

Konfigurace experimentu v optické spektroskopii

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

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

Co chceme určit: dielektrická funkce

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

vztah k elektrické indukci:

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

Index lomu jako podíl
fázových rychlostí:

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

na optických
frekvencích je

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

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

index
absorpce

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

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

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

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

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

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:

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

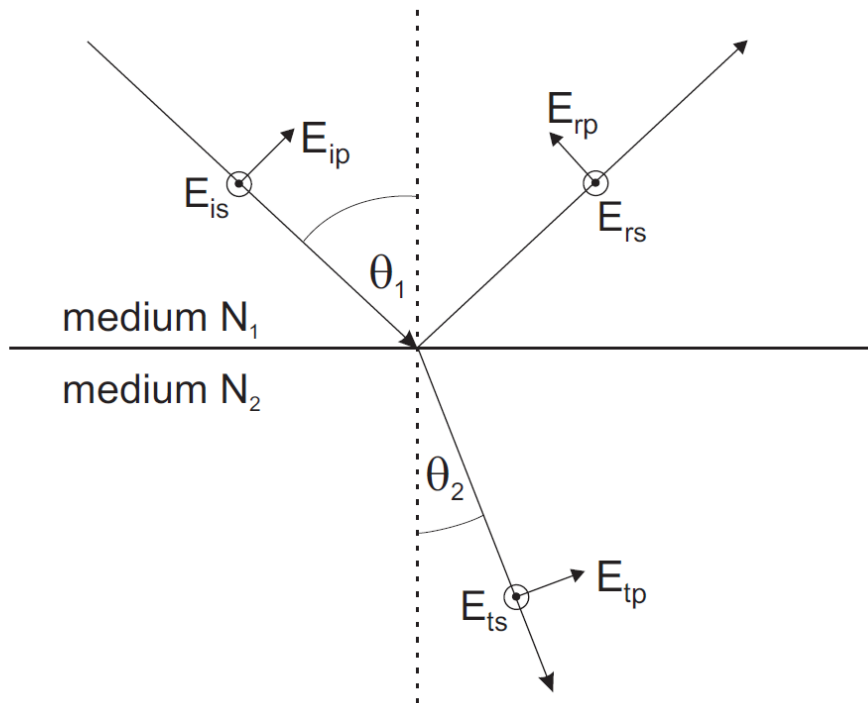
Fresnelovy koeficienty:

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

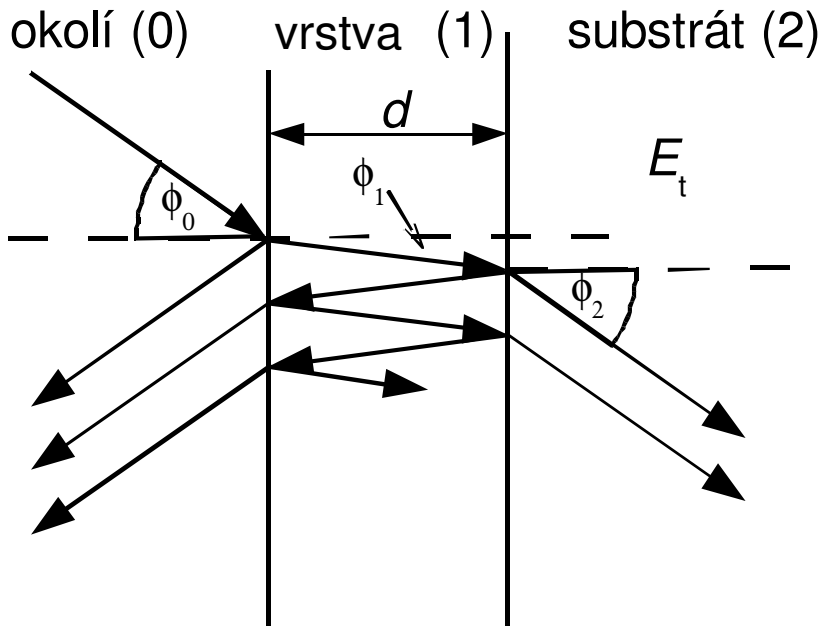
$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1}$$

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

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



reflexe a transmise na vrstvě na substrátu



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

pro koherentní interference dostáváme:

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

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

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

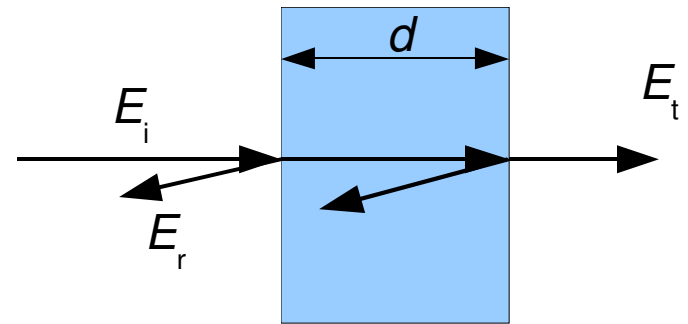
(viz např. Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light)

„nejjednodušší“ experiment: propustnost

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

Pokud se neuplatňují vícenásobné odrazy uvnitř vzorku pak

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



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

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

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

ϵ ... absorpční koeficient

c ... (molární) koncentrace mol/m³

σ ... absorpční průřez

N ... objemová koncentrace

Beer-Lambertův zákon:
$$A = -\log T$$

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

„nejjednodušší“ experiment: propustnost

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

bude pro $\kappa=1$ signál ubývat řádově na tloušťce vzorku odpovídající λ_0 (~ 500 nm VIS, 3 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
 - při měření kapalin se adjustuje koncentrace roztoku

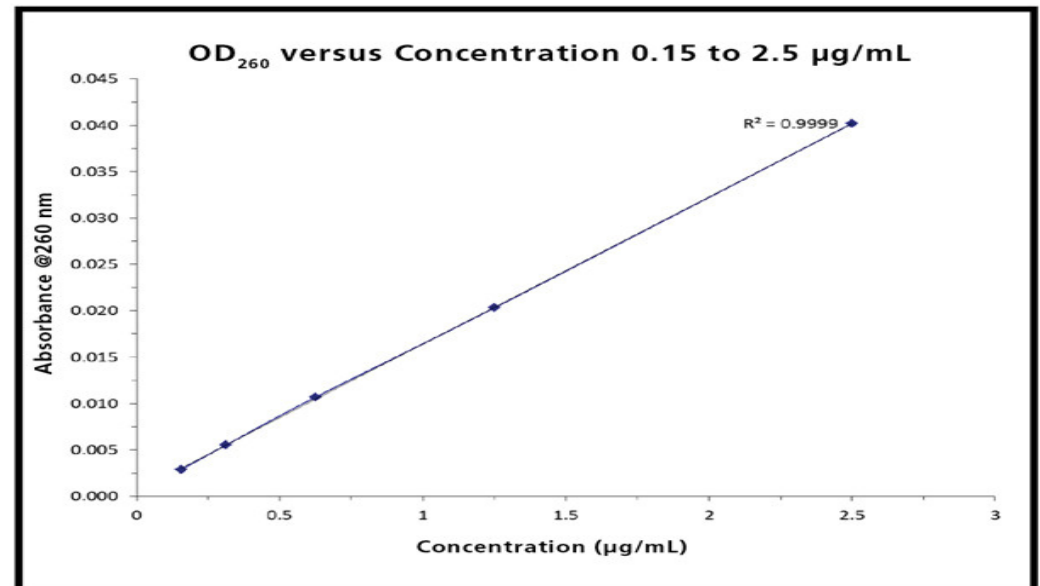
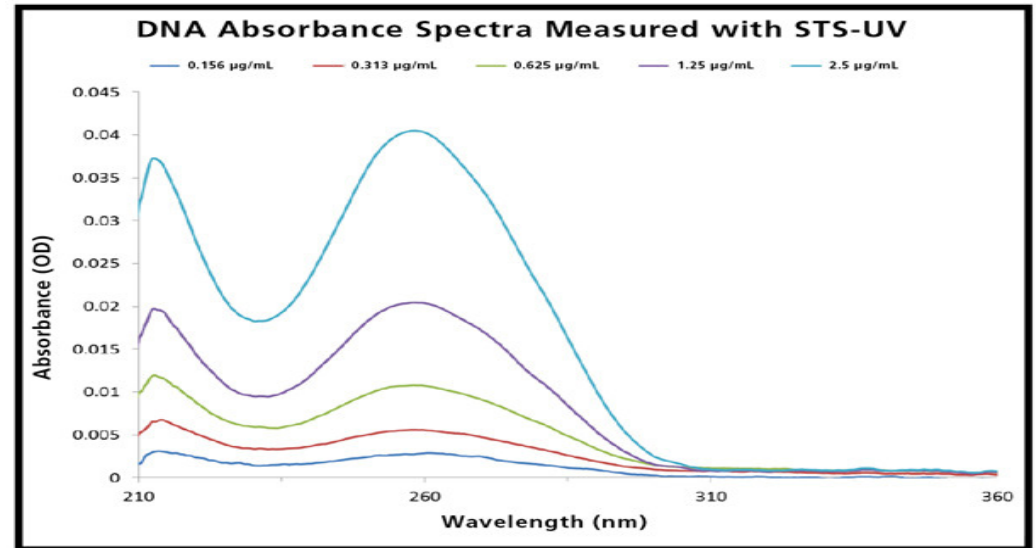
ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

- absorbance roztoku DNA

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

0... propouští se všechno světlo
1... propustí se 10%
ideální citlivost měření je mezi
 $T=10-90\%$, tzn. mezi
 $A=1-0.05$

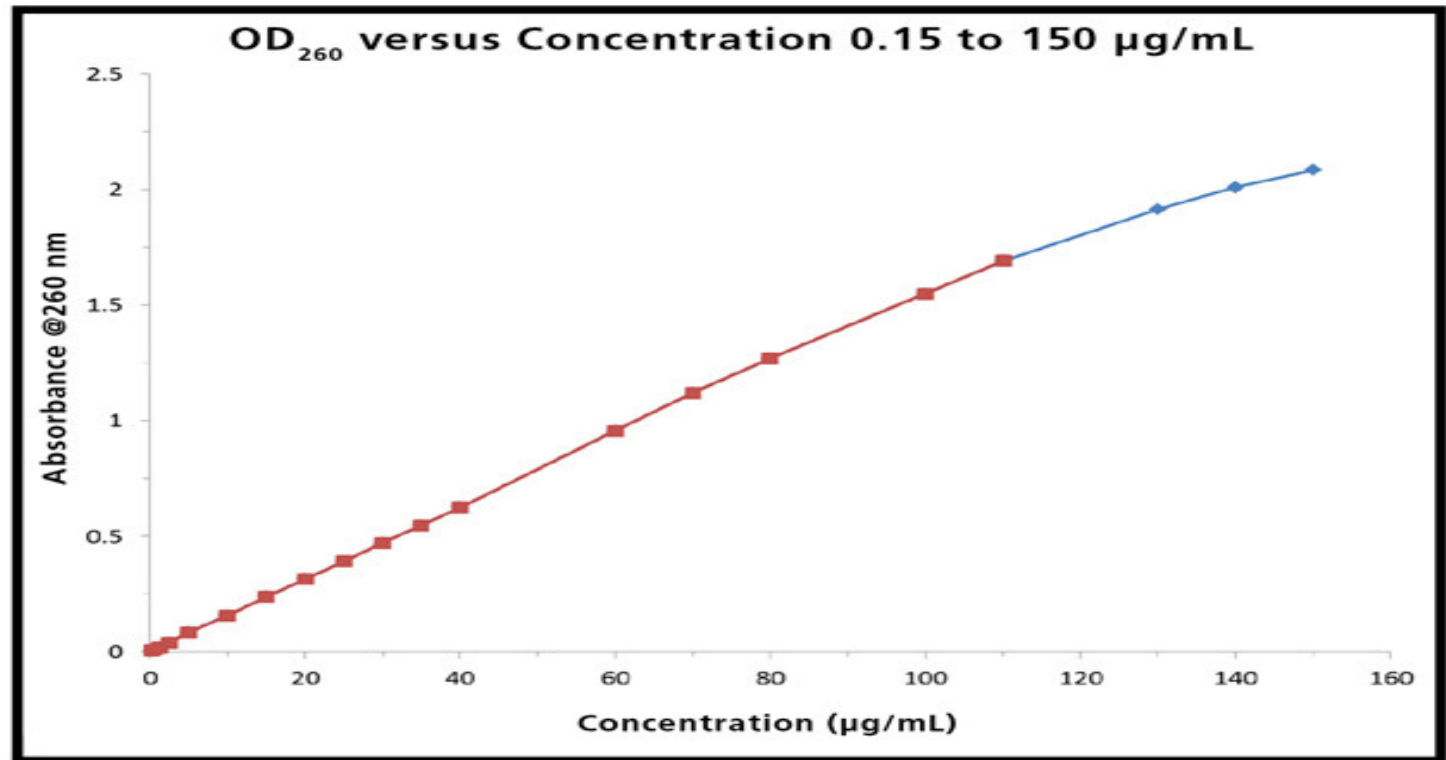
lineární závislost absorbance na koncentraci demonstruje Beer-Lambertův zákon



zdroj: ocean optics

ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

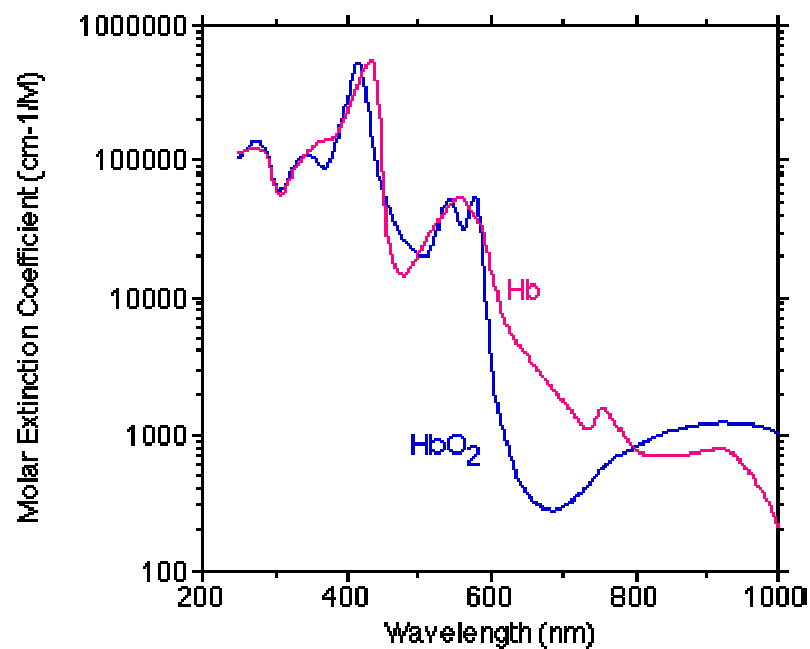
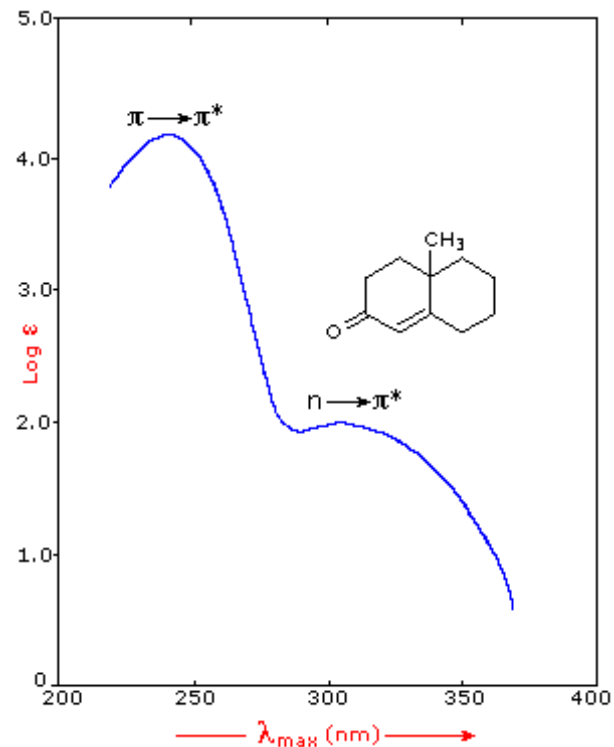
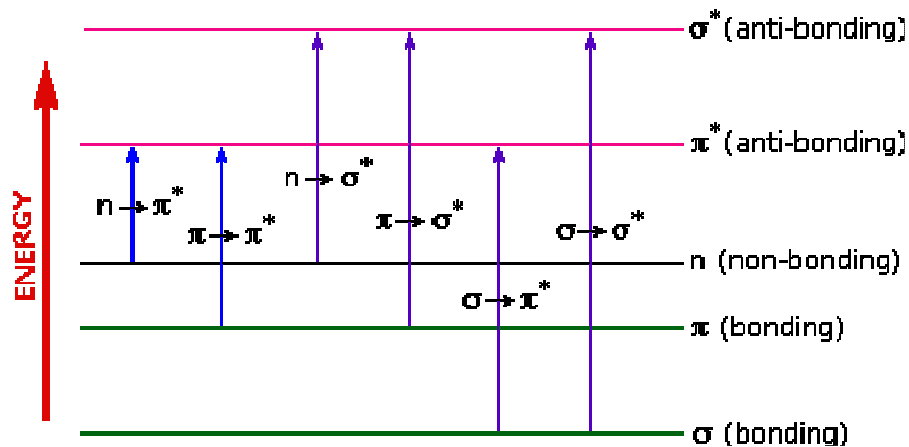
- absorbance roztoku DNA



