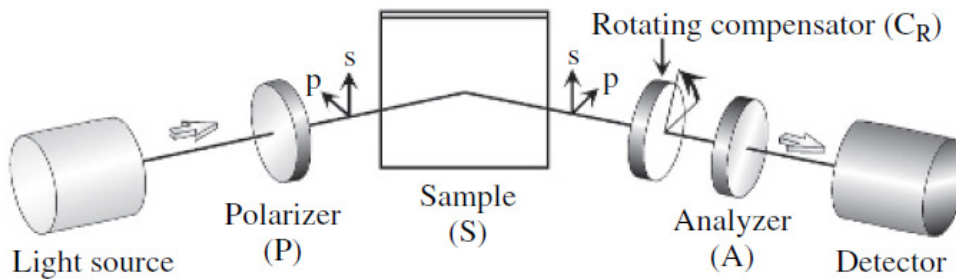
- rotační analyzátor (polarizátor)

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



- rotační analyzátor (polarizátor) s fixním kompenzátořem

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



- rotační kompenzátor

zdroj: Fujiwara

Princip elipsometrie s rotačním analyzátořem (PSA)

Jak experimentálně určit Ψ a Δ ?

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

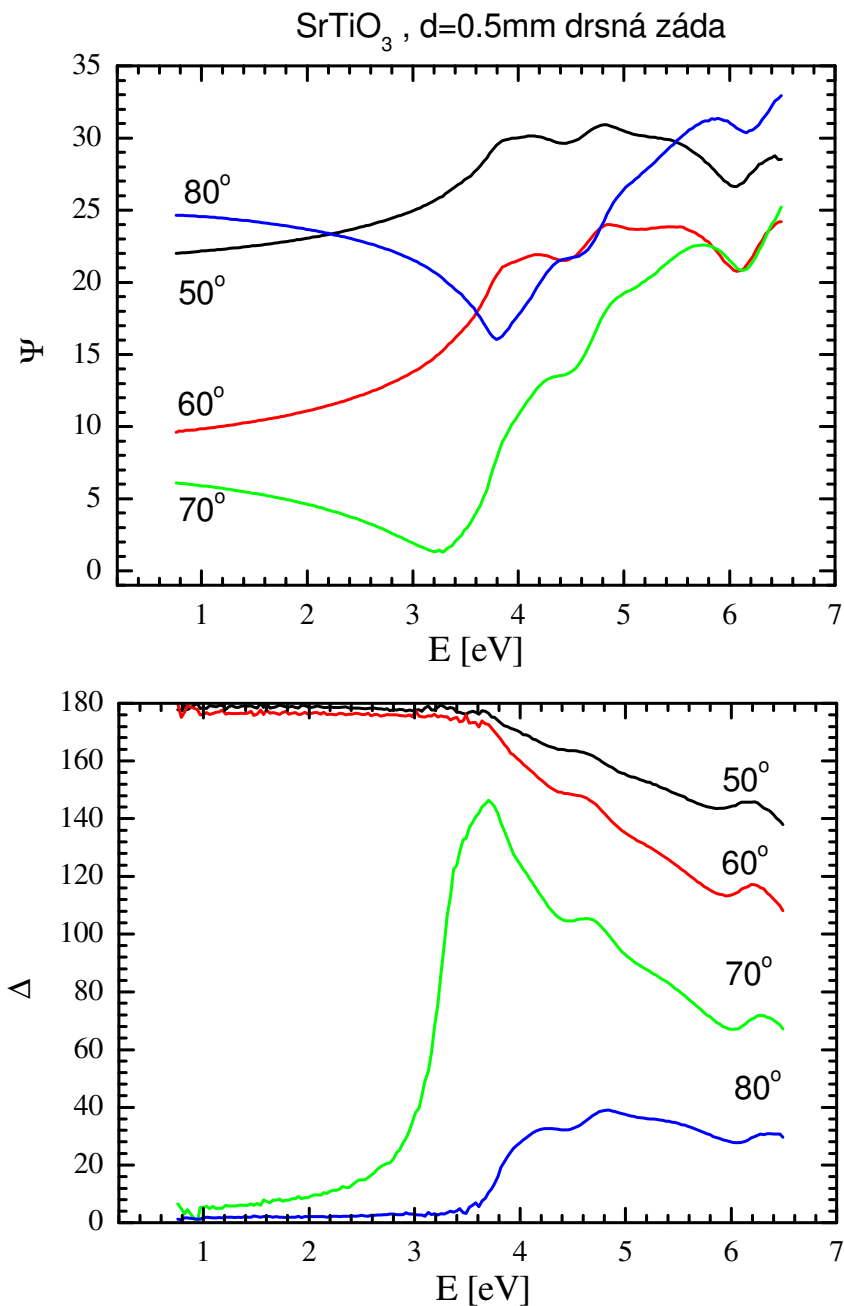
$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P| \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \operatorname{sgn} P$$

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

Elipsometr s kompenzátorem (čtvrt-vlnovou destičkou)

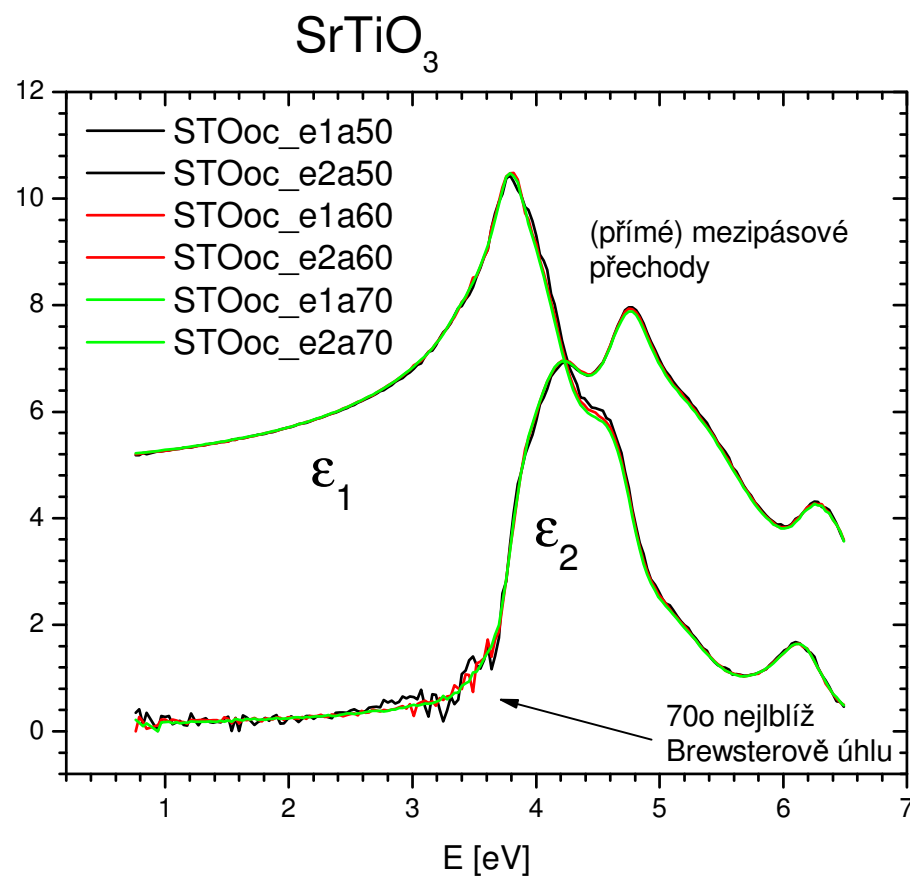
- Fixní kompenzátor umožňuje posunout hodnotu Δ ze slabých míst - 0 nebo 180° . Toto je užitečné při měření izolátorů nebo naopak kovů, kde Δ je blízko 0 nebo 180° . Δ kompenzátoru se jednoduše od naměřených dat odečte. Slabá místa se ovšem pouze přesunou do jiných hodnot Δ .
- Ideální metoda měření je ovšem v situaci, kdy můžeme naměřit několik spekter s různou hodnotou retardace, která eliminuje slabá místa úplně. Jedná se o tzv. elipsometrii s rotačním (proměnným) kompenzátorem. Touto metodou lze získat hodnotu Δ v celém rozsahu $0-360^\circ$ s vysokou přesností. Navíc je možno určit stupeň depolarizace světla odraženého od vzorku.
- 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.

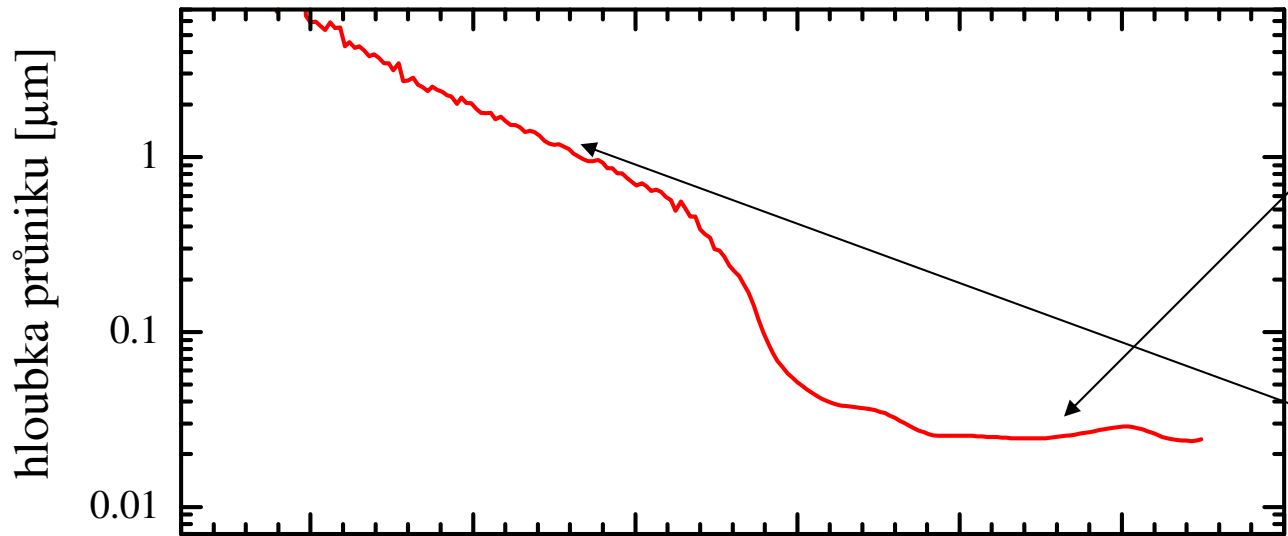
Mezipásové přechody na SrTiO₃ (kubický krystal, opticky izotropní)



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

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

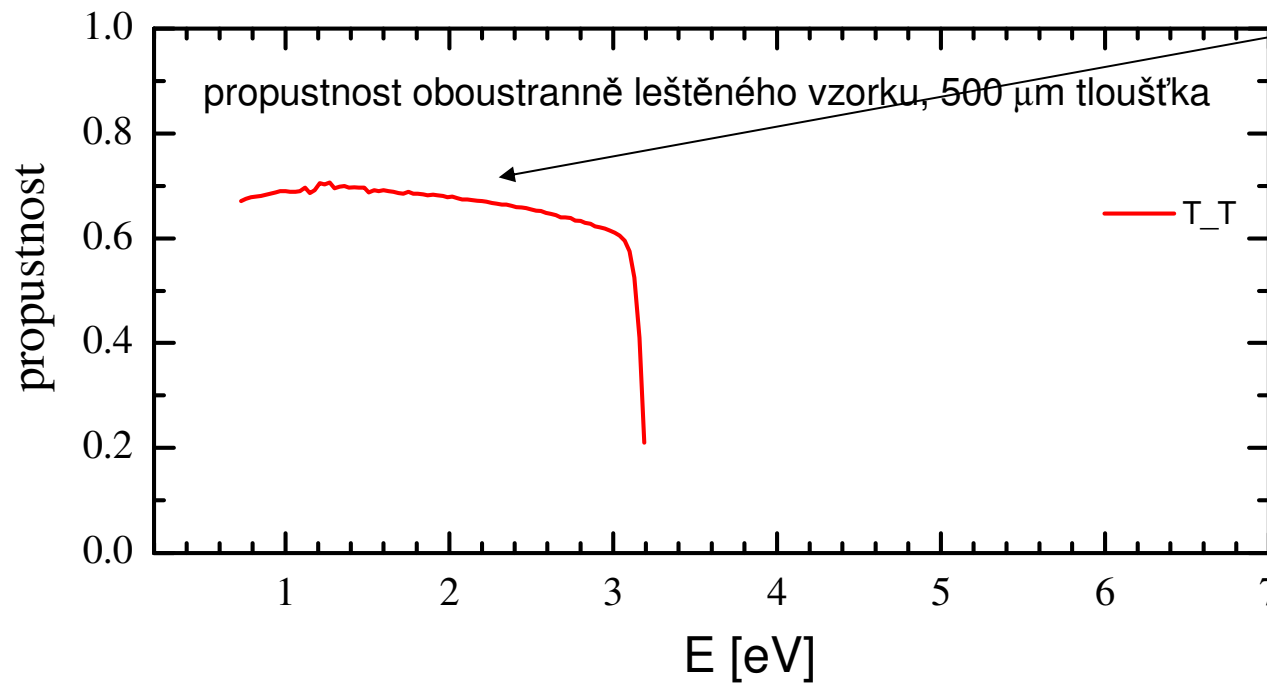




hloubka průniku v
oblasti mezipásových
přechodů ~20-30 nm

hloubka průniku v
zakázaném pásu 1 μm?

nekompatibilní s
transmisí na 500 μm
vzorku.

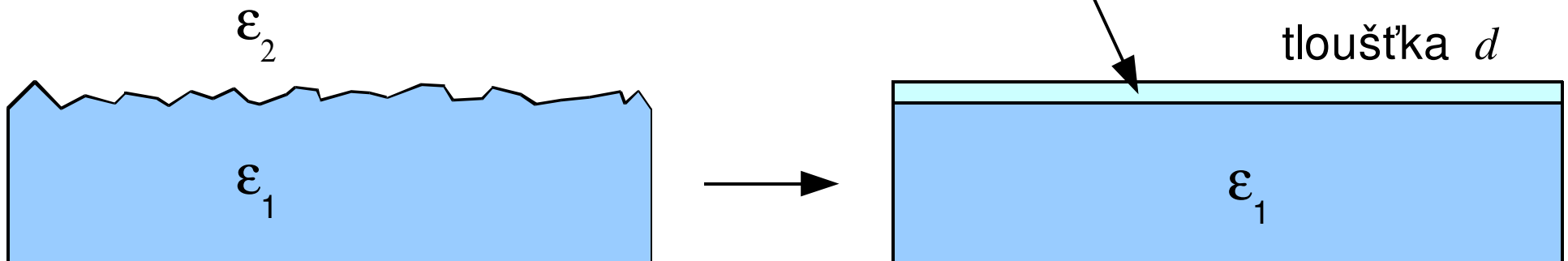


korekce na drsnost povrchu

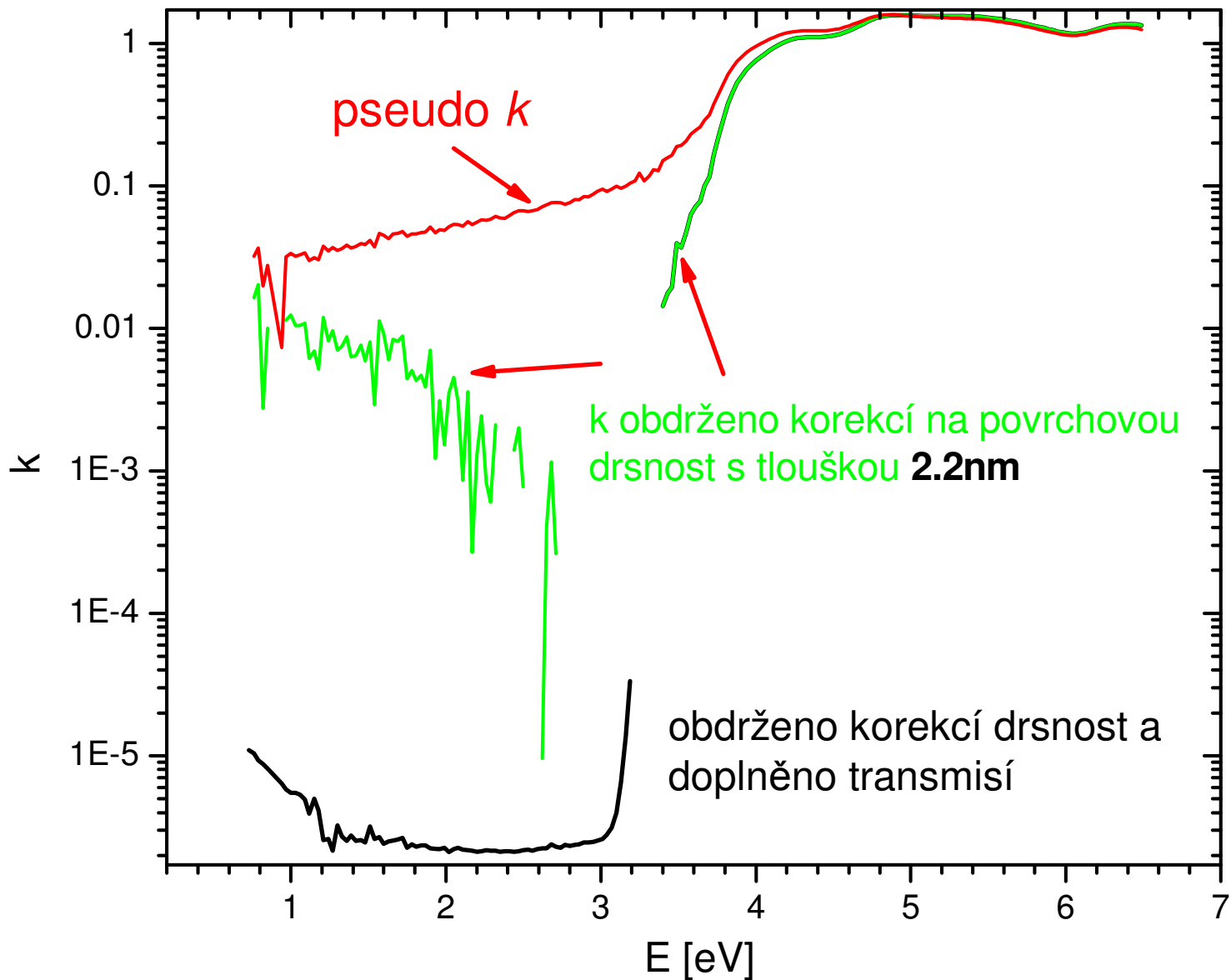
- drsnost (mnohem menší než vlnová délka) je možno „započíst“ a tedy odstranit modelováním pomocí teorie efektivního prostředí
- v situaci, kdy je vektor elektrického pole rovnoběžný s rozhraním, platí

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

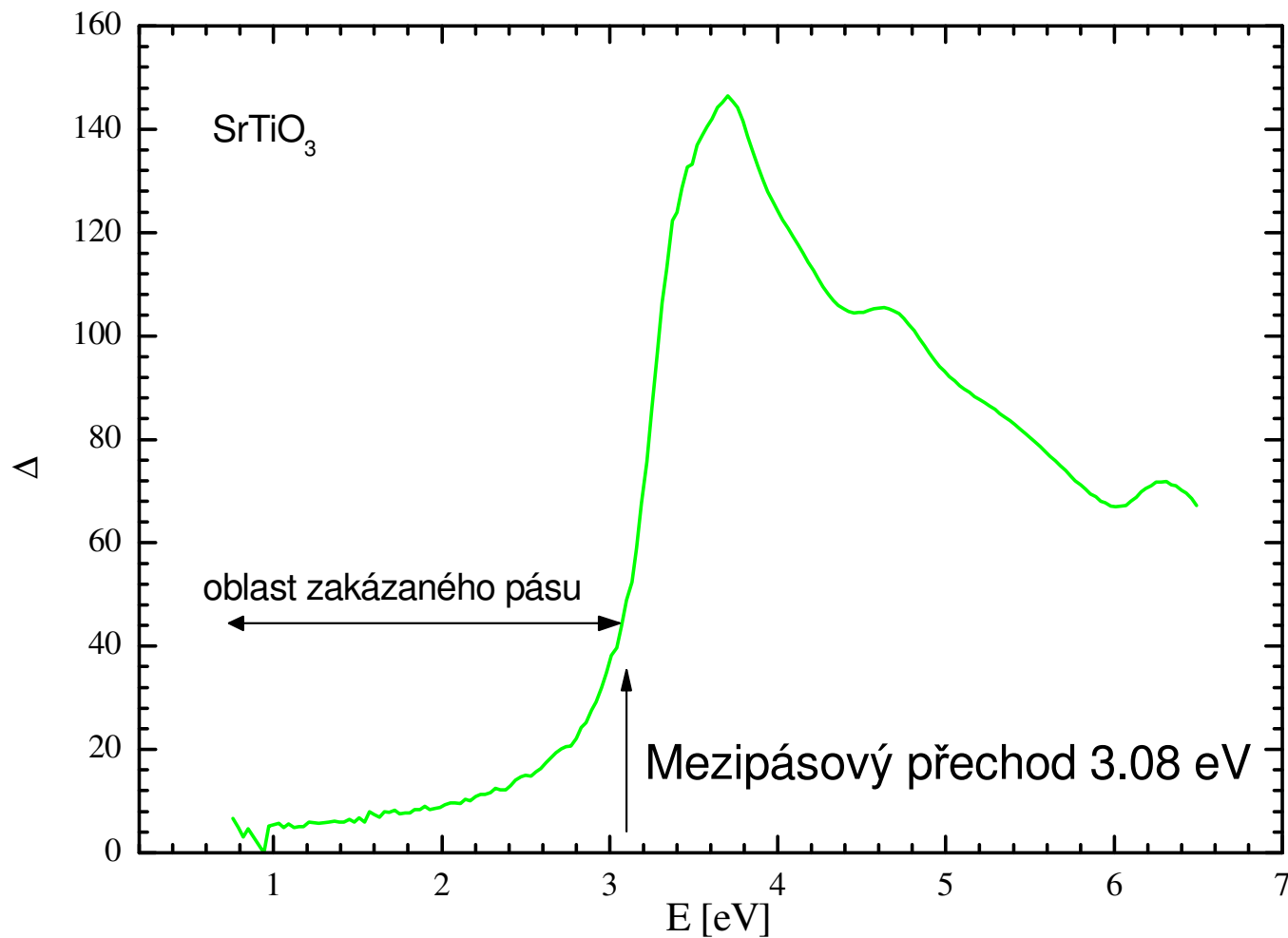
z_1, z_2 , objemové poměry



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 Ψ a Δ .

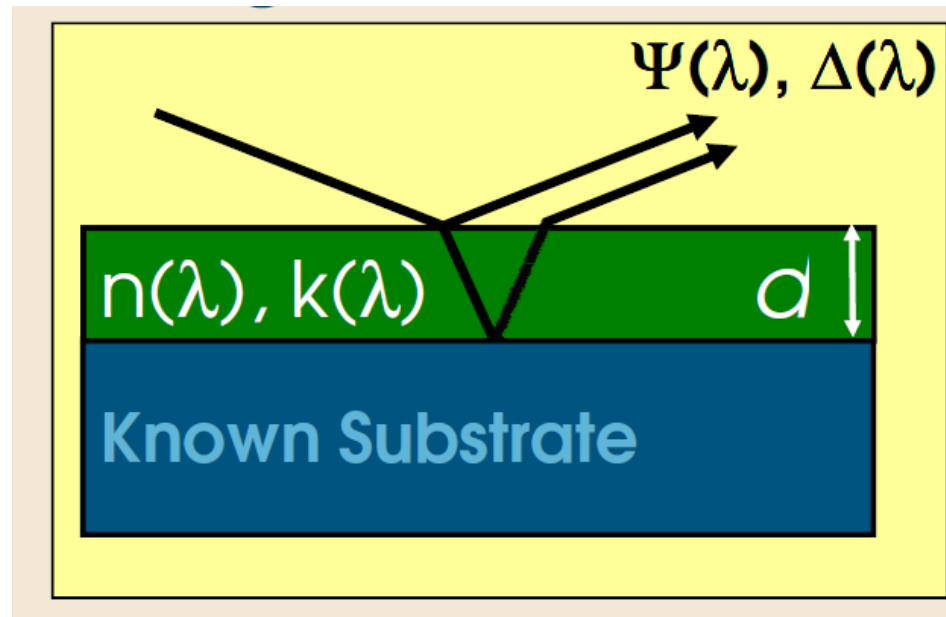


- pomocí korekce na drsnost povrchu lze obdržet již reálné hodnoty k v oblasti zakázaného pásu
- tyto hodnoty lze velmi zpřesnit, pokud se navíc analyzuje i propustnost



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

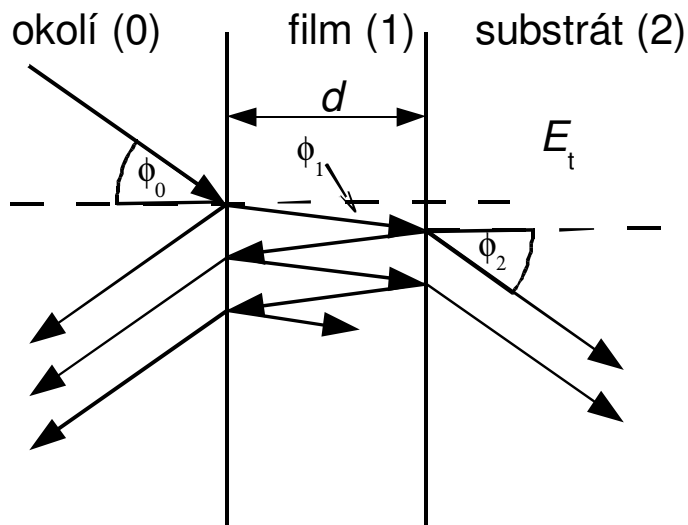
- Klasická úloha v optice tenkých (transparentních) vrstev: urči optické konstanty (reálnou a imag. část indexu lomu- n, k) u vrstvy, jejíž tloušťku d neznáme. K určení optických konstant potřebujeme určit tloušťku. Toto je ovšem třetí parametr, který ze dvou Ψ a Δ již neurčíme.



- Řešení: zjistí další nezávislou informaci nebo zmenši 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 (faktoru β v interferenčních formulích) => VASE (variable angle spectroscopic ellipsometry)



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

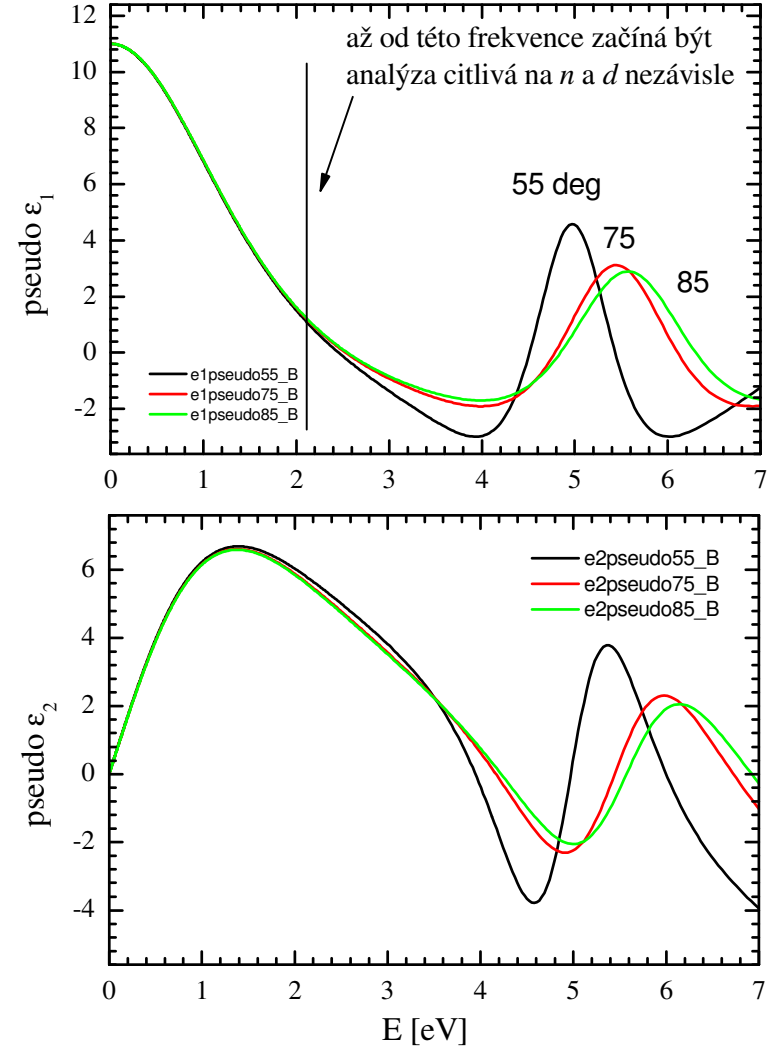
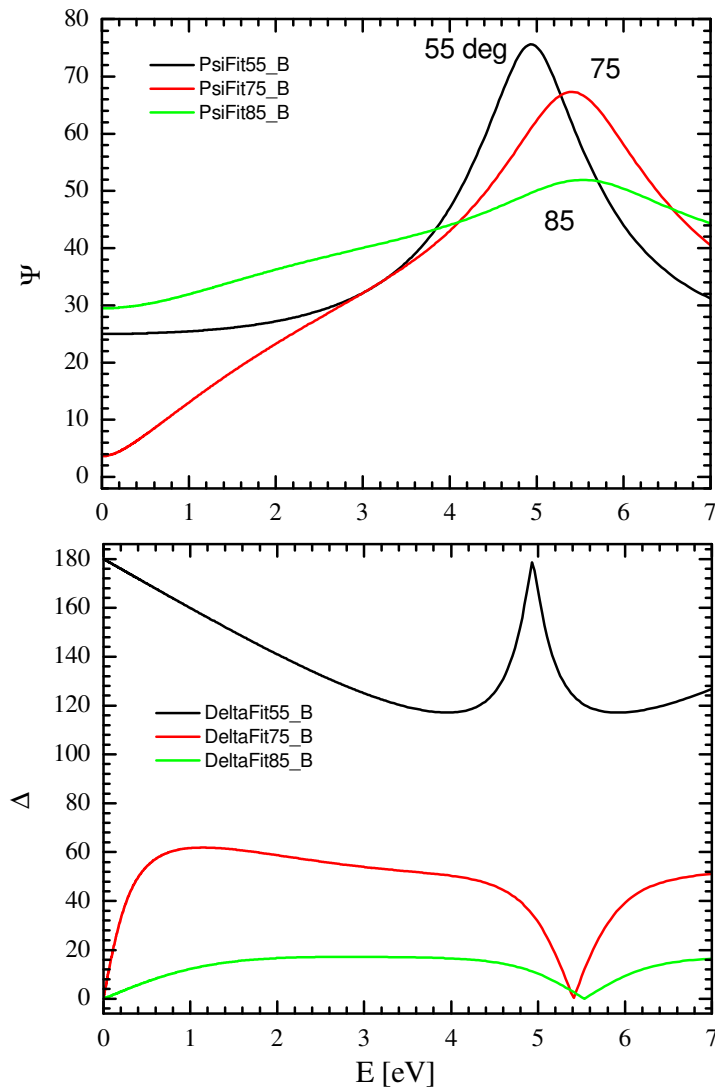
$$t_p^{\text{tot}} = \frac{t_{01p} t_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad t_s^{\text{tot}} = \frac{t_{01s} t_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

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

- Avšak index lomu a tloušťka vrstvy mohou být (jsou) korelované. Korelace se sejme pouze pokud měříme 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.

