

# 1 Infračervená spektroskopie

## 1.1 Úvod

Infračervená oblast je velmi důležitý spektrální obor protože na těchto frekvencích je možno získat informace o fononech a o vodivostních elektronech v materiálech. Ze spektra fononů lze získat informace o struktuře látky, popřípadě o interakcích fononů s dalšími kvazičásticemi. Vlastnosti vodivostních elektronů jsou důležité jak pro aplikace (koncentrace nositelů, rozptylová doba), tak pro základní výzkum (rozptylové mechanismy, interakce vodivostních elektronů mezi sebou či s dalšími kvazičásticemi). Aplikačně velmi důležitá je oblast charakterizace tenkých vrstev. V tomto praktiku se seznámíte s ukázkami z každé z těchto oblastí.

## 1.2 Fourierovský spektrometr

Směrem k malým frekvencím v infračervené oblasti ztrácí dostupné zdroje záření na výkonu a detektory na citlivosti. Hlavní nevýhodou disperzní spektroskopie používající difrakčních mřížek nebo hranolů je fakt, že se z celého spektra energie zdroje štěrbinami vybírá jen jeho malá část. Revolucí v infračervené spektroskopii byl proto vynález Fourierovského spektrometru, který pro spektrální rozlišení používá interferenci, což umožňuje během měření využívat celou energii záření zdroje.

Schéma Fourierovského spektrometru Bruker IFS 66/v vidíme na obr. 1. Záření ze zdroje S prochází Michelsonovým interferometrem. Jeho jádrem je dělič svazku BS (angl. beamsplitter), kterým se svazek rozděluje na zrcadlo M a FM. Zrcadlo M je pohyblivé a umožňuje měnit fázi mezi oběma paprsky. Záření pak prochází vzorkem SP zobrazeným v konfiguraci pro měření propustnosti. Do vzorkové komory je možno vložit přídatná zrcadla a připravit experiment pro měření odrazivosti. Dále se záření fokusuje na detektor. Přímo měřená veličina je závislost intenzity na detektoru na poloze zrcadla M. Jak je ukázáno níže, Fourierovou transformací tohoto signálu pak získáme žádanou závislost intenzity na frekvenci.

Předpokládejme, že zdroj je monochromatický a emituje vlnu  $E(r, t) = E_0 \cos(k_0 r - \omega_0 t)$ . Intenzita elektrického pole na detektoru v bodě  $r_D$  je

$$E_D(r, t) = \frac{E_0}{2} \{ \cos(k_0 r_D - \omega_0 t) + \cos[k_0(r_D + 2x) - \omega_0 t] \}, \quad (1)$$

kde  $2x$  je rozdíl optických drah mezi dvěma interferujícími paprsky (dvojnásobek posunu pohyblivého zrcadla). Jestliže zvolíme  $r_D = 0$  a zavedeme veličinu vlnočet  $\nu_0 = k_0/2\pi$ , pro intenzitu detekovaného

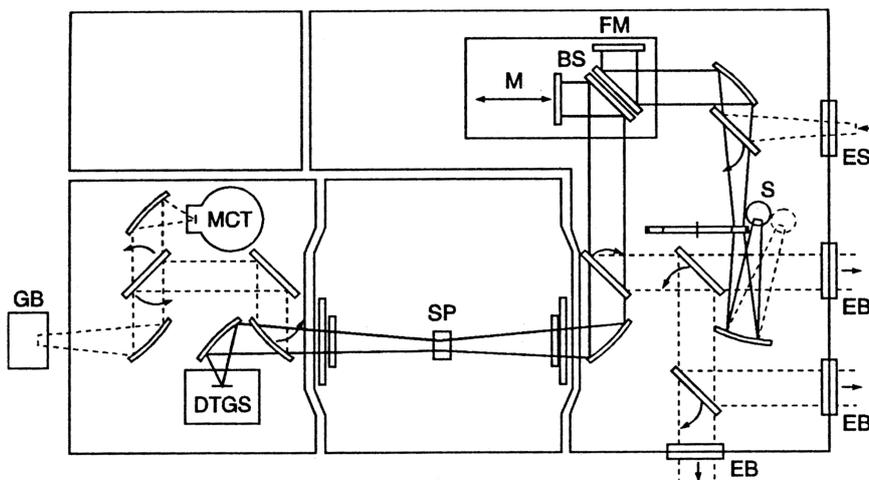


Figure 1: Schéma Fourierovského spektrometru Bruker IFS66/v.