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

ukázka absorpčních spekter v analytické chemii

UV spektrum ketonu elektronové přechody HOMO-LUMO

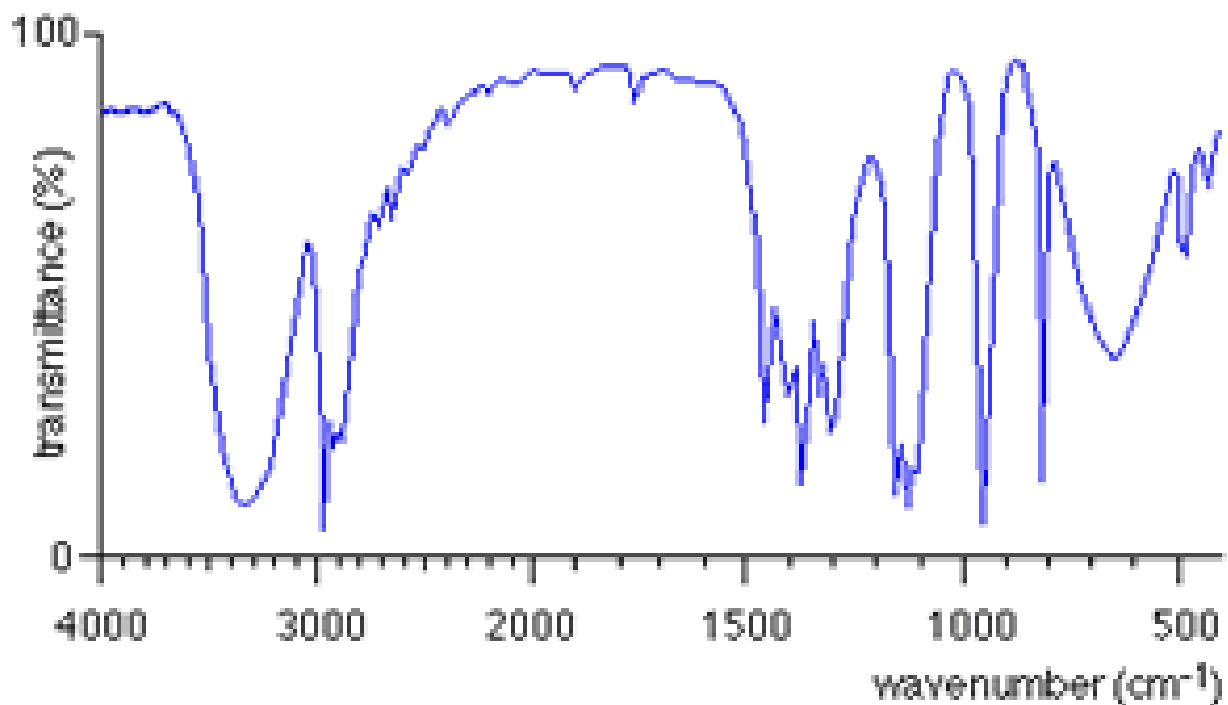
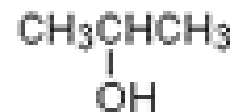


hemoglobin a hemoglobin vázaný na kyslík

zdroj: S. Prael, Oregon Medical Laser Center

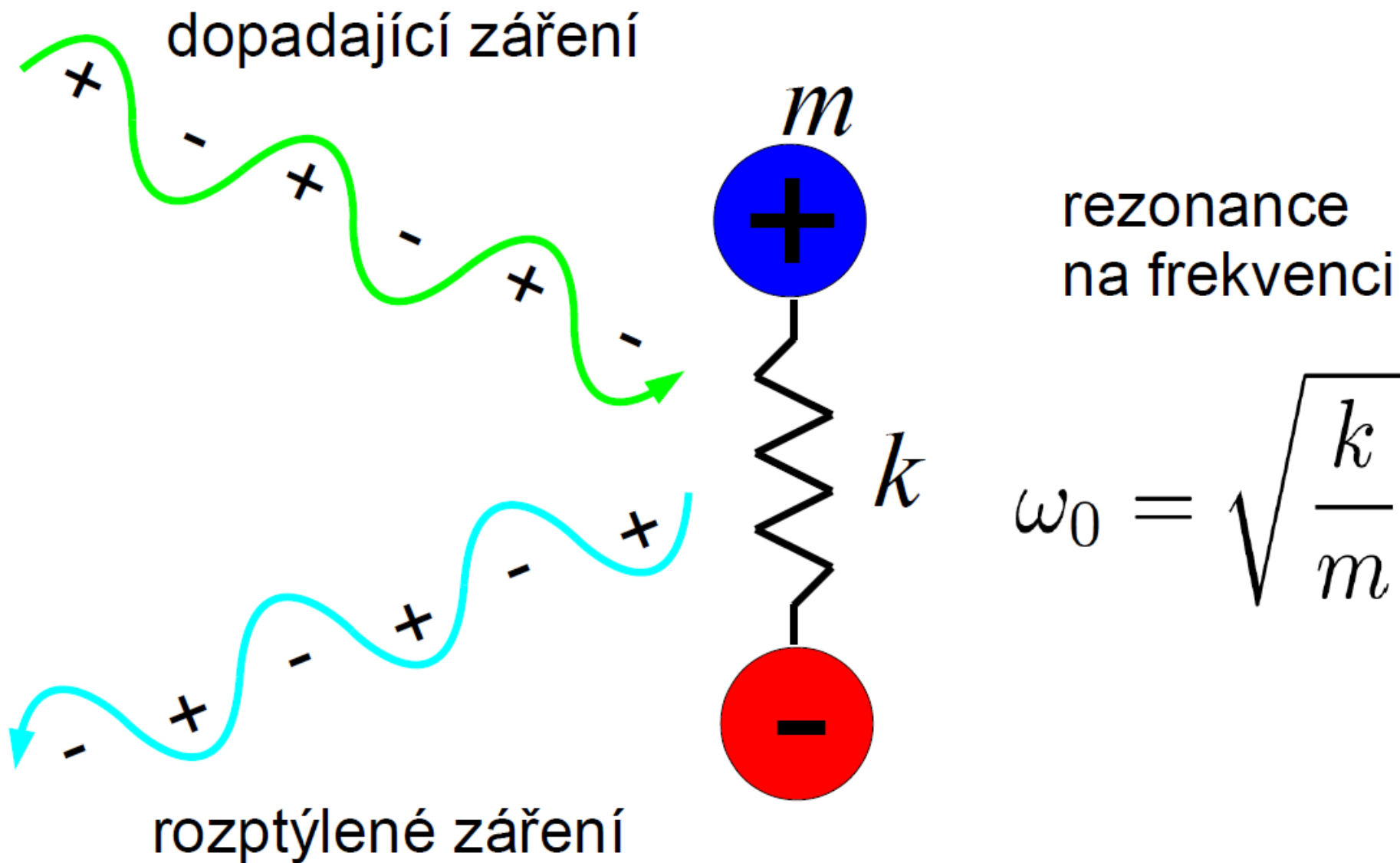
ukázka IČ absorpčních spekter v analytické chemii

infračervená propustnost, propan

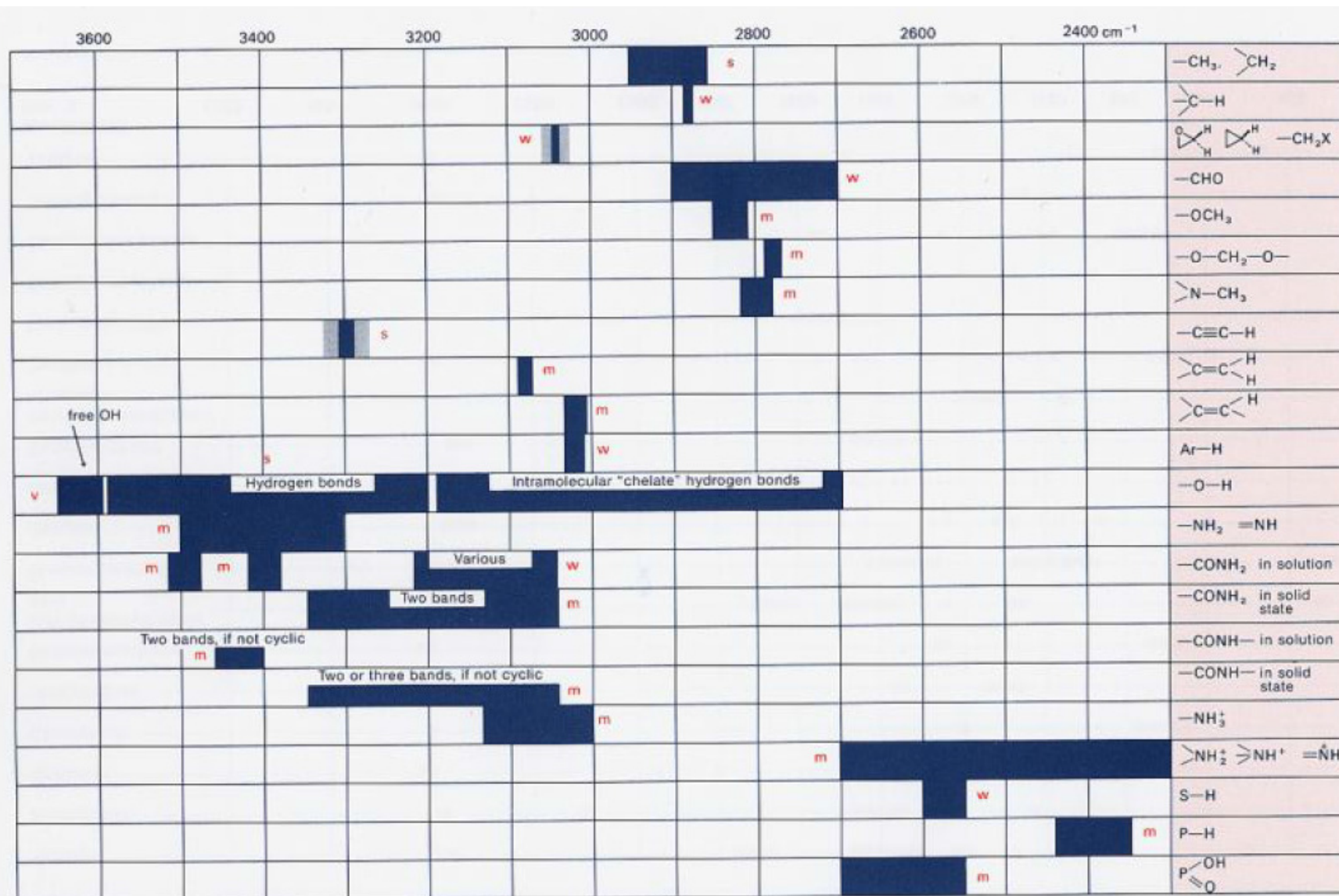


- hlavní důraz na polohu absorpčních pásů, intenzita hraje pouze doplňkovou roli

Klasická představa o interakci světla s vibrujícími ionty



frekvence vibrací vodíku



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

Infrared and Raman Tables



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

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

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

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

frekvence vibrací trojné vazby

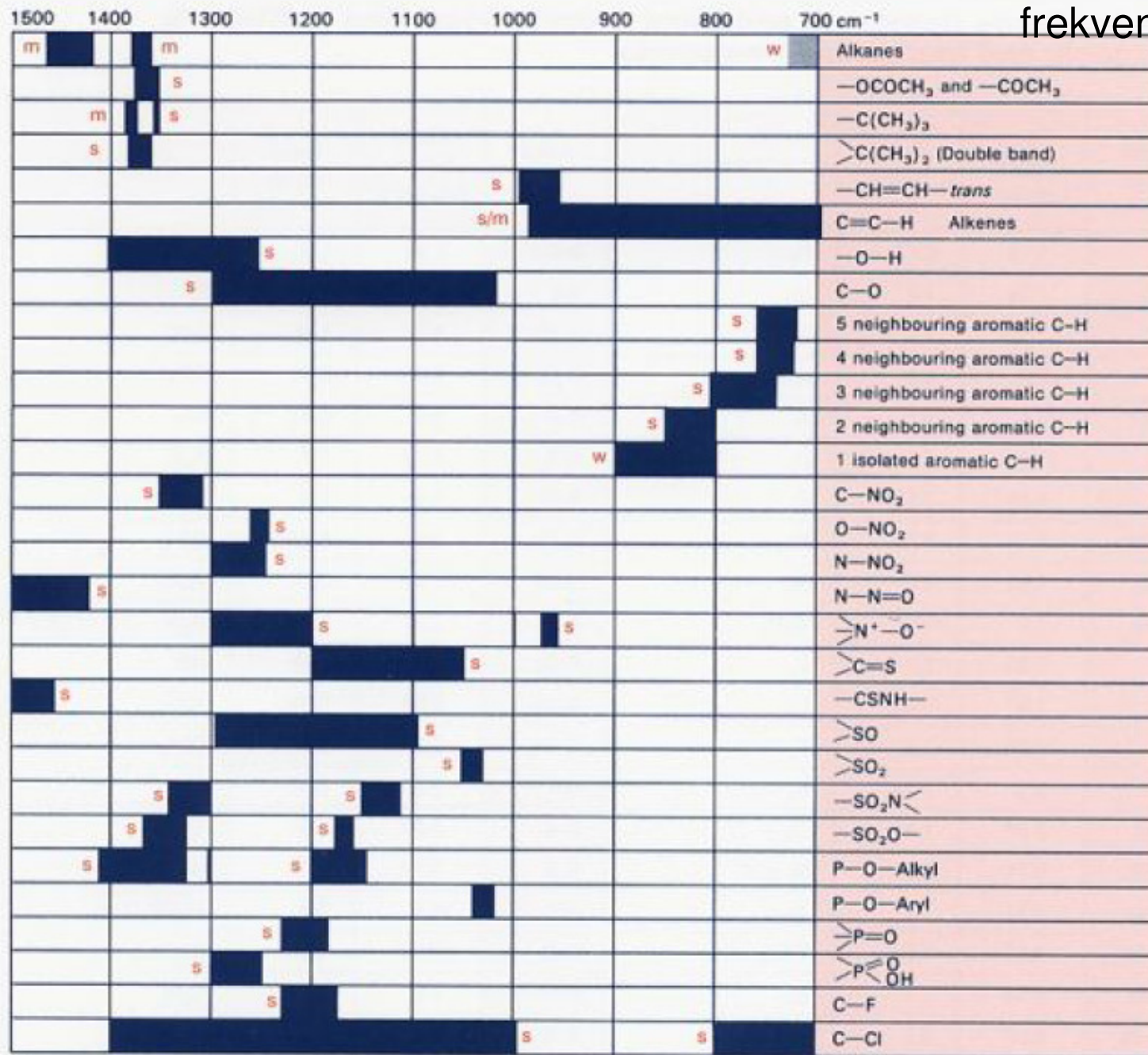
frekvence vibrací vazby N-H

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)

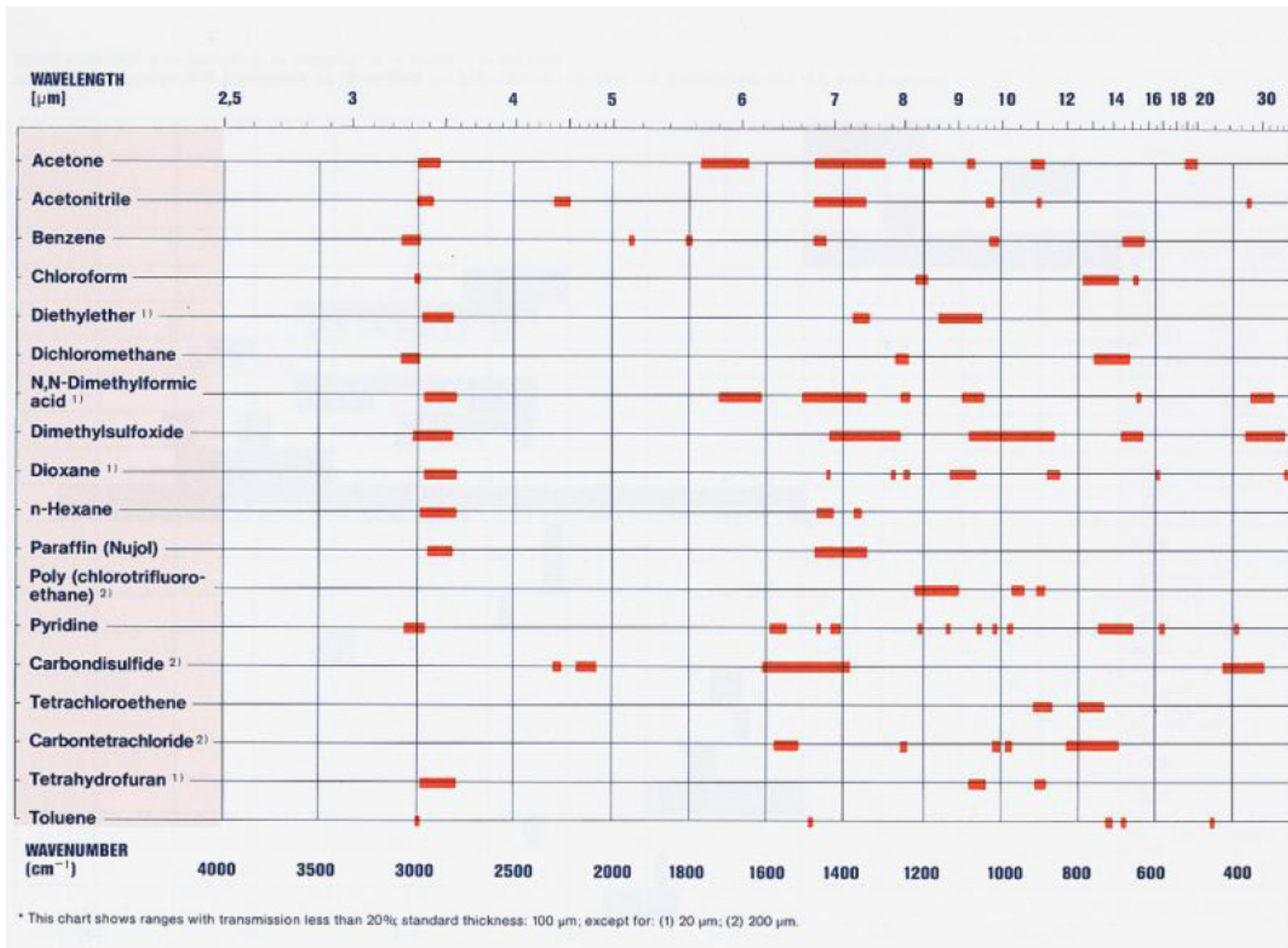
frekvence karbonylových „stretching“ vibrací (natahovací)

frekvence vibrací alkanů



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

frekvence absorpce rozpouštědel

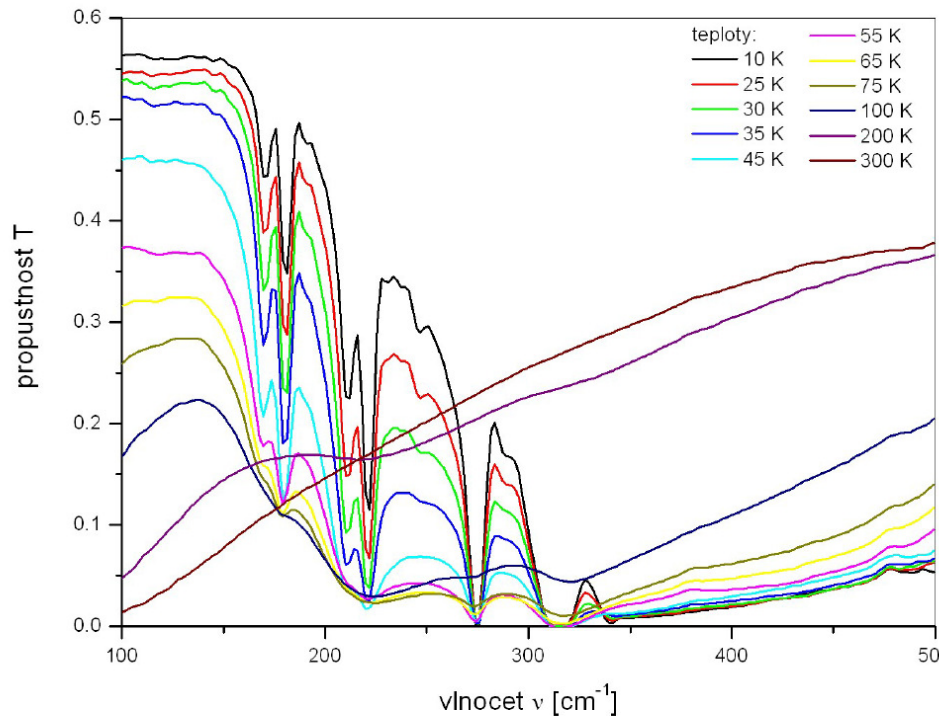


Absorption of Commonly Used IR Solvents*

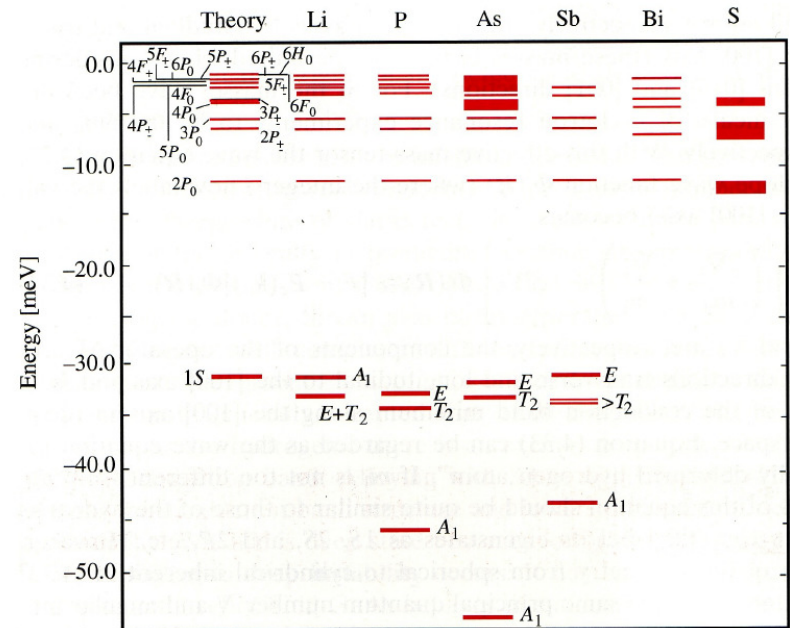
ukázka transmisního měření: dopovaný křemík