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



- Převedení na pseudo optické konstanty ukazuje „množství“ nezávislé informace v různých úhlech dopadu. Pseudooptické konstanty jsou optické konstanty vypočtené za předpokladu izotropního polonekonečného vzorku
- Úhlová závislost pseudooptických konstant může být způsobena anizotropií

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:

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

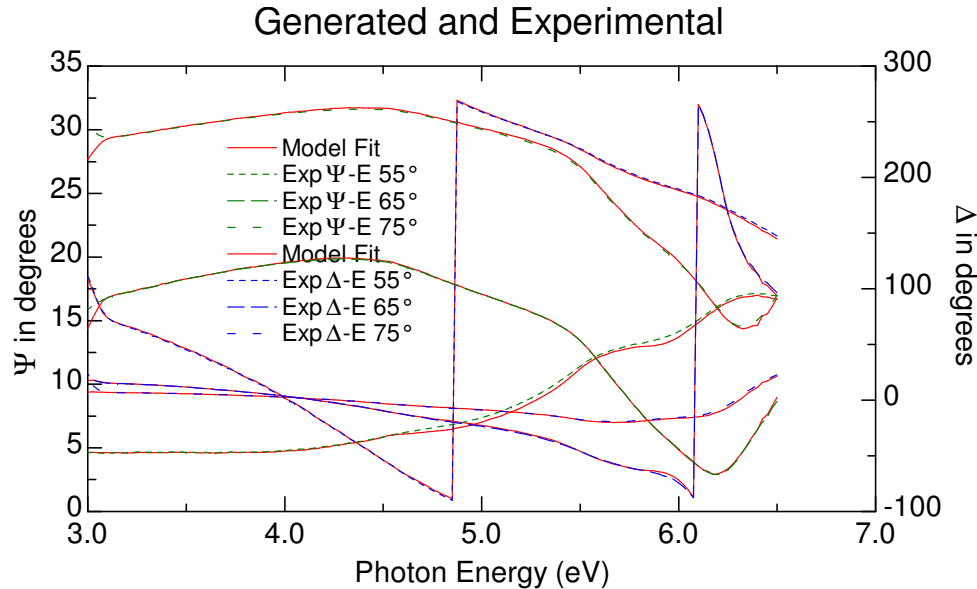
← vážení pomocí chyb

- 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

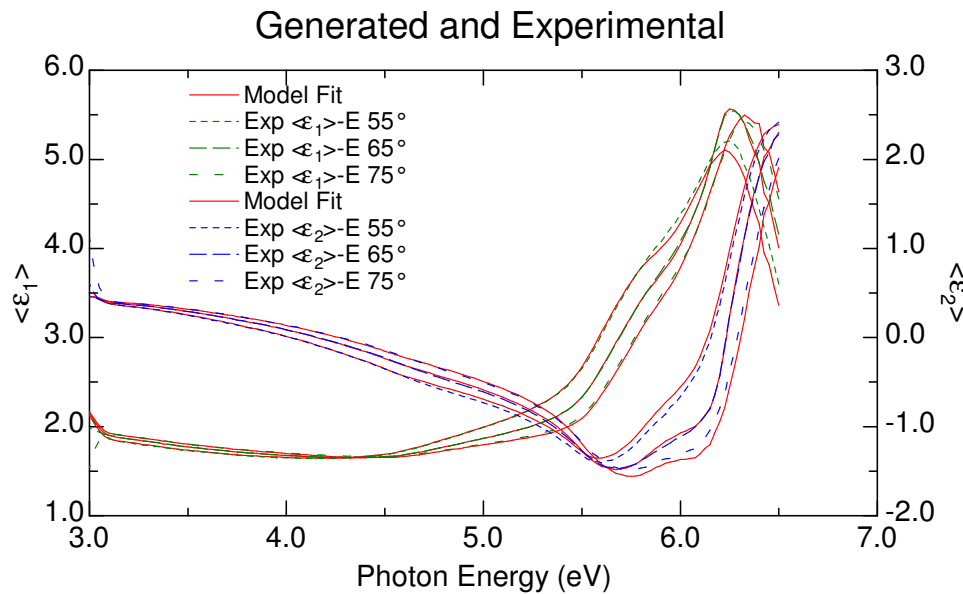
Vyhodnocení výsledku fitu

- 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...
- Regresní program taktéž vypočte 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

NIR-UV příklad 1: tloušťka styrenové vrstvy SAN



- v závislosti Ψ a Δ mohou být špatně čitelné

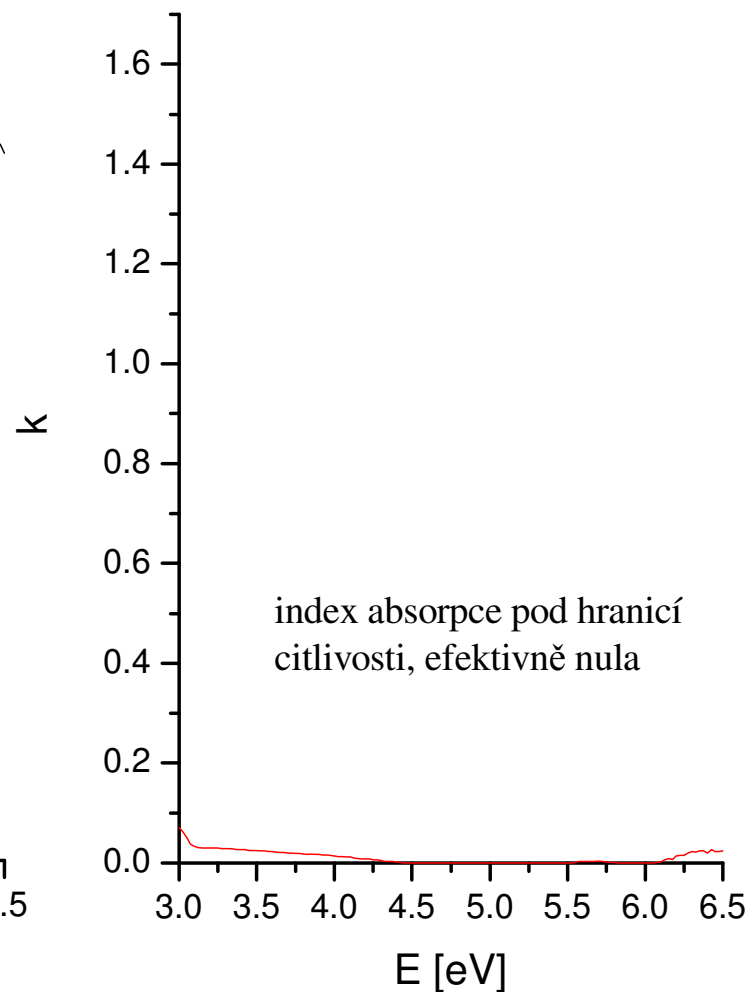
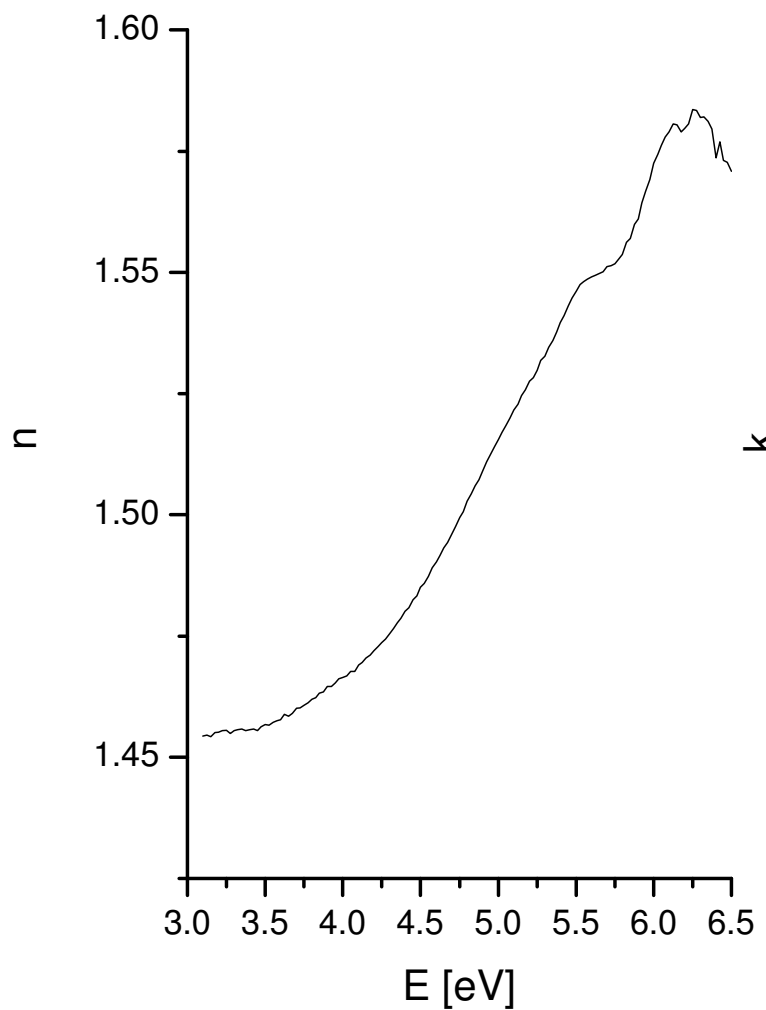


- nezávislost informace v různých úhlech dopadu odhalí přepočítání do pseudo-optických konstant
- modelováno bod po bodu, tzn. dielektrická funkce nezávisle na každé frekvenci + tloušťka. Substrát změřen nezávisle.

NIR-UV příklad 1: tloušťka styrenové vrstvy SAN

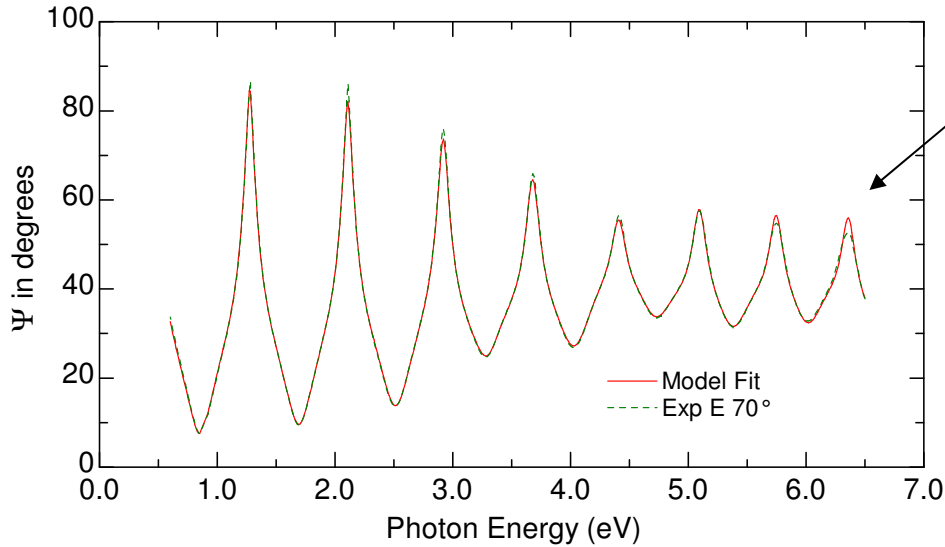
výsledek modelování bod po bodu

tloušťka 60.3 ± 0.3 nm



NIR-UV příklad 2: SiO₂ vrstva na Si

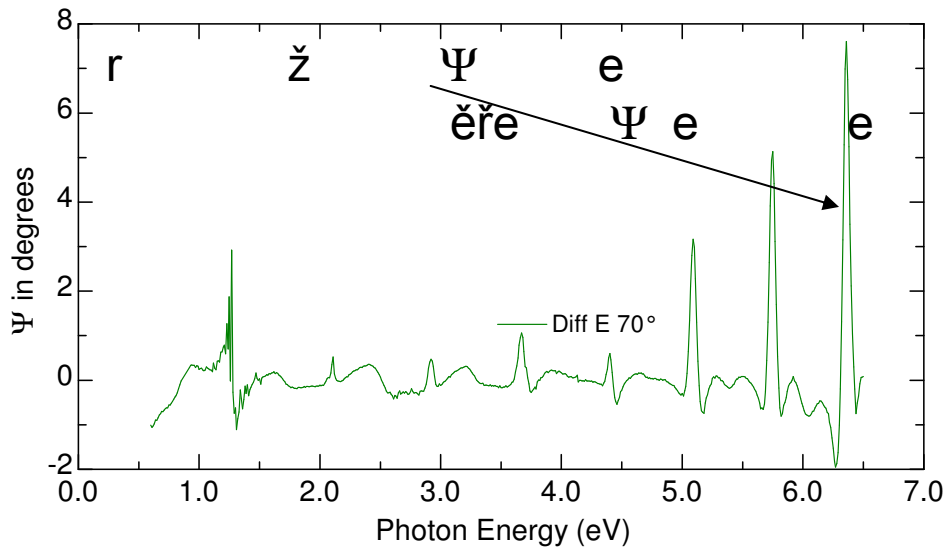
Generated and Experimental



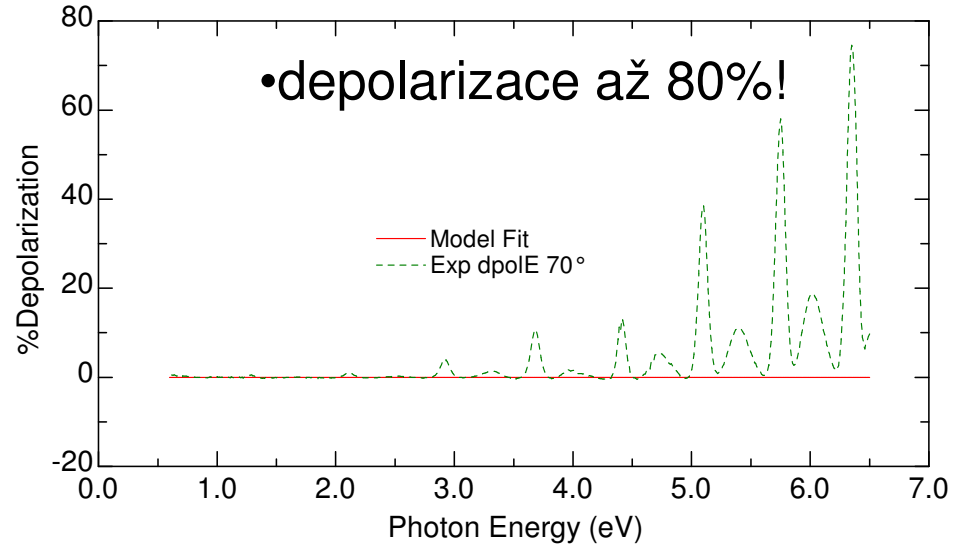
ěře

ř
ě
ř
ě
r
r

Difference: Generated-Experimental Data



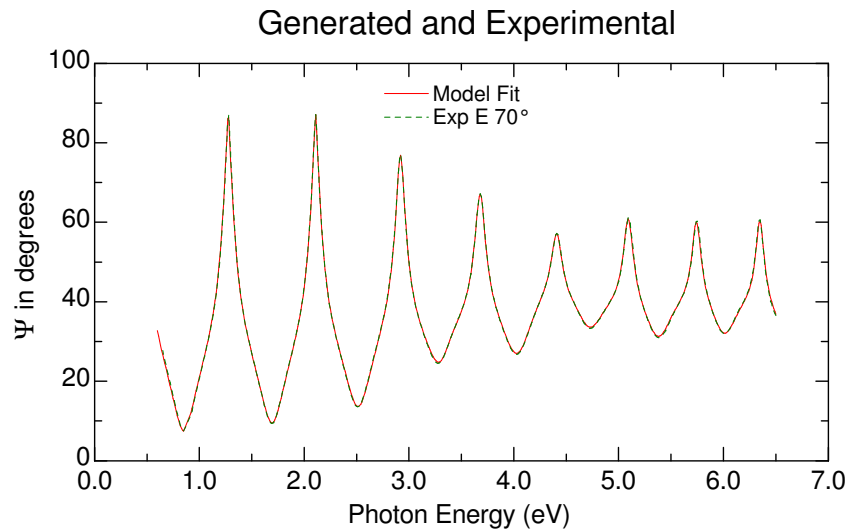
Generated and Experimental



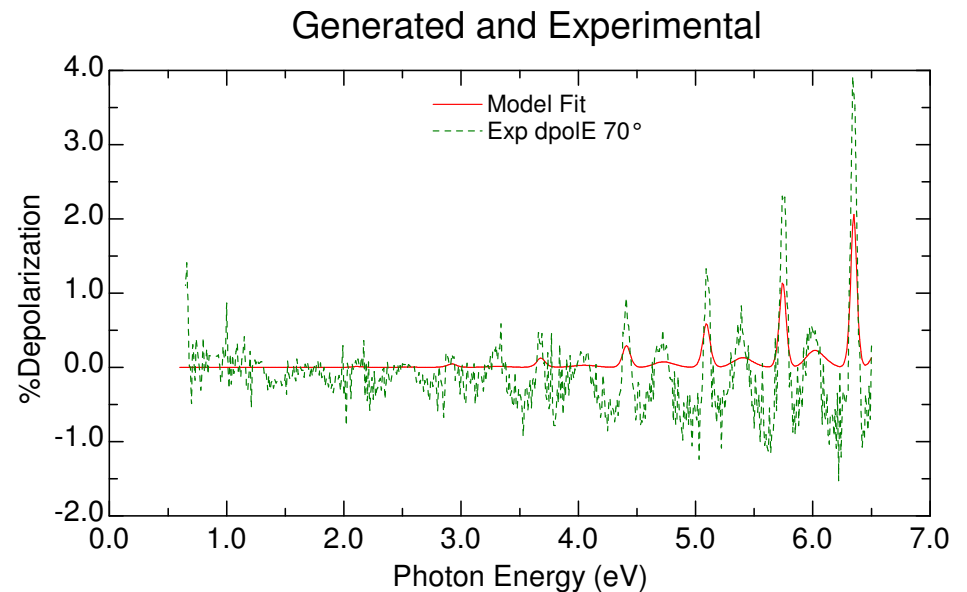
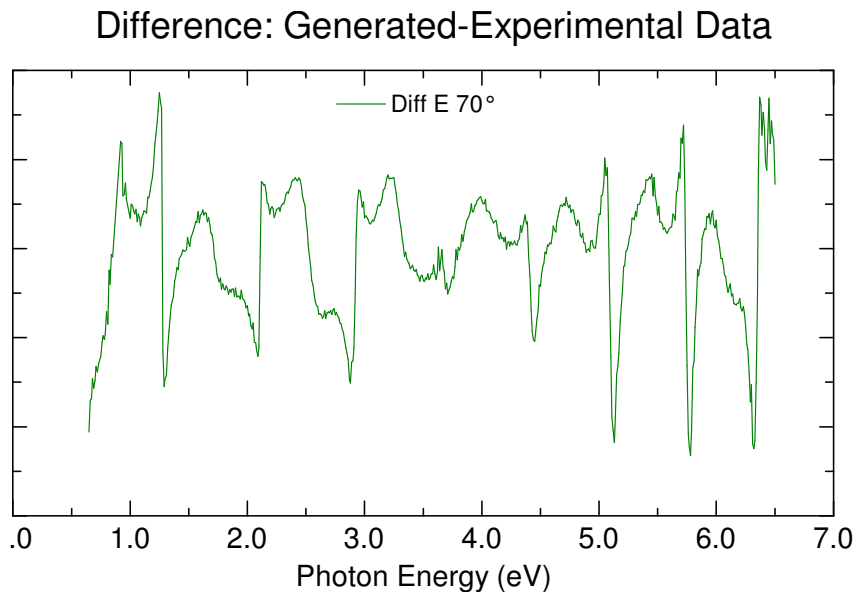
co je špatně?

- vzorek? (nehomogenní vrstva?)
- měření?

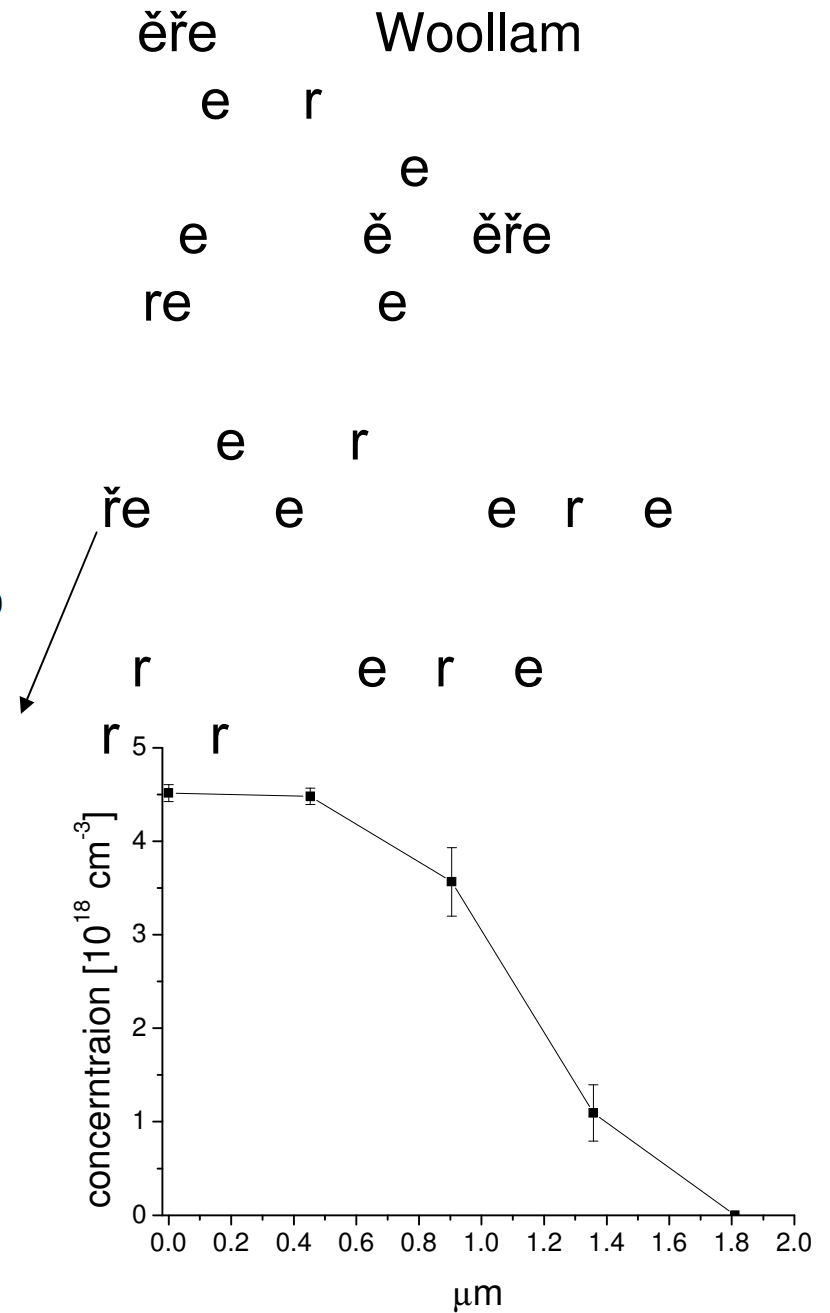
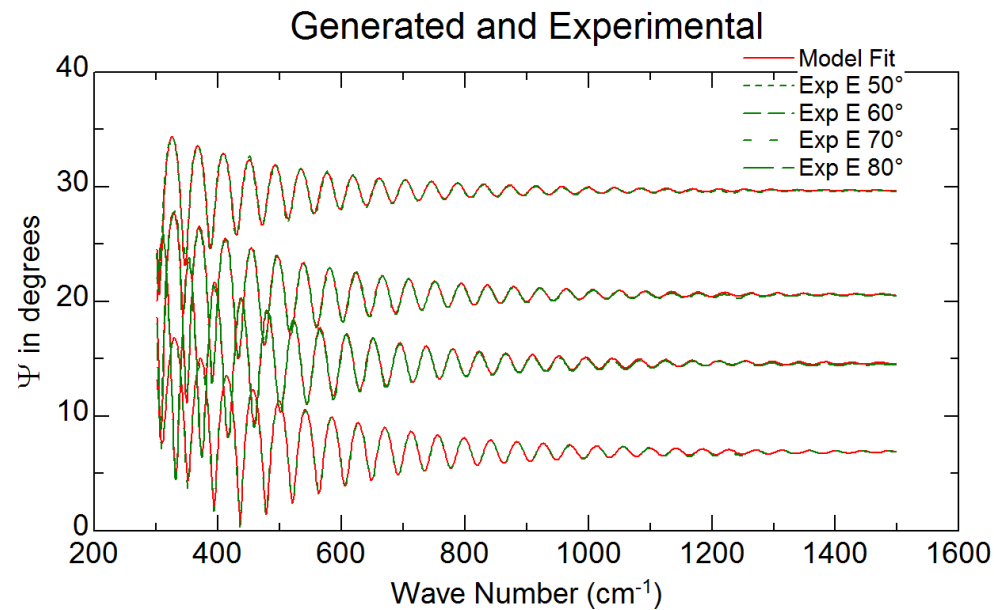
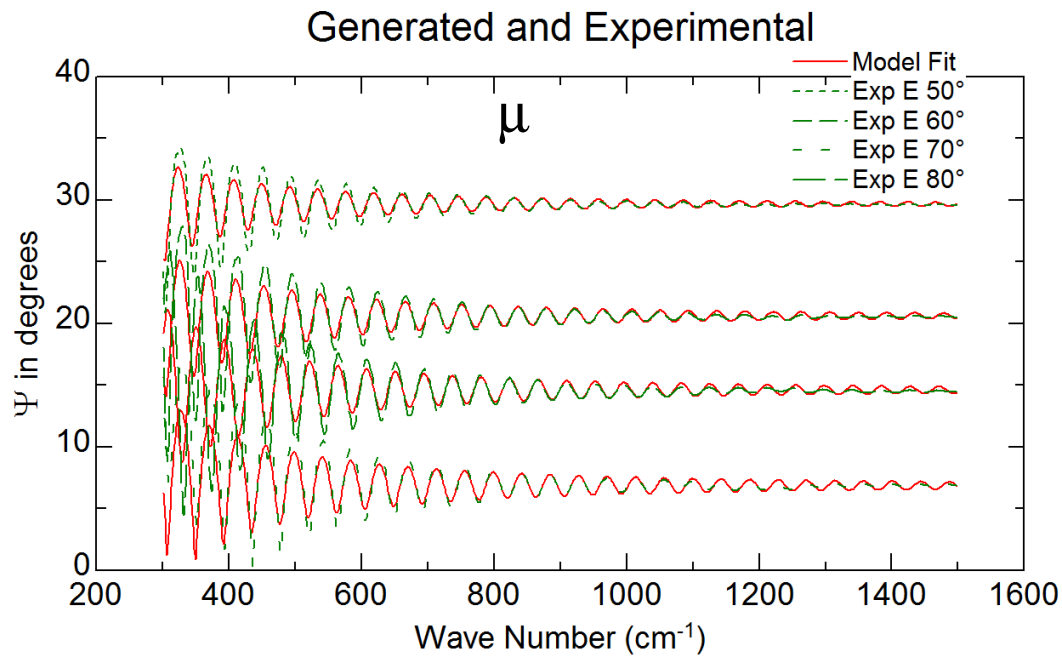
NIR-UV příklad 2: SiO₂ vrstva na Si



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



MIR příklad: epitaxní Si vrstva na dopovaném Si



IČ mikroskopická spektroskopie

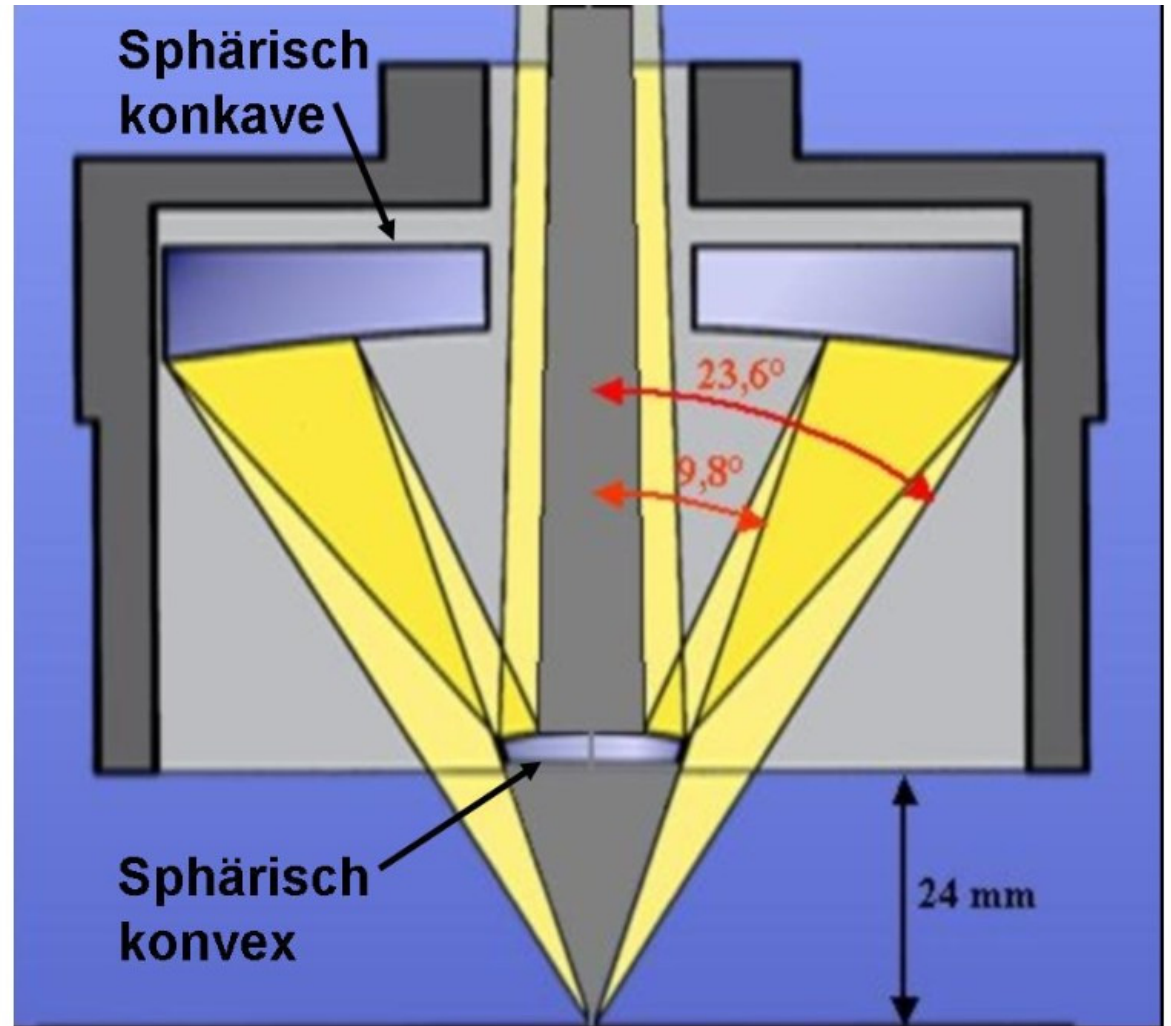
- jednobodový detektor MCT (Hg-Cd-Te), chlazený LN, rozsah 600-7000 cm^{-1}
- plošný MCT detektor 128x128 $\text{e} \ddot{u} \text{r}$ 900-4000 cm^{-1}
- objektivy
 - reflexe, transmise 15x, 36x
 - ATR (attenuated total reflection, porušený totální odraz)
 - objektiv na reflexi 80 stupňů

Infračervený mikroskop
Bruker Hyperion 3000
(CEITEC)