fr. obor	frekvenční rozsah	zdroj	dělič svazků	detektor
FIR	50—680 cm <sup>-1</sup>	globar	mylarová folie T222	DTGS D201
MIR	380—7000 cm <sup>-1</sup>	globar	KBr	DTGS D302
NIR	6000—11000 cm <sup>-1</sup>	halogenová žárovka	křemen	InGaAs

Table 1: Sada zdrojů, děličů svazku a detektorů kterými je vybaven spektrometr Bruker IFS66v/S.

záření tak dostáváme

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

kde  $\langle \rangle$  značí časové středování. Přepsáním této rovnice s použitím spektrální intenzity  $I(\nu) = \text{konst } \epsilon_0 E_0^2 \delta(\nu - \nu_0)/2$  získáváme

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) [1 + \cos(4\pi\nu x)] d\nu . \quad (3)$$

Tento vztah bude platný pro libovolné spektrum  $I(\nu)$ . Z technických důvodů je užitečné definovat střední intenzitu  $I'(x)$  jako

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

Vidíme, že  $I'(x)$  je Fourierova transformace  $I(\nu)$ . Inverzní Fourierovou transformací pak získáme hledanou spektrální závislost intenzity

$$I(\nu) = 2 \int I'(x) \cos(4\pi\nu x) dx . \quad (5)$$

V infračerveném oboru se tradičně používá veličina vlnčet  $\nu_0 = k_0/2\pi = 1/\lambda$ , kde vlnová délka záření  $\lambda$  je brána v centimetrech. Vlnčet tedy představuje počet vlnových délek v jednom centimetru a jeho jednotka je cm<sup>-1</sup>. Vlnčet je přímo úměrný frekvenci (energii) záření. Užitečný je převodní vztah mezi vlnčetem a energií (1 meV  $\approx$  8 cm<sup>-1</sup>).

Celý infračervený obor (typicky 10–12 000 cm<sup>-1</sup>) se z technických důvodů rozděluje na tři obory: blízkou (NIR, z anglického "near infrared"), střední (MIR, z anglického "middle infrared") a vzdálenou infračervenou oblast (FIR, z anglického "far infrared"). Následující tabulka uvádí přehled zdrojů, děličů svazků a detektorů pro tyto tři frekvenční obory, kterými je vybaven spektrometr Bruker IFS66v/S na ÚFKL. Zmíněné rozsahy představují rozsah citlivosti spektrometru s použitím daných komponent.

Zdroj pro oblast FIR a MIR je žhavená SiC tyč, tzv. globar. Detektory pro tuto oblast jsou DTGS, (deuterovaný tri glycin sulfát). DTGS je termoelektrický detektor, tzn. převádí zahřátí citlivého elementu na elektrický signál. Využívá se zde velké teplotní citlivosti DTGS díky blízkému feroelektrického přechodu (viz úloha Feroelektrické vlastnosti). Aby se zabránilo úbytku signálu díky silné absorpci záření díky vibracím vody a CO<sub>2</sub>, spektrometr je při měření evakuován pomocí rotační pumpy na tlak přibližně 1 mbar.