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

Bakalářská práce M. Havelka, 2006



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



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

ukázka transmisního měření: supravodivost v olovu

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

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

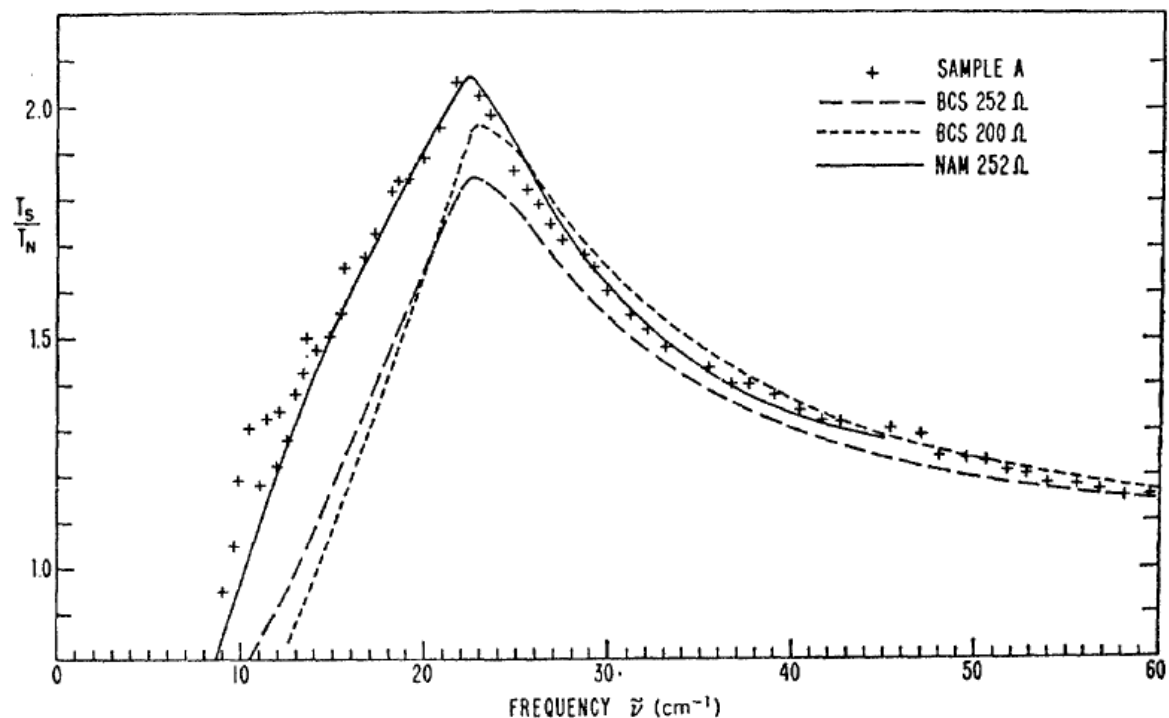


FIG. 5. Detail of transmittance ratio data showing excess of experimental transmittance over that of BCS theory for frequencies at and below the energy gap. The measured film resistance was $252 \Omega/\text{square}$. The 200Ω curve was calculated for an assumed film resistance 20% lower than that determined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

ukázka transmisního měření: supravodivost v olovu

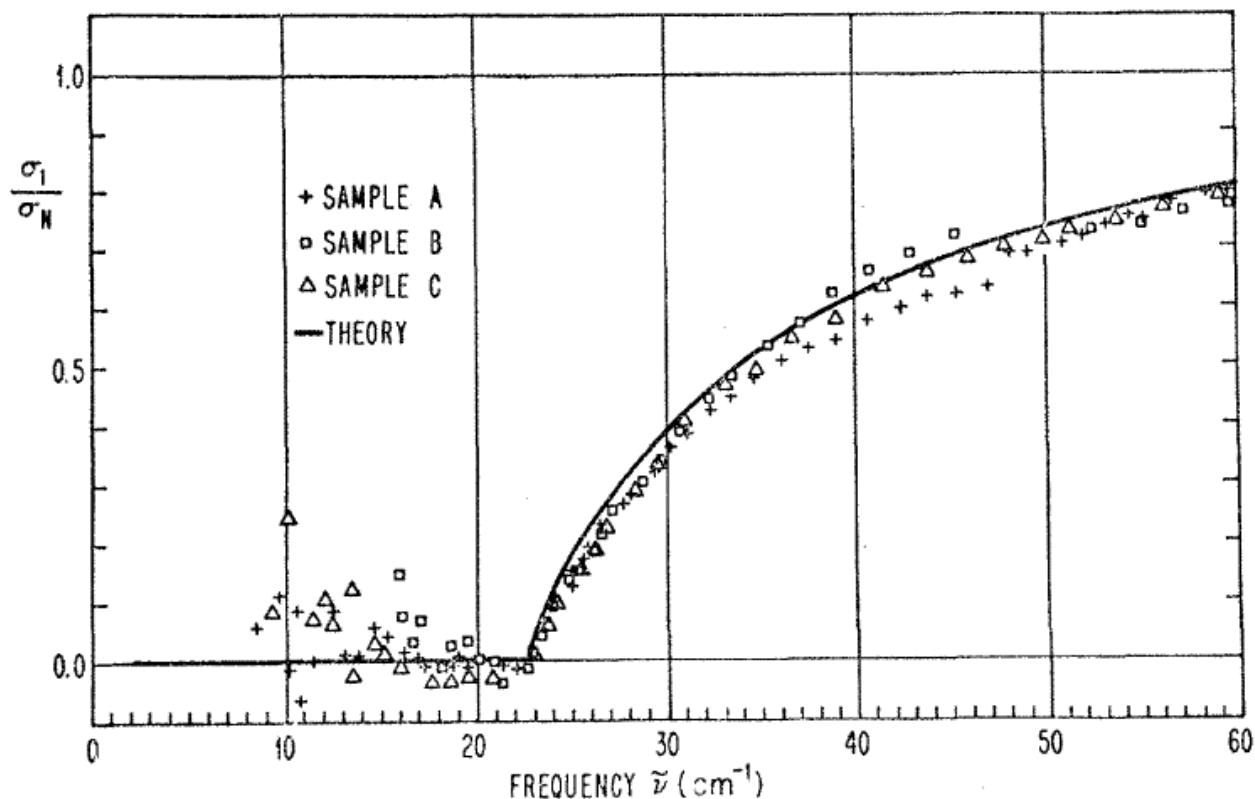
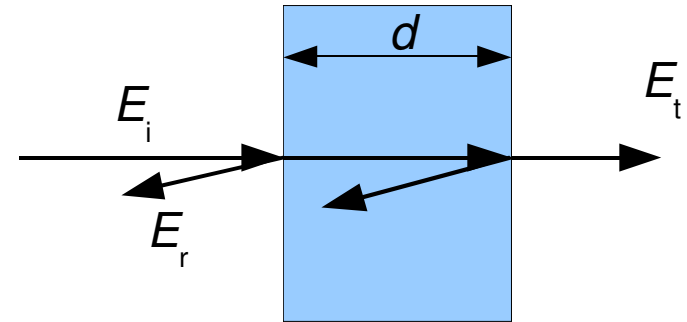


FIG. 3. Results of measurements of the real part of the normalized conductivity of three thin lead films at 2°K, compared with Mattis-Bardeen theory with gap frequency fitted to 22.5 cm^{-1} . To reduce the clutter in the figure, only about one fourth as many points are shown as were taken and recorded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

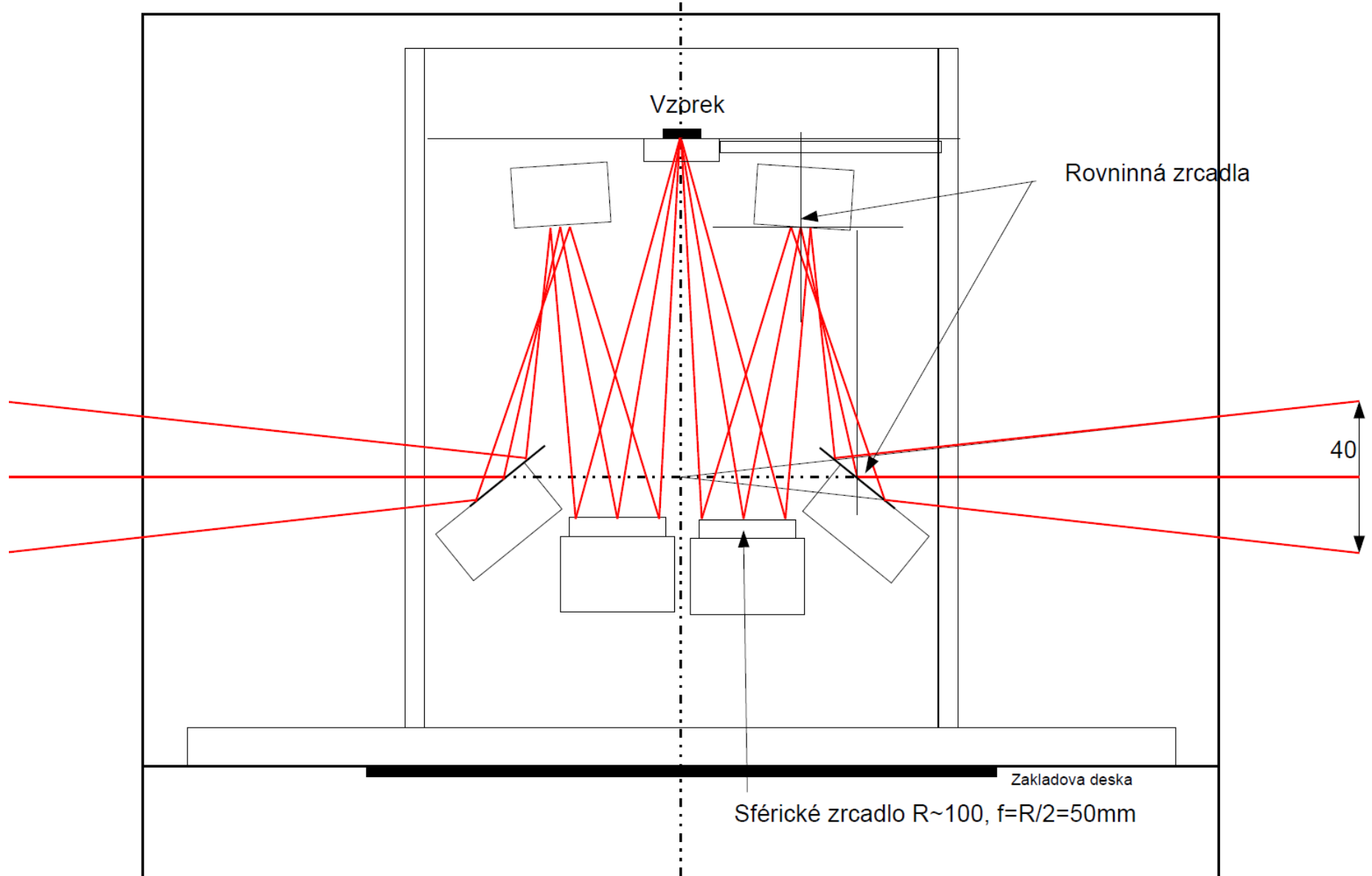
Odrazivost (Reflectance)

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



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

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

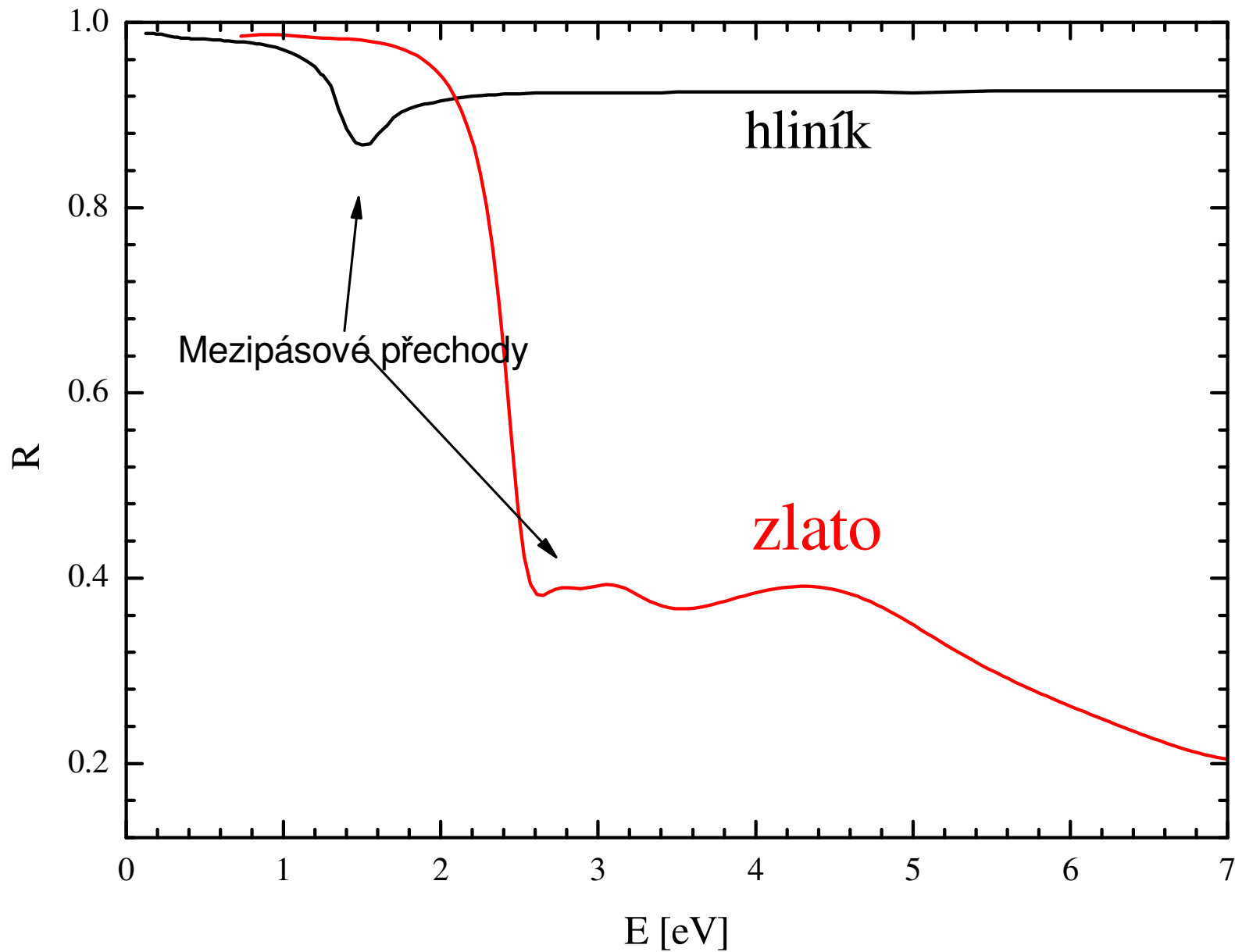


- vzorek optickou stranou dolů leží na clonce
- clonka zajišťuje stejnou pozici vzoru a reference

Normály pro odrazivost

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

Normály pro odrazivost



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

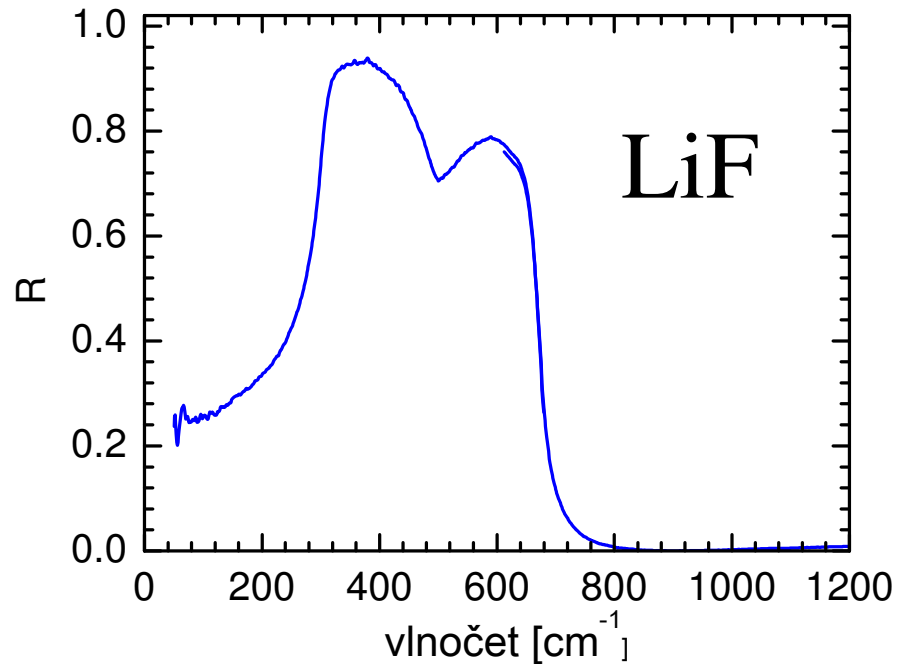
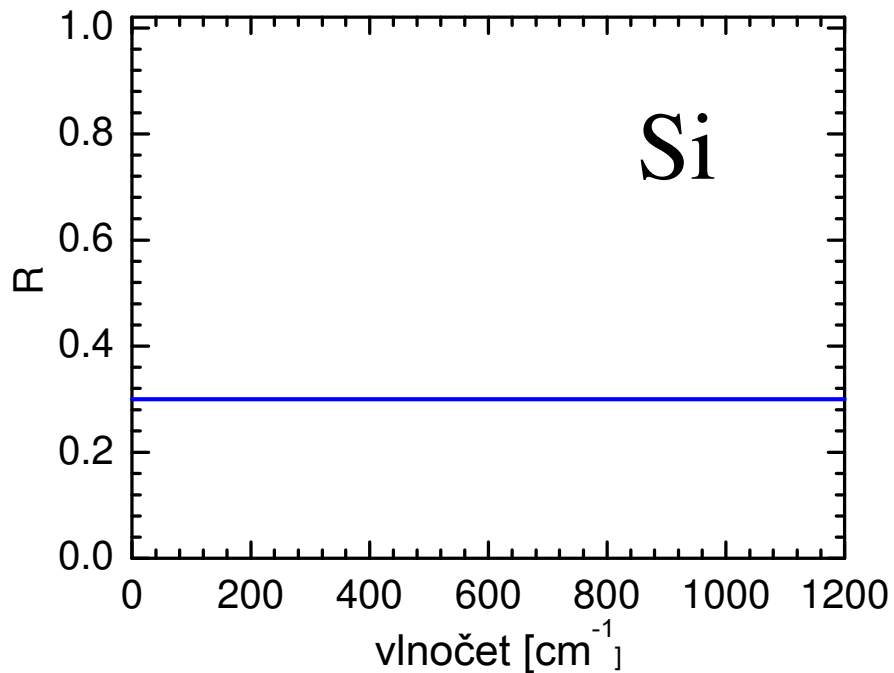
Odrazivost polonekonečného vzorku

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

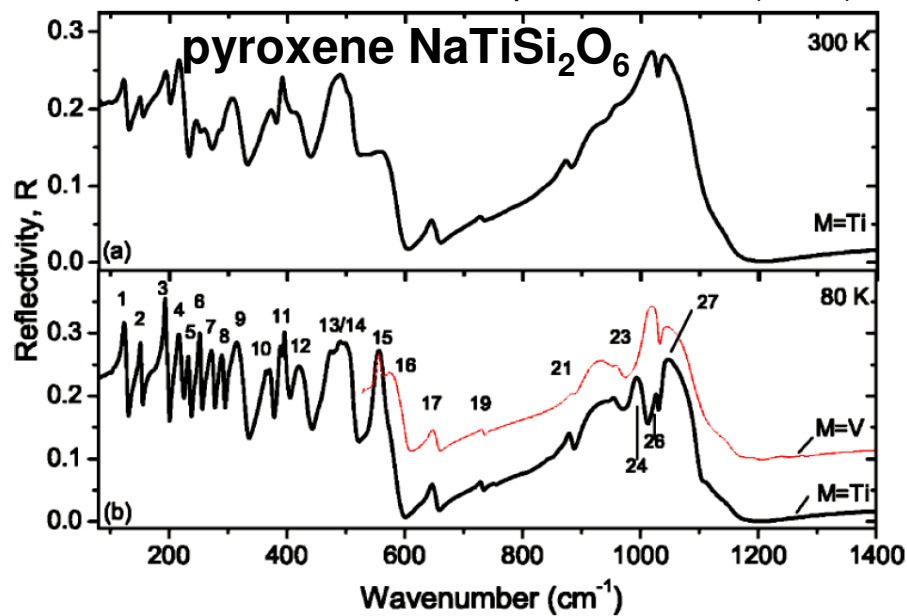
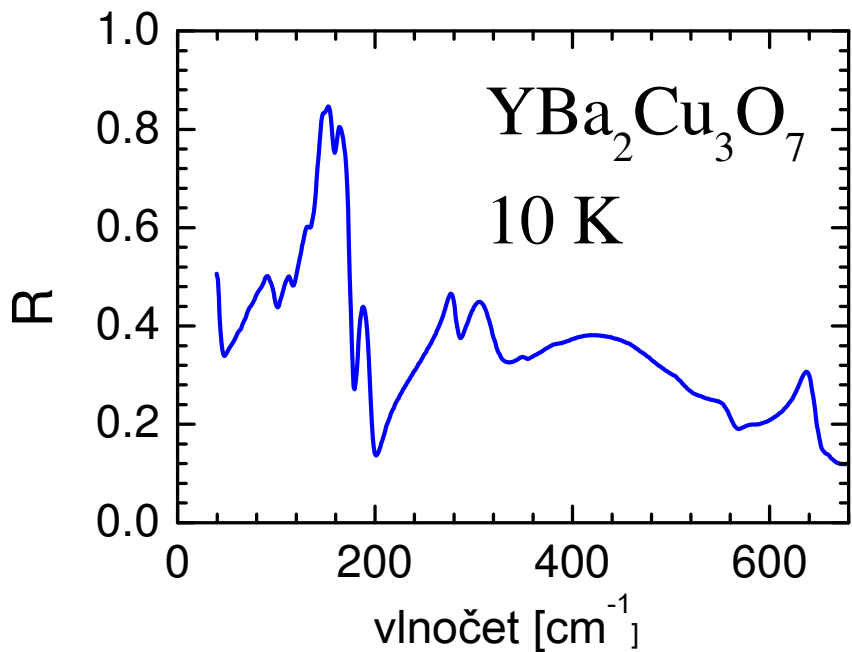
$$r = \frac{1 - N}{1 + N}, \quad R = |r|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}$$