Schwarzschildův objektiv

r
e
ž e r
r r
e r Č ře
r e ž λ r č
e e e
r e r ře r
λ μ
r e ž
e e
Near field e
ě



převzato z Uni. Augsburg

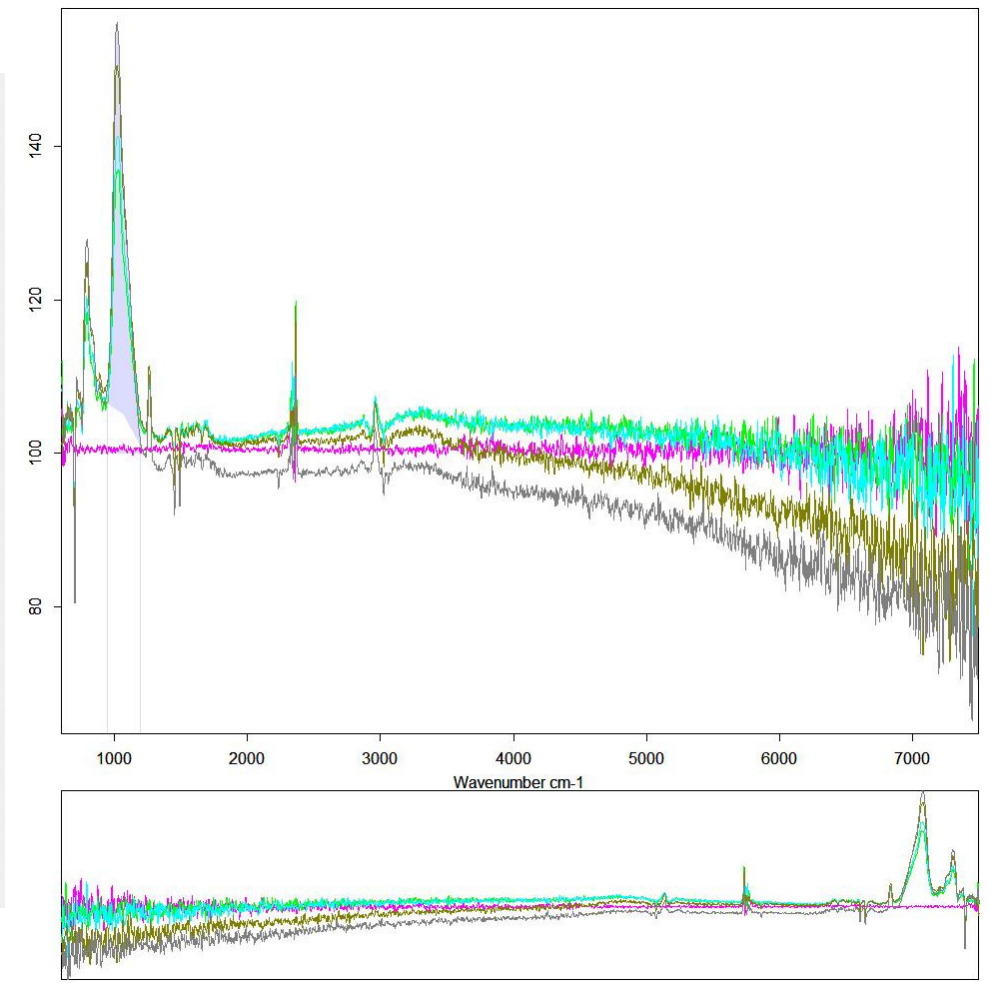
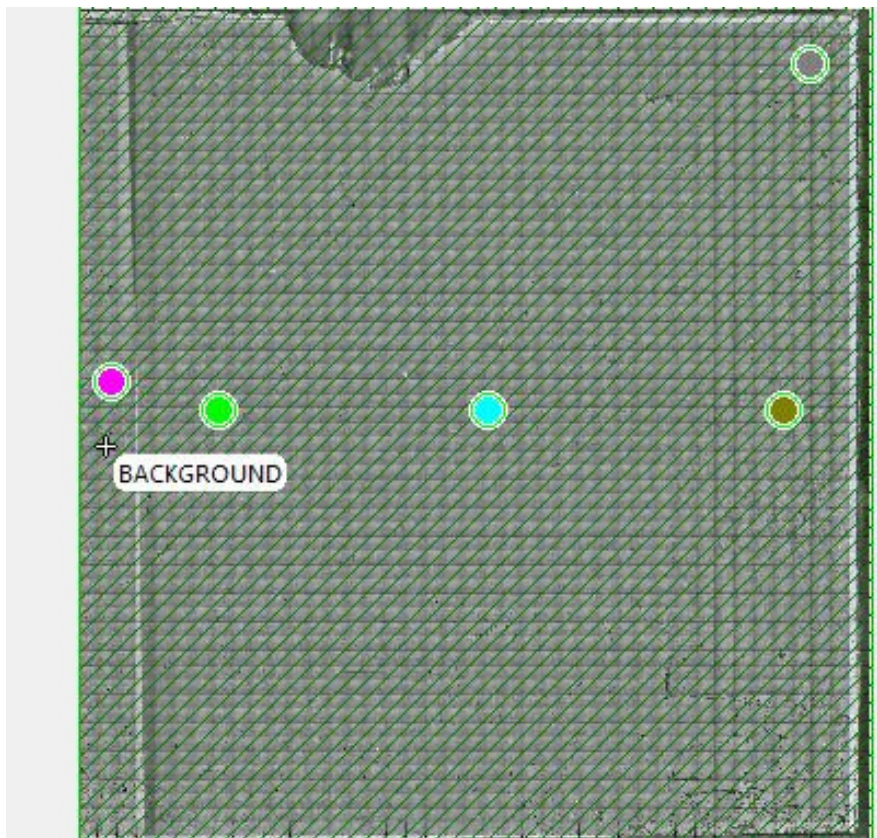
IČ-mapování s jednobodovým detektorem

r

r

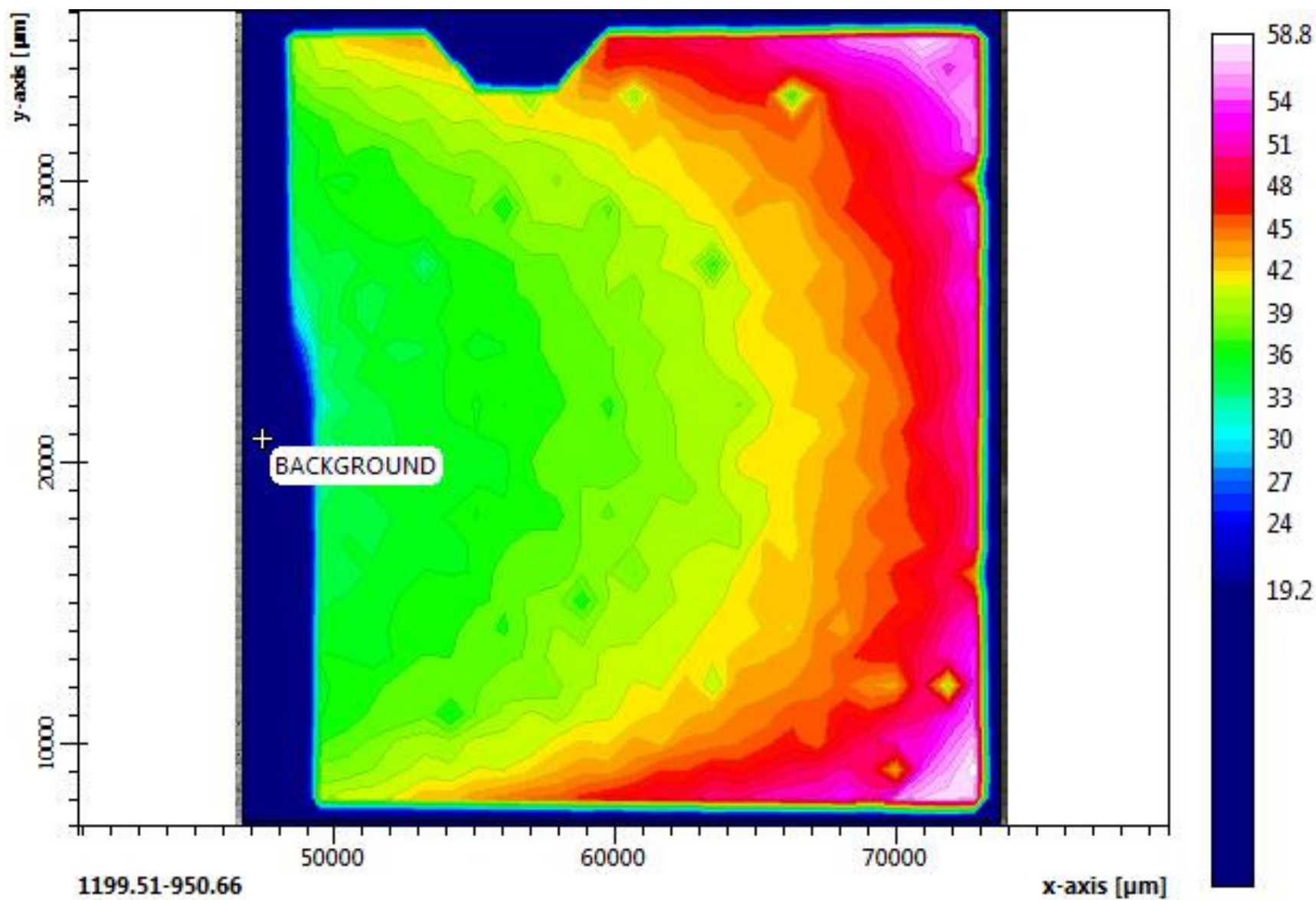
e er

ěře

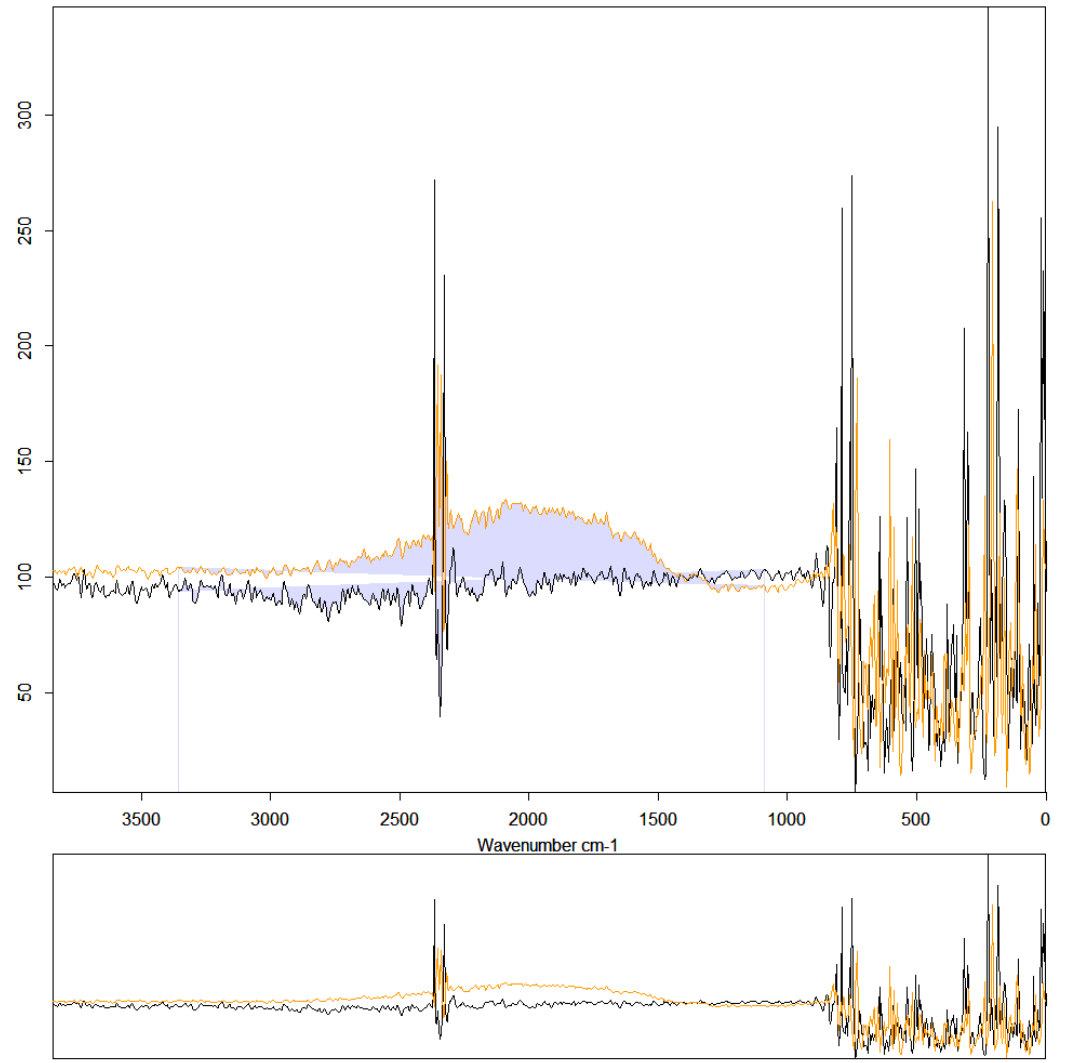
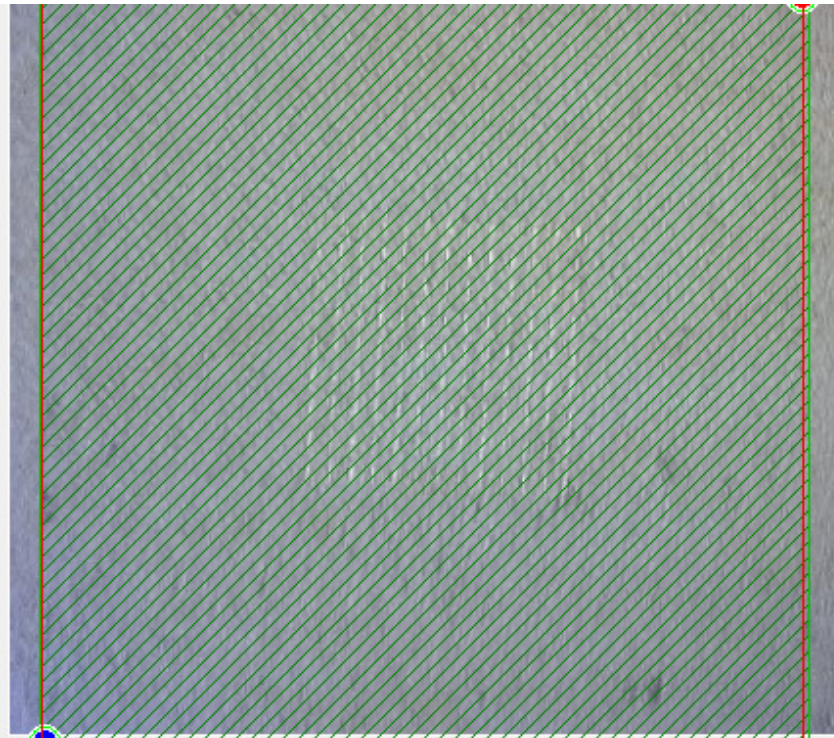


IČ-mapování s jednobodovým detektorem,

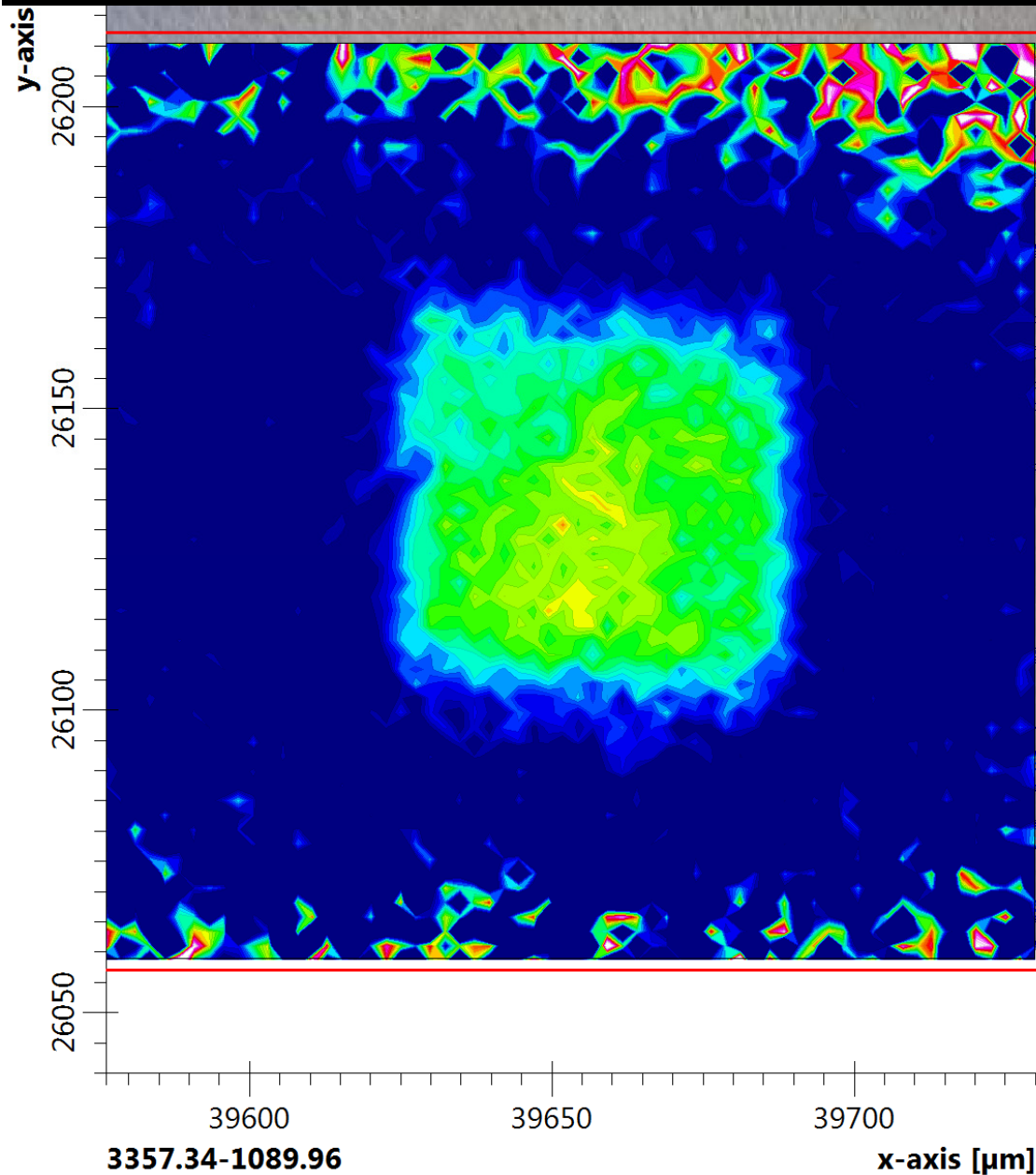
e



mapování IČ antén, (se svolením M. Kvapila)



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

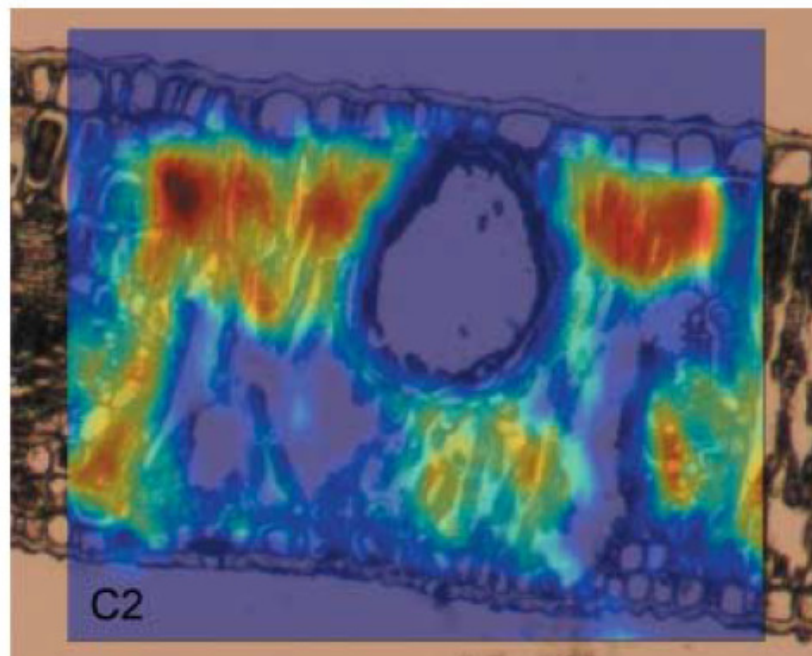
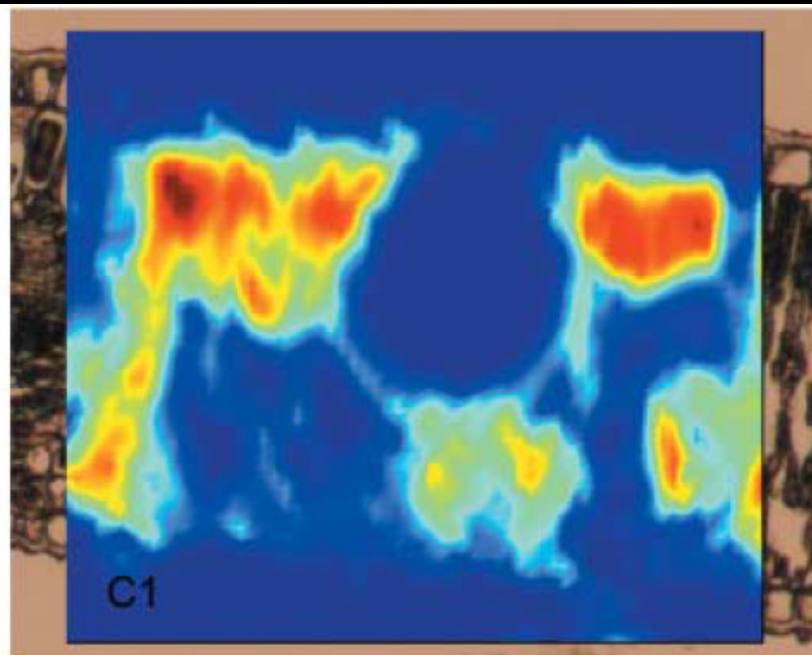
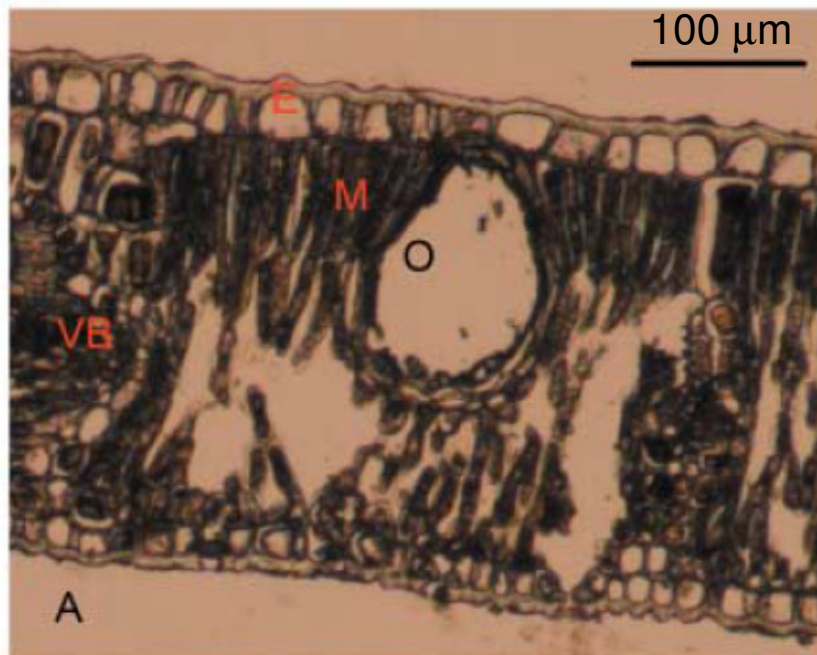


ž e
 μ r e r č
r ω
 λ μ

Ukázka FPA detektor na listu *Eucalyptus botryoides*

Řez listem

(a)

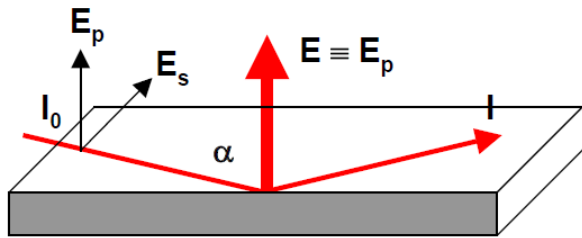


Intenzita I amidového pásu 1580-1700 cm⁻¹

50% průhledné

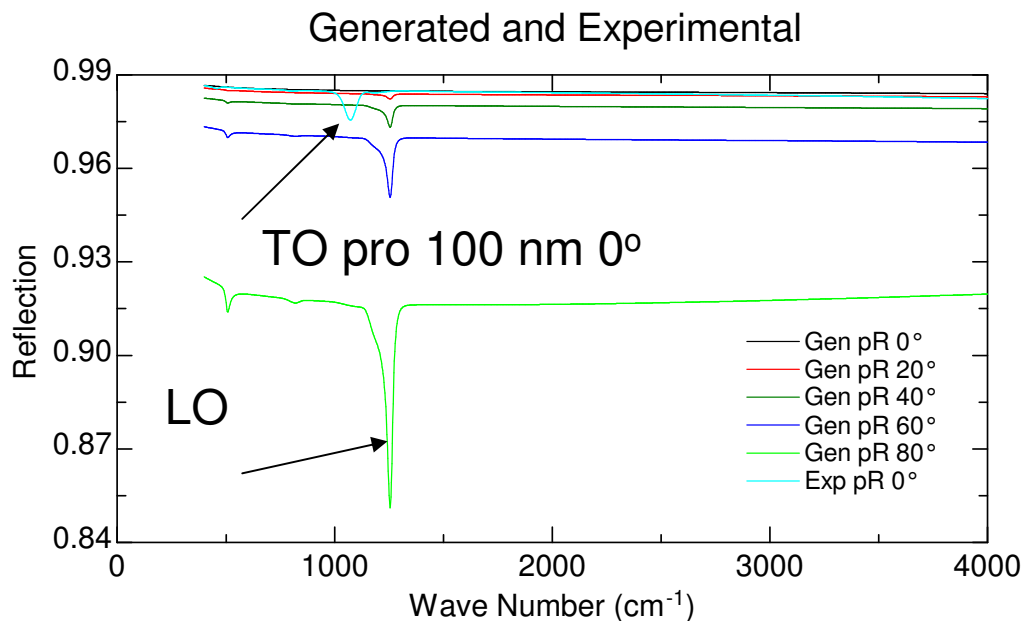
zdroj: P. Heraud et al, New Phytologist, (2006)

spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity



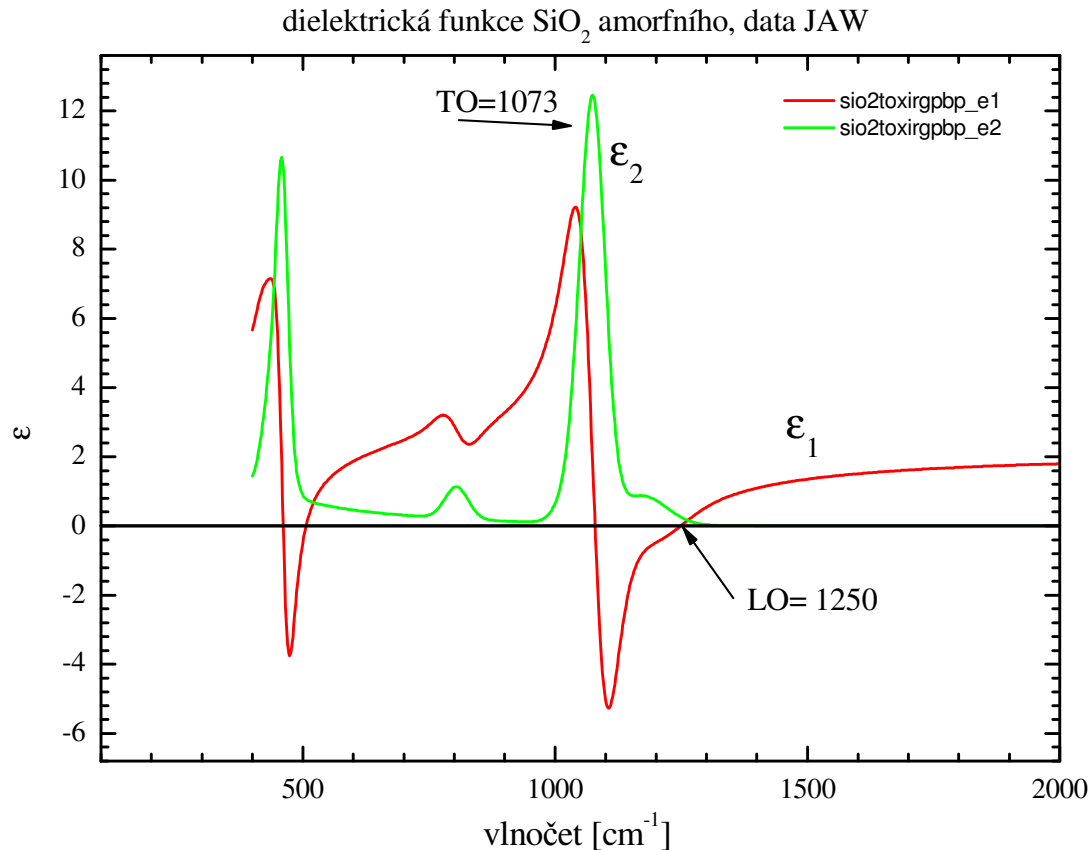
zdroj: M. Muller

- 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 $\epsilon_1(\text{LO})=0$, LO frekvence vždy větší než transverzální optické (TO)



- simulace odrazivosti 1 nm vrstvy SiO_2 na zlatém substrátu
- tam kde na kolmém dopadu není prakticky nic měřitelné je na 80° až 8 procentní 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 ϵ_2 , „standardní“ frekvence rezonancí. Excitováno elmag. vlnou (transverzální sonda) v objemovém izotropním materiálu
- longitudinální optická (LO) frekvence: oblast kde $\epsilon_1=0$. „Standardně“ excitováno longitudinální sondou, např. elektrony (elektronová absorpční spektroskopie EELS). I s elmag. vlnou je možno pozorovat absorpce okolo LO za určitých podmínek: ohraničení materiálu rozhraními – Berremanův efekt (vrstvy, rozhraní), nebo v anizotropních materiálech

Berreman mode

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 130, NUMBER 6

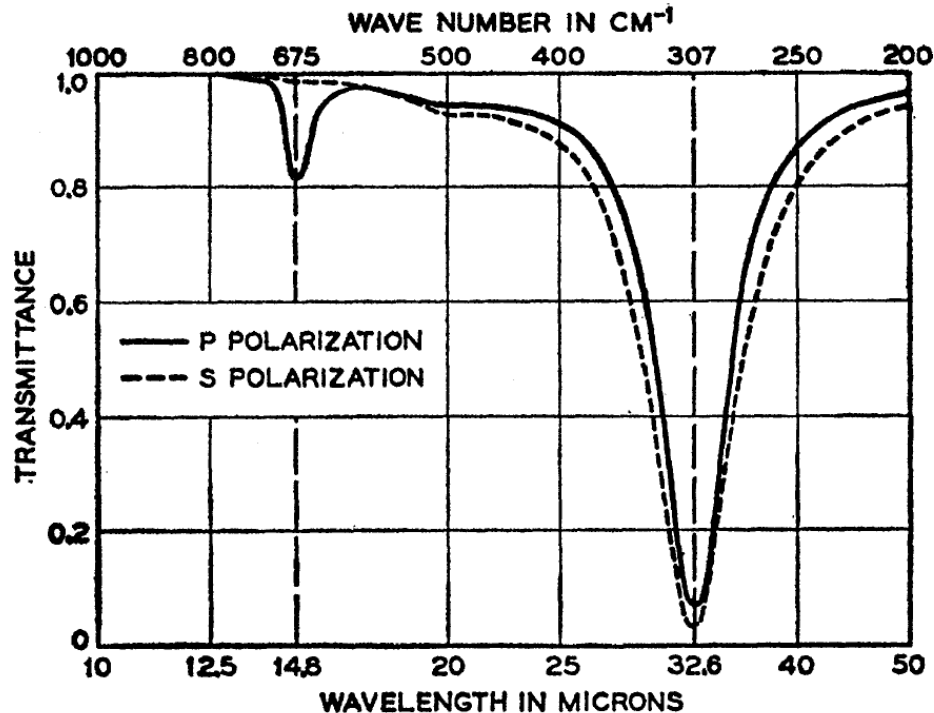
15 JUNE 1963

Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films

D. W. BERREMAN

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey

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

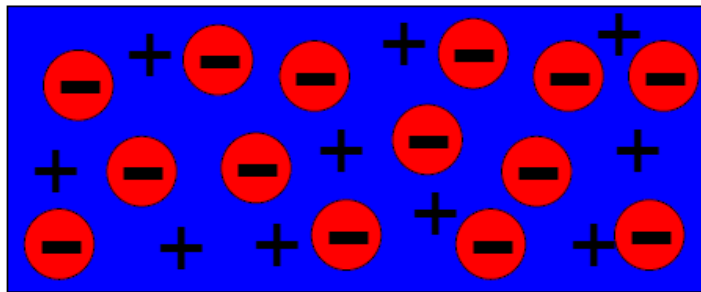


Times cited: 637

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

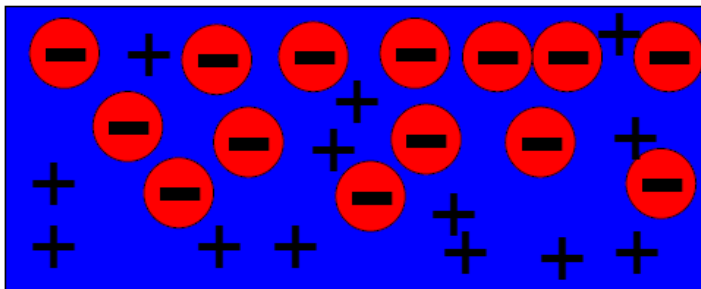
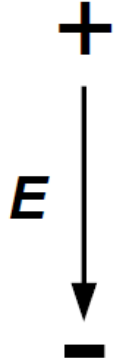
Microscopic view