### 1.3 Dielektrická funkce a Fresnelovy koeficienty

Experimentálním cílem infračervené (nebo obecně optické) spektroskopie je určení frekvenční závislosti reálné a imaginární části dielektrické funkce  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . Dielektrická funkce je daná poměrem polarizace (hustoty dipólového momentu)  $P$  a celkového elektrického pole  $E$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} . \quad (6)$$

V obecnosti je polarizace i elektrické pole vektorem a tedy dielektrická funkce tenzorem. Pro jednoduchost se zde omezíme na izotropní případ kdy dielektrická funkce je skalární. Dielektrická funkce je

spojena s indexem lomu rovnicí  $N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ . Zpravidla u vodivých materiálů se optické konstanty vyjadřují pomocí frekvenčně závislé vodivosti  $\sigma(\omega) = -i\omega\epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1)$ . Reálná část optické vodivosti,  $\sigma_1(\omega)$ , představuje frekvenčně závislou absorpci elektromagnetického záření v materiálu. Její limita do nulové frekvence představuje DC vodivost.

Uvažujme nyní dopad elektromagnetické vlny z prostředí s indexem lomu  $N_1$  na rovinné rozhraní s prostředím s indexem lomu  $N_2$ . Poměr elektrické intenzity odražené ( $r$ ) nebo prošlé vlny ( $t$ ) vzhledem k dopadající je vyjádřen tzv. Fresnelovými koeficienty:

$$r_s = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}, \quad r_p = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2}, \quad (7)$$

$$t_s = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}, \quad t_p = \frac{2N_1 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2}. \quad (8)$$

Úhly  $\theta_1$  a  $\theta_2$  jsou úhly mezi směrem šíření dopadající a prošlé vlny vzhledem k normále. Indexy 's' a 'p' odpovídají kolmé a paralelní složce elektrického vektoru k rovině dopadu. V případě kolmé odrazivosti na polonekonečném vzorku (vzorku, kde do detektoru nedopadá vlna odražená od zadní strany) se vztahy (7) redukuje na

$$r = \frac{1 - N_2}{1 + N_2}. \quad (9)$$

V experimentu měříme poměr intenzit záření, tzv. odrazivost  $R$ , kde  $R = |r|^2$ . Intenzita dopadajícího záření se měří pomocí normálového vzorku. V infračervené oblasti se typicky používá zlato, jehož odrazivost je velmi blízká 100%. Jelikož orientace vzorku ovlivňuje směr odraženého záření, záměna měřeného vzorku za referenční typicky přináší neurčitost odrazivosti v řádu 2-3%.

#### 1.4 Lorentzův a Drudeův-Lorentzův model

Lorentzův model je nejjednodušší mikroskopický model vycházející z klasické představy o částici s nábojem  $Q$  vázaném ke své rovnovážné poloze silou úměrnou výchylce, na kterou působí elektrické pole  $E = E_0 e^{-i\omega t}$ . Řešení Newtonovy pohybové rovnice

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -m\omega_0^2 x(t) - m\gamma \frac{dx(t)}{dt} + QE(t) \quad (10)$$

kde  $m$  je hmotnost částice a konstanta  $\gamma$  charakterizuje brzdou sílu, dává pro výchylku částice z rovnovážné polohy řešení

$$x = \frac{Q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} E_0 e^{-i\omega t}, \quad (11)$$

kde  $\omega_0$  je vlastní frekvence a  $\gamma$  je konstanta určující tlumení. Polarizace  $P$  je definovaná jako prostorová hustota dipólových momentů vzniklých výchylkou iontů,  $P = nQx$ , kde  $n$  je hustota iontů. Dosazením do vztahu (6) získáme dielektrickou funkci

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{F}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (12)$$

kde parametr  $F = nQ^2/\epsilon_0 m$  se nazývá oscilátorová síla. Příspěvek jednoho Lorentzova oscilátoru do frekvenční závislosti dielektrické funkce je tedy charakterizovaný třemi parametry  $F$ ,  $\omega_0$  a  $\gamma$ , které jsou na úrovni tohoto modelu neznámé a je potřeba je získat srovnáním s experimentálními daty. V případě, že v látce je více infračerveně aktivních excitací s různými frekvencemi, je polarizace daná součtem jejich příspěvků