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



Z. V. Popovic PRB 71 (2005)



Lorentzův oscilátor

Newtonova rovnice harmonicky buzeného mechanického oscilátoru:

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

Řešení:
$$x_0(\omega) = \frac{qE_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

polarizace je hustota dipólového momentu

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

z definice dielektrické funkce:

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

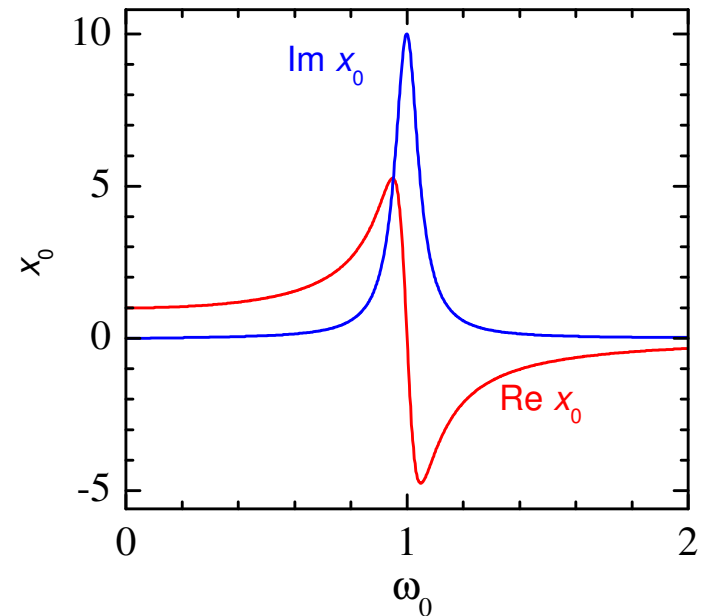
plasmová frekvence:

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

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 $\omega_0=0$



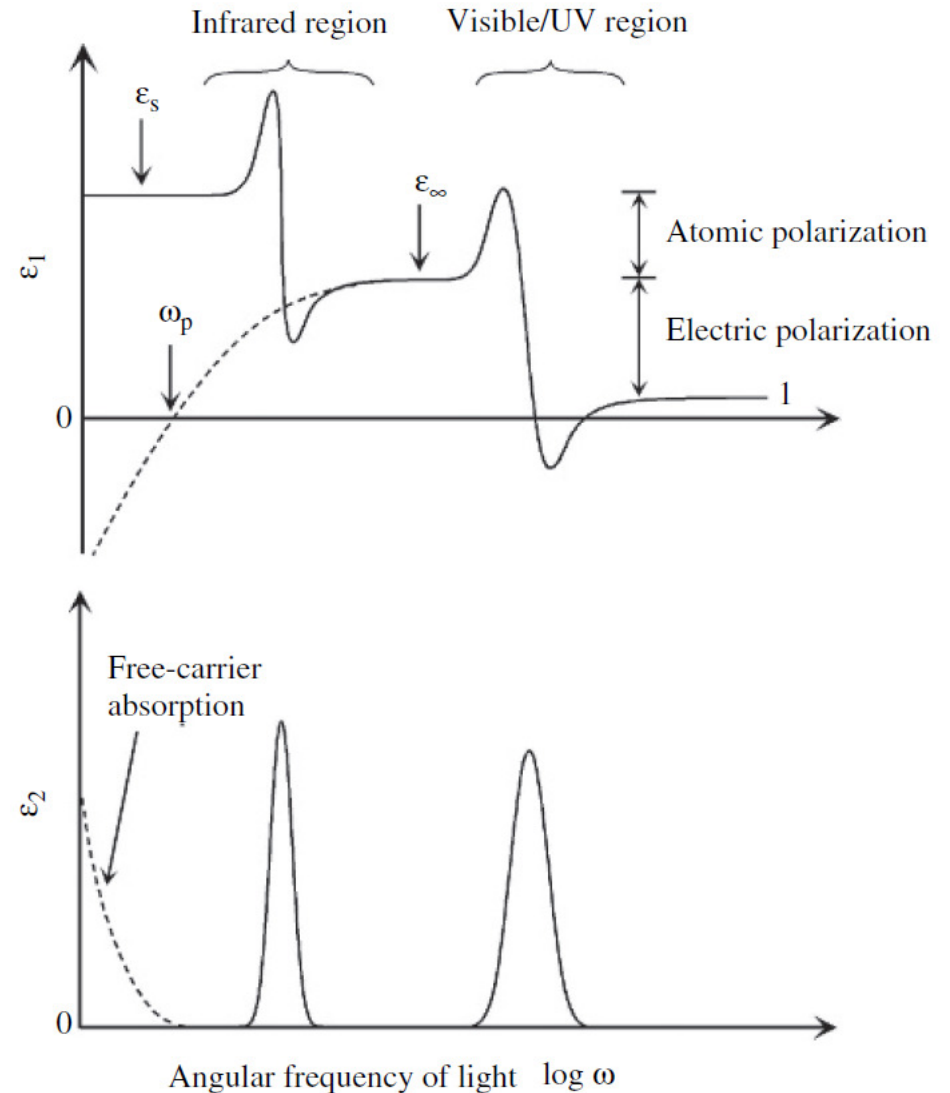
Drudeova formule

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

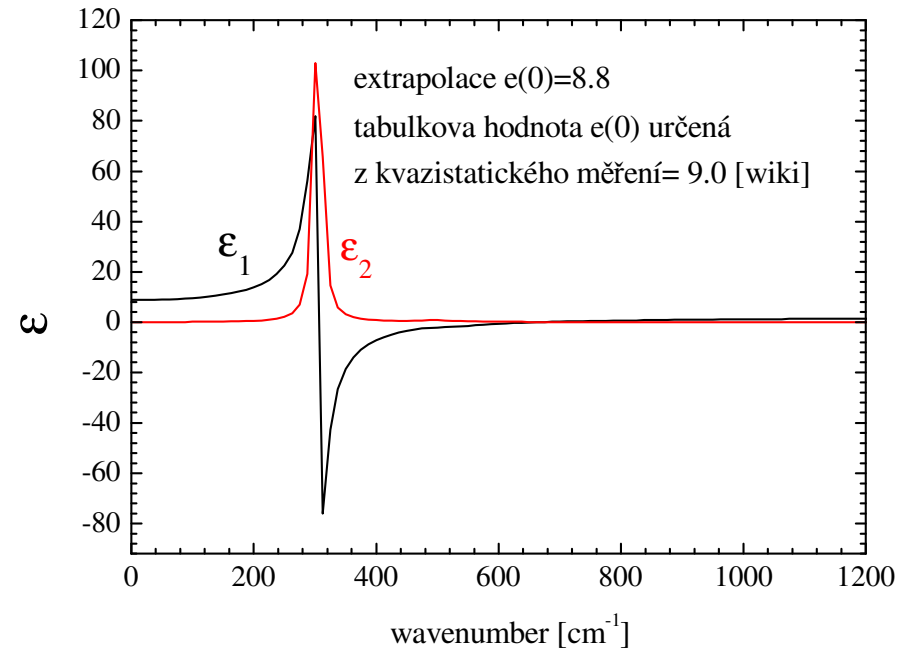
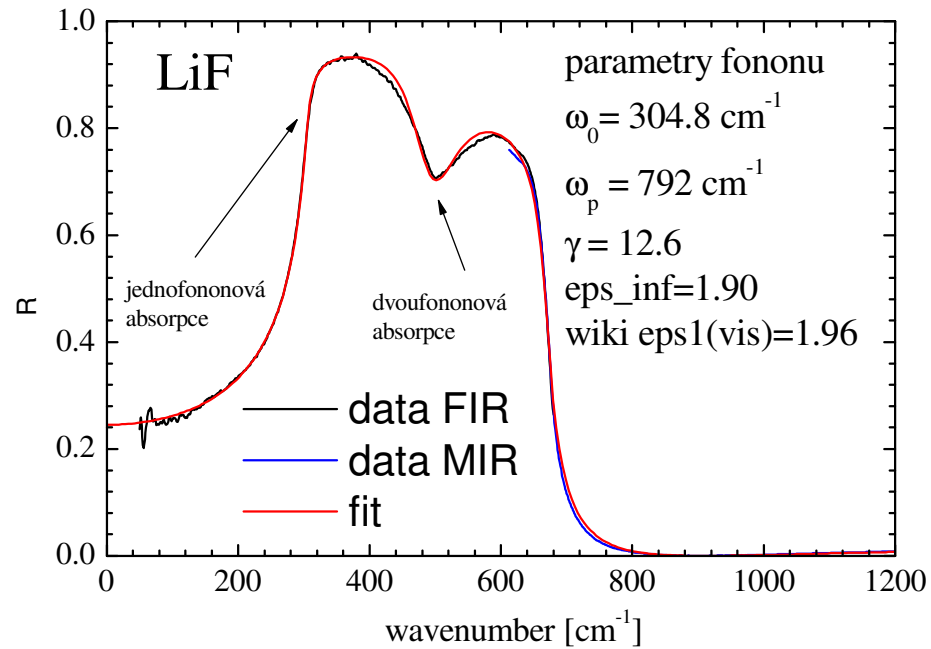
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{F}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

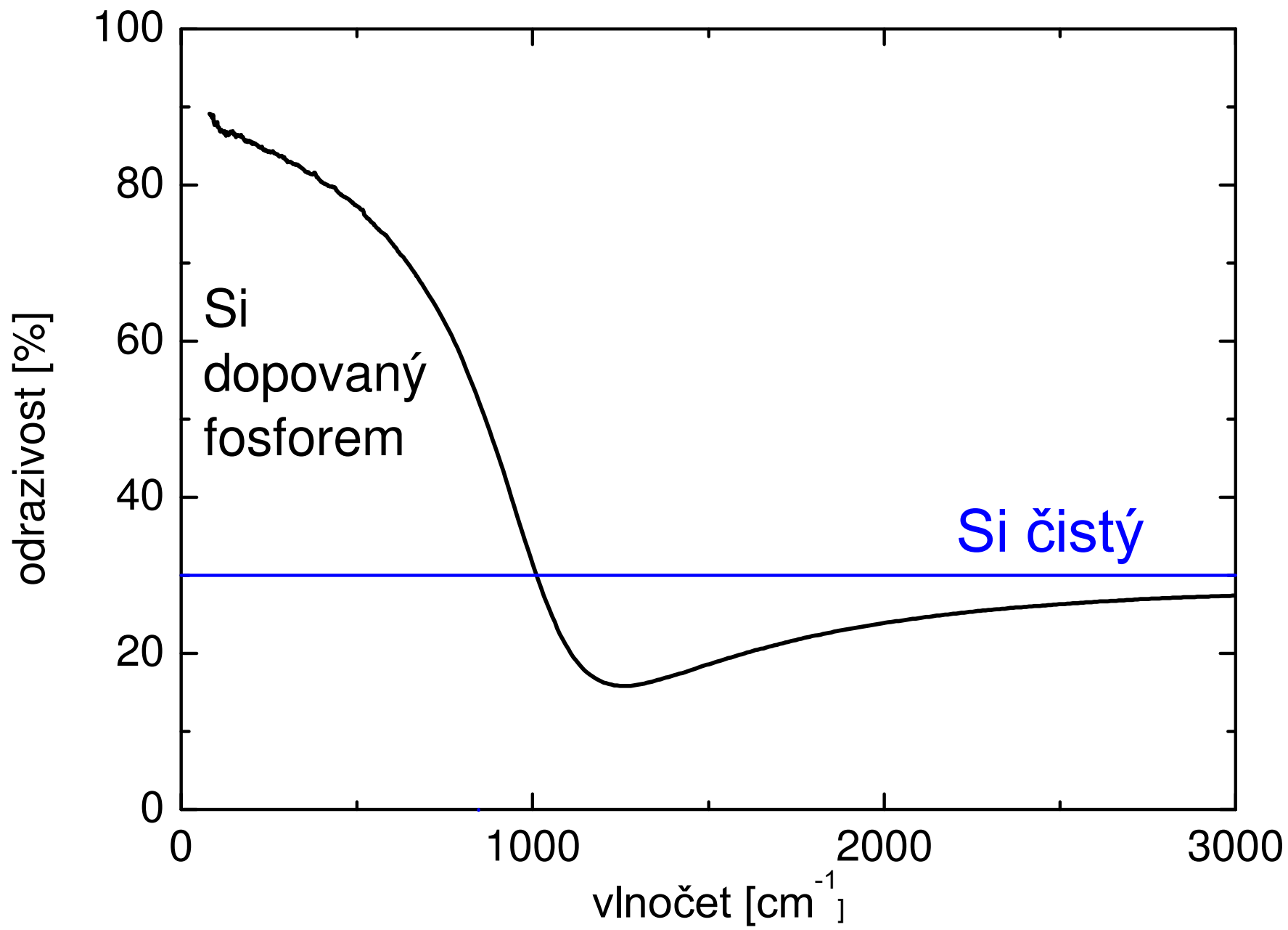
vztahu se říká Drudeova formule

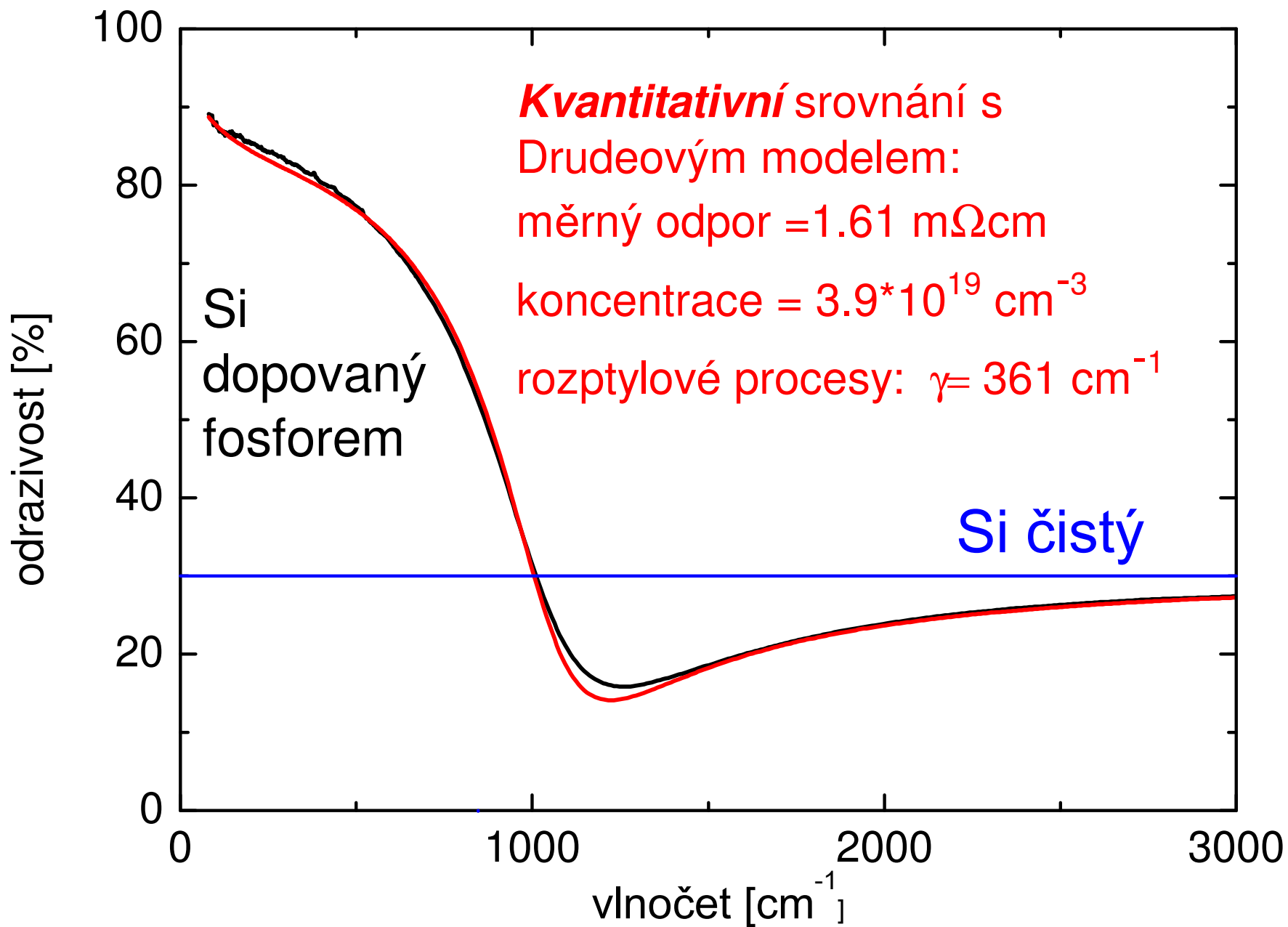
- v obecnosti jsou příspěvky do dielektrické funkce aditivní, tedy se můžou sčítat různé oscilátory, Drudeův příspěvek atp.