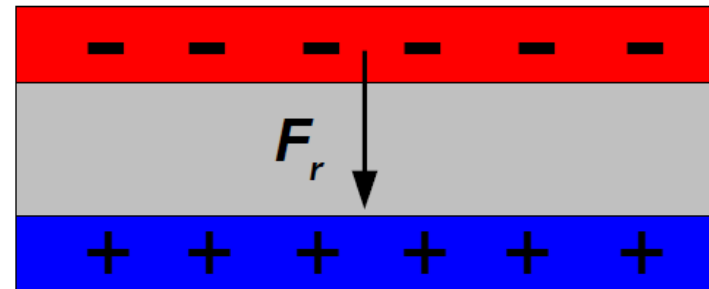
Averaged view



External electric field E



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



Application to conducting interface between LaAlO_3 and SrTiO_3

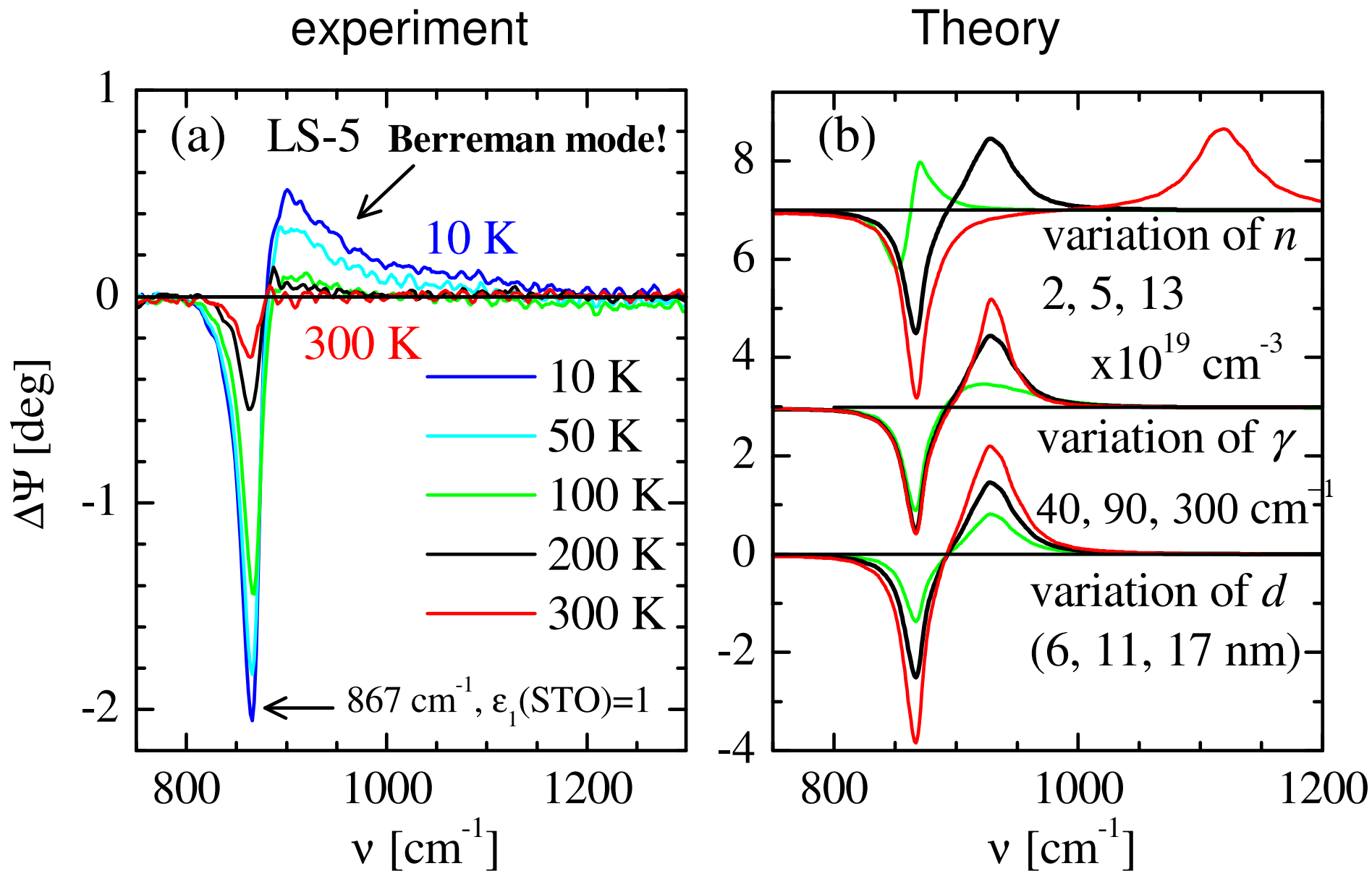
LaAlO ₃ , 1.5 nm - measured
SrTiO ₃ + Drude, thickness d
SrTiO ₃ substrate - measured

{

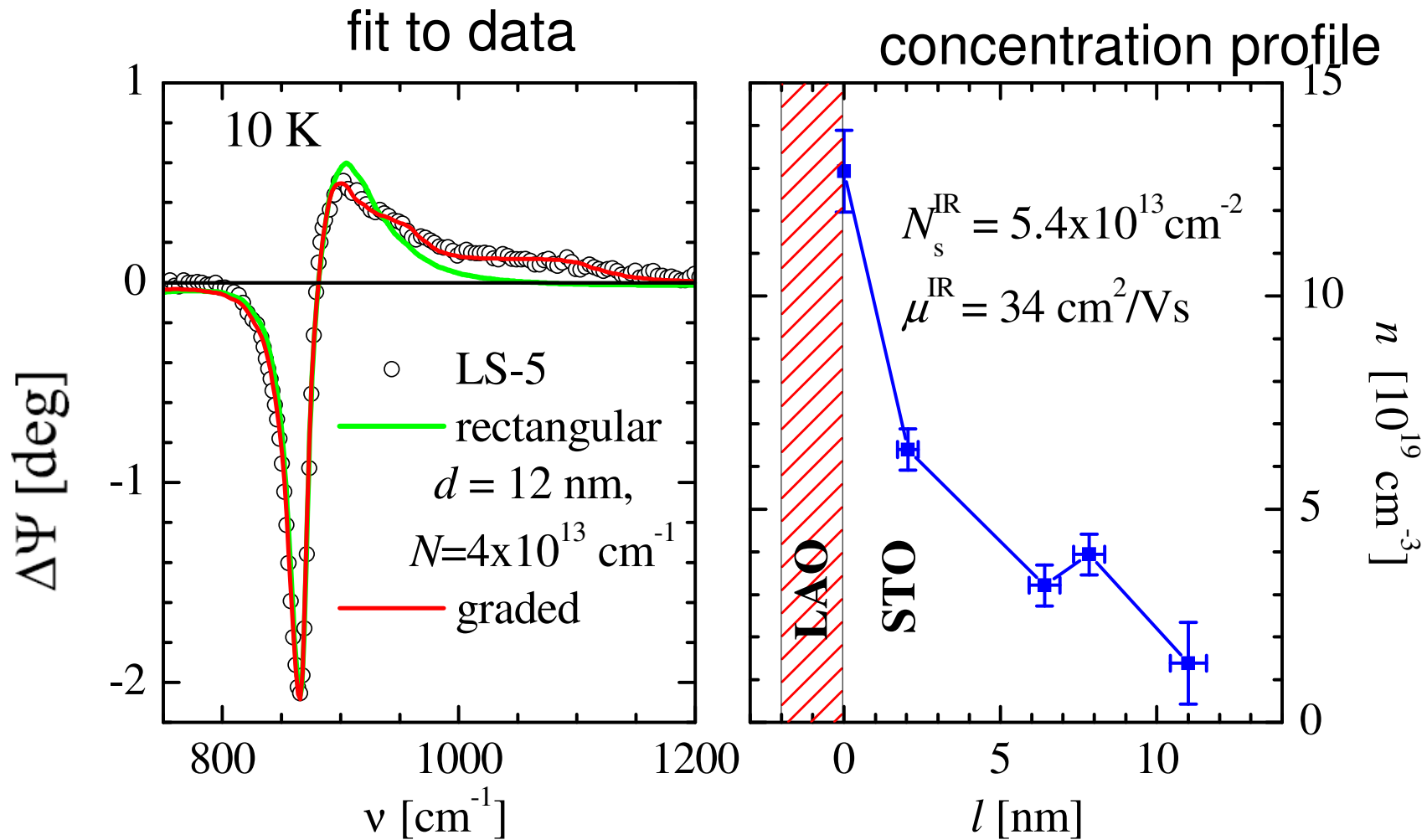
$$\epsilon = \epsilon(\text{STO}) - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\omega_{\text{pl}}^2 = N^{\text{IR}} e^2 / \epsilon_0 m^*$$

differential ellipsometric spectra between the sample and bare substrate

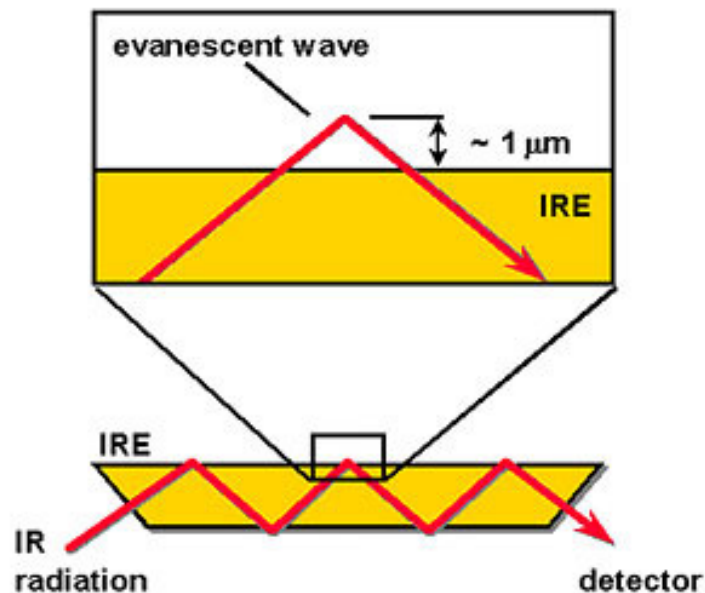
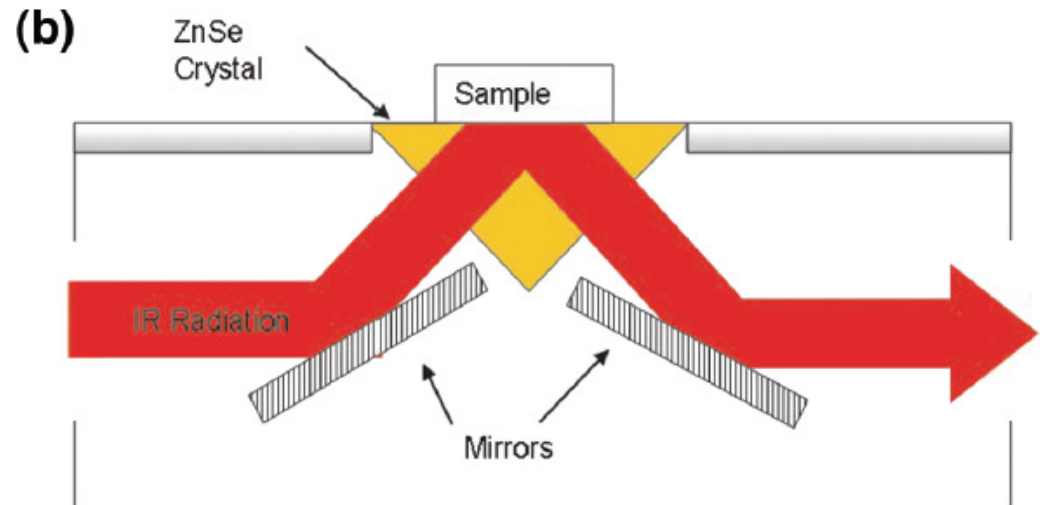
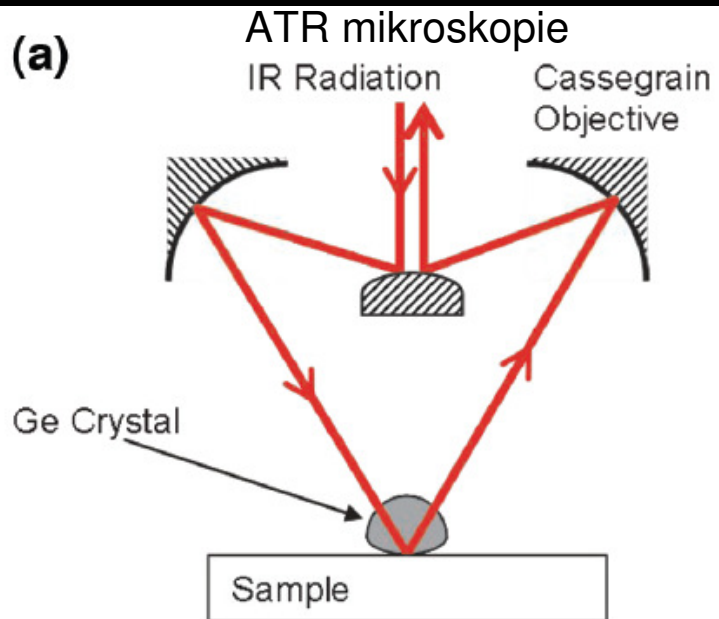


Berreman mode in sample with 5uc of LaAlO_3



with elmag. wave of $10 \mu\text{m}$, we can determine a profile with **nm** precision!

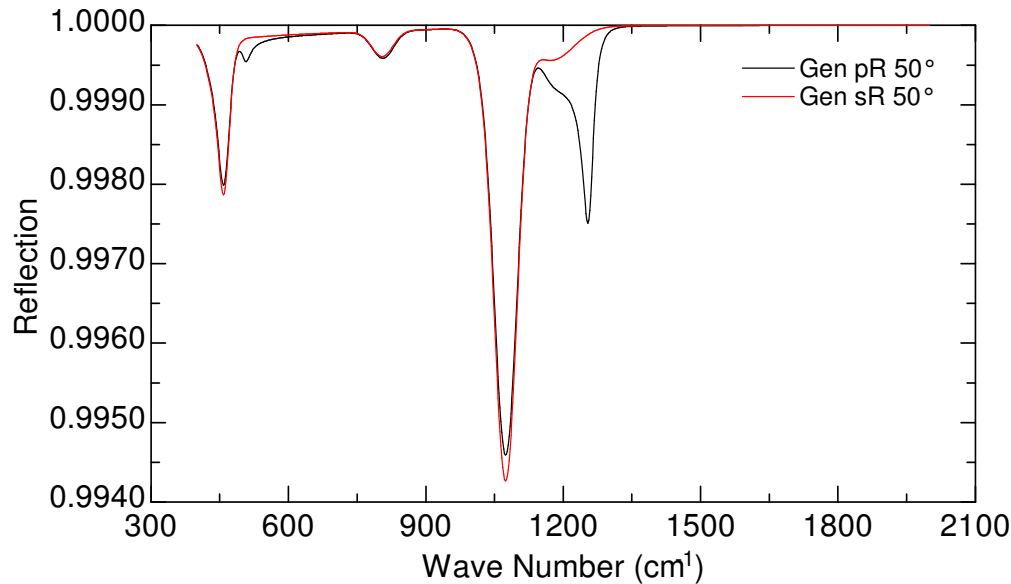
ATR – porušený totální odraz (attenuated total reflection)



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

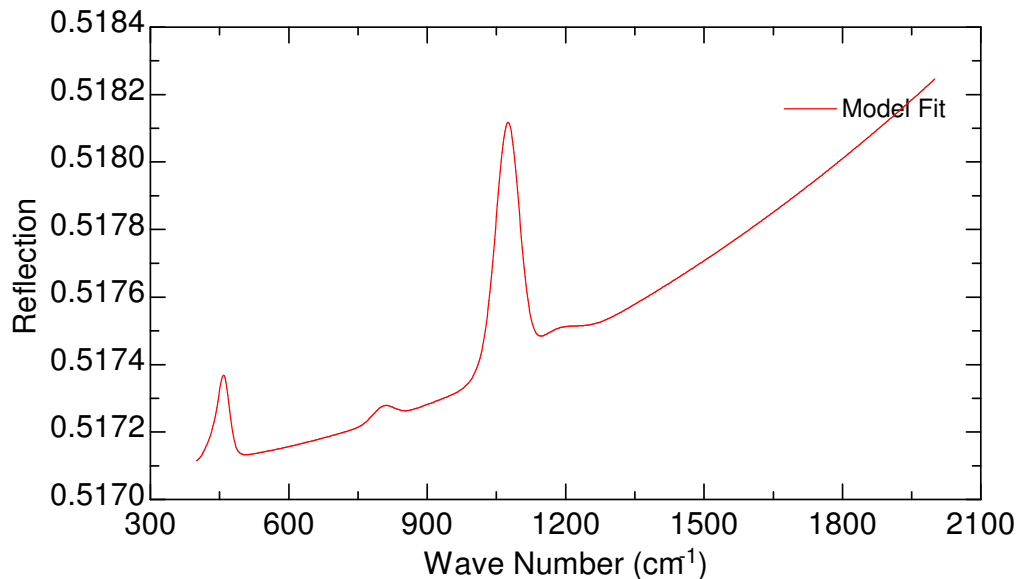
simulace ATR s 1nm vrstvou SiO₂

Generated Data



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

Generated Data



- stejná simulace, ale „opačně“ - s-polarizovaná reflexe na 1 nm vrstvě SiO₂ na Ge substrátu
- struktury jsou asi o řád menší, v tomto případě pod typickou úrovní šumu

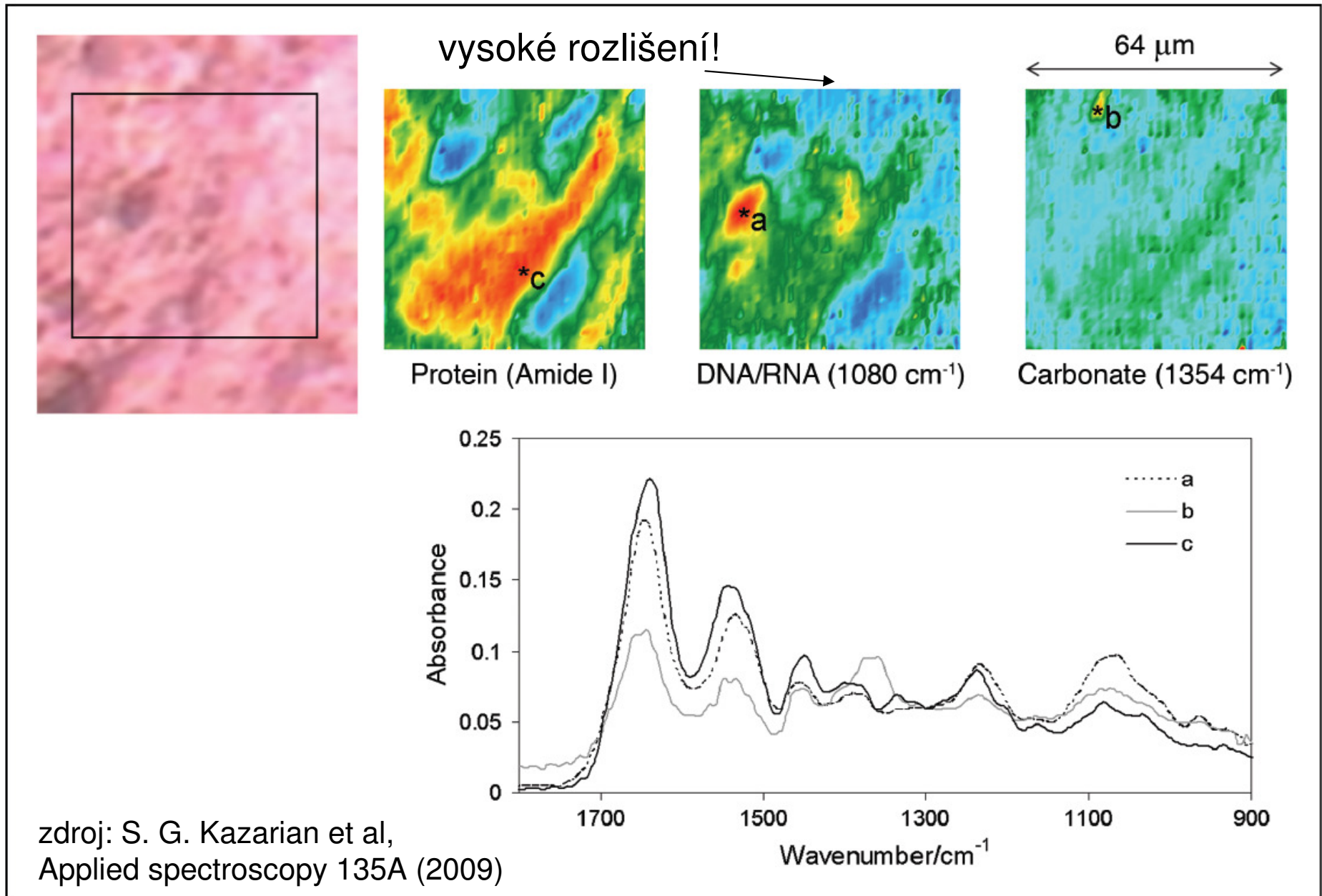
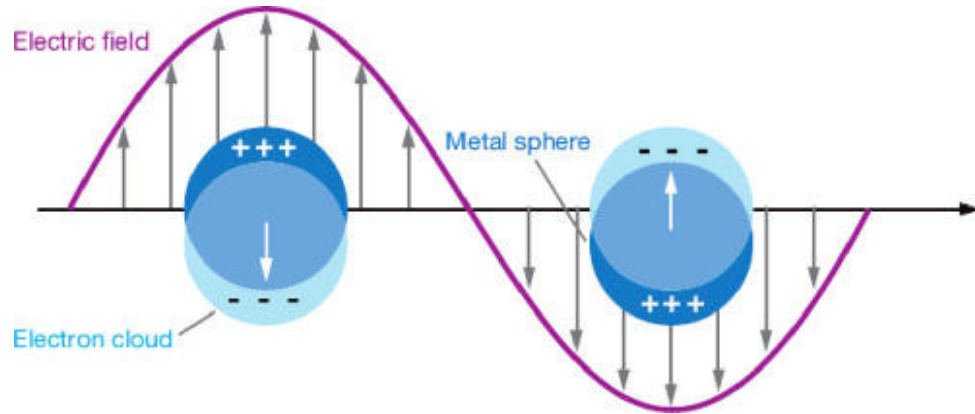
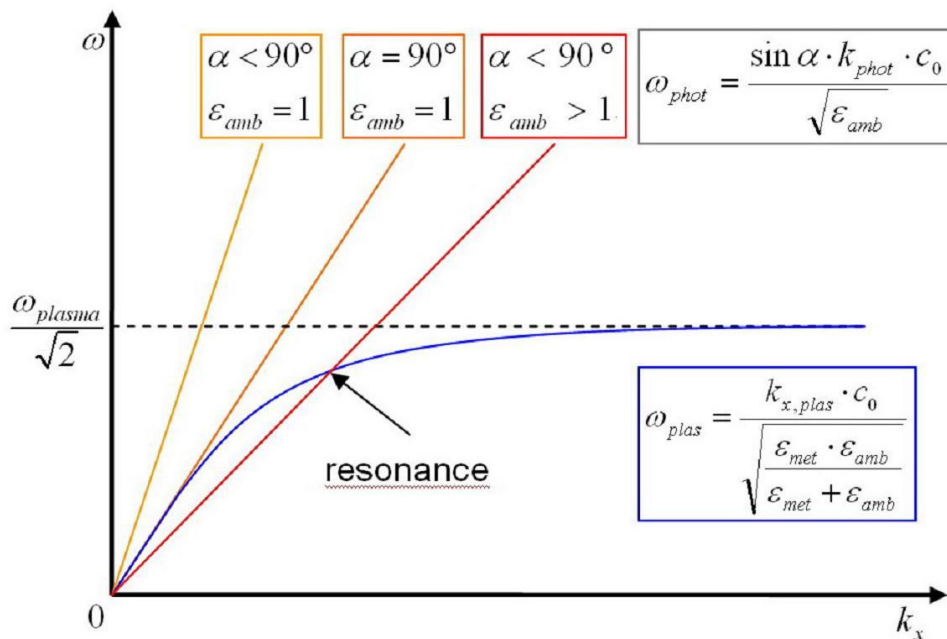


FIG. 5. Micro-ATR-FT-IR images of an unstained 7 μm thick microtomed breast cancer tissue section. Representative images were created by plotting the integrated area of the corresponding IR bands with a straight baseline with appropriate integration limits. Spectra were extracted from the areas indicated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

SPR (surface plasmon resonance)



zdroj: G. Emmerich (2012)

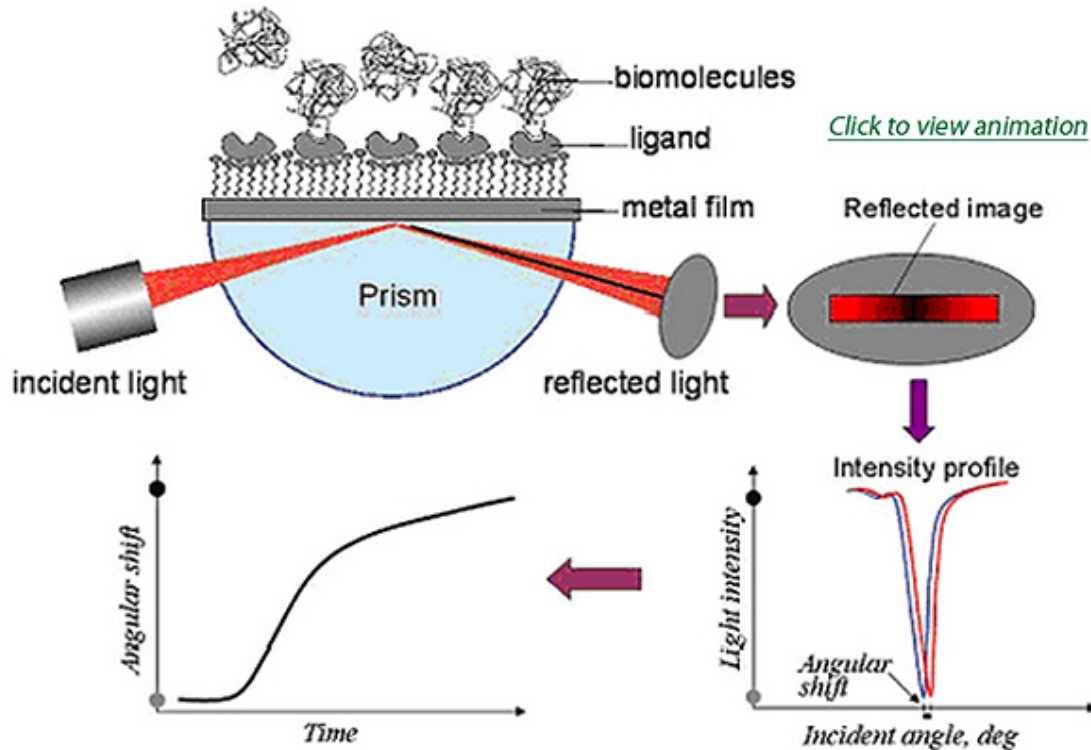


zdroj: KIT, electrochemical surface systems

- povrchový plasmon (vlna náboje – plasmy) = p-polarizovaná vlna lokalizovaná na povrch
- disperzní relace povrchového plasmonu (modrá) je vždy menší než energie volné vlny ve vakuu. Na ose x je projekce vlnového vektoru ve směru povrchu. α je úhel od kolmice
- 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

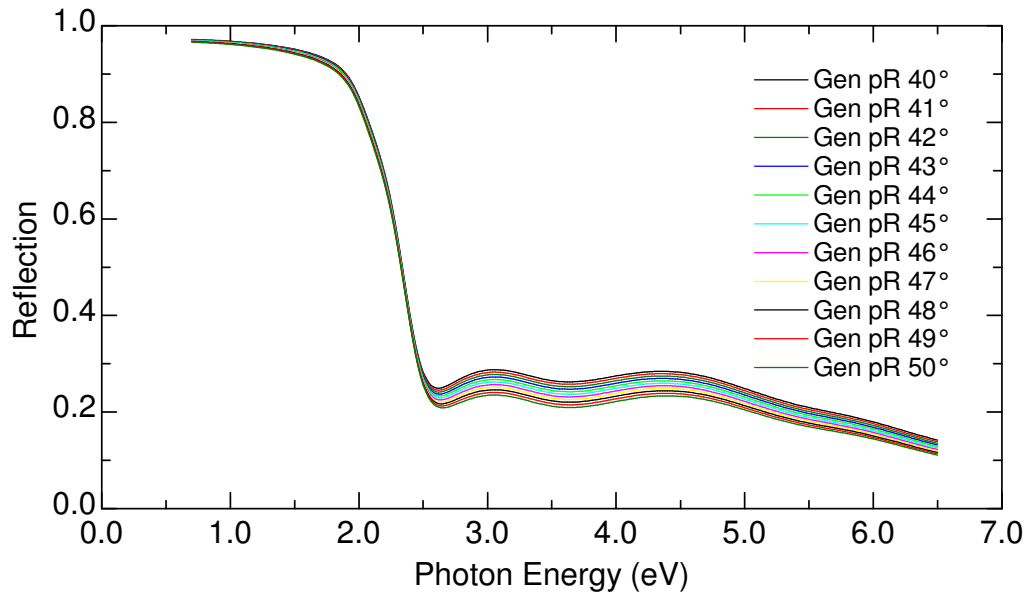


- vstup z prostředí o $n > 1$ je zprostředkován polokoulí (umožňuje měnit úhel dopadu)

- 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

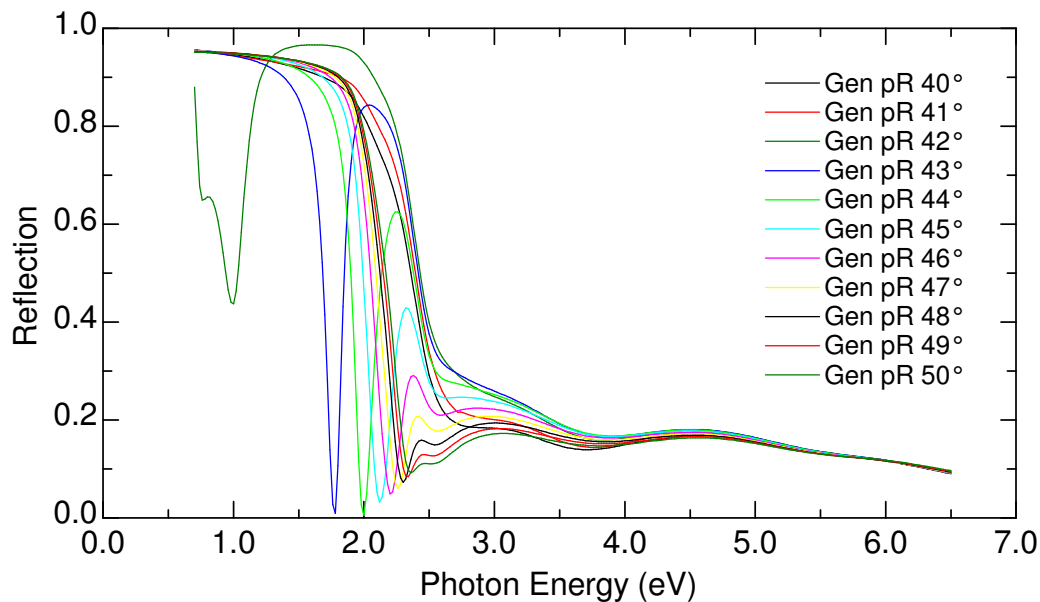
SPR (surface plasmon resonance)