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{F_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k}. \quad (13)$$

Koeficient  $\epsilon_\infty = 1 + \Delta\epsilon$  je hodnota dielektrické funkce na vyšších frekvencích než studované spektrum.  $\Delta\epsilon$  lze chápat jako nízkofrekvenční limitu příspěvků do polarizace na vysokých frekvencích. Pro  $\omega \ll \omega_0$  dává suma v (13) v nejjednodušší aproximaci konstantu  $\Delta\epsilon = \sum_k F_k/\omega_k^2$ . Závislost (13) velmi dobře popisuje jednofononovou absorpci. Odchyly od této závislosti mohou být způsobené

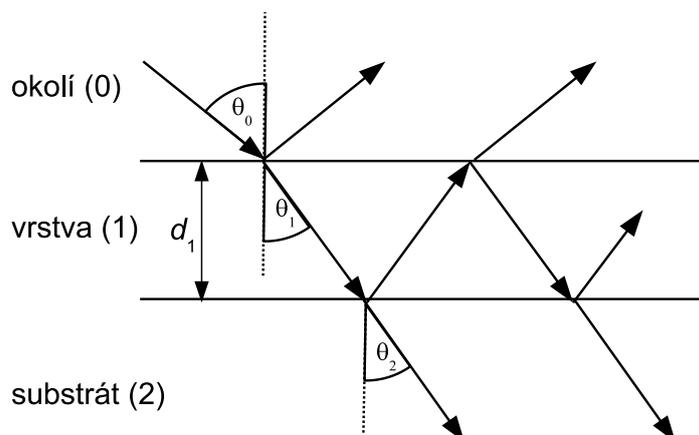


Figure 2: Odraz vlny od průhledné vrstvy na substrátu.

přítomností dvoufononové absorpce, kterou je možno však opět modelovat pomocí určitého množství Lorentzových oscilátorů.

Optickou odezvu volných nosičů náboje získáme jako limitu Lorenzova oscilátoru pro nulovou vratnou sílu, tzn. pro  $\omega_0 = 0$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{F}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (14)$$

Tato závislost typicky dobře popisuje odezvu dopovaných polovodičů, případně kovů. V obecnosti se v dielektrické funkci materiálu sčítají všechny příspěvky: od volných nosičů, infračerveně aktivních fononů (fononů co vytváří dipólový moment) a dalších excitací, jako jsou mezipásové přechody.

Volné parametry dielektrické funkce (13) popř. (14) lze určit srovnáním vypočtené reflektivity a naměřeného spektra s požadavkem minima odchylky mezi nimi. Zpravidla se používá minimalizace čtverců odchylek mezi zmíněnými dvěma spektry. Tuto minimalizaci lze provést pomocí volně stažitelného programu Reffit, viz <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html> a jeho detailní návod. Alternativně si student může minimalizaci naprogramovat, doporučujeme např. implementaci Marquardt-Leventbergova algoritmu v c++ na <http://www.sci.muni.cz/~mikulik/freeware.html#marqfitp>

## 1.5 Interference v tenké vrstvě na substrátu

Velmi častou formou vzorků jsou vrstvy na substrátu. Pokud je vrstva průhledná, bude do odrazivosti přispívat jak vrstva tak substrát. Pro korektní analýzu dat je potřeba započítat všechny příspěvky, viz obr. 2. Je možno ukázat, že sečtení geometrické řady jednotlivých příspěvků dává následující koeficienty odrazivosti

$$r_p^{\text{tot}} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad r_s^{\text{tot}} = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}, \quad \beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \theta_1, \quad (15)$$

kde indexy 01 a 12 odpovídají koeficientům mezi rozhraním 0-1 respektive 1-2.  $d_1$  představuje tloušťku vrstvy a  $\lambda$  je vlnová délka záření ve vakuu.