ukázka: IČ Reflektivita LiF







Kramersovy-Kronigovy relace

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

σ_{DC} is the DC conductivity

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

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

Kramersovy-Kronigovy relace pro odrazivost

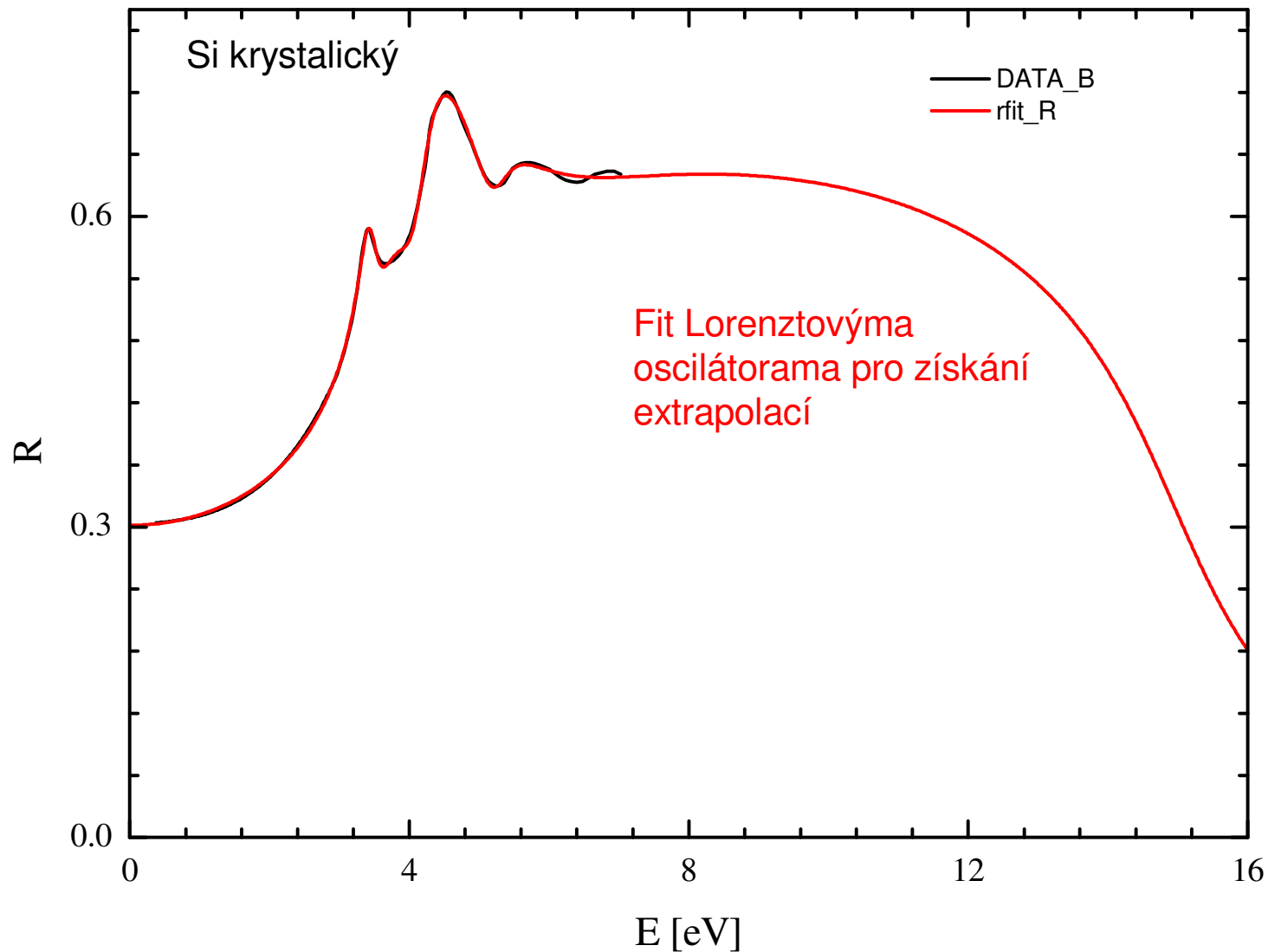
- měřením R ztrácíme informaci o fázi odrazivosti $r = \sqrt{R} e^{i\phi}$
- při měření R v širokém intervalu frekvencí lze fázi dopočítat pro veličinu

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

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

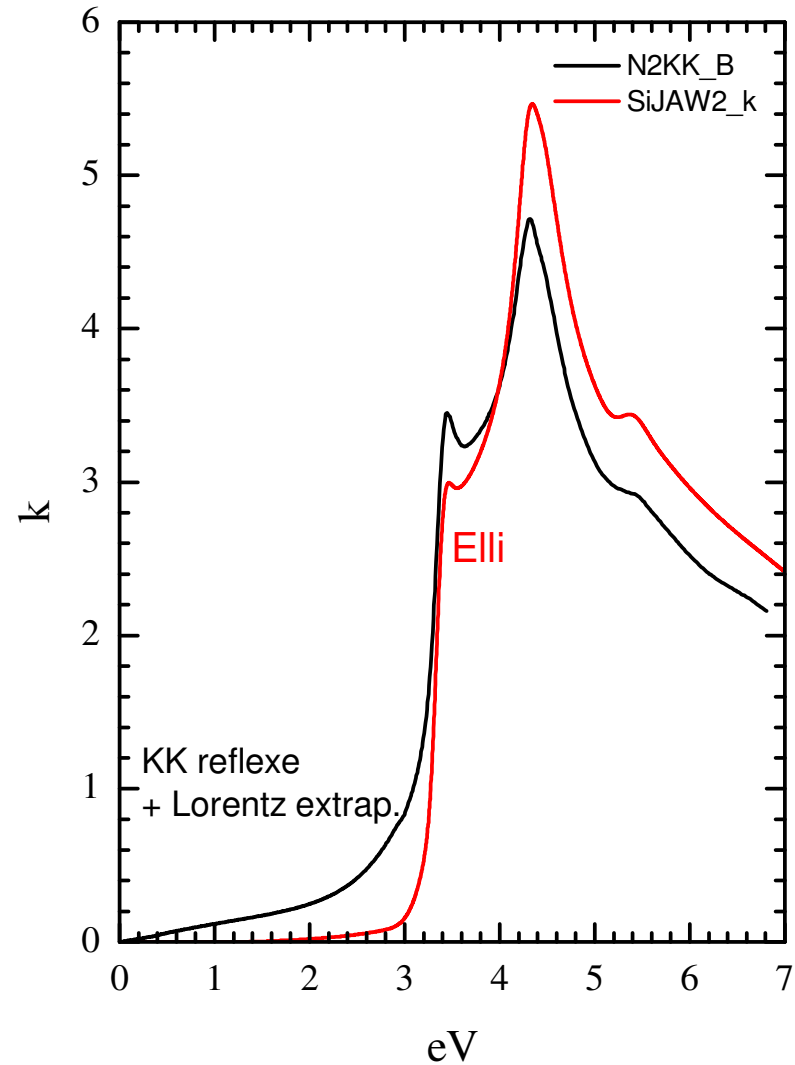
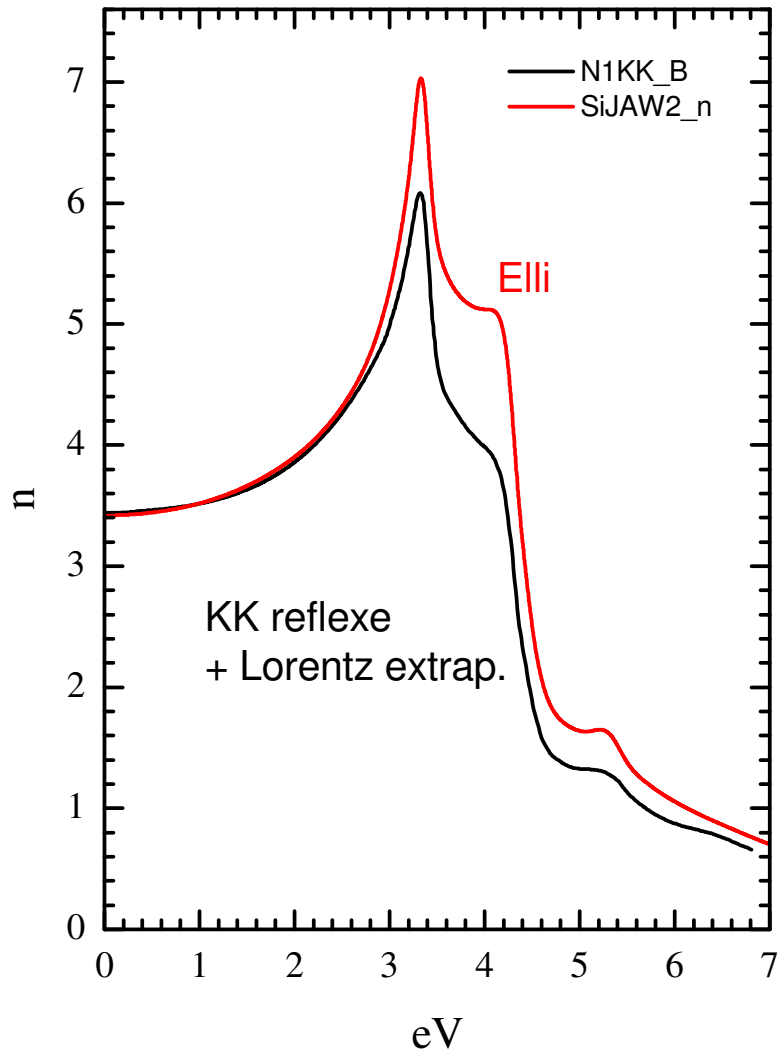
- ze znalosti fáze a amplitude lze dopočítat libovolnou odezovou funkci

Příklad aplikace Kramersových Kronigových relací na reflektivitu křemíku



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

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



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

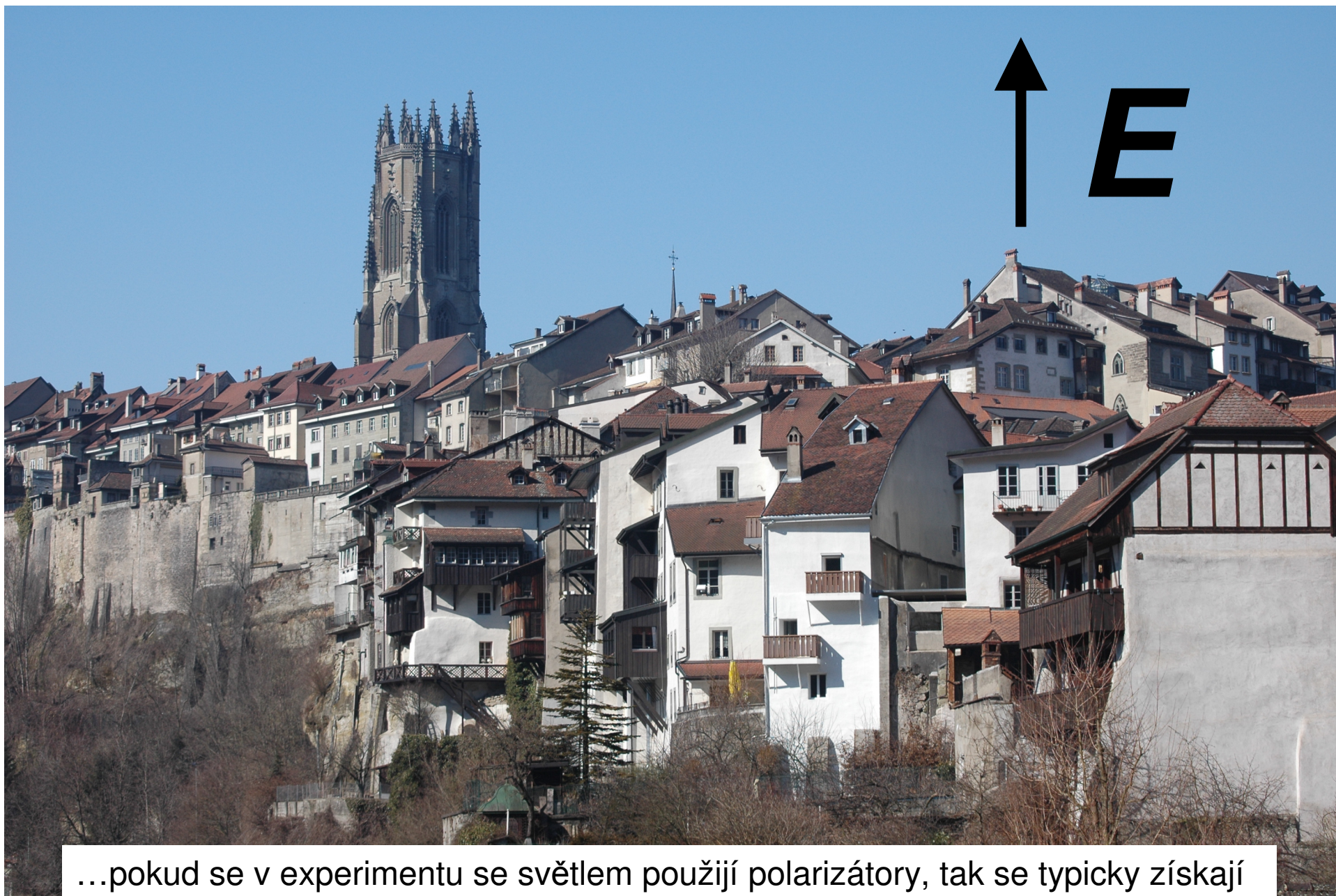
Elipsometrie

- 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:

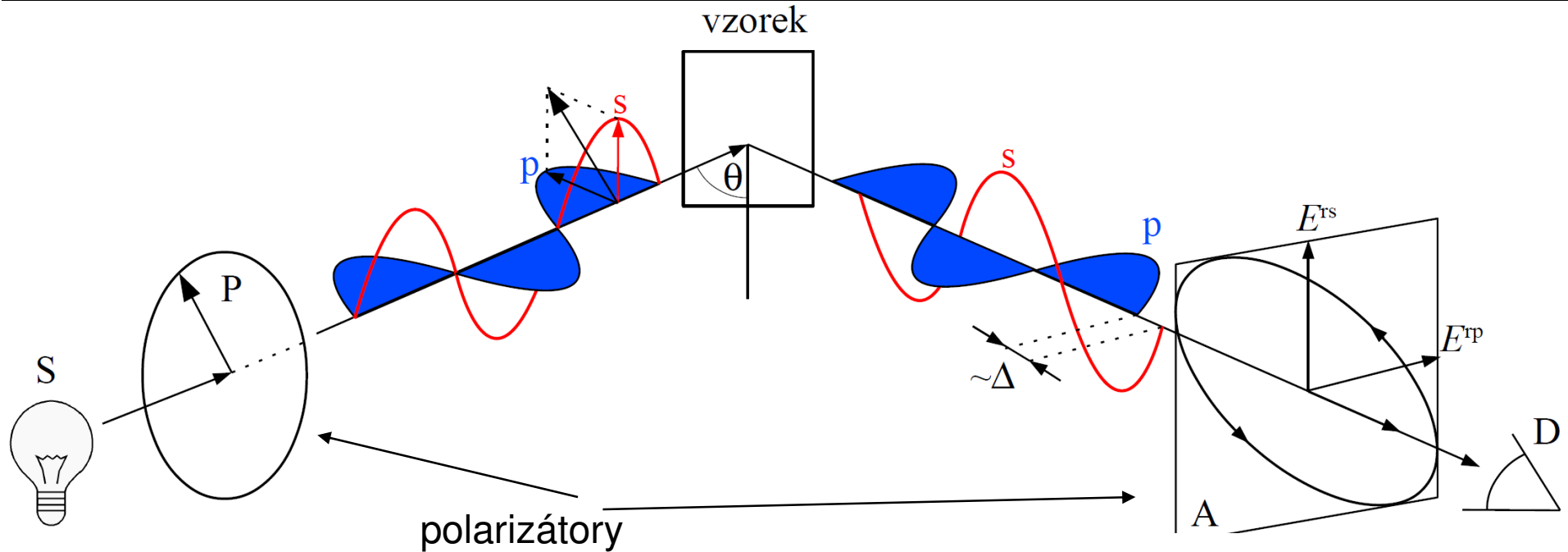
- Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light,
- Handbook of ellipsometry
- Fujiwara: Spectroscopic ellipsometry





...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: $N_2 = \sqrt{\epsilon_s}$

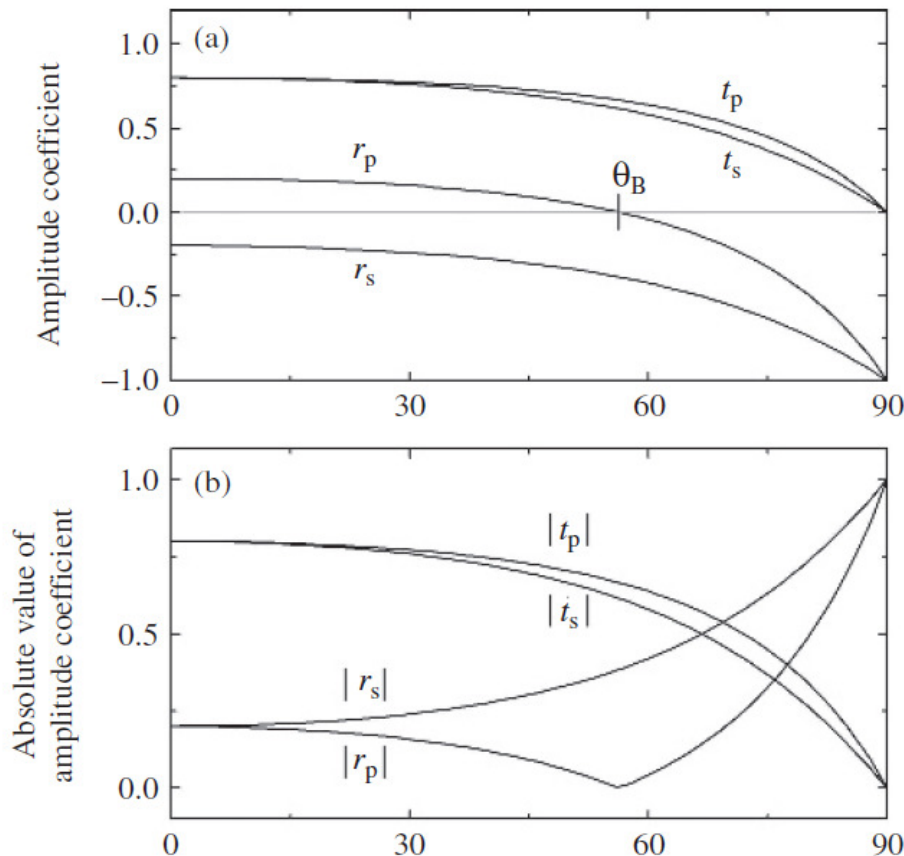
Inverzí výše uvedených rovnic obdržíme v případě polonekonečného izotropního vzorku explicitní analytický výraz pro dielektrickou funkci (jak její reálnou tak i imaginární část):

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

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

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

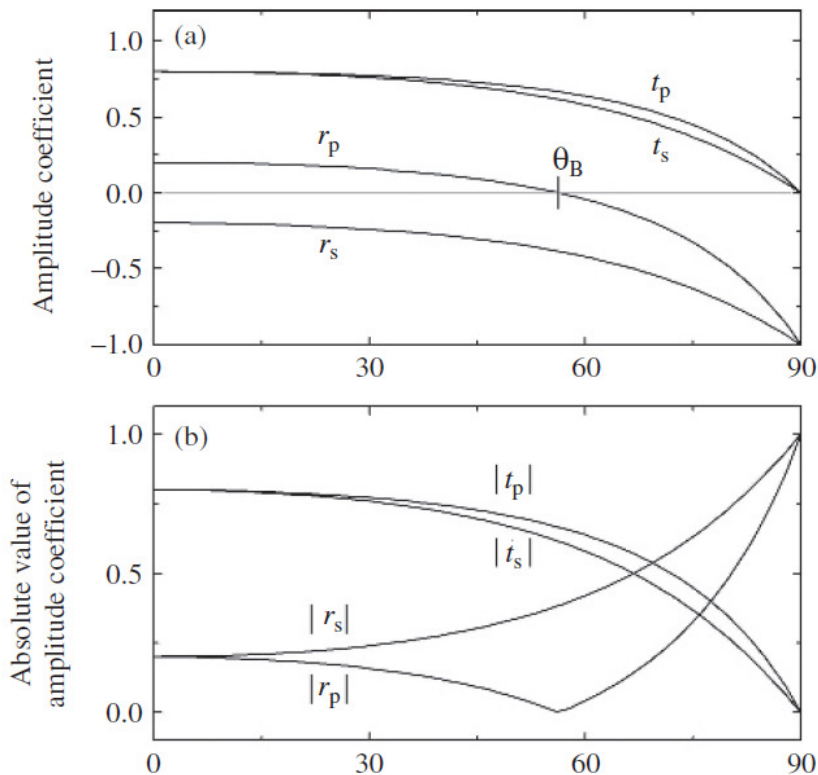
Jelikož přesně na Brewsterově úhlu v případě izolátorů je $\Psi=0$, je ideální měřit na úhlu dopadu pod, nebo/a nad ním.