Generated Data



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

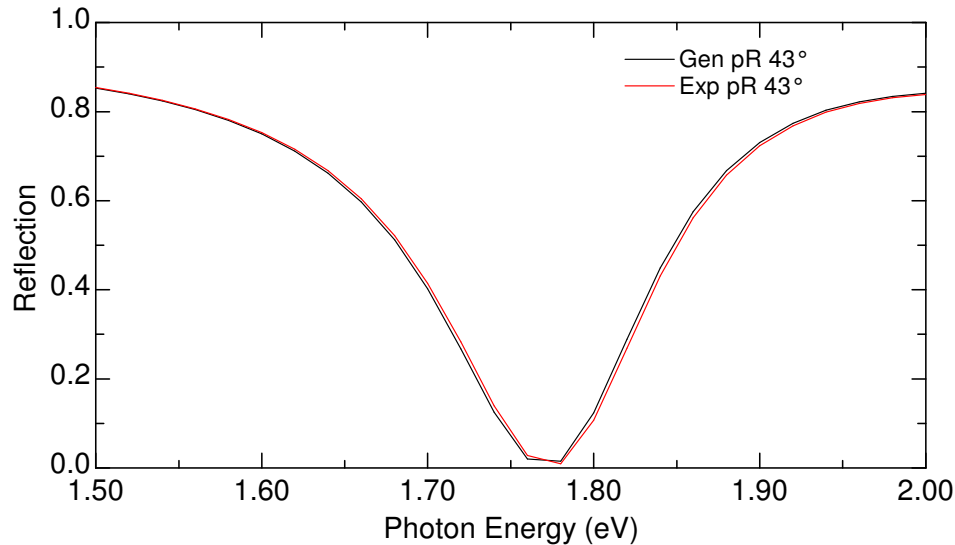
Generated Data



- 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

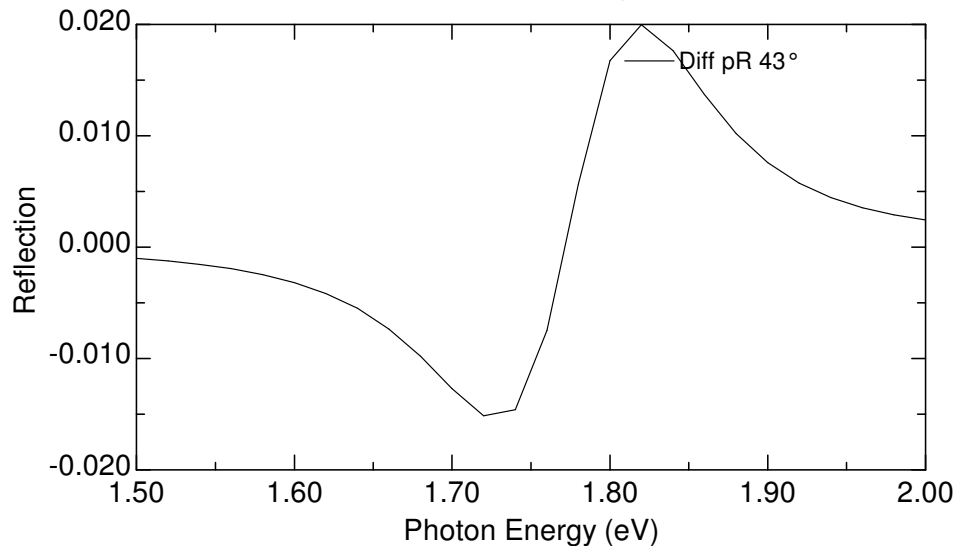
SPR (surface plasmon resonance)

Generated and Experimental



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

Difference: Generated-Experimental Data

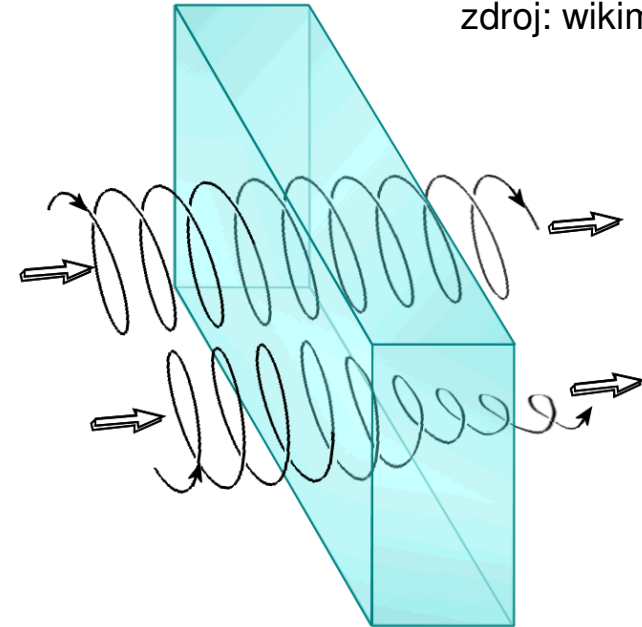


- rozdílové spektrum předcházejícího případu, změny až 2%, tedy lehce detekovatelné

CD – cirkulární dichroismus

- rozdíl v absorpci levo- (L) a pravotočivě (R) kruhově polarizovaného světla
- citlivá pouze na látky s chirální (šroubovitou strukturou), tedy typicky proteiny, DNA atp.

zdroj: wikimedia



rozdílová absorbance $\Delta A = A_L - A_R$

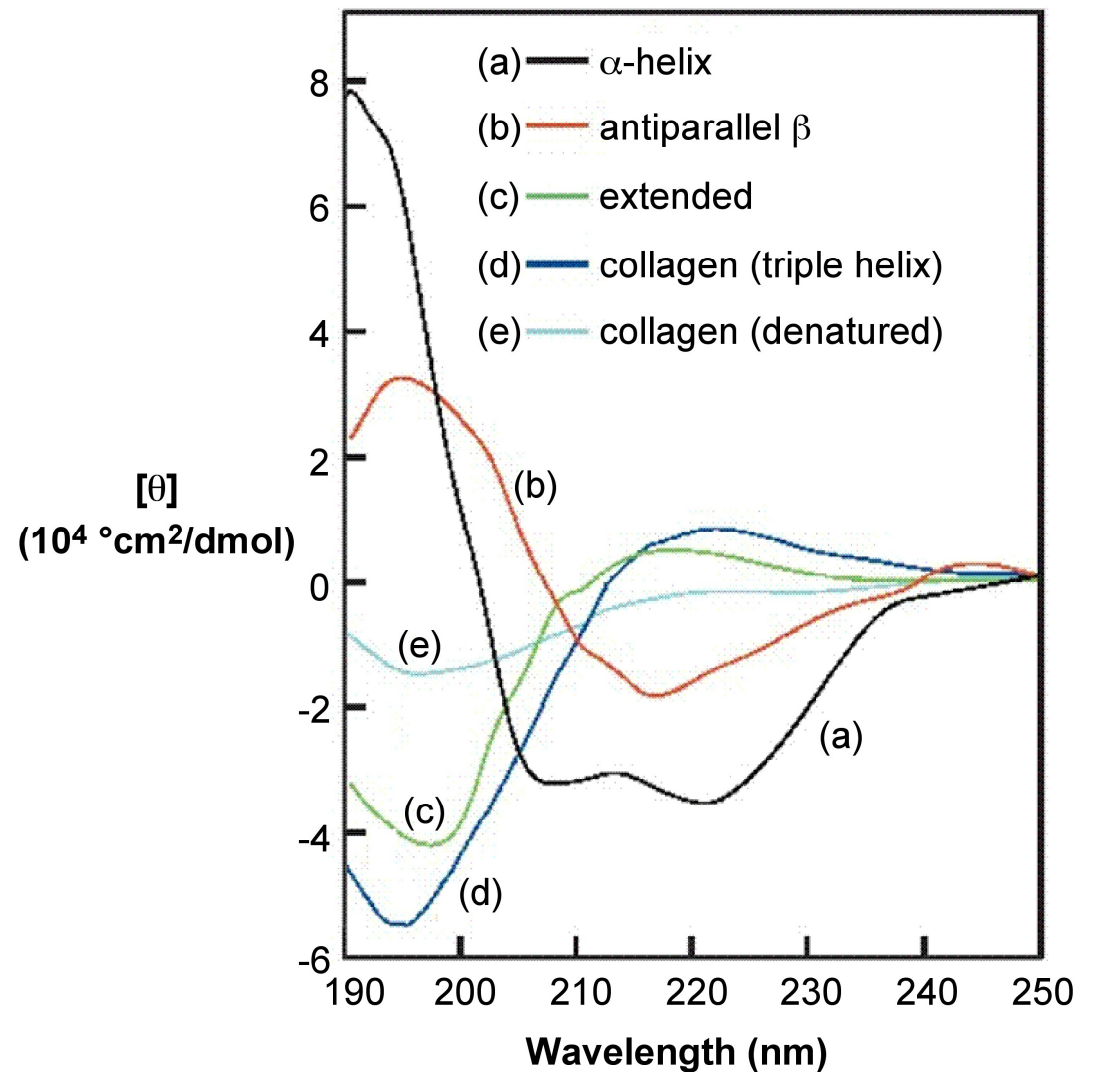
s použitím Beer-Lambertova zákona $\Delta A = (\epsilon_L - \epsilon_R)cd = \Delta \epsilon cd$

d - délka kyvety, c – molární koncentrace
 ϵ_L, ϵ_R – molární absorpční koeficienty

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

CD – sekundární struktura proteinů

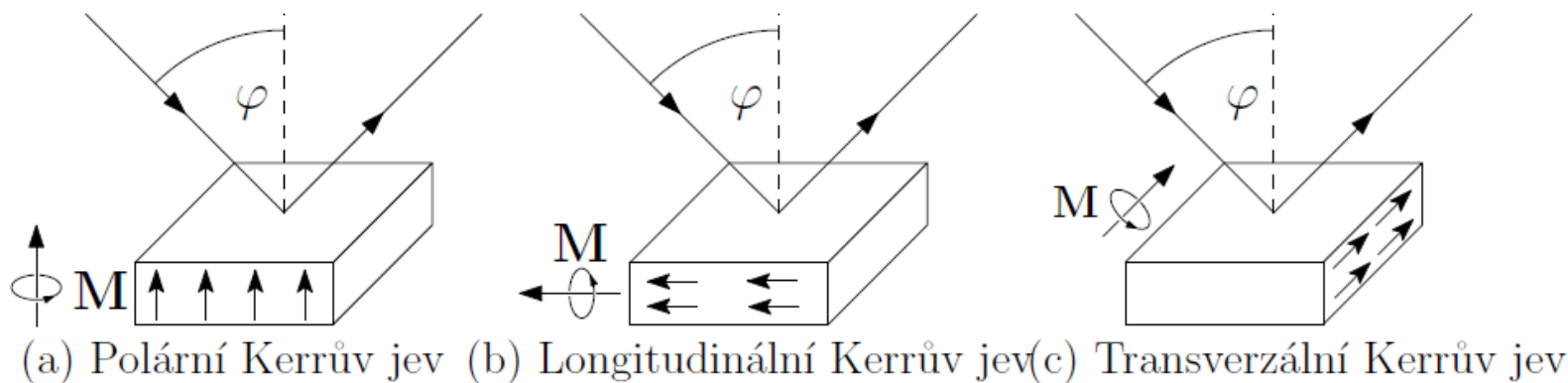
- typická ukázka CD z UV oblasti demonstrující citlivost CD na sekundární strukturu proteinů (α -helix, β -skládání list)



Kerrův jev

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

Konfigurace Kerrova měření:



Kerrův jev

- Newtonovy rovnice Lorenzova oscilátoru v magnetickém poli:

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

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

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

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

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:

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

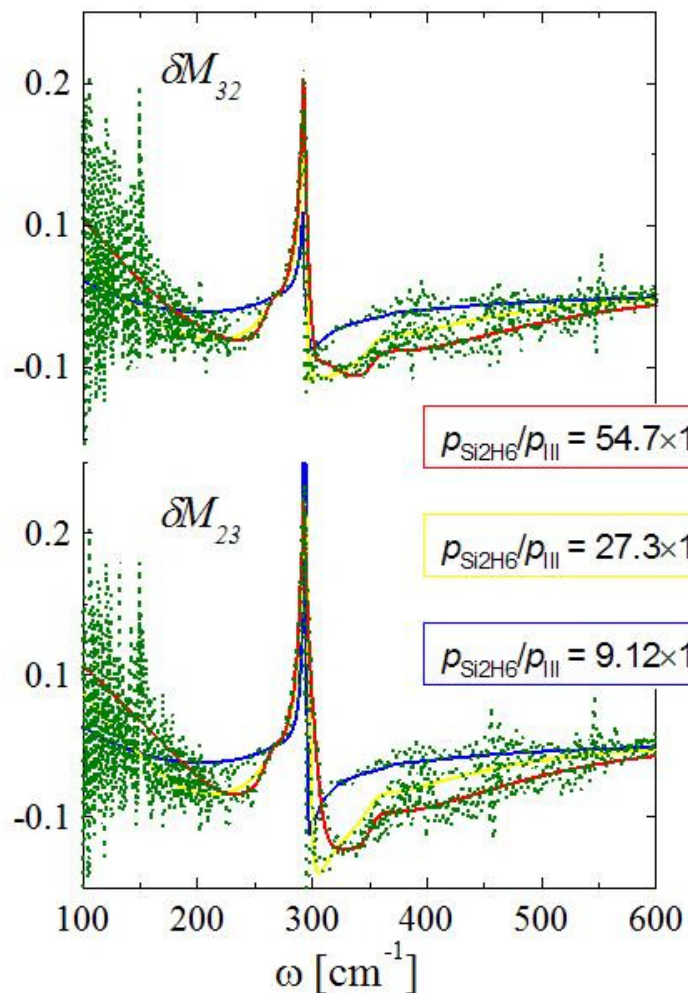
$$\omega_c = -\frac{eB_z}{m}$$

z nediagonální komponenty můžeme určit efektivní hmotnost nezávisle na koncentraci nositelů

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

Určení efektivní hmotnosti pomocí Kerrova jevu

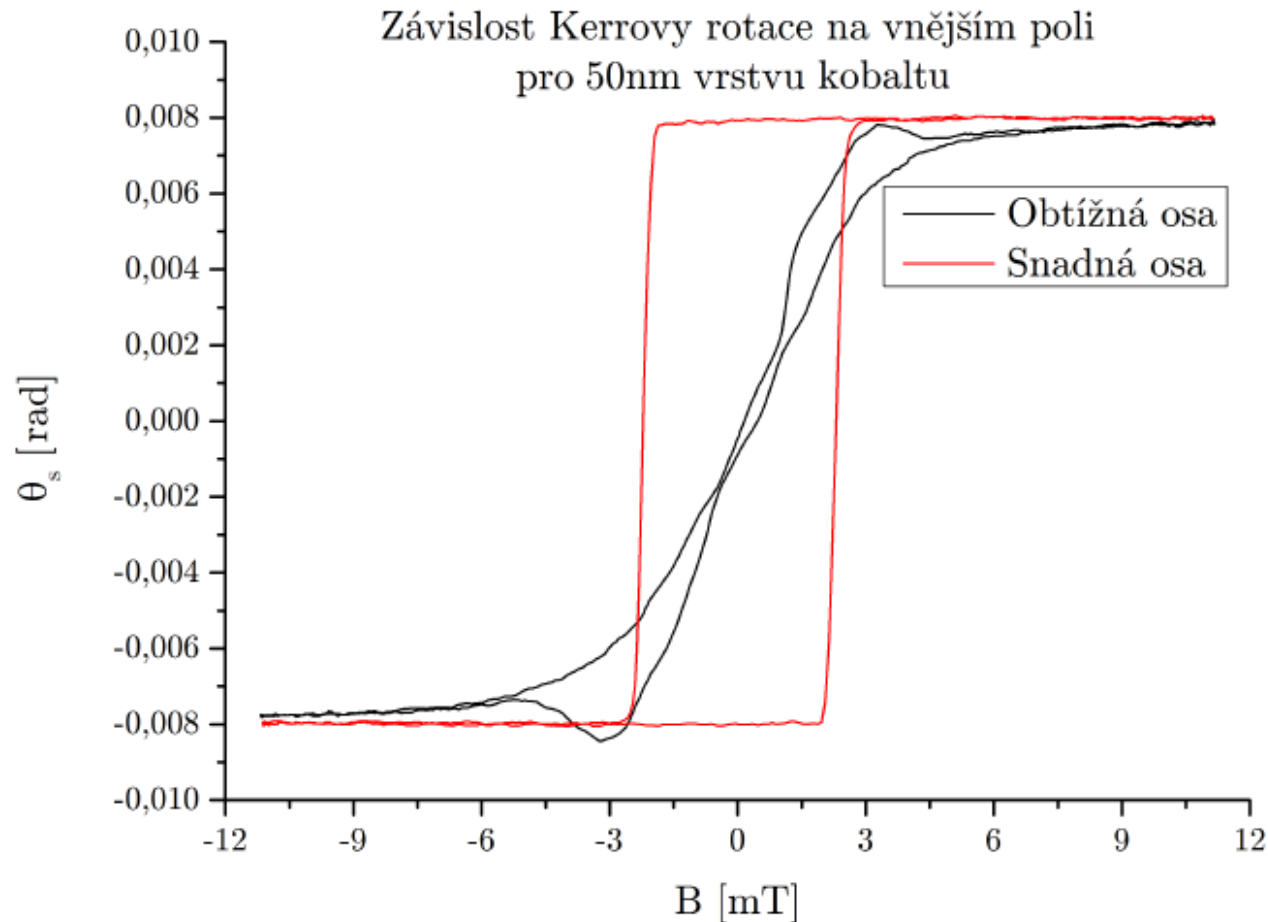
- diferenční (v $B \pm 3T$) elementy Muellerovy matice M_{32} a M_{23} (jsou to elementy úměrné stočení polarizace) ve třech různě borem dopovaných vrstvách InGaAs na GaAs substrátu,
- analýzou bylo možno zjistit efektivní hmotnost – bezkontaktně, pod krycí vrstvou



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

zdroj: M. Schubert, PRB bude publikováno

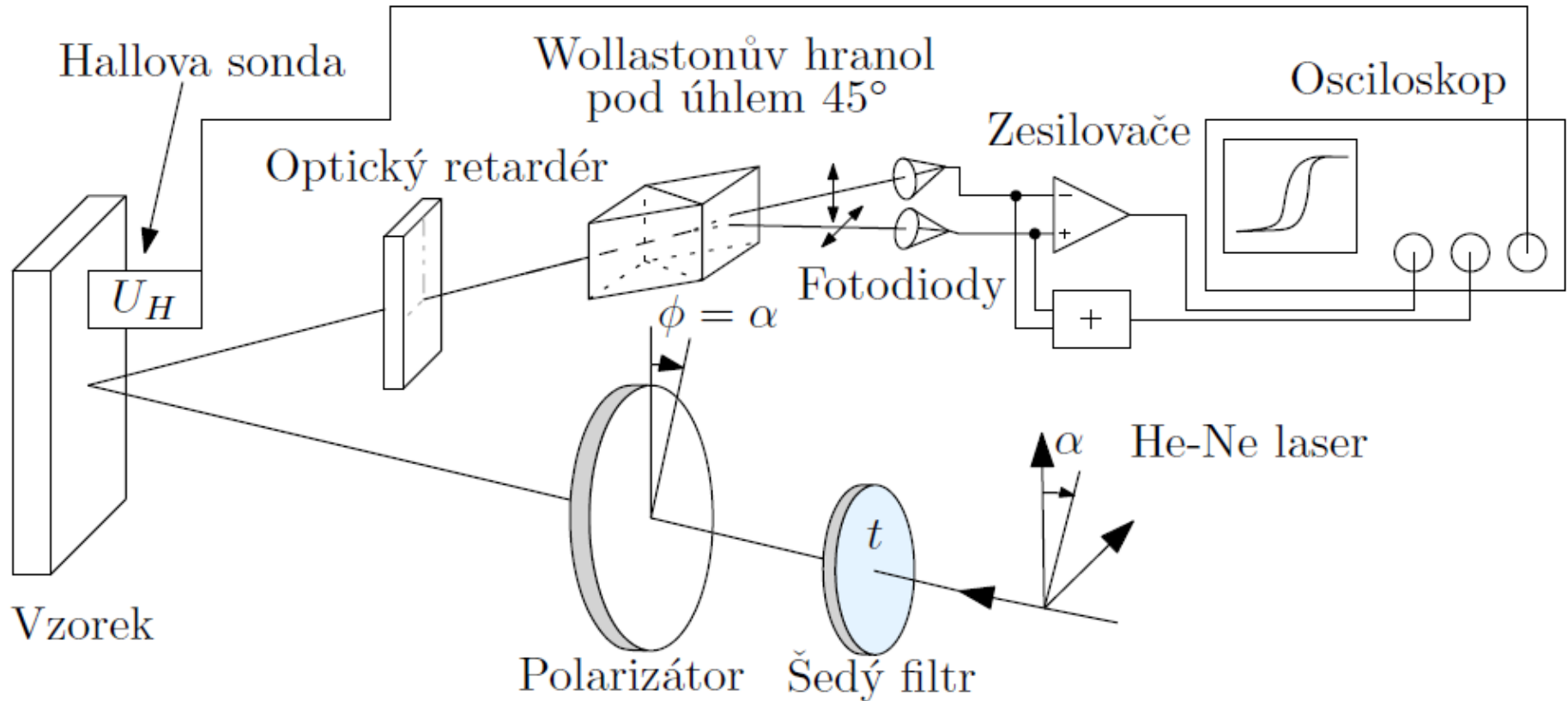
Kerrův jev



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

Kerrův jev

- princip měření malých úhlů díky Kerrově jevu ve VIS:

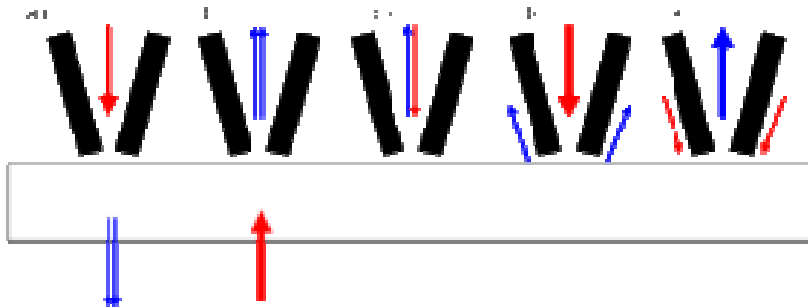


Přehled konfigurací optických měření

Technika	zkratka	Typické pro měření	
odrazivost	R	velké hodnoty k	
propustnost	T	malé hodnoty 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		efektivní hmotnost volných nositelů, magnetické vlastnosti vrstev	

Techniky blízkého pole

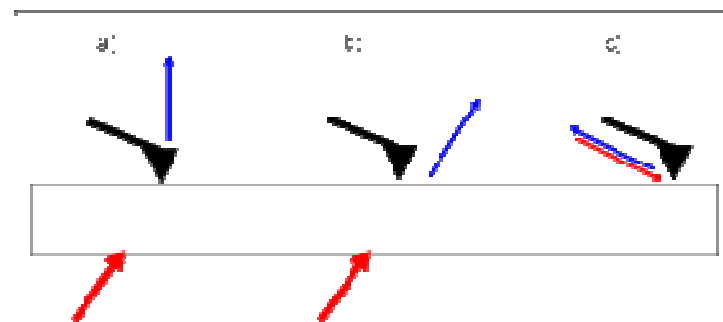
- SNOM – (scanning nearfield optical microscope), měření vzorku v blízkém poli
- aperturní SNOM – signál se sbírá velmi blízko osvitu s aperturou (protáhlé optické vlákno) s poloměrem menší než vlnová délka, typicky 20-50nm pro VIS



módy měření v aperturním snomu

zdroj: wiki snom

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



SNOM modes:

illumination transmission/reflection
collection transmission/reflection

AFM non-contact mode

AFM conductive

STM

Lasers:

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

Detectors:

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

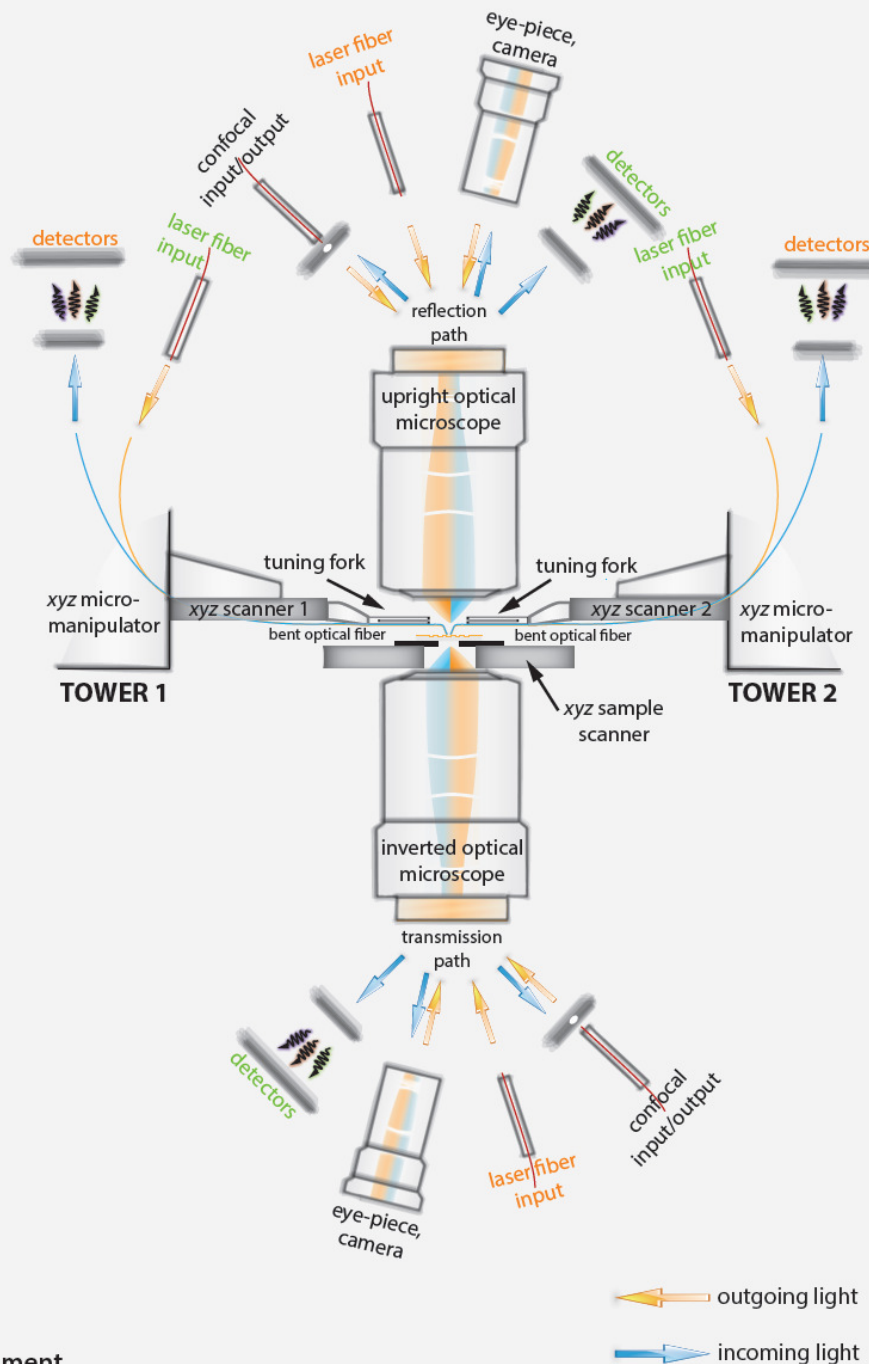
Optical microscopes:

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

Manipulators:

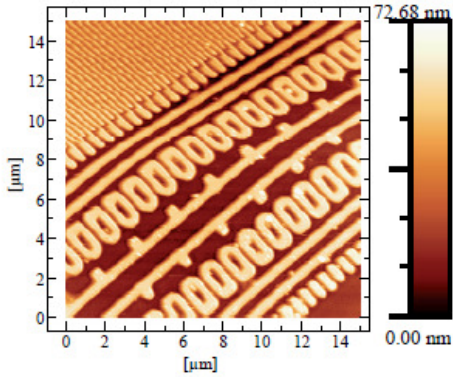
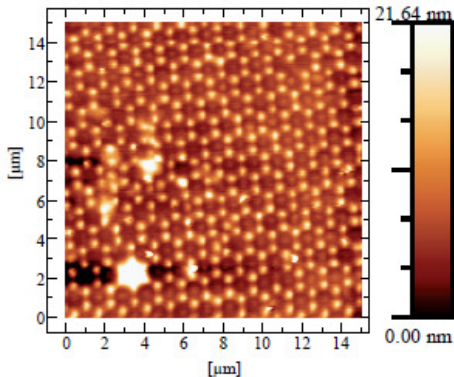
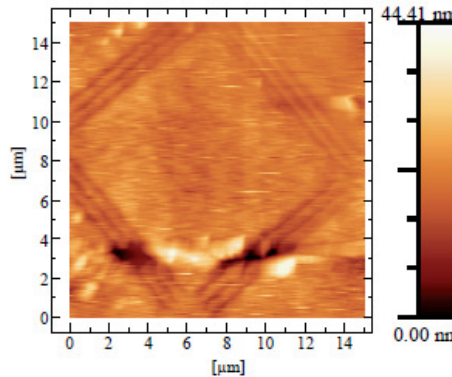
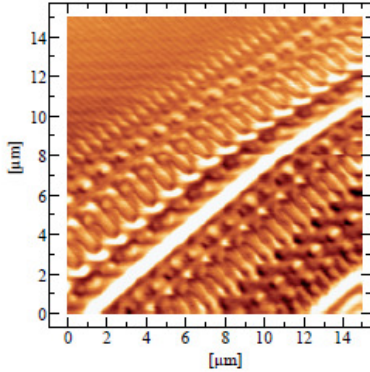
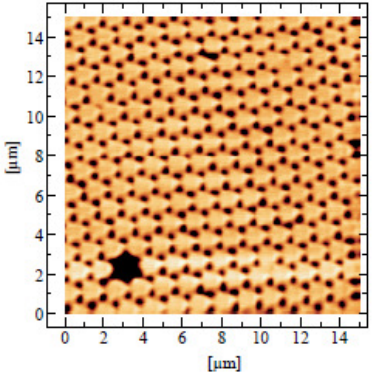
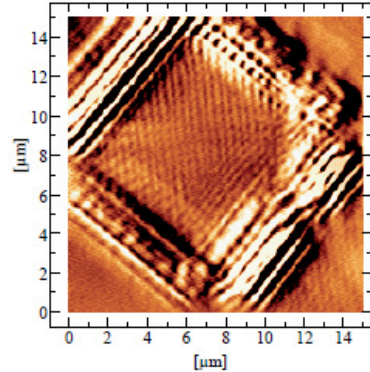
xyz scanner 1: 40 mm x 40 mm x 30 mm
xyz scanner 2: 40 mm x 40 mm x 30 mm
xyz sample scanner: 80 mm x 80 mm x 30 mm
xyz micromanipulators: 5 mm x 5 mm x 10 mm

fiber probes optimized for selected measurement

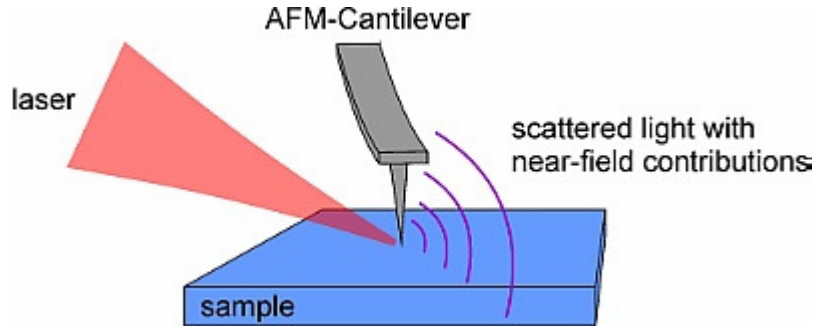


- aperturní SNOM v Ceitecu Multiview 4000
- kombinace mikroskopu AFM a SNOMu
- laterální rozlišení cca 100 nm
- útlum signálu 10^4 - 10^6 . Jsou potřeba velmi citlivé detektory.
- Nejedná se o spektroskopii, typicky se měří s laserem