Nejčastějším způsobem zpracování reflektivity tenké vrstvy je následující: vytvoří se Drude-Lorentzův model dielektrické funkce substrátu a vrstvy a ten se fituje na experimentální data. Tímto způsobem je možno získat i tloušťku vrstvy. Pokud je možné, dielektrická funkce substrátu se určí na vzorku bez vrstvy, čímž je úloha nalezení vrstvy lépe podmíněná. Program Reffit má také implementován výpočet odrazivosti na systému vrstva na substrátu, viz část 4.7.11.

## 1.6 Bornova teorie atomové polarizace

Pokusme se odhadnout příspěvek do dielektrické funkce od kmitů mříže v jednoduchém iontovém krystalu. Řešíme problém šíření vlnění v symetrickém směru v iontovém krystalu (např. LiF). Předpokládejme, že na každý iont působí makroskopické pole  $E = E_0 e^{-i\omega t}$ . Uvažujeme-li interakci je mezi nejbližšími sousedy charakterizovanou silovou konstantou  $C$ , Newtonovy pohybové rovnice nabývají tvaru

$$M_{\text{Li}} \frac{d^2 x_{2s}(t)}{dt^2} = C(x_{2s+1}(t) + x_{2s-1}(t) - 2x_{2s}(t)) - qE, \quad (16)$$

$$M_{\text{F}} \frac{d^2 x_{2s+1}(t)}{dt^2} = C(x_{2s+2}(t) + x_{2s}(t) - 2x_{2s+1}(t)) + qE, \quad (17)$$

kde  $M_{\text{Li}}$ ,  $M_{\text{F}}$  jsou hmotnosti iontů,  $q$  velikost jejich náboje, a  $x(t)$  výchylky iontů z rovnovážné polohy. Tlumení pohybu iontů zde zanedbejme. Pro dlouhovlnnou limitu, která je relevantní pro infračervený obor (vlnová délka světla je mnohem delší než meziatomové vzdálenosti), předpokládejme řešení výchylek ve tvaru

$$x_{2s}(t) = x_{\text{Li}} e^{-i\omega t}, \quad x_{2s+1}(t) = x_{\text{F}} e^{-i\omega t}. \quad (18)$$

Dosazením tohoto řešení do pohybových rovnic obdržíme rovnice

$$M_{\text{F}} \omega^2 x_{\text{F}} = 2C(x_{\text{Li}} - x_{\text{F}}) + qE_0, \quad (19)$$

$$M_{\text{Li}} \omega^2 x_{\text{Li}} = -2C(x_{\text{Li}} - x_{\text{F}}) - qE_0, \quad (20)$$

jejichž řešením získáme výchylky

$$x_{\text{Li}} = \frac{qE_0/M_{\text{Li}}}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2}, \quad x_{\text{F}} = \frac{qE_0/M_{\text{F}}}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2}. \quad (21)$$

Výchylky mají rezonanční chování kolem frekvence

$$\omega_{\text{T}}^2 = 2C \left( \frac{1}{M_{\text{Li}}} + \frac{1}{M_{\text{F}}} \right). \quad (22)$$

Polarizace  $P$  je definovaná jako dipólový moment objemové jednotky. Příspěvek k polarizaci od posunutí iontů z rovnovážné polohy je

$$P_{\text{B}} = NQ(x_{\text{Li}} - x_{\text{F}}) = \frac{Nq^2 E_0}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2} \left( \frac{1}{M_{\text{Li}}} + \frac{1}{M_{\text{F}}} \right), \quad (23)$$

kde  $N$  je koncentrace iontů Li nebo F. Tato polarizace pak generuje příspěvek v dielektrické funkci podle vztahu (6)

$$\epsilon_{\text{B}} = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0(\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2)} \left( \frac{1}{M_{\text{Li}}} + \frac{1}{M_{\text{F}}} \right). \quad (24)$$