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

Zvykáme si na Ψ a Δ

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

rozhraní vzduch – sklo



zdroj: Fujiwara

Vlastnosti Ψ :

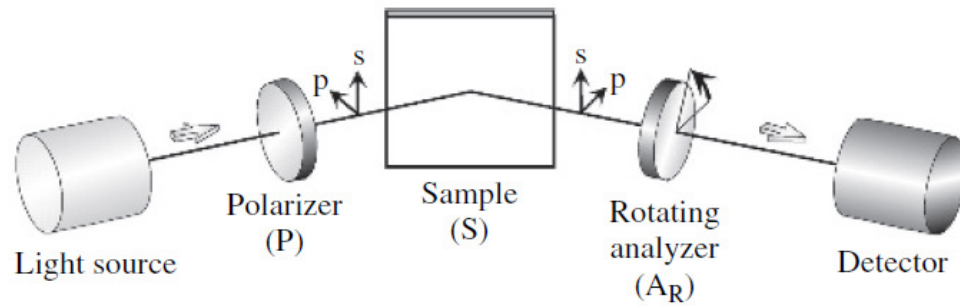
- Ψ je mírou pootočení roviny polarizace po odrazu. Při polarizátoru $P=45^\circ$ je hodnota Ψ přímo výsledný úhel polarizace od s složky.
- na Brewsterově úhlu je $\Psi = 0$. V tomto bodě není elipsometrie citlivá, je lepší měřit v blízkosti nad a pod Brewsterovým úhlem.
- objemové izotropní materiály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

Vlastnosti Δ :

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

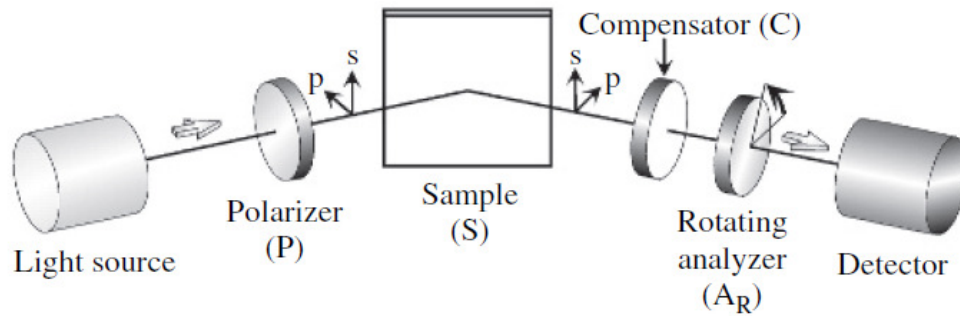
Elipsometrické konfigurace

(a) Rotating-analyzer ellipsometry (PSA_R)



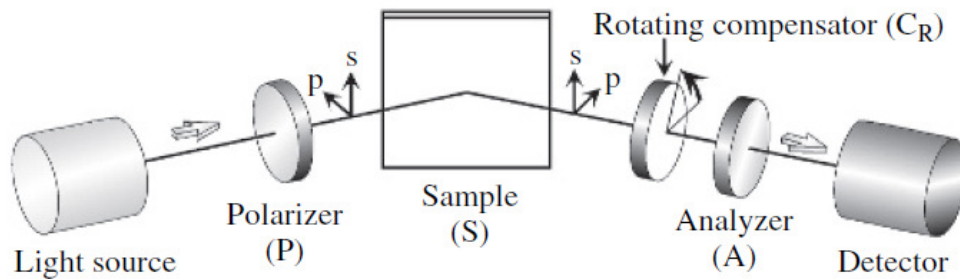
- rotační analyzátor (polarizátor)

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



- rotační analyzátor (polarizátor) s fixním kompenzátořem

(c) Rotating-compensator ellipsometry (PSC_RA)



- 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

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

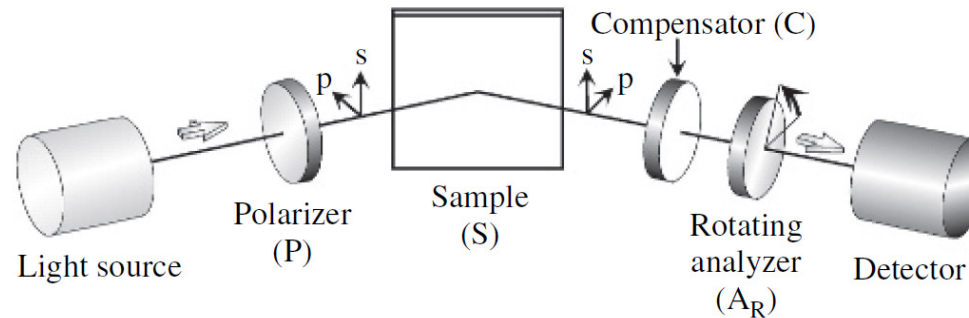
Vyřešením rovnosti $I^{\text{exp}}=I$, dostáváme

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

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.

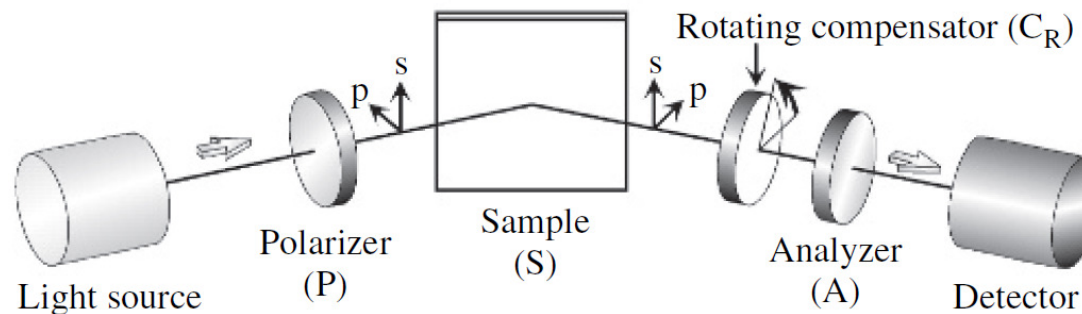
Elipsometr s kompenzátorem (čtvrt-vlnovou destičkou)

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



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

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

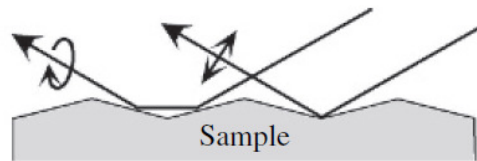


- Ideální metoda měření je ovšem v situaci, kdy můžeme naměřit několik spekter s různou hodnotou retardace, která eliminuje slabá místa úplně. Jedná se o tzv. elipsometrii s rotačním (proměnným) kompenzátorem. Touto metodou lze získat hodnotu Δ v celém rozsahu $0-360^\circ$ s vysokou přesností. Navíc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

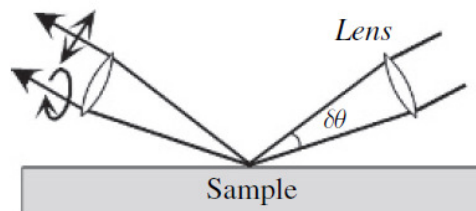
Depolarizace

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

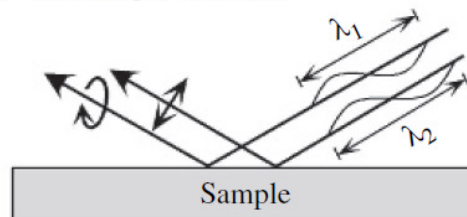
(a) Surface scattering



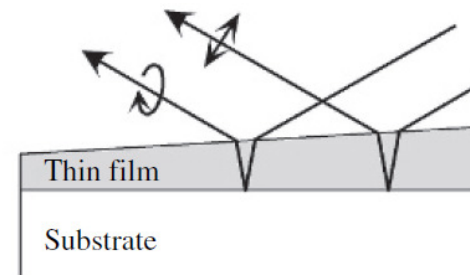
(b) Incidence angle variation



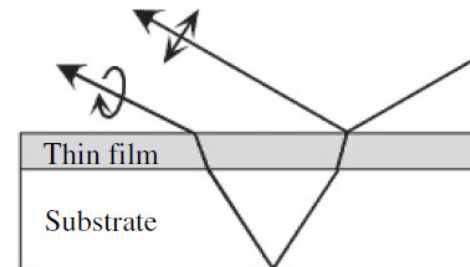
(c) Wavelength variation



(d) Thickness inhomogeneity



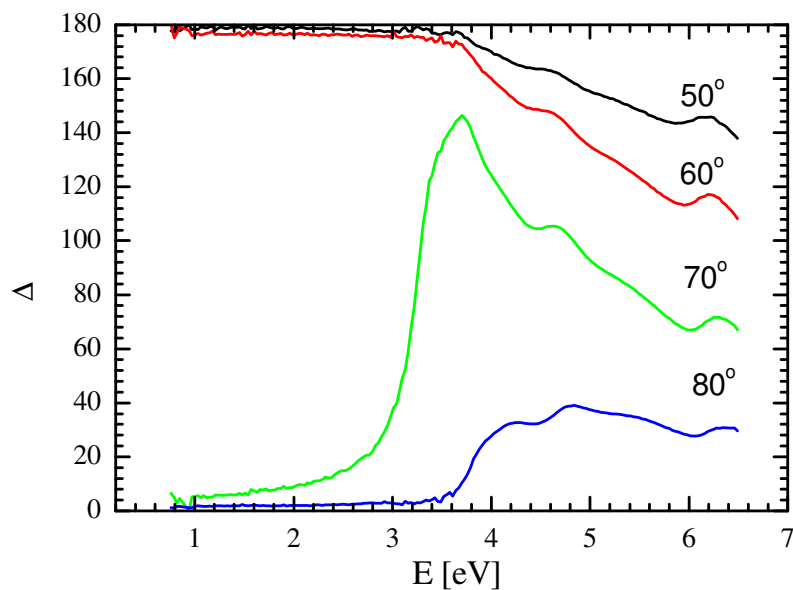
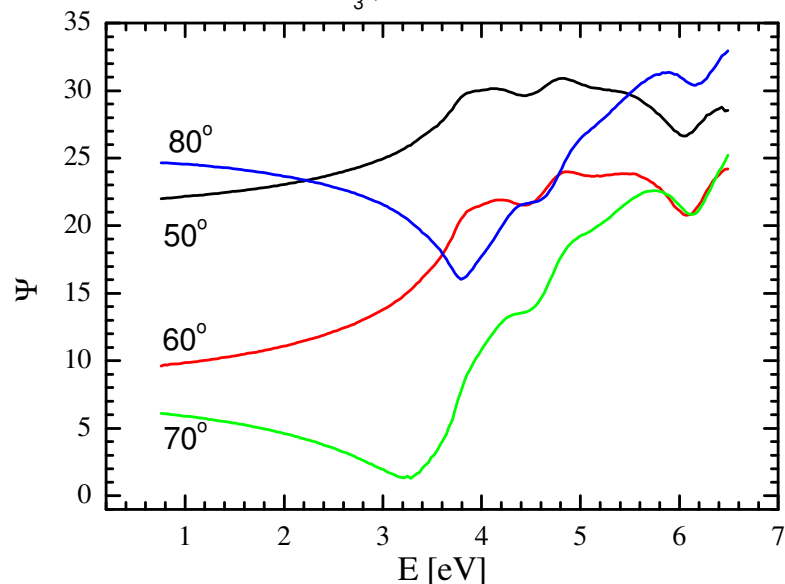
(e) Backside reflection



Mezipásové přechody na SrTiO₃ (kubický krystal, opticky izotropní)

data z elipsometru s rotačním analyzátořem

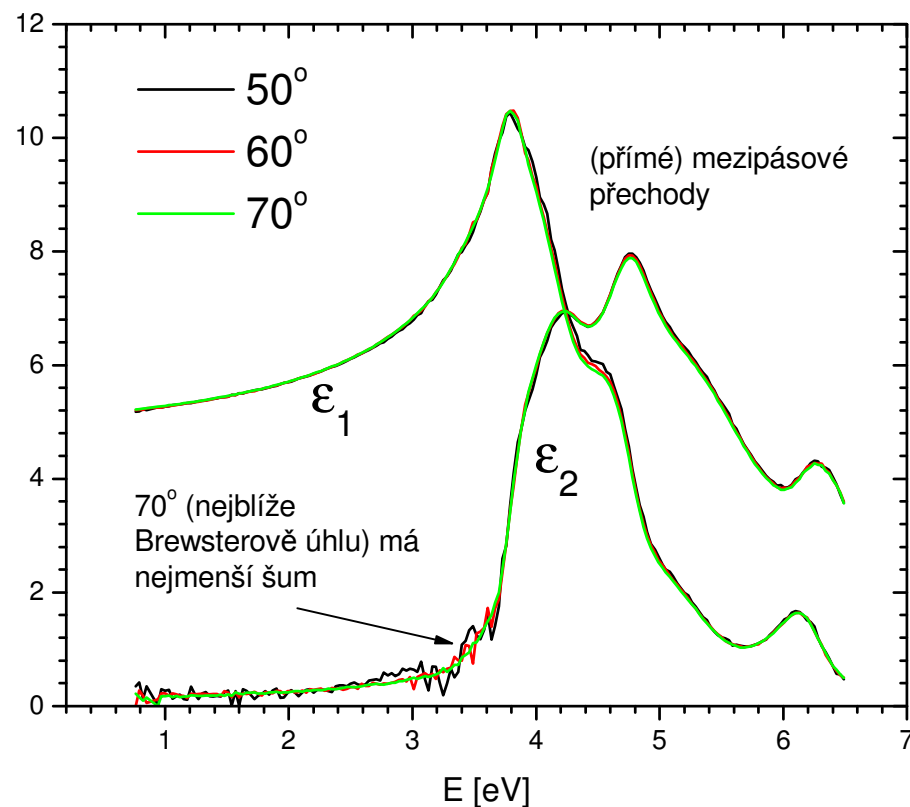
SrTiO₃, d=0.5mm drsná zřda

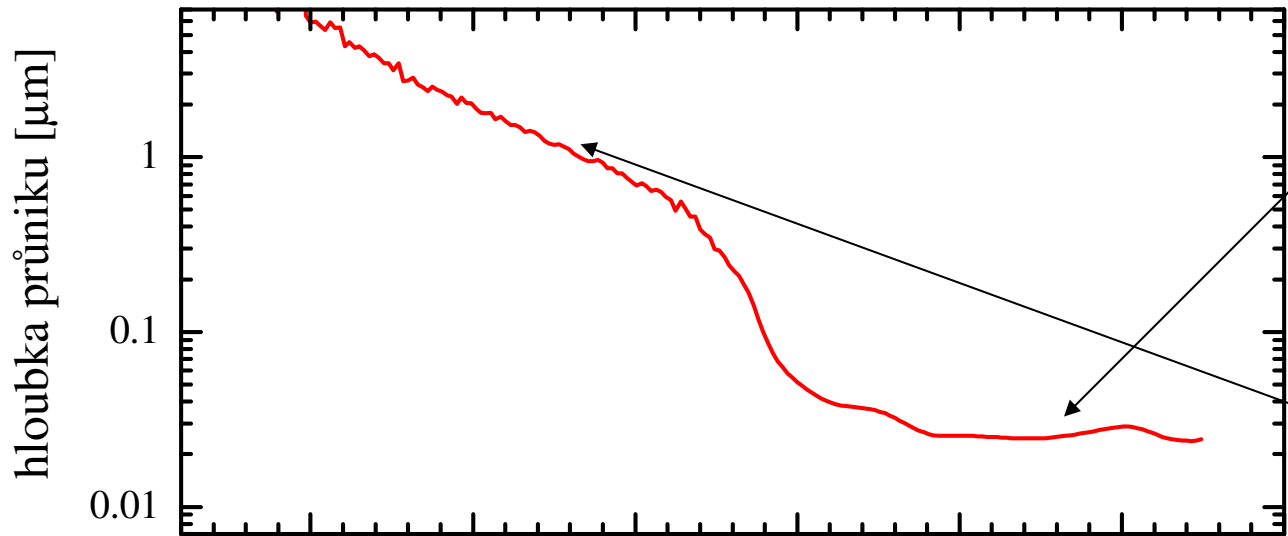


- optické konstanty obdrženy inverzí Ψ a Δ s předpokladem polonekonečného vzorku (pseudo optické konstanty)

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

SrTiO₃

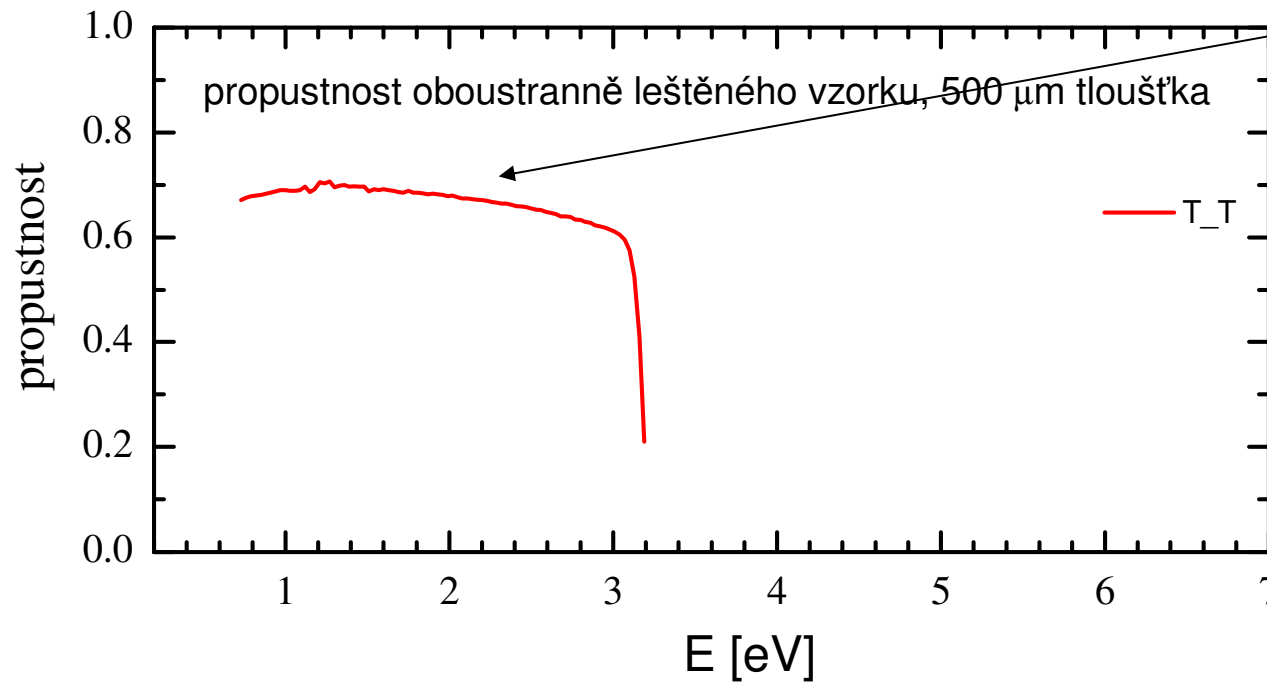




hloubka průniku v oblasti mezipásových přechodů ~20-30 nm

hloubka průniku v zakázaném pásu 1 μm?

nekompatibilní s transmisí na 500 μm vzorku.