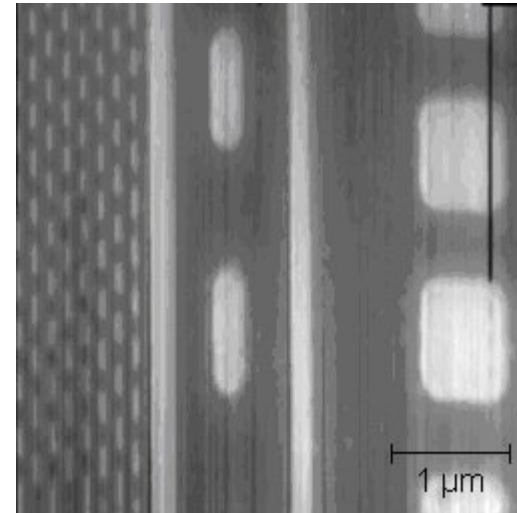
SNOM v Ceitecu

	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

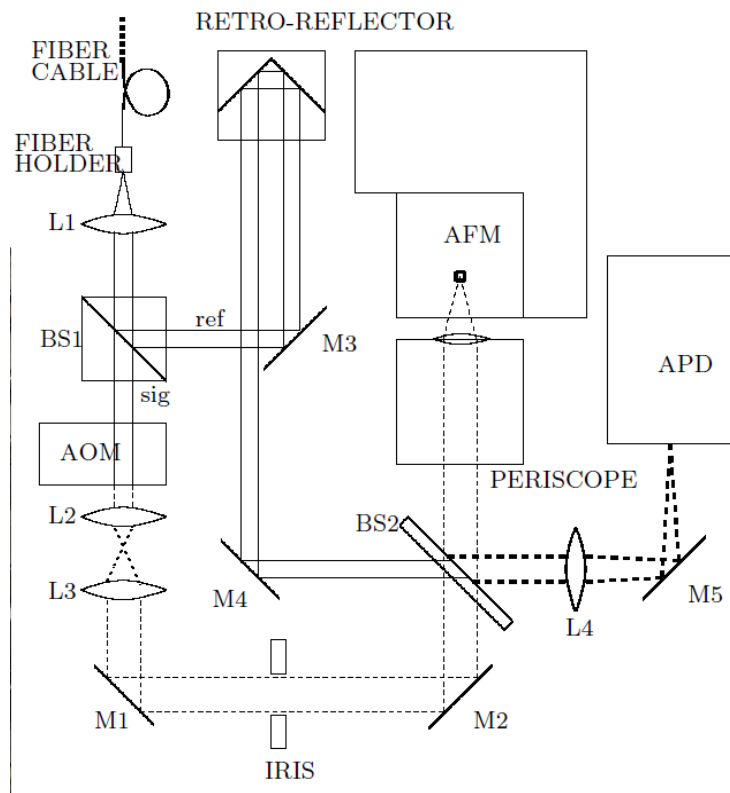


Fotka blízkého pole modulu DRAM.
Rozlišení odpovídá $\lambda/100$

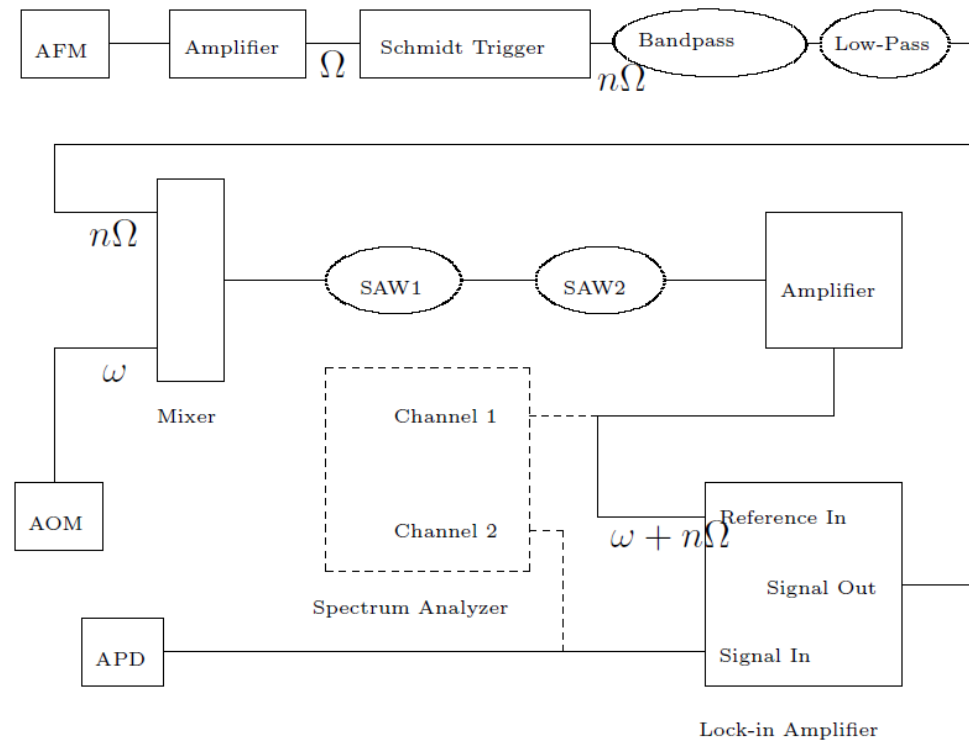
schema SNOMu: 1 dělič svazku
2: optické vlákno
3: vzorek

komplikovanost bezaperturního SNOMu

schéma experimentu:



schema synchronní detekce:



BS: dělič svazku

AOM: akusticko-optický modulátor

APD: avalanche photodiode

SAW: suřace acoustic wave filter

zdroj: Bek, thesis 2004

Pozorování plasmonových stojatých vln v graphenu pomocí SNOMu

Fei et al (Basov), Nature 487 82

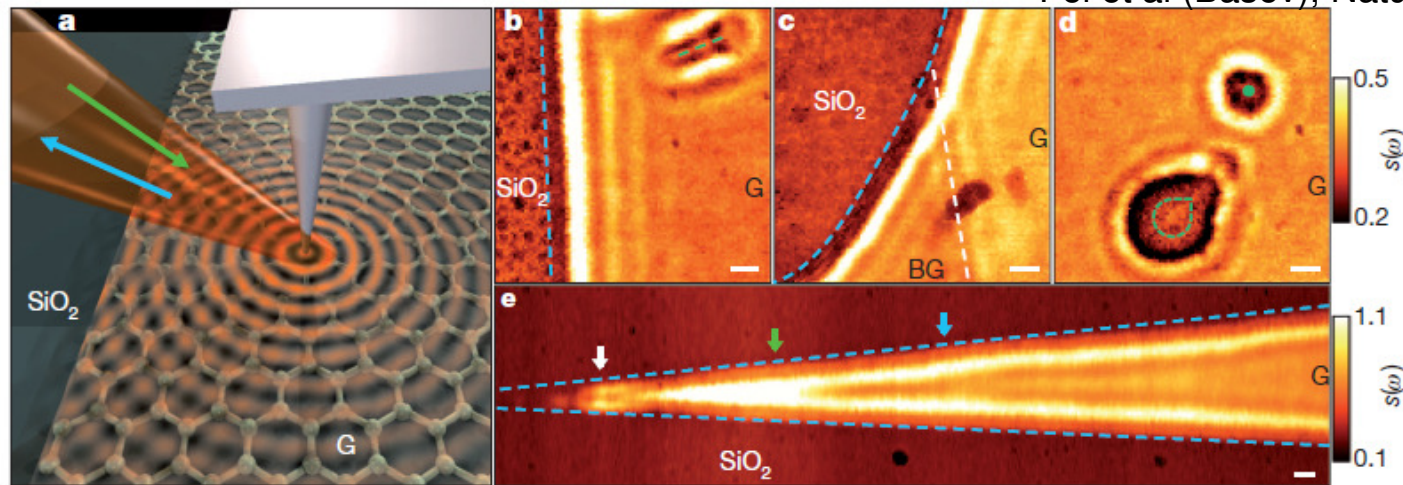


Figure 1 | Infrared nano-imaging experiment and results. a, Diagram of an infrared nano-imaging experiment at the surface of graphene (G) on SiO₂. Green and blue arrows display the directions of incident and back-scattered light, respectively. Concentric red circles illustrate plasmon waves launched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

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

infračervený SNOM tabákového viru

Brehm et al (Keilmann)
NanoLetters 2006

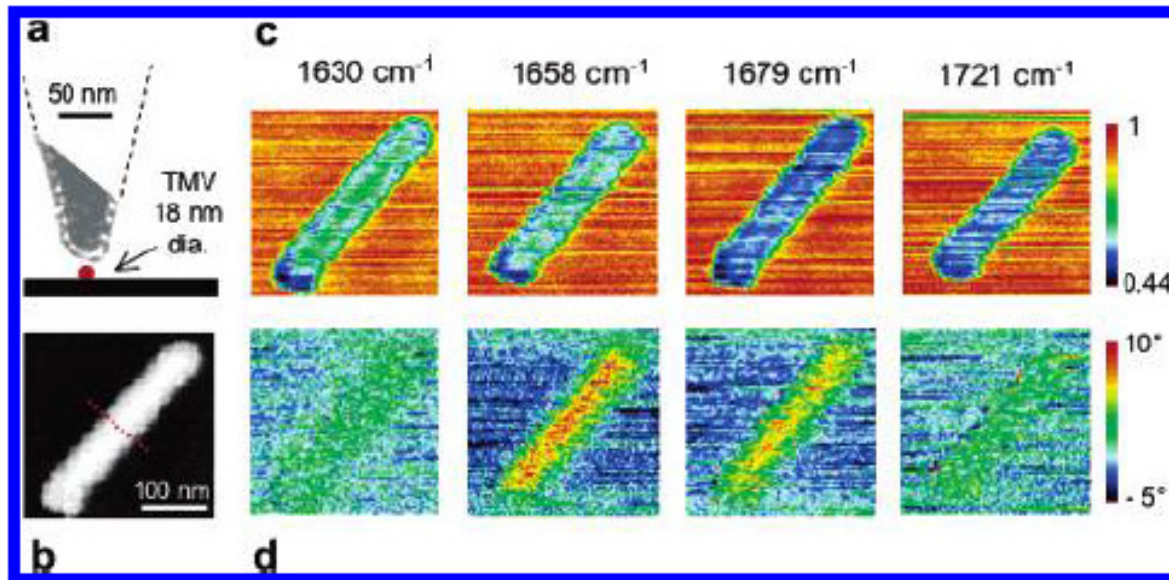


Figure 1. Infrared near-field images of a single tobacco mosaic virus (TMV) on Si. (a) Scale sketch of TMV under the probing tip, with inserted TEM micrograph of the actually used Pt-coated Si tip. (b) Topography. (c, d) Near-field amplitude and phase contrast images repeatedly recorded at different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

Profily spektrálních čar

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

Lorentzův oscilátor

Newtonova rovnice harmonicky buzeného mechanického oscilátoru:

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

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

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

polarizace je hustota dipólového momentu

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

z definice dielektrické funkce:

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

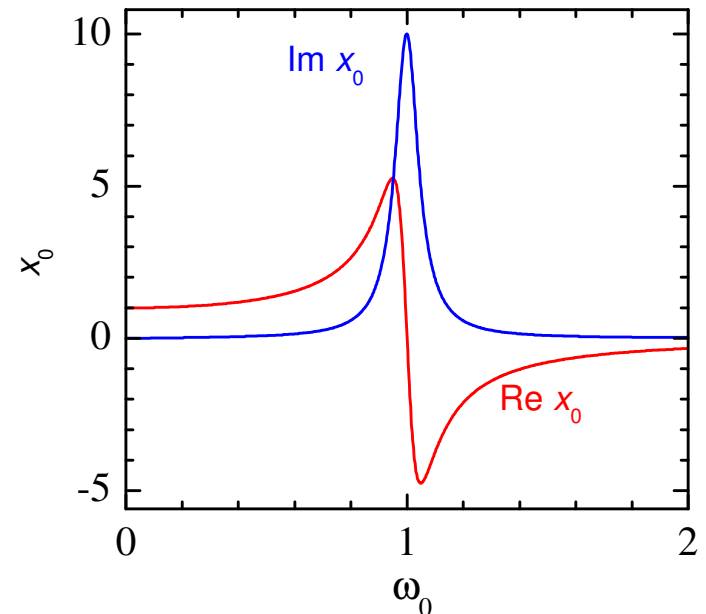
plasmová frekvence:

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

příspěvek vysokofrekvenčních přechodů lze nejhruběji aproximovat konstantou:

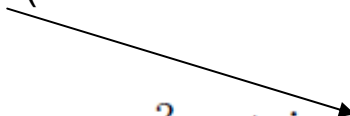
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pl,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

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



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-Kronigovskiy konzistentní, je potřeba aby

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

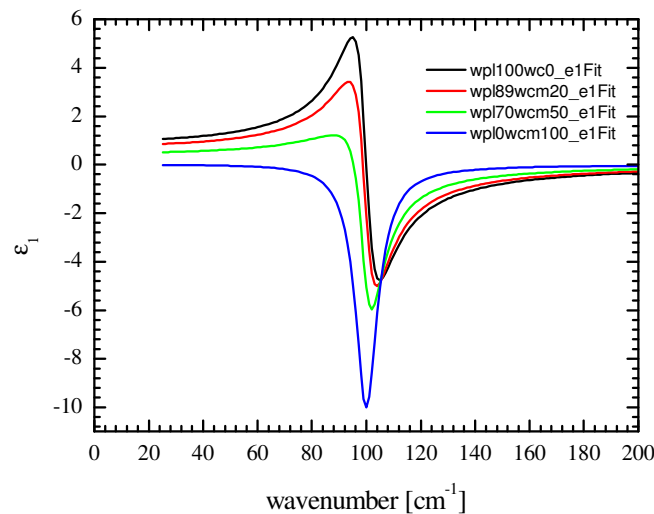
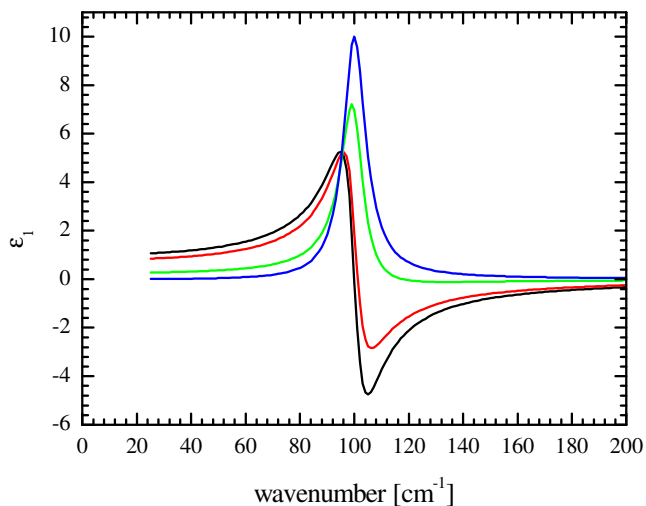
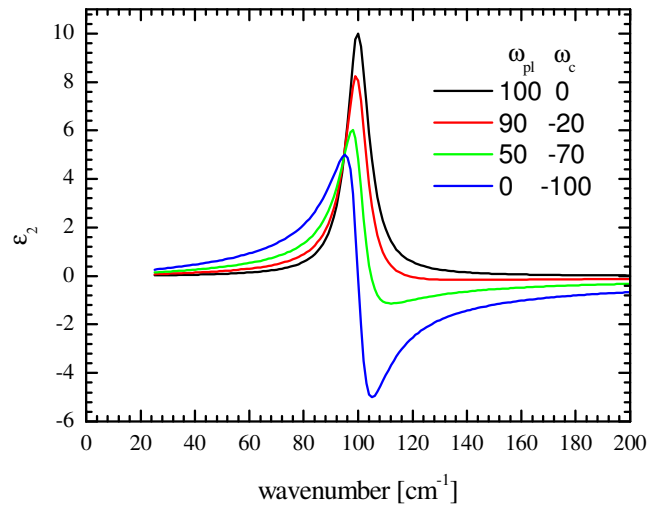
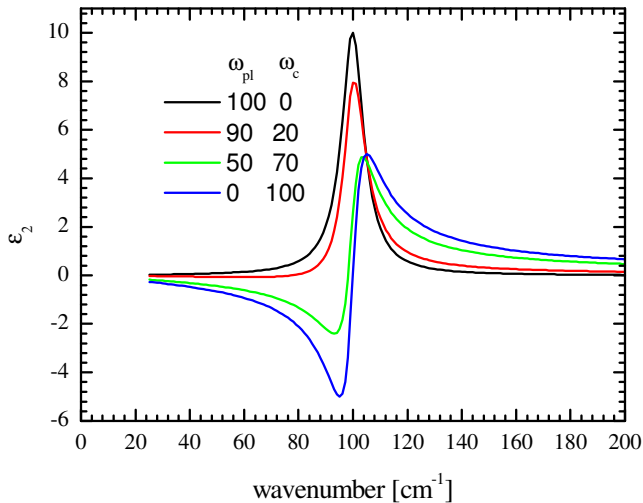
- z tohoto důvodu je ω_c násobeno frekvencí
- na vyšších frekvencích než ω_{0j} musí $\epsilon(\omega)$ klesat jako $1/\omega^2$, aby byla KK konzistentní také vodivost

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

- z tohoto důvodu

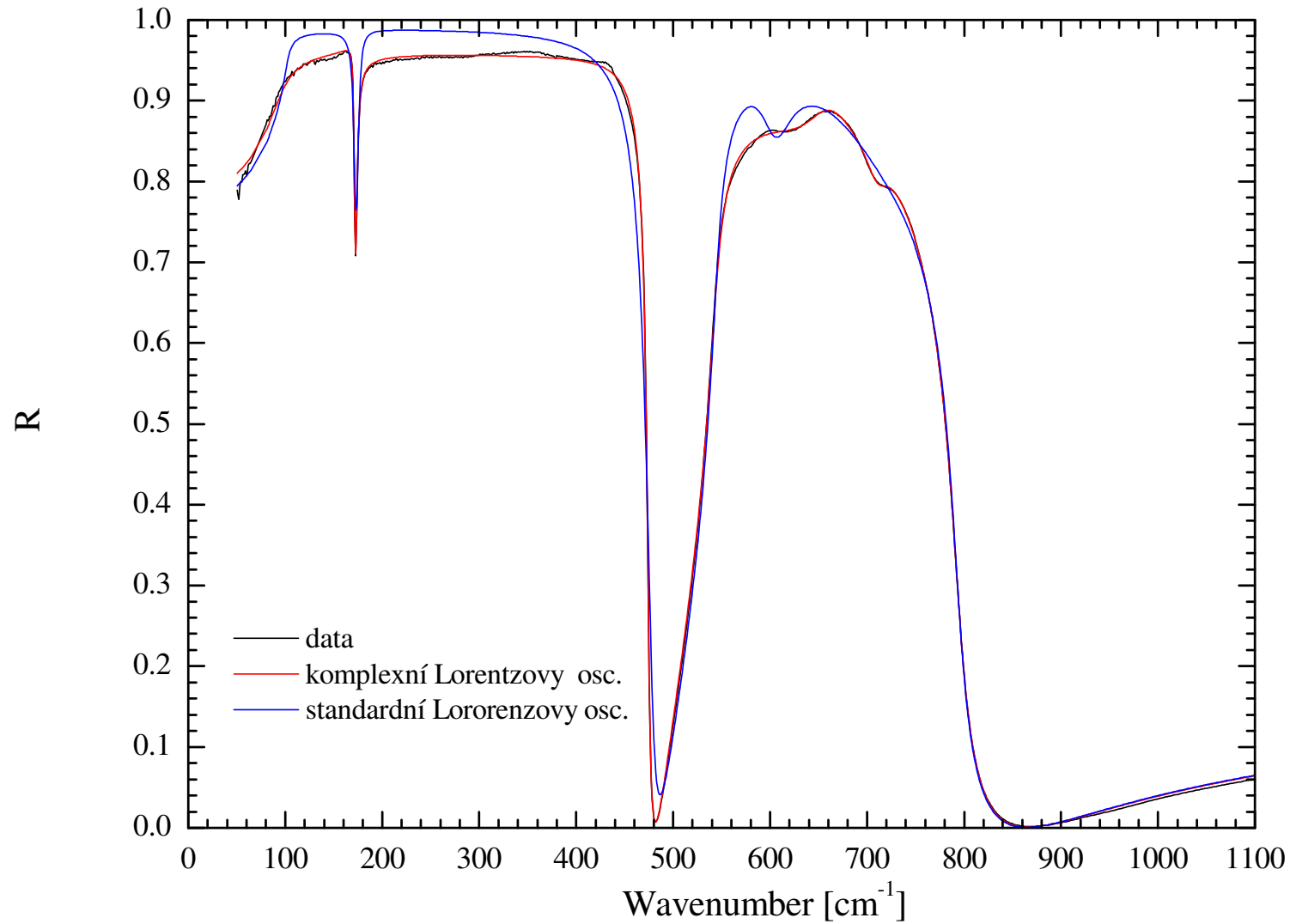
$$\sum_j \omega_{c,j} = 0$$

nabírání komplexní fáze v Lorenzově oscilátoru



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

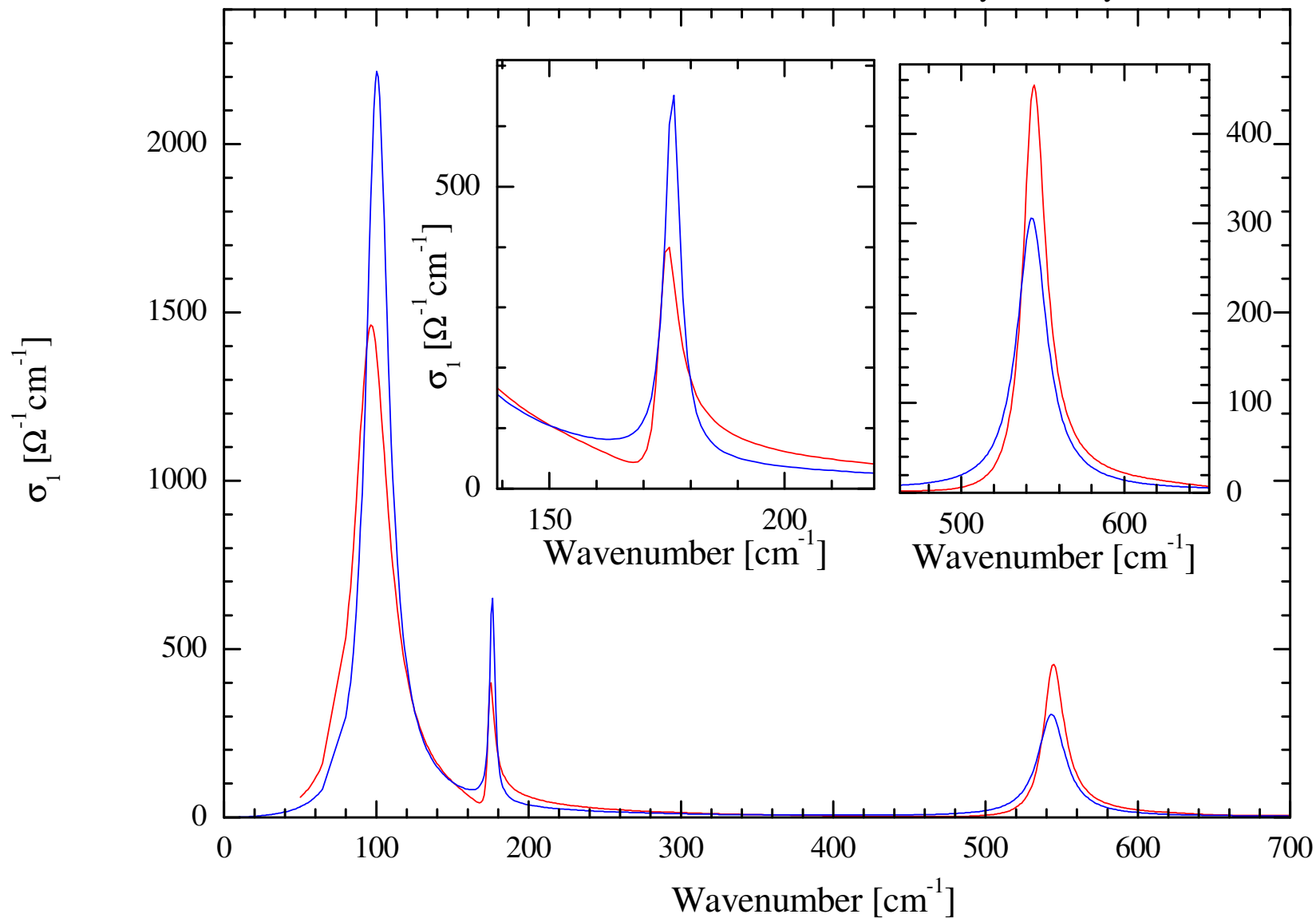
aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO₃ ve FIR



aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO₃ ve FIR

SrTiO₃, 300K

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



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

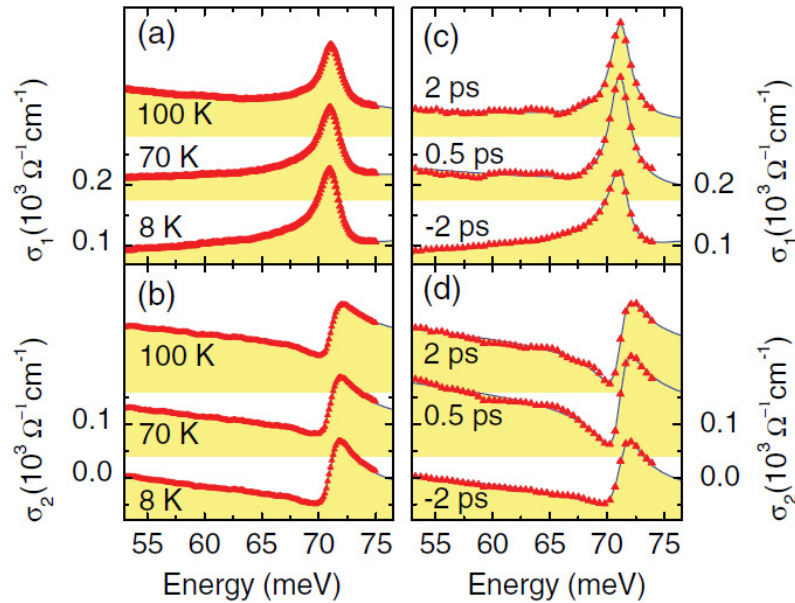


FIG. 3 (color). Spectra of the optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ and $\sigma_2(\omega)$ of YBCO for $\mathbf{E} \parallel c$: (a),(b) Equilibrium spectra at selected temperatures; (c),(d) transient spectra at selected pump-probe delay times τ measured at $T = 20$ K with $\Phi = 0.3$ mJ/cm². The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

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

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

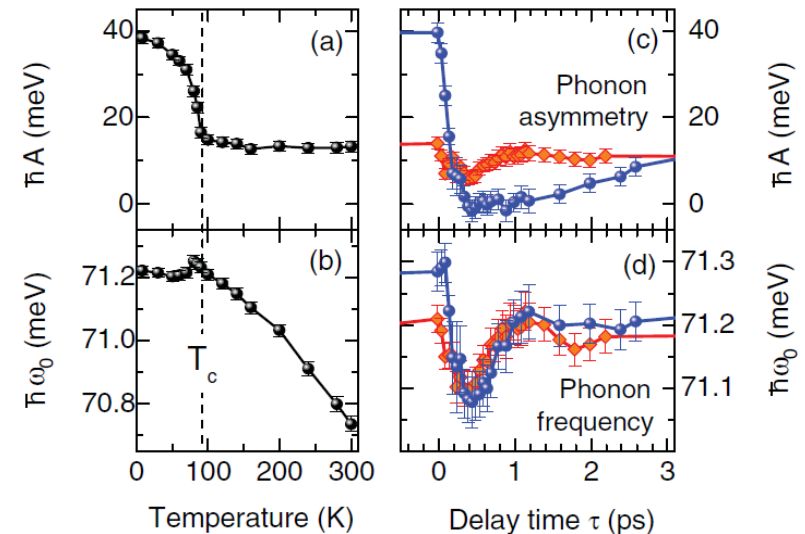


FIG. 4 (color). (a) Asymmetry factor and (b) eigenfrequency of the apex mode as functions of temperature. (c),(d) The corresponding quantities as functions of the pump-probe delay time τ . The blue dots and red diamonds denote excitations of the SC ($T = 20$ K) and normal state ($T = 100$ K), respectively.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

Gaussův oscilátor

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

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

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

- 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

zdroj: Woollam intro

Gaussův oscilátor

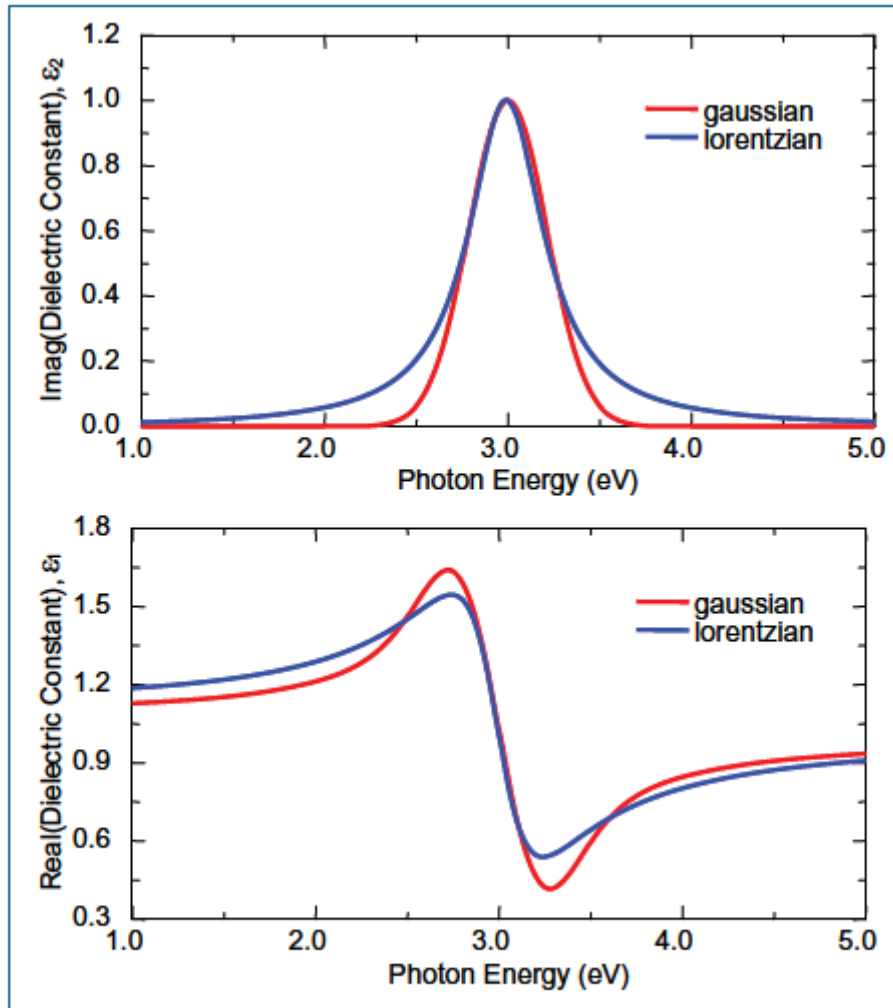


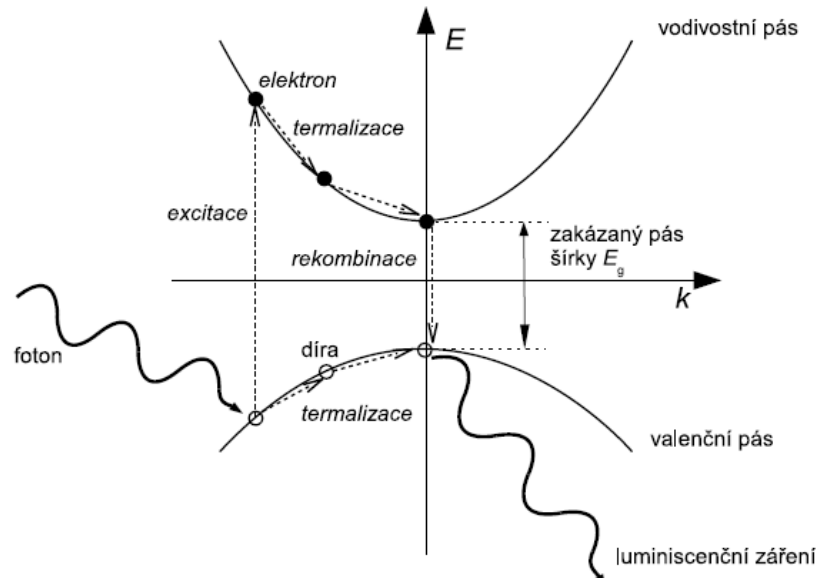
Figure 1. Comparison of Gaussian and Lorentz oscillators.