Toto je Bornova formula pro příspěvek iontové polarizace do dielektrické funkce. Srovnáním s (12) vidíme, že příspěvek má tvar Lorenzova oscilátoru (s nulovým tlumením), jehož oscilátorová síla je

$$F_{\text{B}} = \frac{Nq^2}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{M_{\text{Li}}} + \frac{1}{M_{\text{F}}} \right). \quad (25)$$

Příspěvek tohoto oscilátoru do dielektrické funkce na nulové frekvenci je  $\Delta\epsilon_{\text{B}} = F_{\text{B}}/\omega_{\text{T}}^2$ .

## 1.7 Úkoly pro měření

- Naměřte odrazivost pro úhel blízko normály vzorků LiF, dopovaného Si (vzorek ID1 leštěný), epitaxní vrstvy Si na dopovaném Si (vzorek E23), a vysokoteplotního supravodiče  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Měření proveďte ve vzdáleném infračerveném oboru (FIR, 60-690  $\text{cm}^{-1}$ ) a ve střední infračervené oblasti (MIR, 380-6000  $\text{cm}^{-1}$ ). Měření opakujte pro ověření jejich reprodukovatelnosti.

## 1.8 Úkoly pro zpracování

1. Spektrum LiF proložte (např. pomocí programu Reffit) pomocí Lorentzových oscilátorů. Dvou-fononovou absorpci modelujte pomocí dalšího Lorentzova oscilátoru. Do protokolu zaznamenejte obdržené parametry modelu. Pro prokládání použijte spektrum pouze do frekvence, kde se neprojeví odraz od zadní strany vzorku.
  - (a) Do jednoho grafu nakreslete spektrum reálné a imaginární části dielektrické funkce odpovídající obdrženému modelu. Hodnoty reálné části dielektrické funkce na nejnižších frekvencích srovnajte s tabulkovou hodnotou DC dielektrické konstanty.
  - (b) Srovnajte příspěvek jednofononové absorpce do dielektrické funkce  $\Delta\epsilon_B$  z experimentu a s teoretickou předpovědí Bornovy formule. Z frekvence vibrace určete silovou konstantu  $C$ .
  - (c) Srovnajte velikost oscilátorové síly jedno- a dvou-fononové absorpce a pokuste se interpretovat jejich rozdíl.
2. Spektrum dopovaného křemíku proložte Drudeovou formulí (např. pomocí programu Reffit). Do protokolu zaznamenejte obdržené parametry modelu.
  - (a) Zobrazte spektrum reálné části frekvenčně závislé vodivosti odpovídající obdrženému modelu. Získejte nízkofrekvenční limitu reálné části vodivosti, vypočtete z ní měrný odpor a srovnajte tuto hodnotu s naměřenou DC hodnotou  $\rho_{DC} = 1.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ .
  - (b) Zobrazte spektrum reálné části dielektrické funkce. Srovnajte hodnotu  $\epsilon_\infty$  s hodnotou DC dielektrické konstanty čistého křemíku.
  - (c) Vypočtete koncentraci dopantů za předpokladu, že se jedná o  $n$  dopovaný křemík.
3. Spektrum epitaxní vrstvy Si na dopovaném křemíku proložte modelem koherentních interferencí ve vrstvě izolátoru na substrátu tvořeném dopovaným křemíkem. V modelu neuvažujte odrazy od zadní strany (substrát je neprůhledný). Do protokolu vynesete parametry modelu včetně tloušťky vrstvy a chyby těchto parametrů.
4. Spektrum vysokoteplotního supravodiče proložte Drudeovou formulí. Pokuste se interpretovat proč Drudeova formule nepopisuje dobře naměřená data. Pokuste se alternativně proložit toto spektrum dvěma Drudeovými členy, jedním s malým rozšířením a druhým s větším rozšířením. Zobrazte spektrum reálné části frekvenčně závislé vodivosti odpovídající oběma modelům.