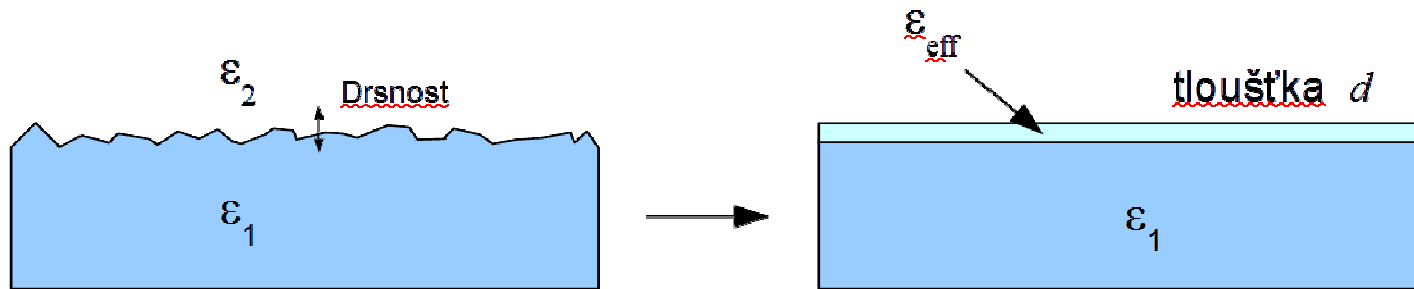


propustnost oboustranně leštěného vzorku, 500 μm tloušťka

T_T

modelování drsnosti povrchu

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



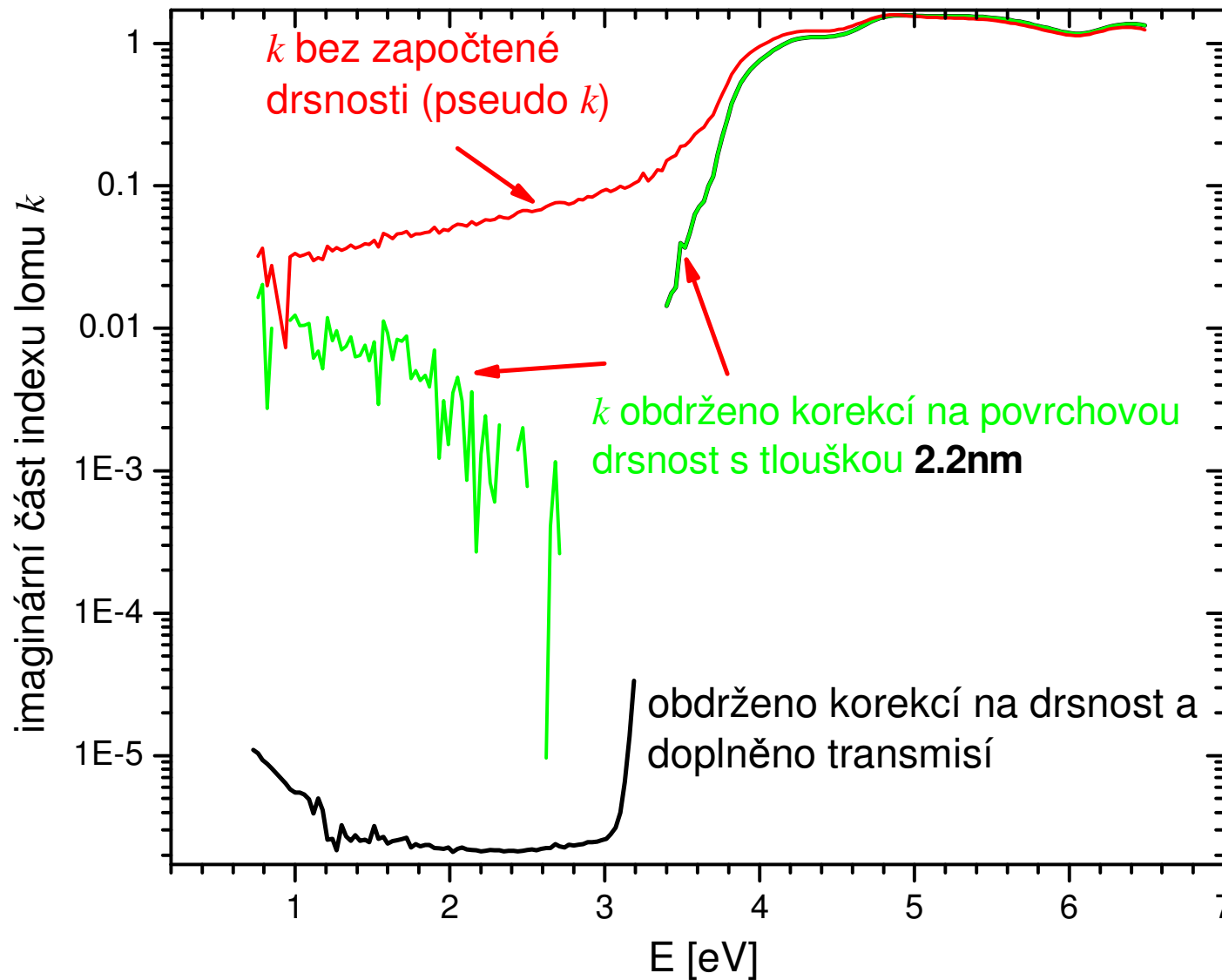
- teorie efektivního prostředí se pokouší vypočítat (efektivní) dielektrickou funkci prostředí složeného ze dvou komponent s dielektrickou funkcí ϵ_1 a ϵ_2 . Jelikož se jedná o aproximativní výpočty, existuje několik přístupů. Nejznámější jsou Bruggemanův model a Maxwell-Garnetova formule.

- Pro modelování drsnosti se nejvíce hodí Bruggemanova formule

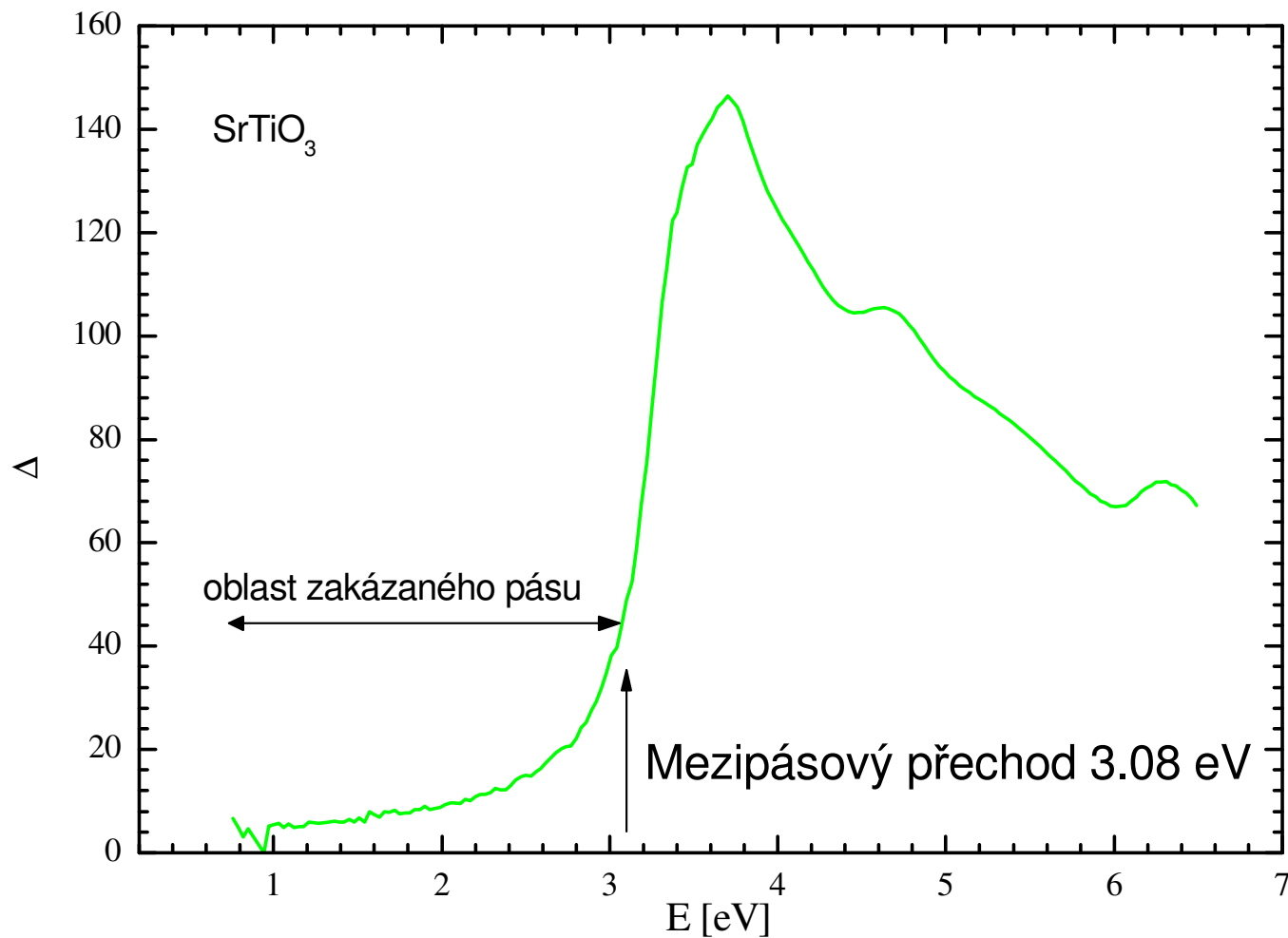
$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0$$

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

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



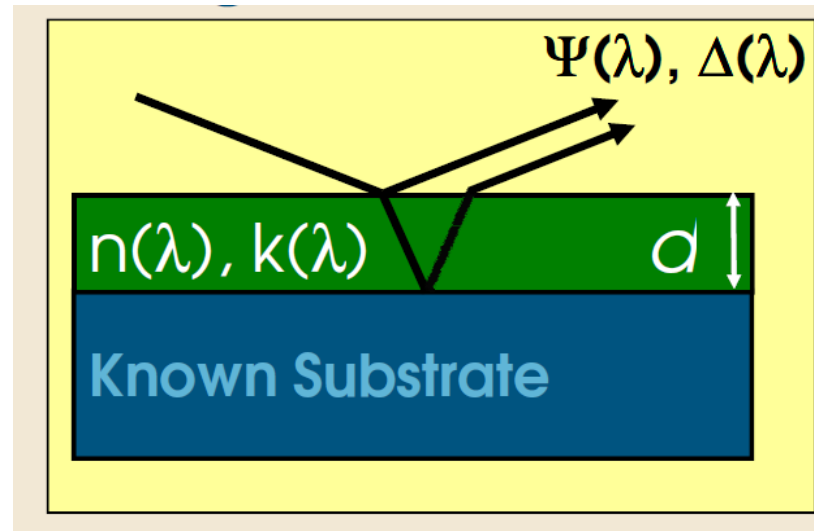
- pomocí korekce na drsnost povrchu lze obdržet již reálné hodnoty k v oblasti zakázaného pásu
- tyto hodnoty lze velmi zpřesnit, pokud se navíc započte i propustnost materiálu (citlivost na malé hodnoty k oproti reflexním metodám)



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

určení n , k , i d u tenké vrstvy

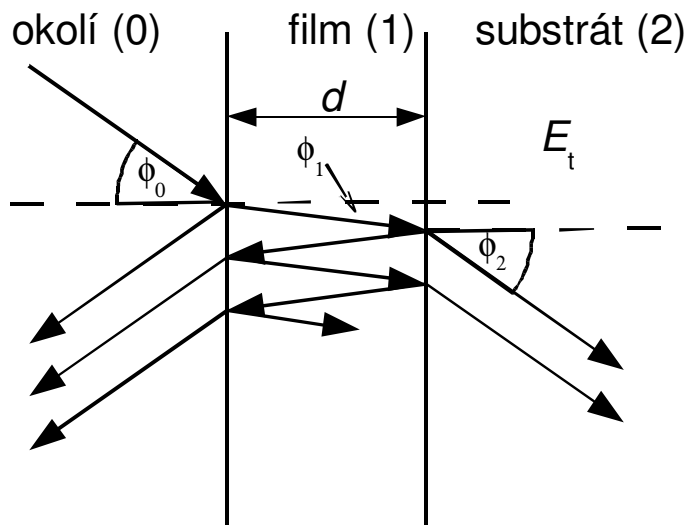
- Klasická úloha v optice tenkých (transparentních) vrstev: urči optické konstanty (reálnou a imag. část indexu lomu- n, k) u vrstvy, jejíž tloušťku d neznáme. K určení optických konstant potřebujeme určit tloušťku. Toto je ovšem třetí parametr, který ze dvou Ψ a Δ již neurčíme.



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

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

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



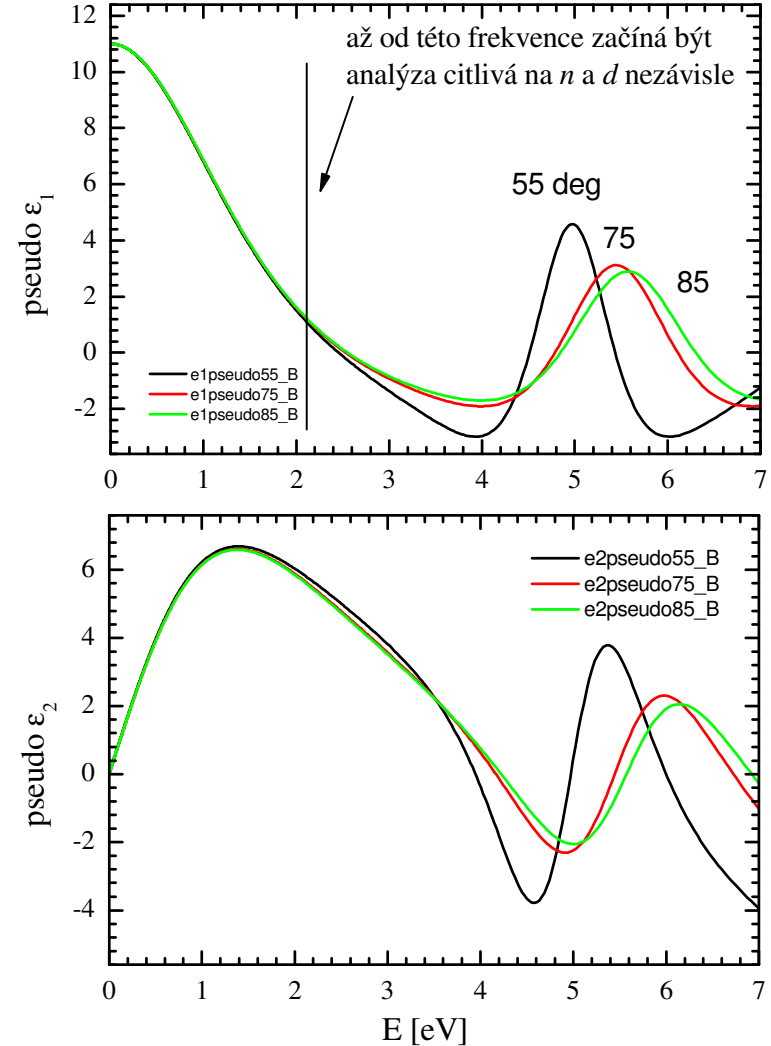
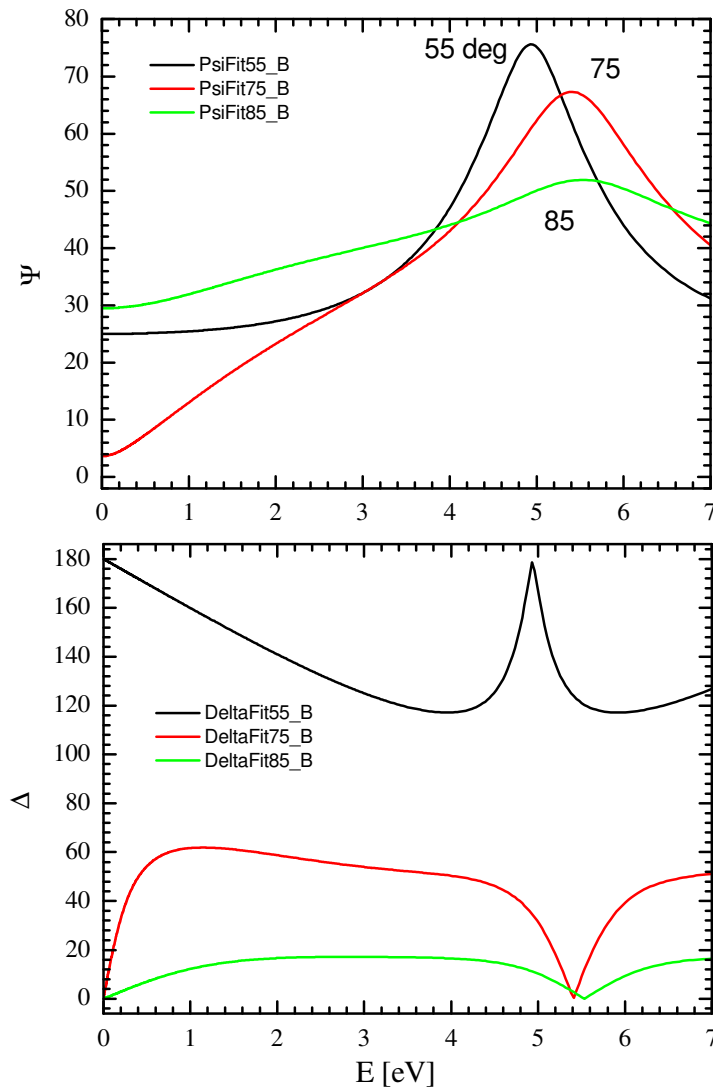
$$r_p^{\text{tot}} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad r_s^{\text{tot}} = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

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

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

- Avšak index lomu a tloušťka vrstvy mohou být (jsou) korelované. Korelace se sejme pouze pokud měříme (alespoň částečně) v oblasti první destruktivní interference $dN/\lambda \sim 1/2$, tzn. vrstva je dostatečně tlustá nebo měříme s dostatečně malou vlnovou délkou. Pro UV ($\lambda=200\text{nm}$), $N=2$, dostáváme zhruba $d \sim 50 \text{ nm}$.
- Citlivost na tloušťku je v konkrétním případě kvantifikovaná chybou obdrženou při inverzní úloze. Korelace mezi různými parametry pak korelační maticí.

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



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

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

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

Inverzní (regresní) problém:

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

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

← vážení pomocí chyb, které elipsometrické měření přímo naměří!

implementace regresního algoritmu („fitování“)