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

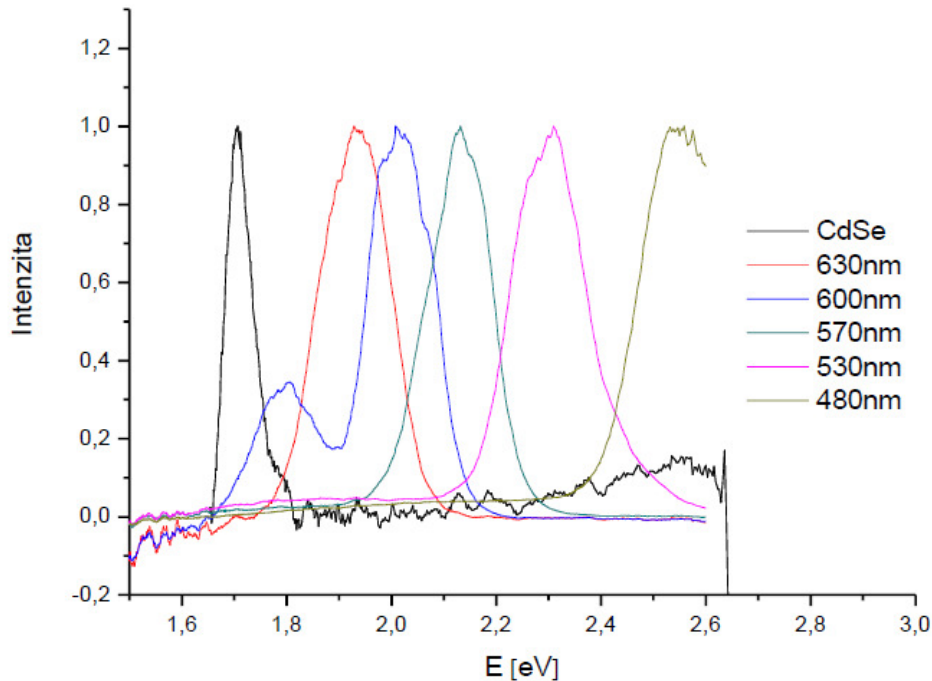
Emisní (luminiscen ní) spektroskopie

- excitovaná látka (opticky, termálně, elektricky ...) emituje elmag. záření, o jehož spektrální intenzitu resp. polarizační stav se zajímáme
- typu excitace se typicky promítá do názvu:
 - foto-luminiscence (v chemii často fluorescence, případně pro dlouho žijící stavy fosforescence). - excitace opticky, typicky laserem. Je třeba odlišovat od Ramanské spektroskopie
 - Ramanská spektroskopie – neelastický rozptyl, energie rozptýleného záření jsou v charakteristickém odstupu od excitační energie. Koherentní proces
 - foto-luminiscence: deexcitace z termálně relaxovaných stavů – nekoherentní proces, energie nezávisí na energii excitačního laseru.
 - elektro-luminiscence – excitace náboje elektricky (foto-diody)
 - emisní spektroskopie: pozorování termálního záření (typicky astronomie)
 - termo-luminiscence: emise záření dlouhožijících excitovaných stavů po zahřátí vzorku

fotoluminiscence



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



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

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

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

Příklady fotoluminiscence (převzato z Yu & Cardona)

fotoluminiscence
mezipásového přechodu

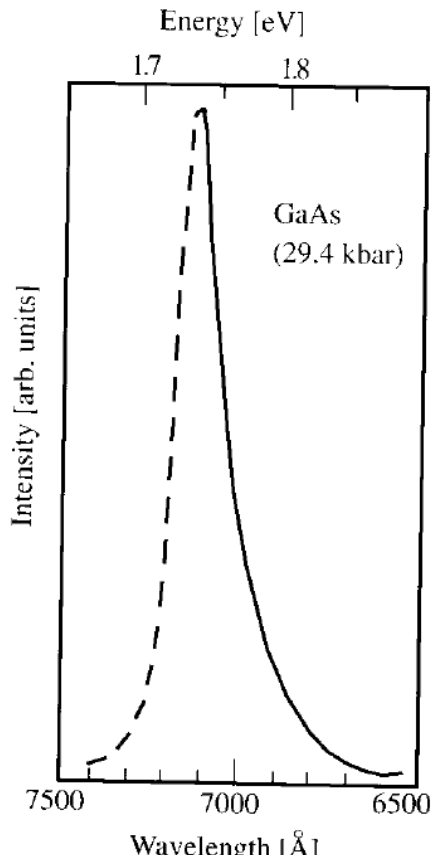


Fig. 7.3. Photoluminescence spectrum due to band-to-band transition in GaAs measured (*broken line*) at room temperature and a pressure of 29.4 kbar. The theoretical curve (*solid line*) is a plot of the expression (7.12) intensity, approximately proportional to $\exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$, with $T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

fotol. mezi donorovými – akceptorovými stavy (DAP)

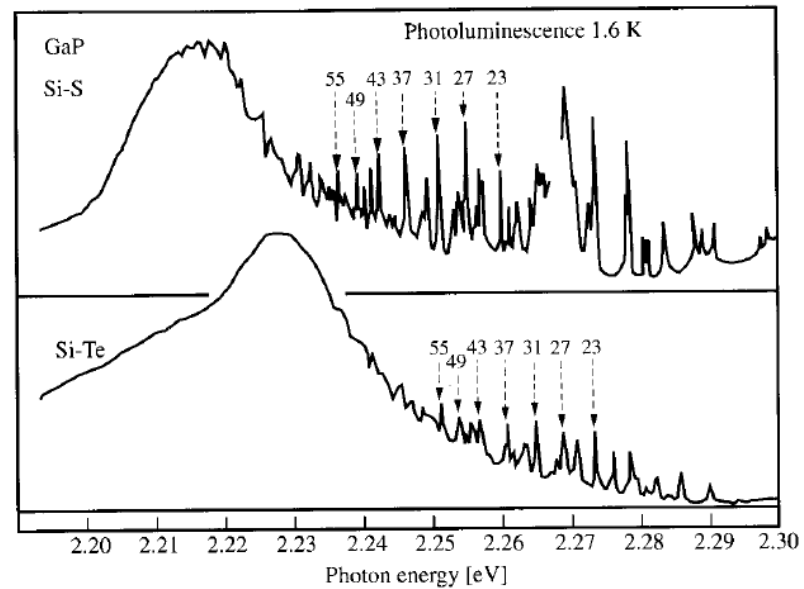


Fig. 7.6. DAP recombination spectra in GaP containing S-Si and Te-Si (type I) pairs measured at 1.6 K. The integers above the discrete peaks are the shell numbers of the pairs which have been identified by comparison with theoretical plots similar to those in Fig. 7.5. (From [7.22])

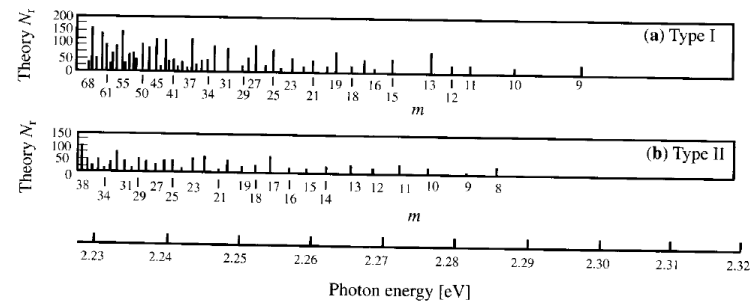


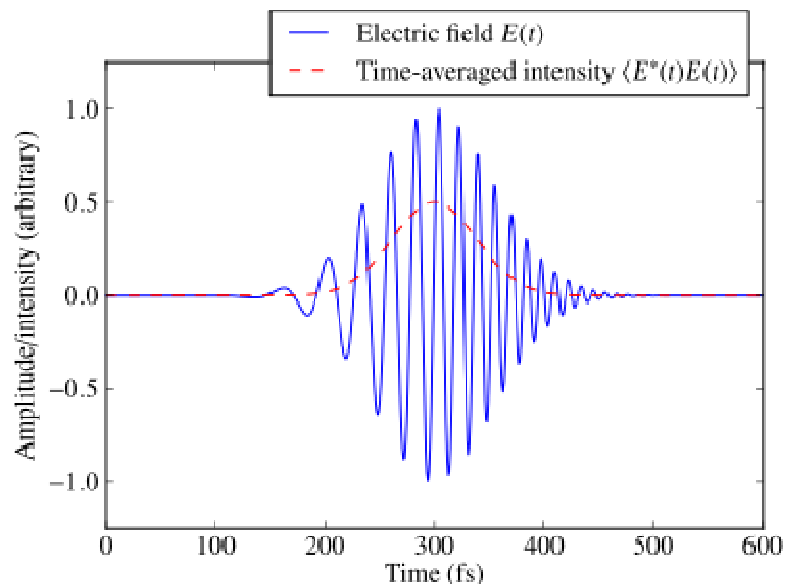
Fig. 7.5. Calculated pair distribution for type I (a) and type II (b) DAP spectra in GaP. The horizontal scale is given in terms of m , the shell number for the neighboring pairs. The bottom energy scale has been obtained by translating the shell number into the emitted photon energy by using the energy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

časově rozlišená spektroskopie

- časově rozlišená spektroskopie –
 - zaměřená na dynamiku materiálu
 - časové rozlišení až 10^{-16} s (0.1 fs, 100 ps)
 - použití femtosekundových laserů
 - sledování materiálu po excitaci (metoda pump-probe)

Příklady:

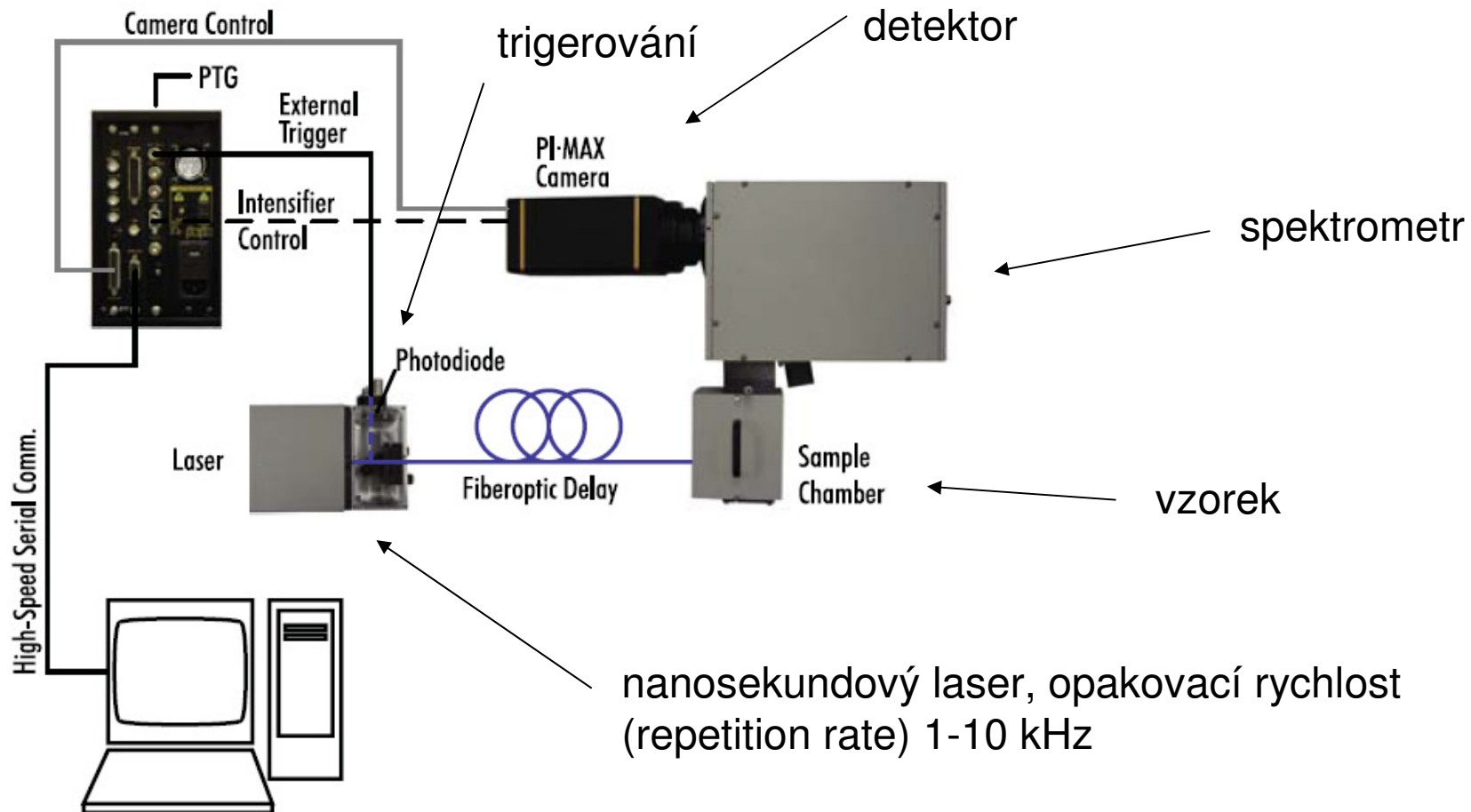
- časově rozlišená fluorescence (luminiscence)
- časově rozlišená absorpční/reflexní spektroskopie, typicky NIR-VIS
- časově rozlišená THz spektroskopie, generace THz záření pomocí fs pulzů
- časově rozlišená fotoemise



simulace pulzu pulsního laseru ~ 100 fs

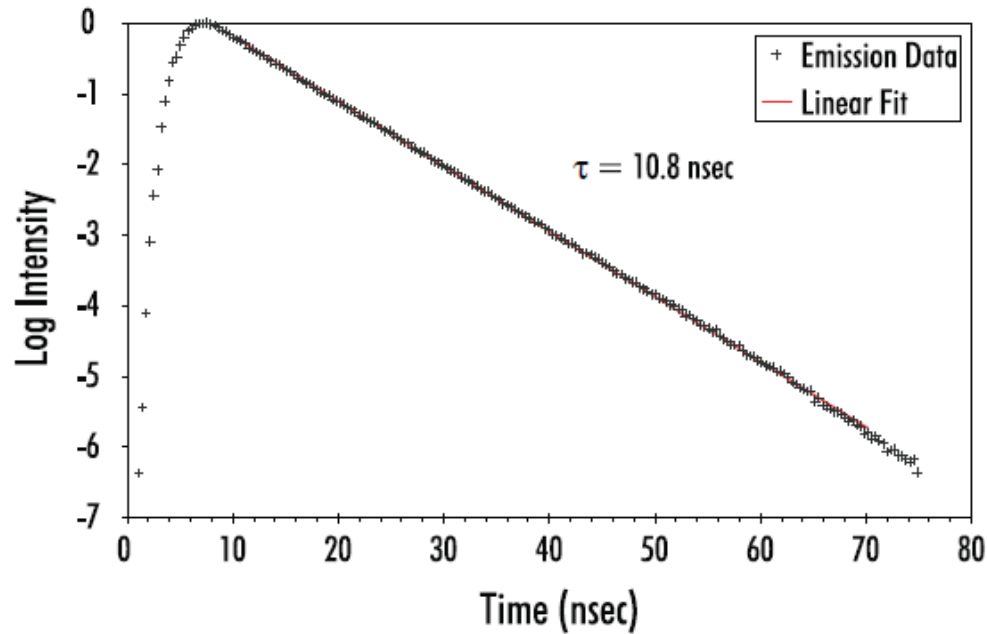
zdroj: wiki, ultrashort pulses

asově rozlišená luminiscence (fluorescence)

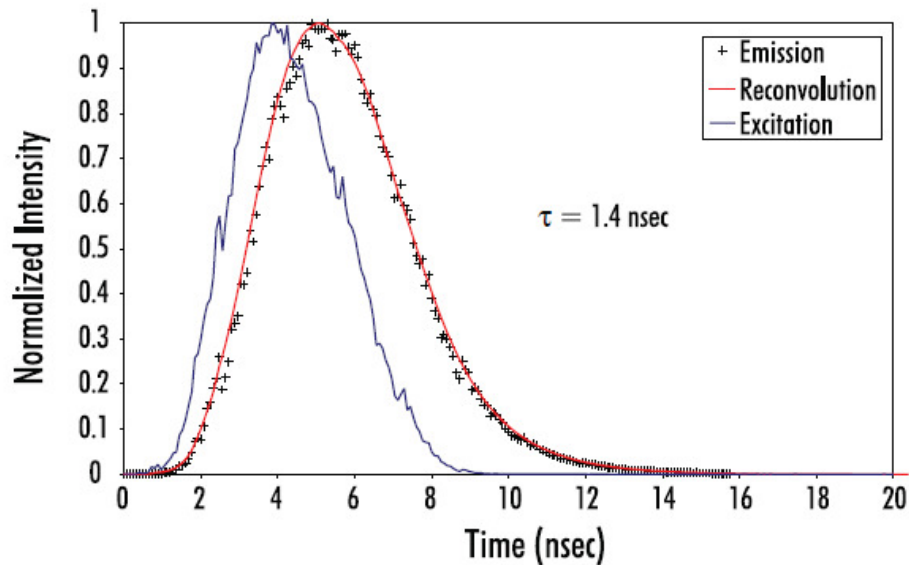


elektronika vyčítá intenzitu na detektoru synchronně s pulsy od laseru pomocí spuštění s referenčním signálem

asově rozlišená luminiscence (fluorescence)



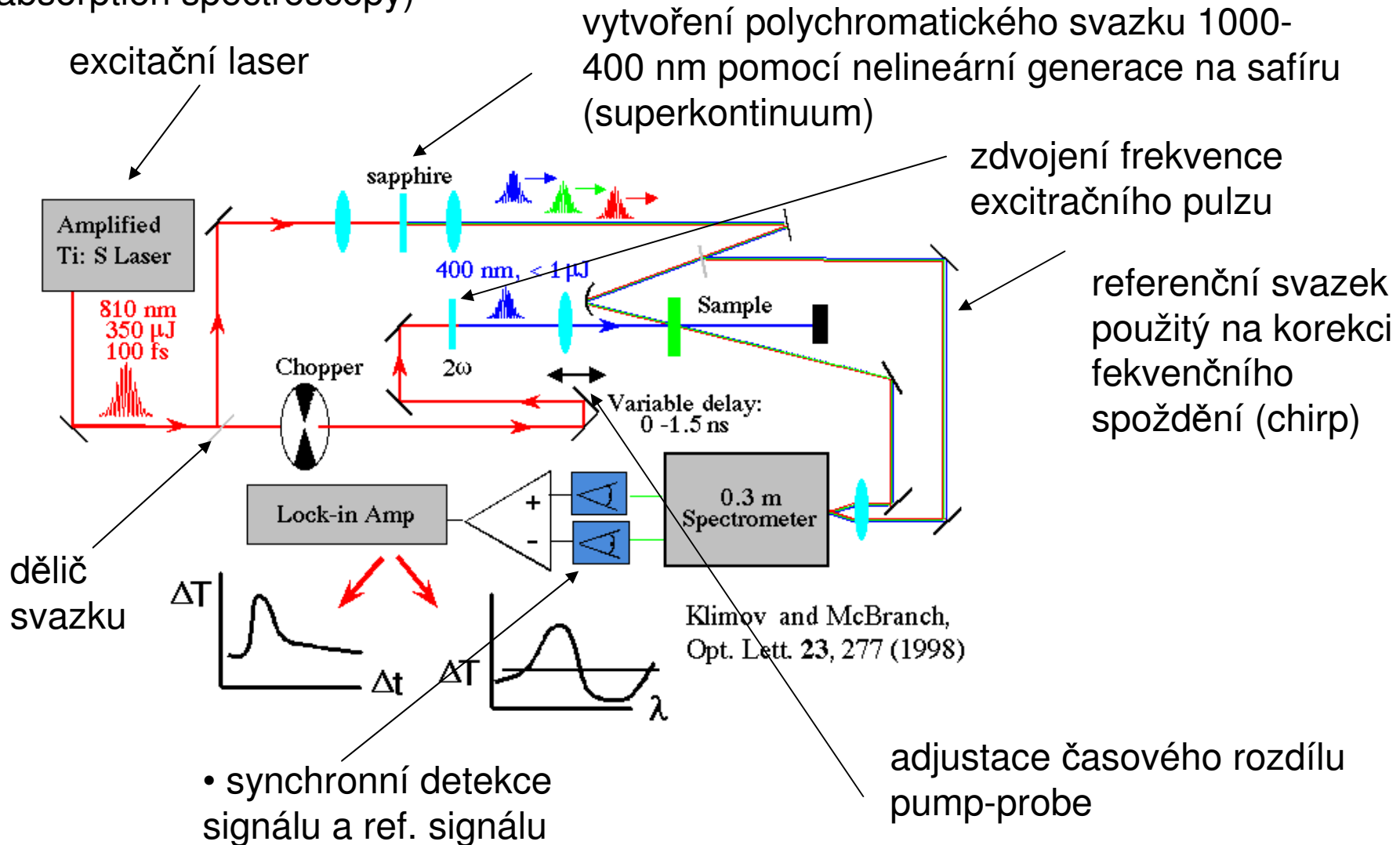
Vyhasínání luminiscence pro případ, kdy doba života je větší než doba pulsu. vzorek: 9-kyanoantracen



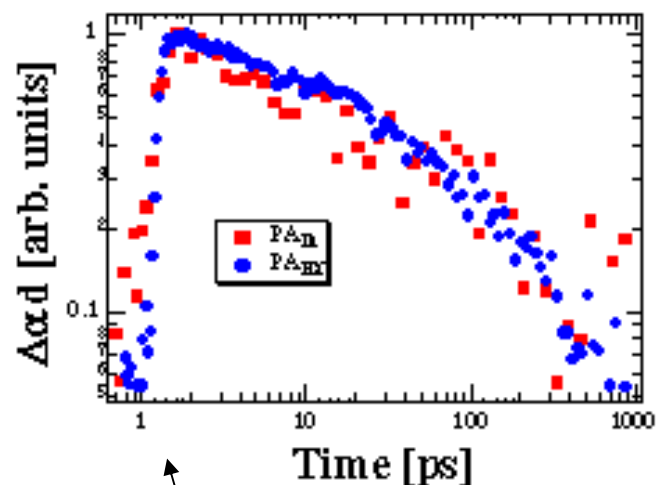
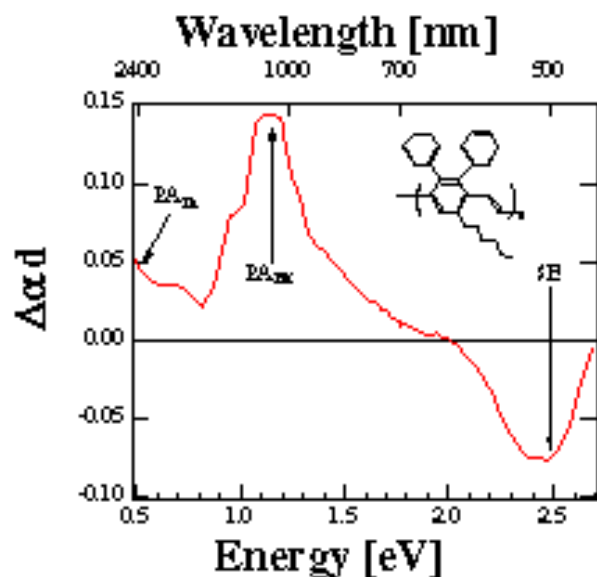
Luminiscence v případě, kdy doba života je kratší než doba pulsu. (vzorek: 1.4-bis (5-phenyloxazol-2-yl) benzen

pump – probe techniky

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



asově rozlišená absorpční spektroskopie (transient absorption spectroscopy)

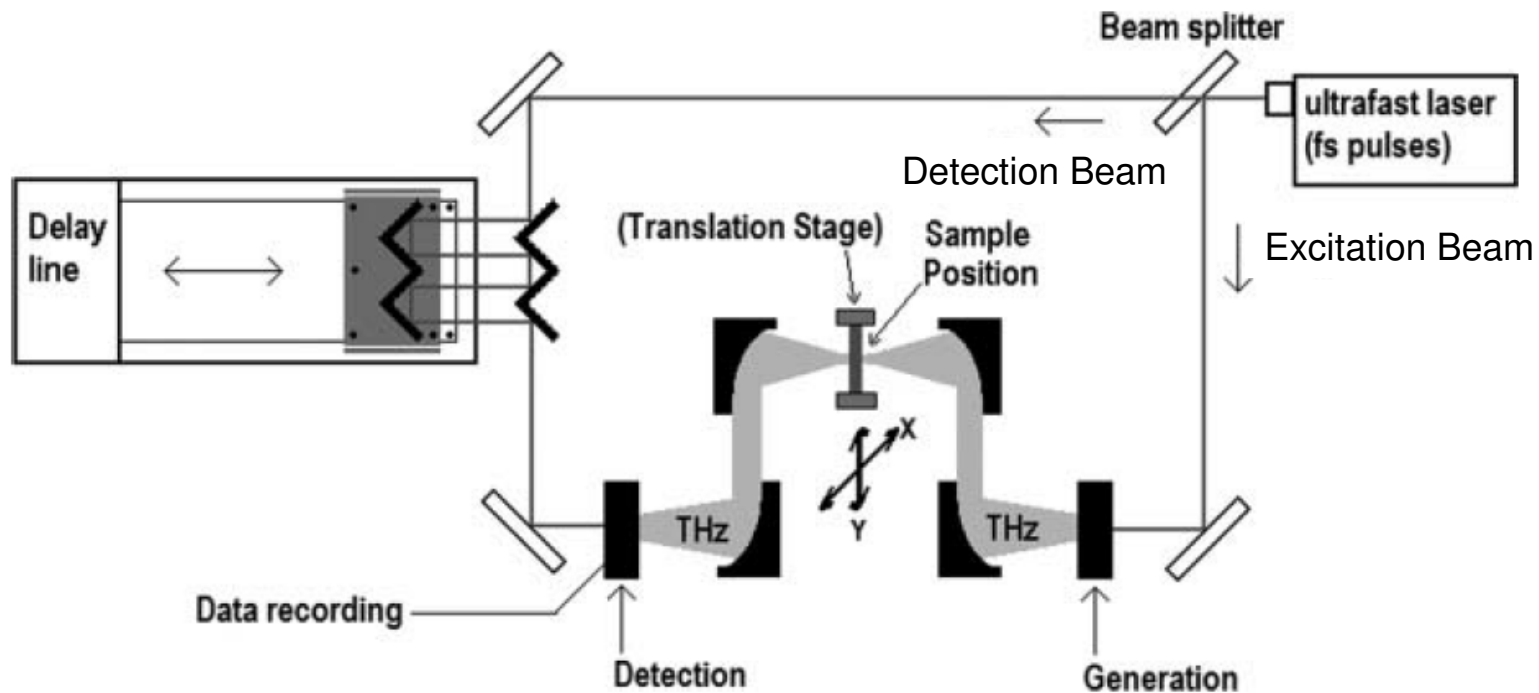


zdroj: Klimov a Mcbranch, Opt. Lett. (1998)

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

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

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



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

Princip generace a detekce THz záření v TD THz spektr.

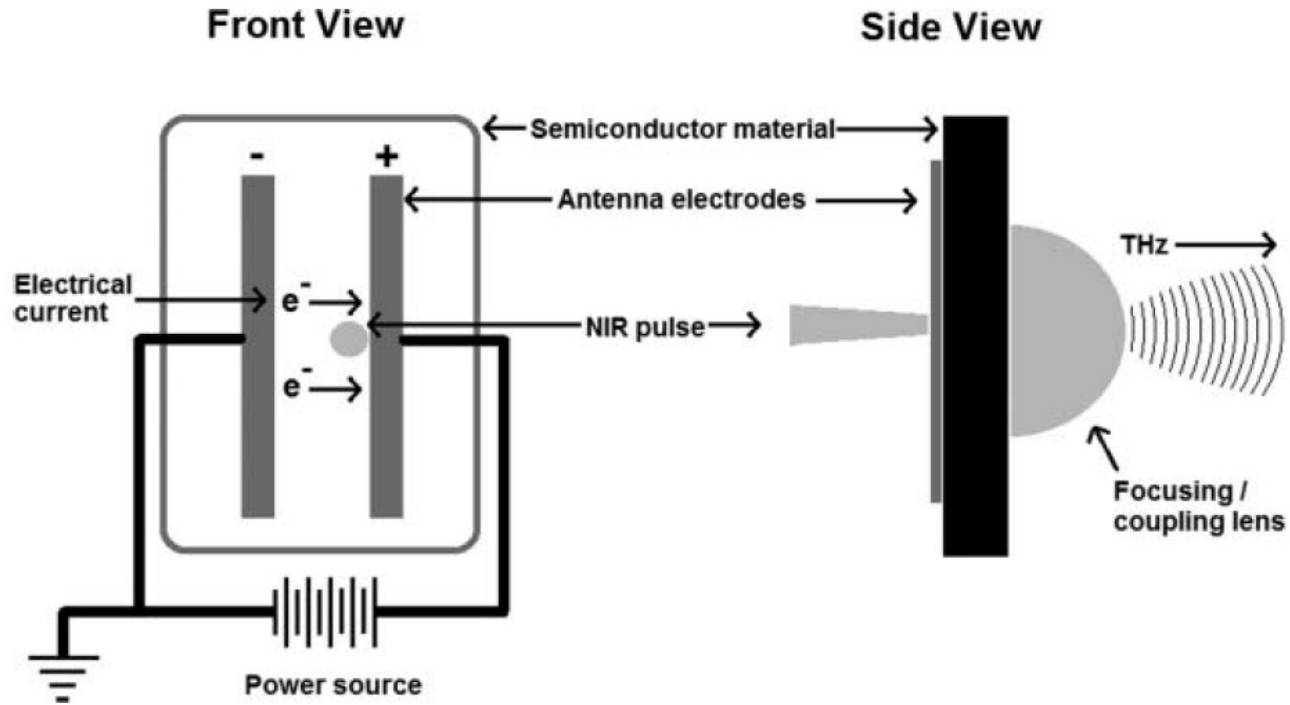


Figure 2. Schematic diagram of a typical biased semiconductor THz emitter.

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

Princip generace a detekce THz záření v TD THz spektr.

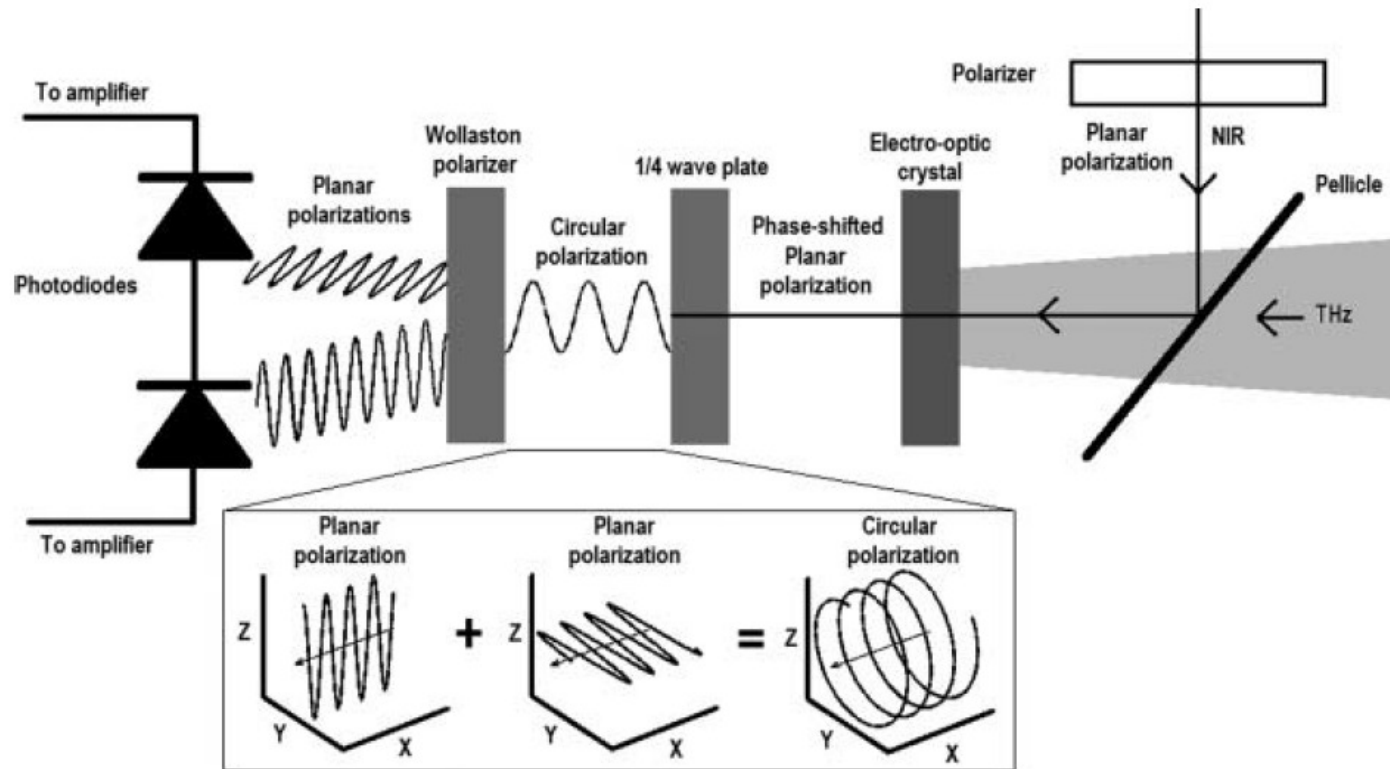
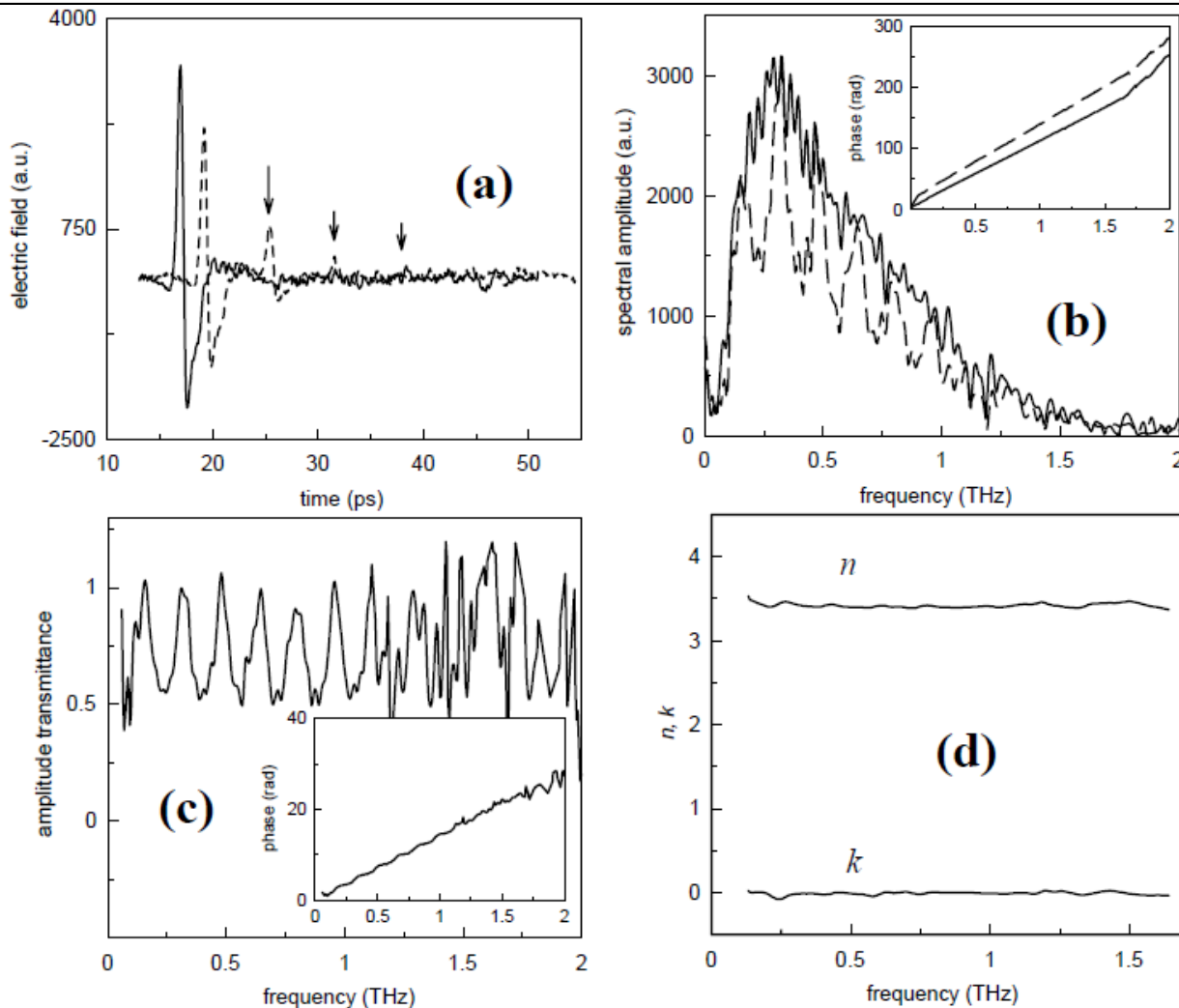


Figure 4. Configuration of optical components for EO detection.

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



zdroj: Khazan, dis. práce (2002)

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

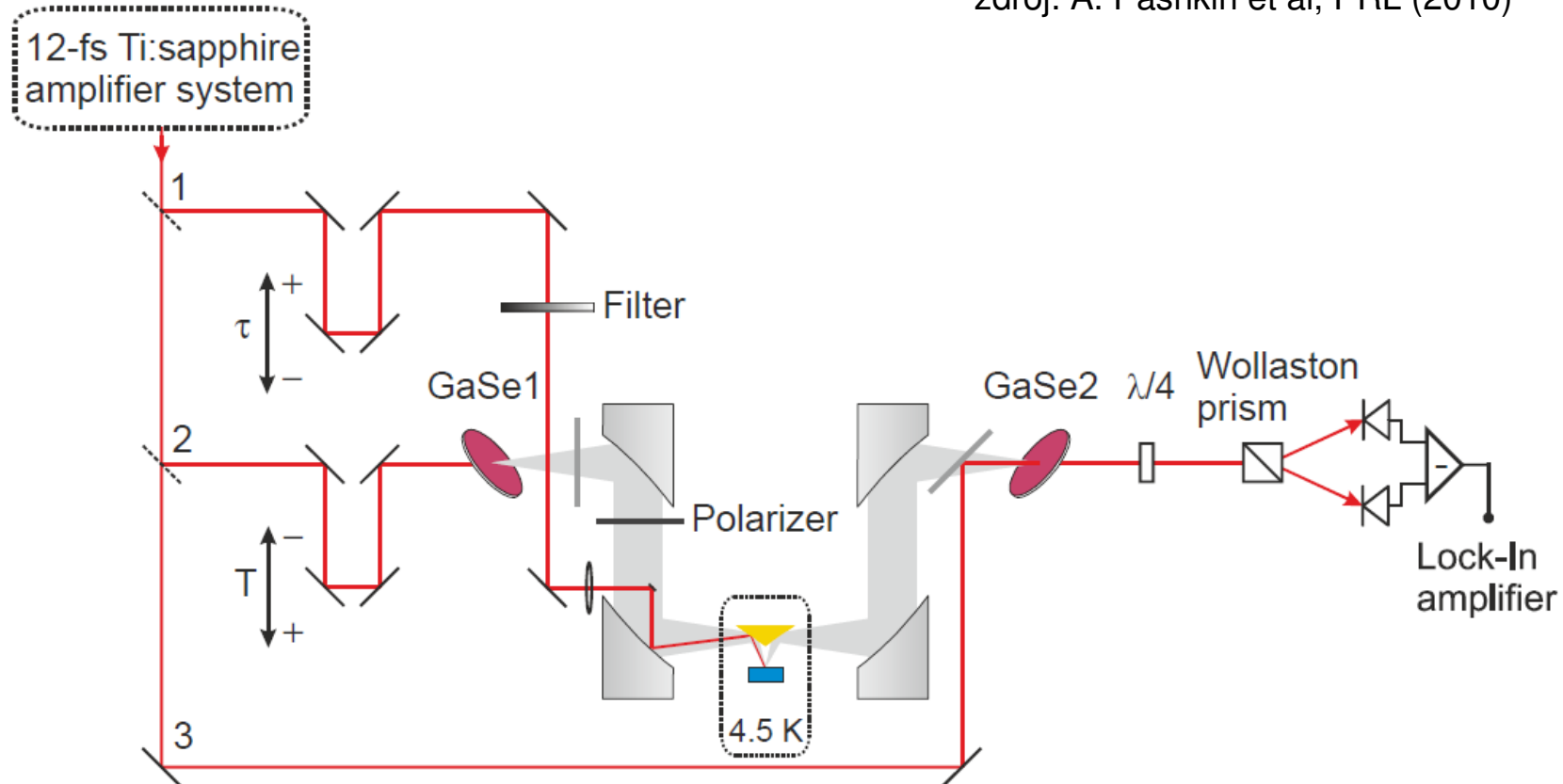
- Lze tedy vypočítat přímo obě části dielektrické funkce bez použití Kramersových-Kronigových transformací

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

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

pump-probe TD THz spektroskopie

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



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

pump-probe TD THz spektroskopie

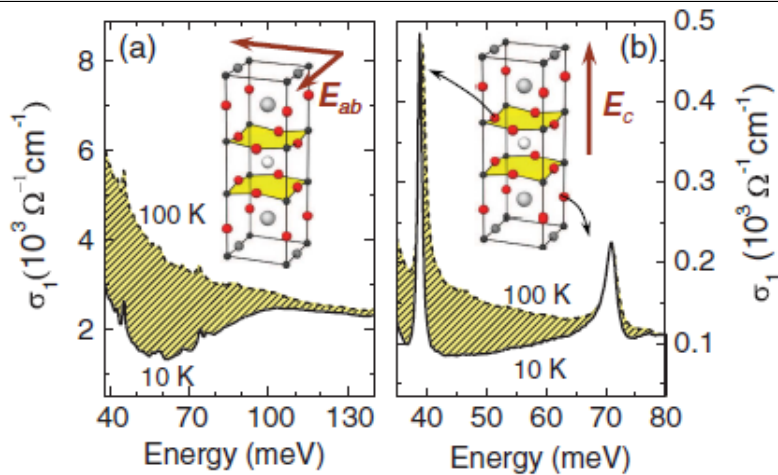


FIG. 1 (color). Optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ of YBCO in the SC ($T = 10$ K, solid curve) and normal ($T = 100$ K, broken curve) states for (a) $\mathbf{E} \perp c$ and (b) $\mathbf{E} \parallel c$. Insets: Unit cell of YBCO and directions of the probe electric field. The oxygen ions involved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

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

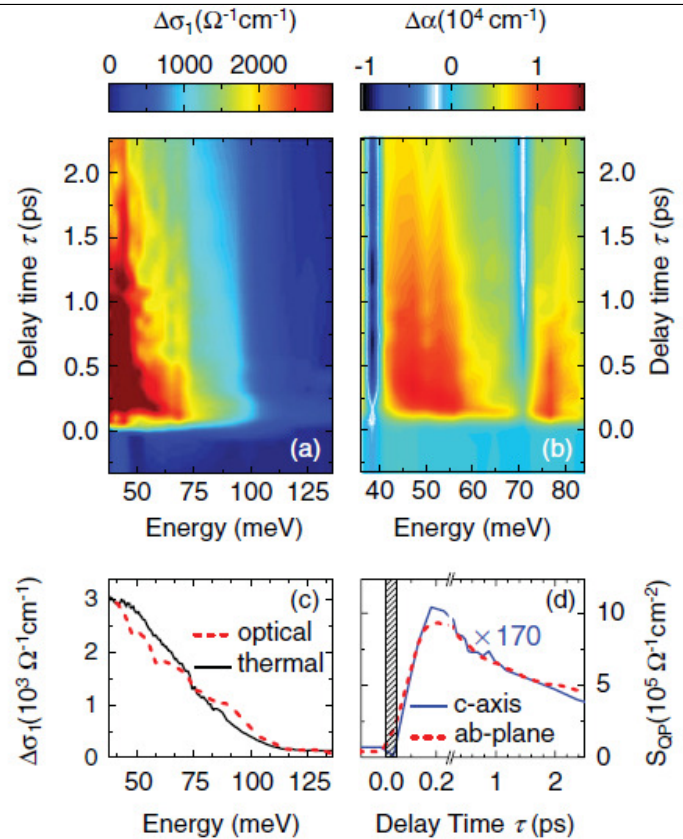


FIG. 2 (color). 2D optical pump-THz probe data: (a) Pump-induced changes $\Delta\sigma_1(\omega, \tau)$ as a function of the photon energy and the pump delay time τ , for $\mathbf{E} \perp c$. (b) Corresponding changes of $\Delta\alpha(\omega, \tau)$, for $\mathbf{E} \parallel c$. Both experiments are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

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

dodatky

in-situ napařování, C. Homes et al.

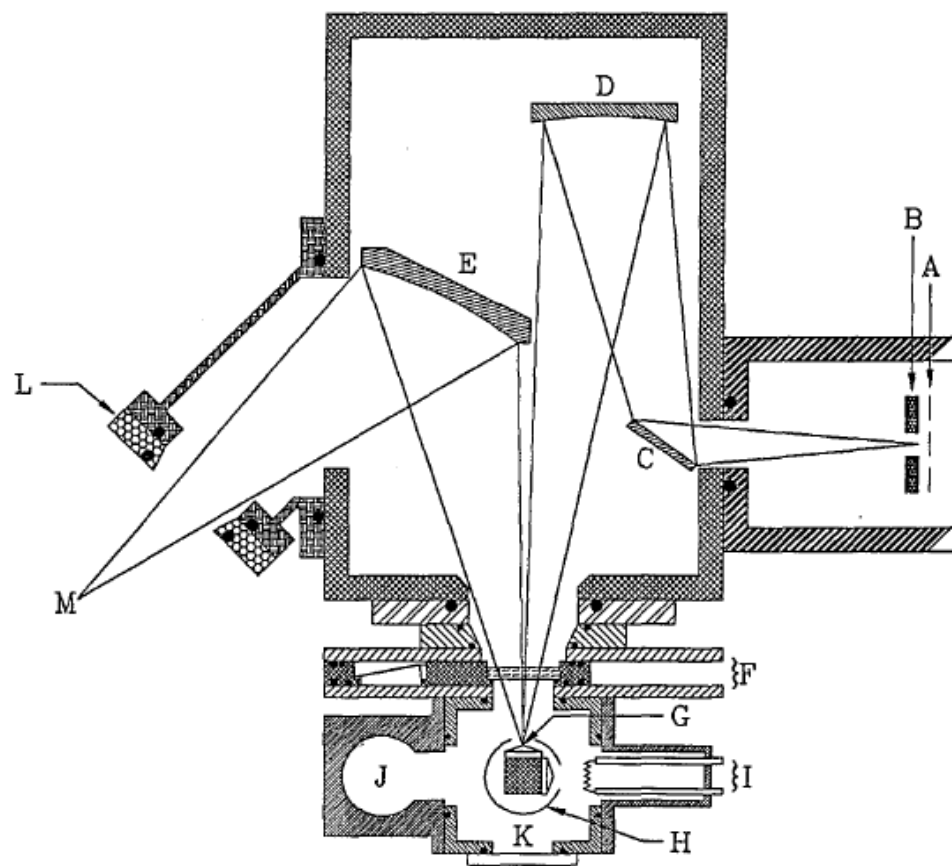
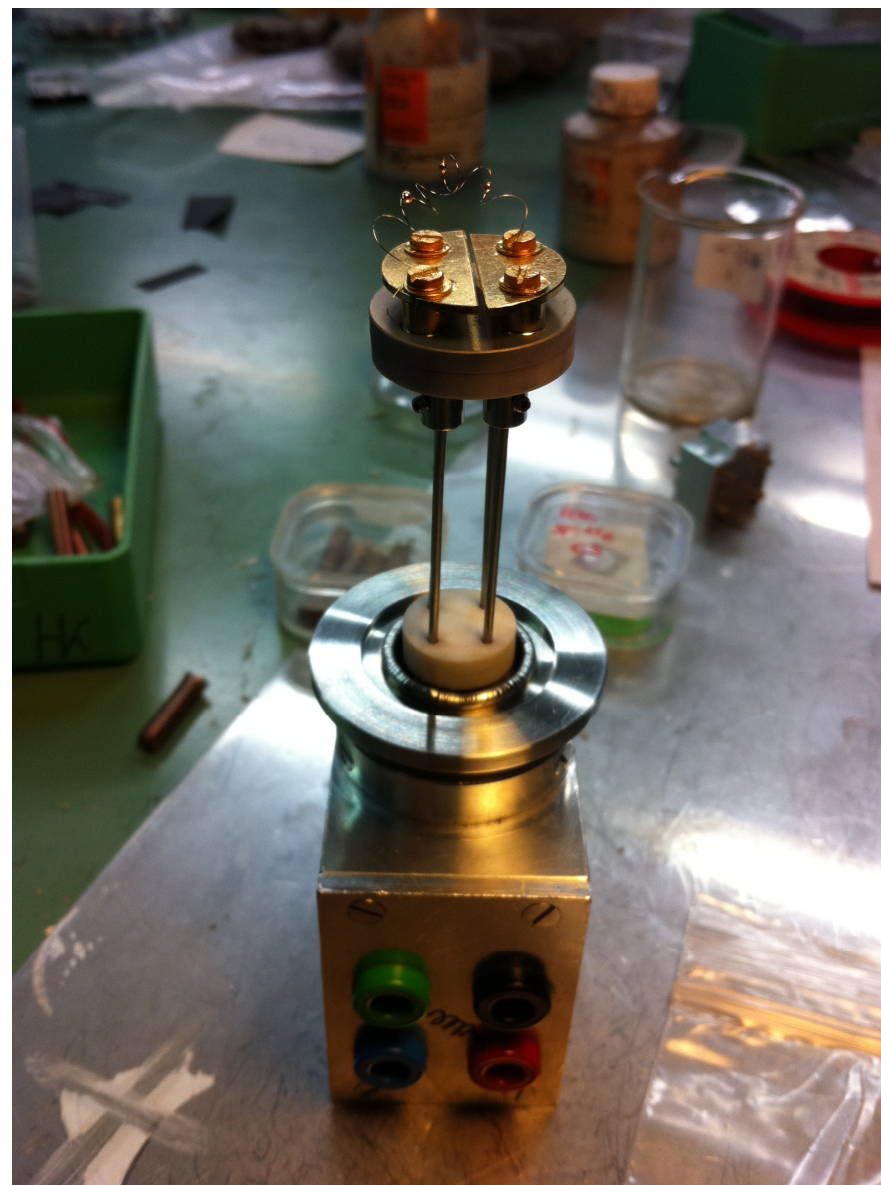
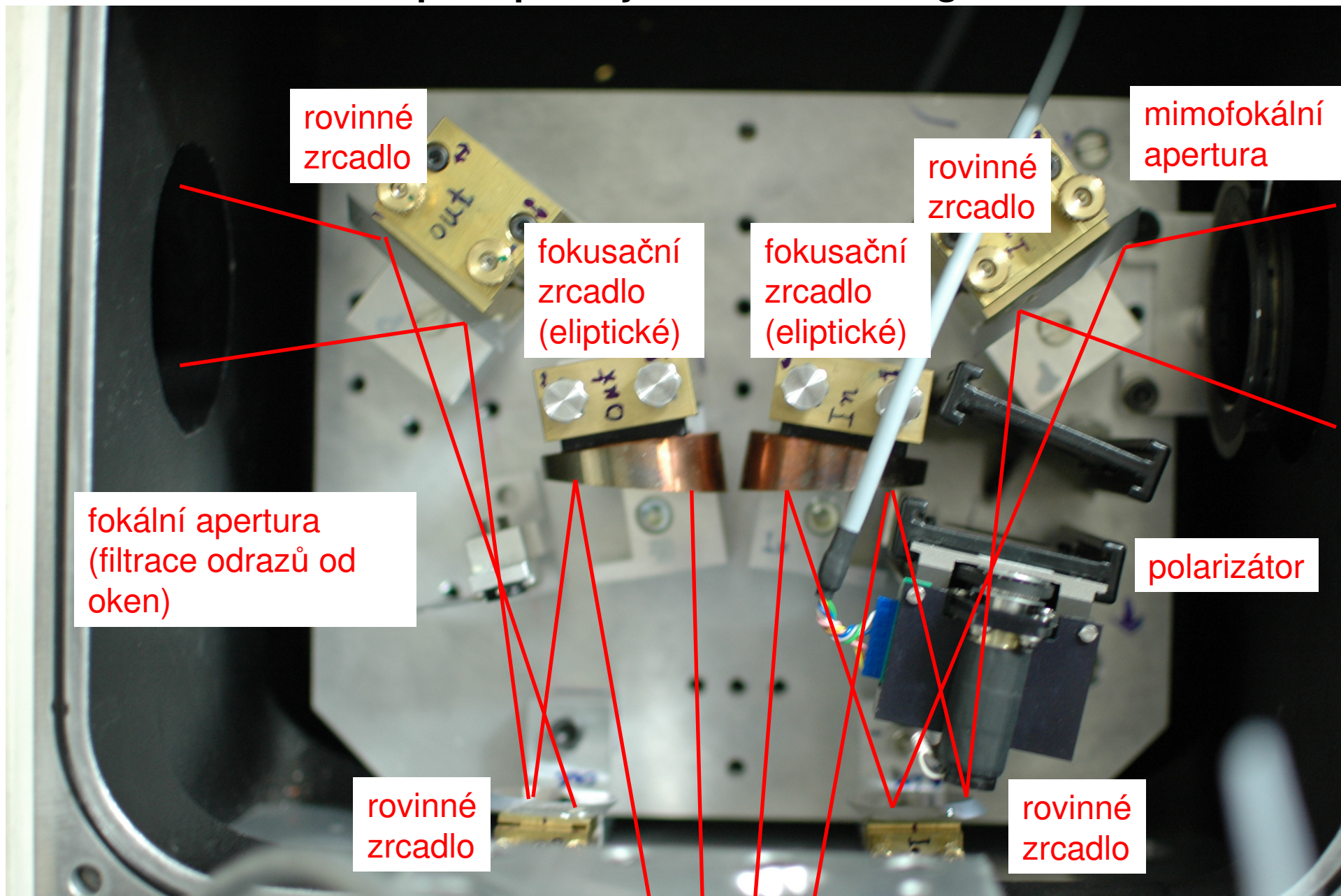


Fig. 2. Horizontal optical arrangement of the reflectance module. The following elements are used: A, vibrating blade chopper; B, adjustable aperture; C, plane mirror; D, $f/8$ toroidal mirror; E, $f/2.5$ toroidal mirror; F, sliding window holder shown with the thick window in position; G, cold tail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

Kryostat pro in-situ napařování uni Fribourg



optika pro kryostat uni Fribourg



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

elipsometrie = samokalibrující se technika

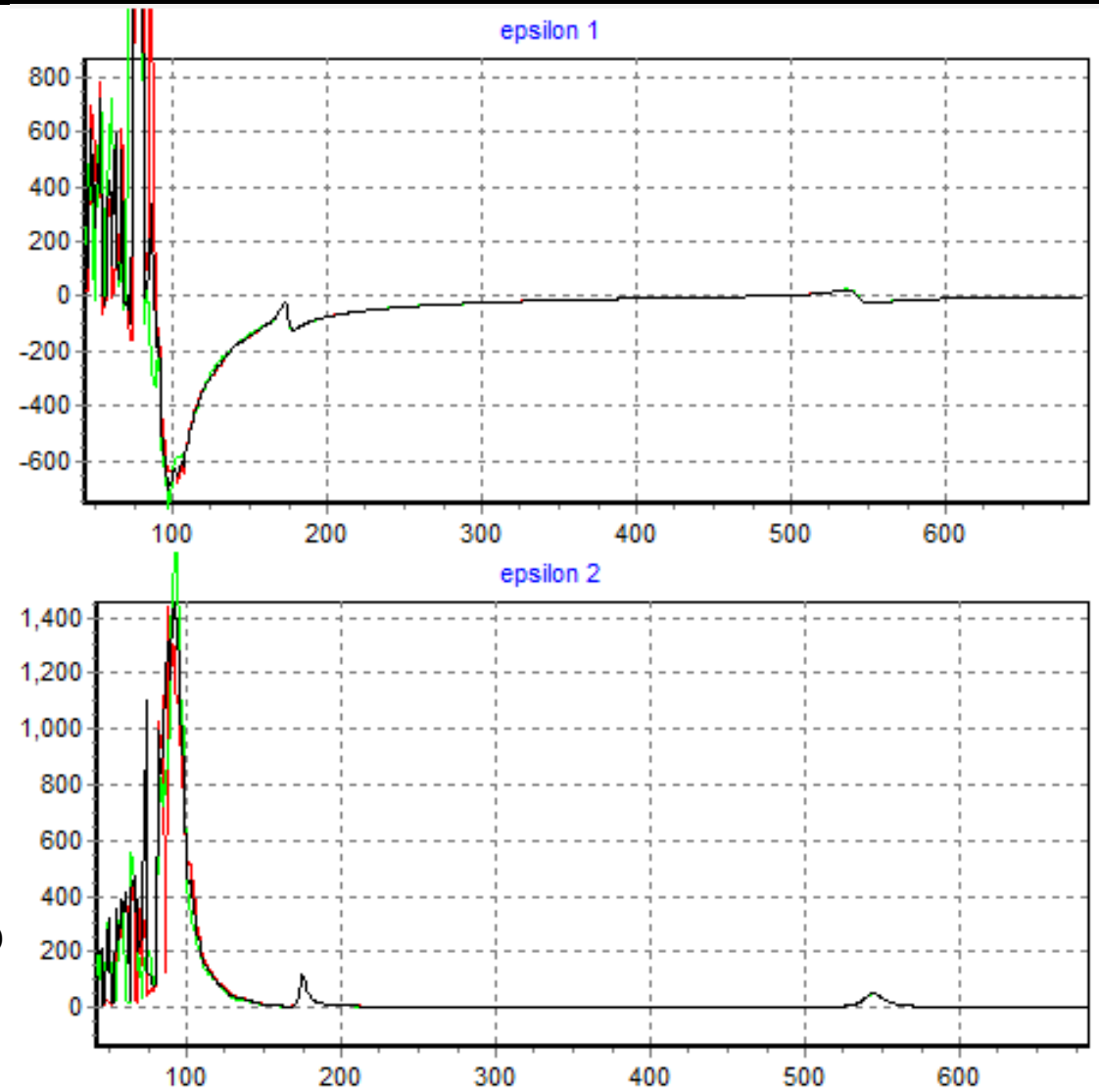
krok 4=>

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

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

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

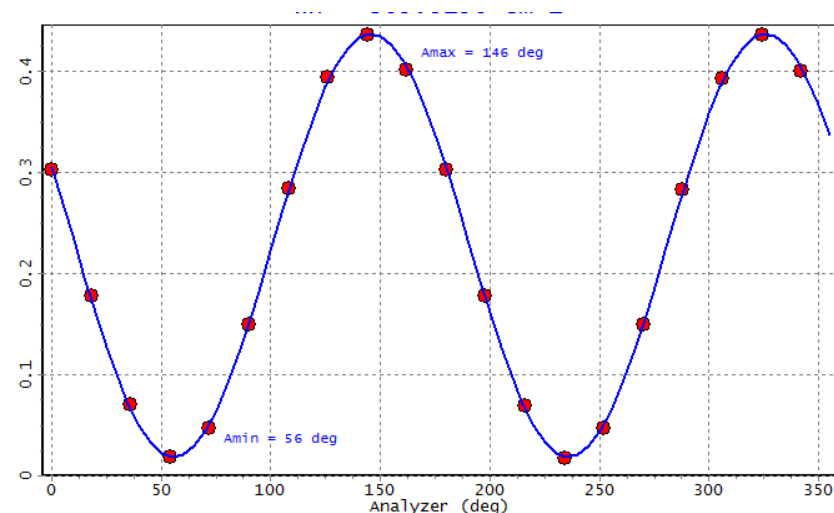
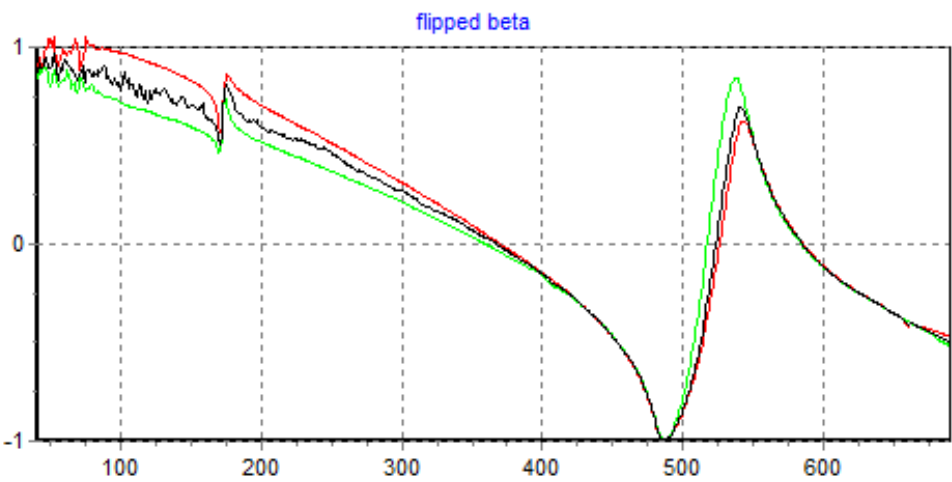
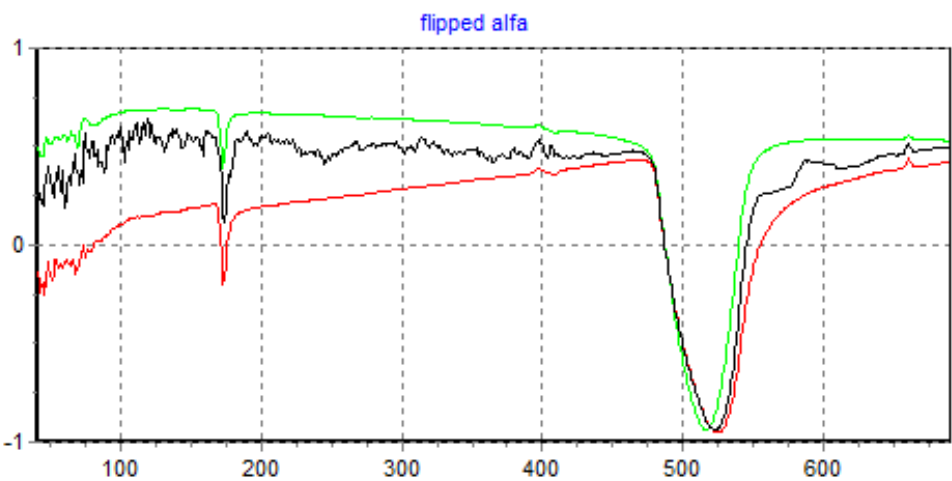
- referenčního normálu jako při měření odrazivosti
- extrapolací nutných pro Kramersovy-Kronigovy relace



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

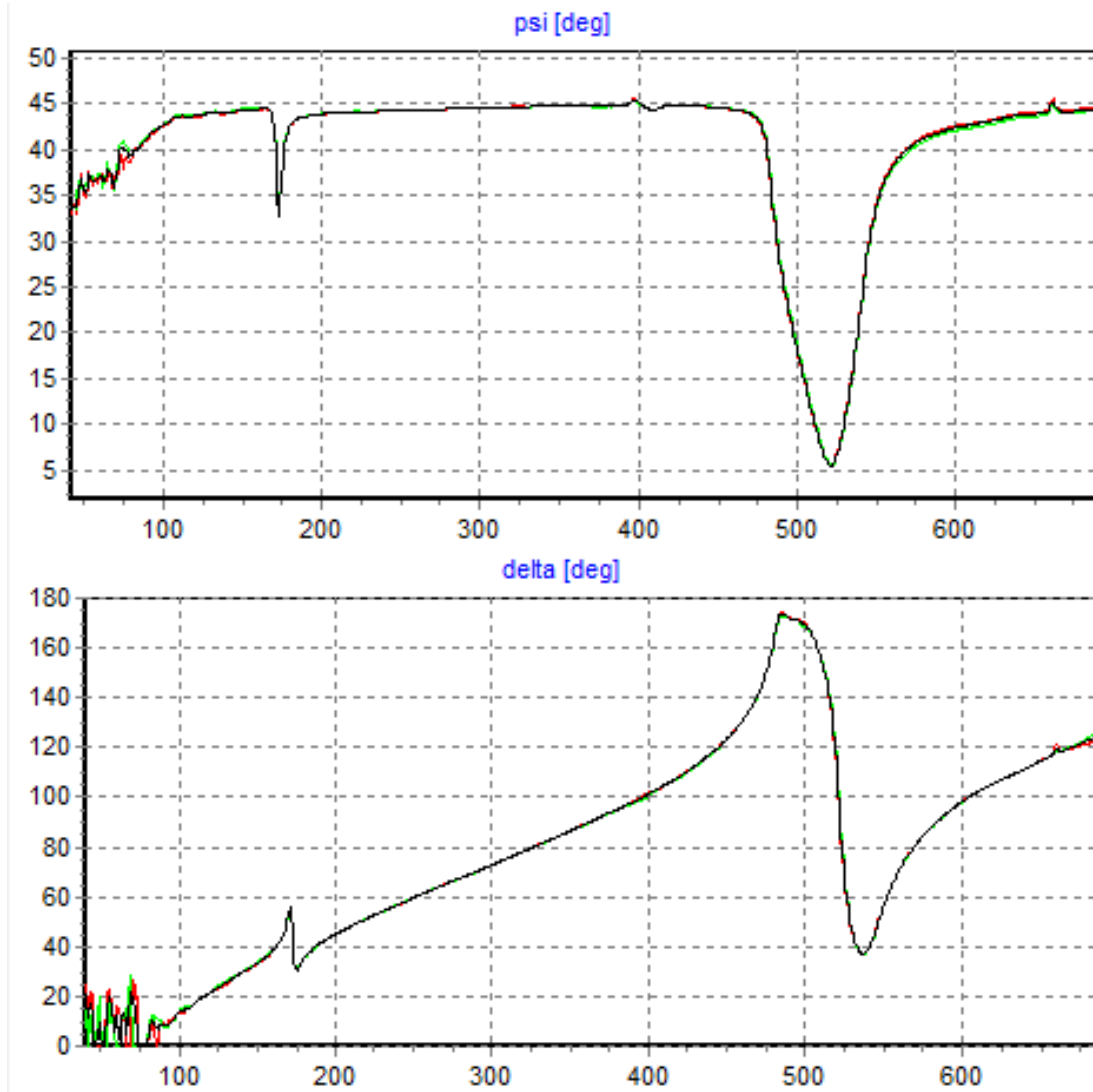
elipsometrie = samokalibrující se technika

krok 3=>

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

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

Korektně zkalibrované Ψ a Δ jsou typickým výstupem komerčních elipsometrů



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