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

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

Vyhodnocení výsledku fitu

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

Ukázka kódu v gnuplotu pro fitování odrazivosti n-Si

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

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

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

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

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

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

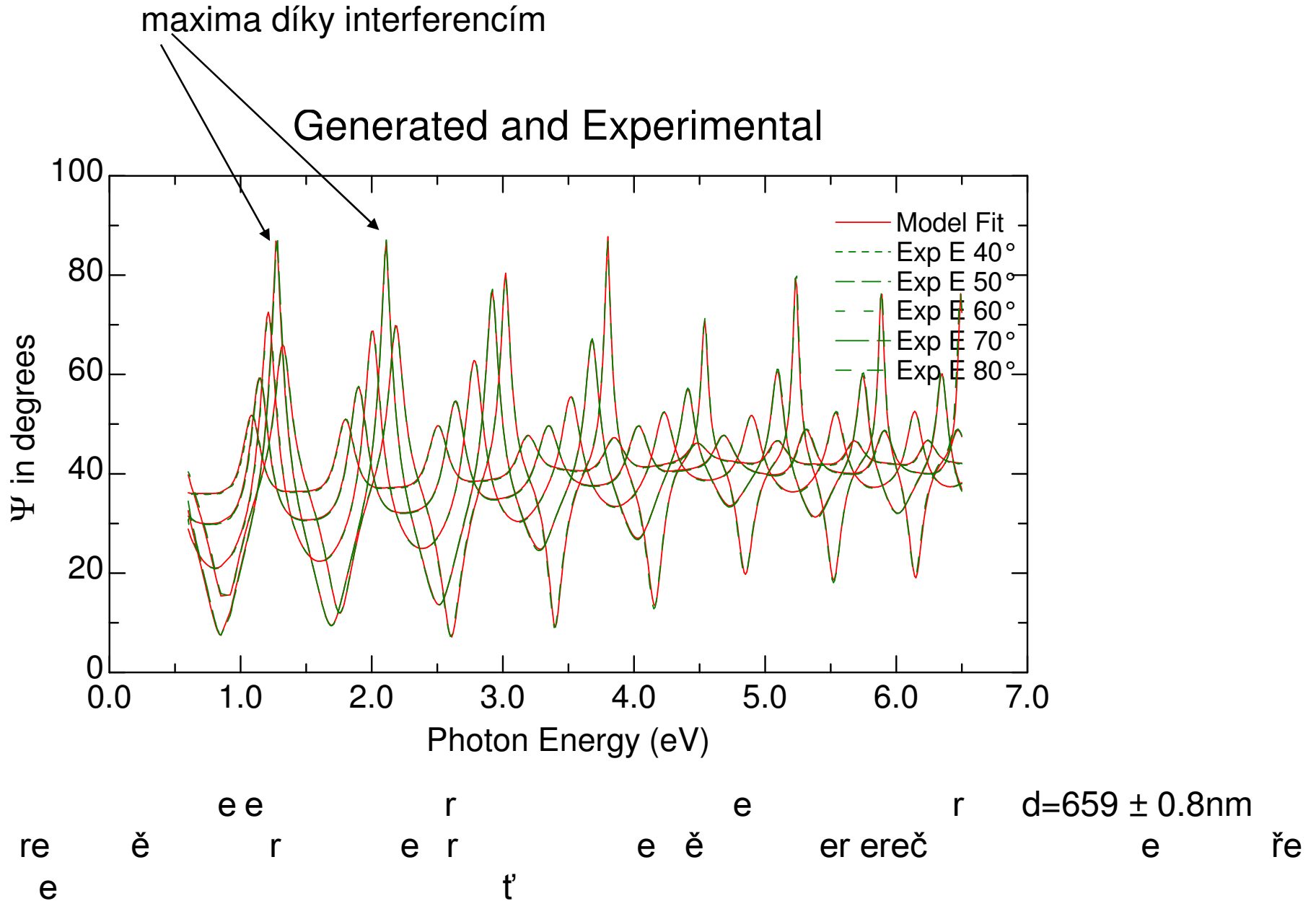
# vysledky fitu gnuplot uklada do souboru fit.log
```

Vědecká metoda

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

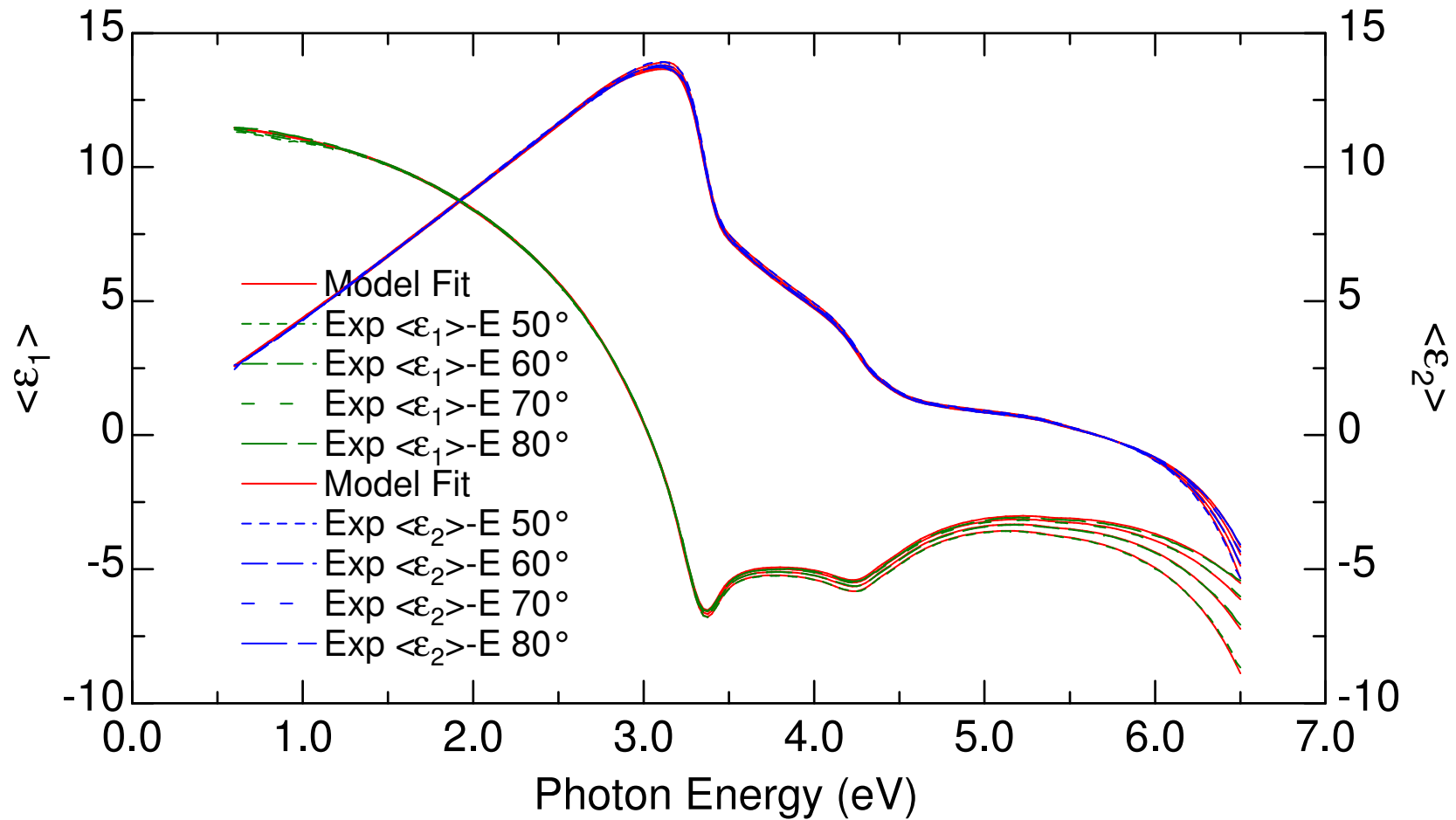
důležitá poznámka: Nikdy nemůžete dokázat, že hypotéza je správná. Pouze můžete ukázat, že je nesprávná, pokud neprojde testem, nebo že prošla testem (je koroborována). Více viz K. Popper, Logika vědeckého zkoumání

NIR-UV příklad 1: SiO₂ vrstva na Si



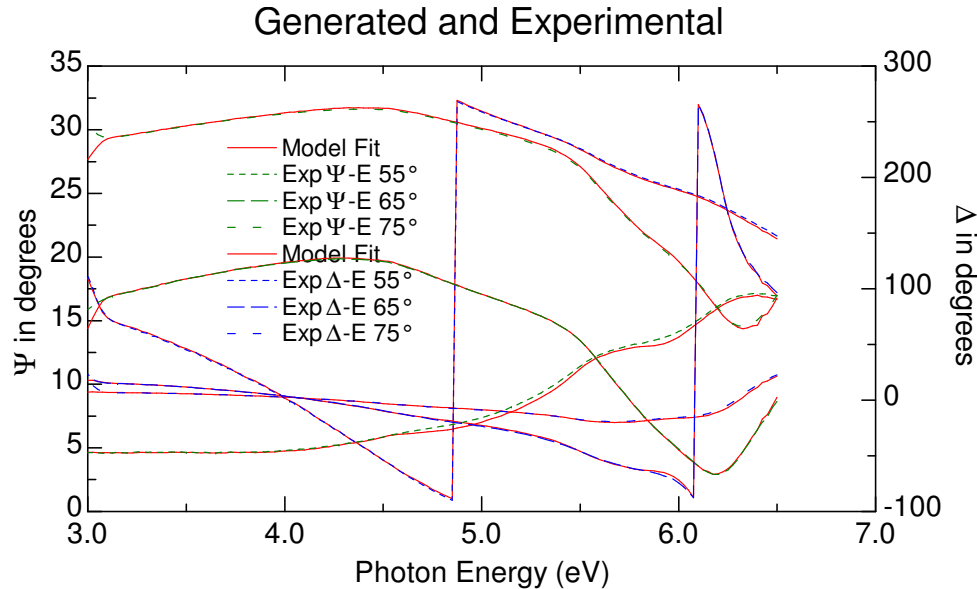
NIR-UV příklad 2: tenká SiO₂ vrstva na Si

Generated and Experimental

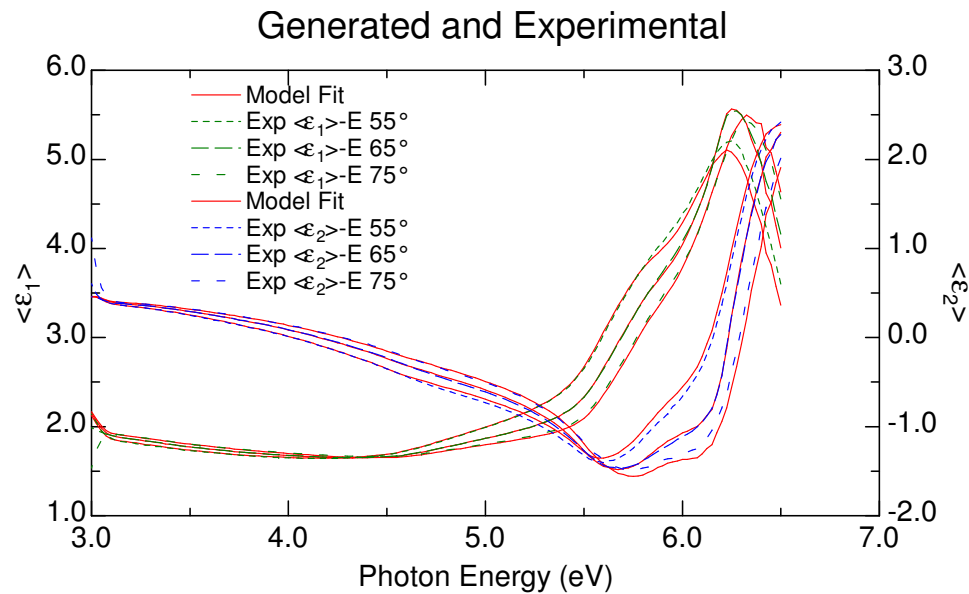


e r e e r e e e r e r e ě e ž e d=22.5 ± 0.1 nm

NIR-UV příklad 3: 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

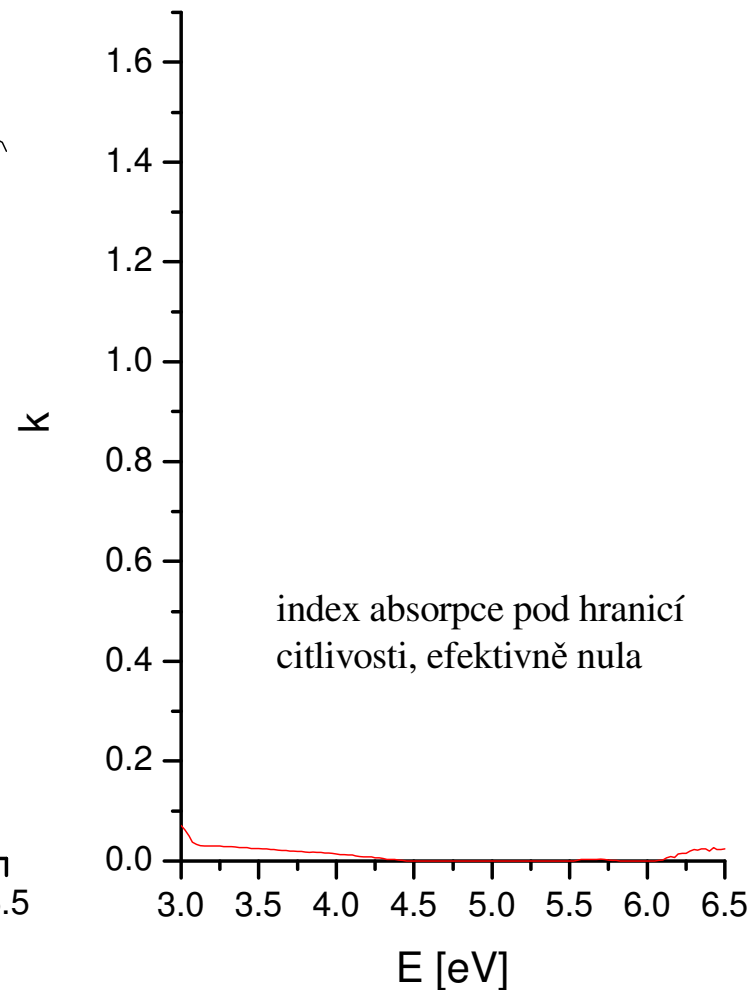
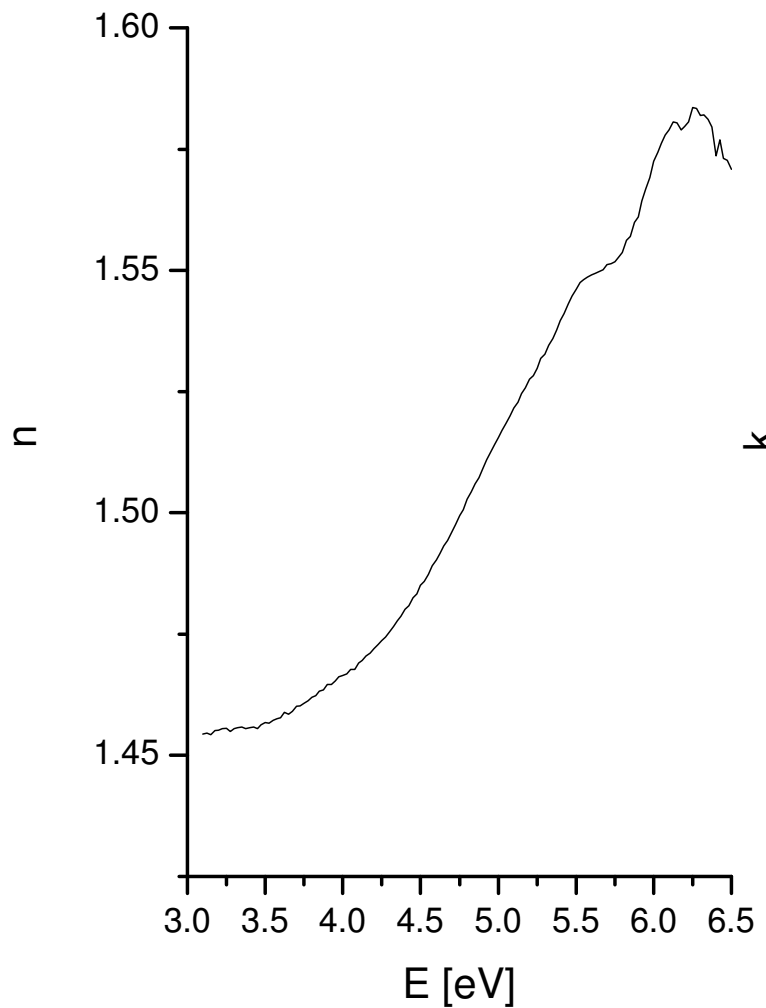
- modelováno bod po bodu, tzn. dielektrická funkce nezávisle na každé frekvenci + tloušťka. Substrát změřen nezávisle.

tloušťka 60.3 ± 0.3 nm

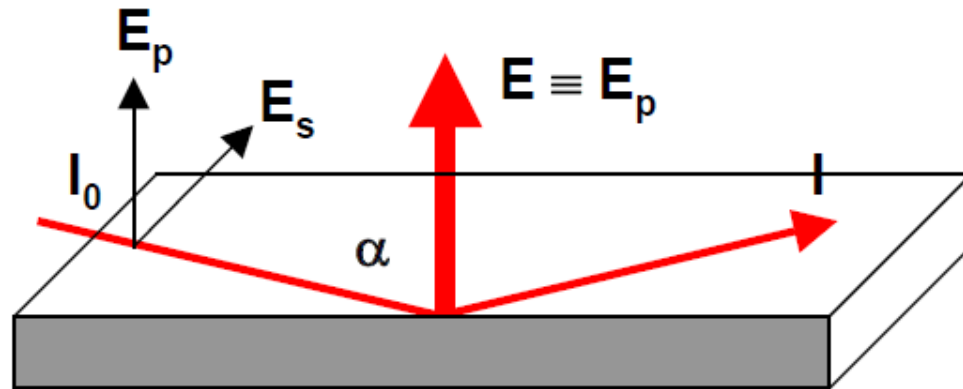
NIR-UV příklad 3: tloušťka styrenové vrstvy SAN

výsledek modelování bod po bodu

tloušťka 60.3 ± 0.3 nm



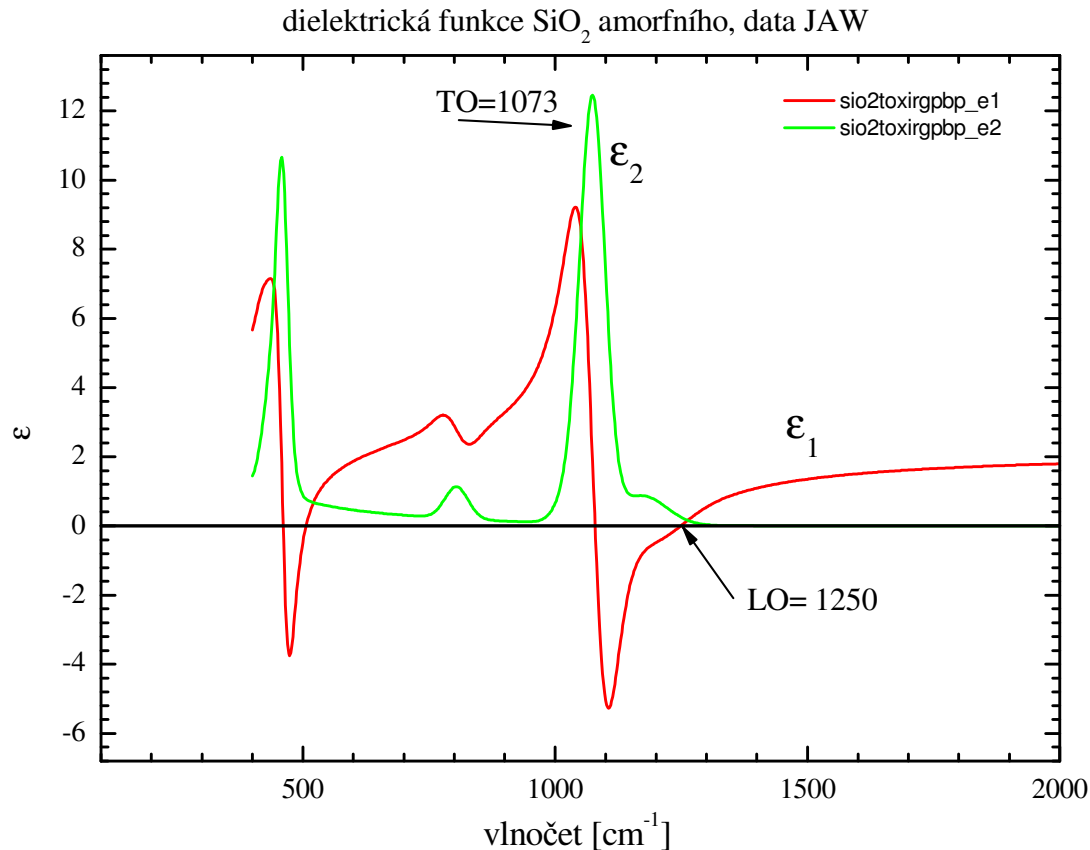
spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity



zdroj: M. Muller

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

TO vs LO frekvence



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

Berreman mode

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 130, NUMBER 6

15 JUNE 1963

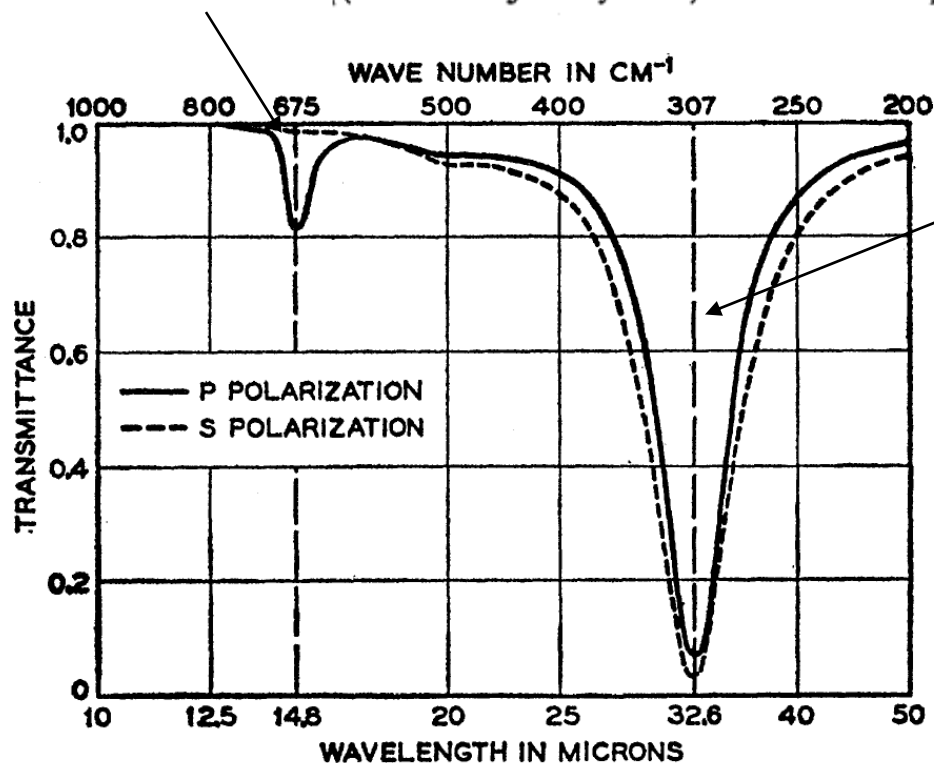
Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films

D. W. BERREMAN

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey

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

LO frekvençe



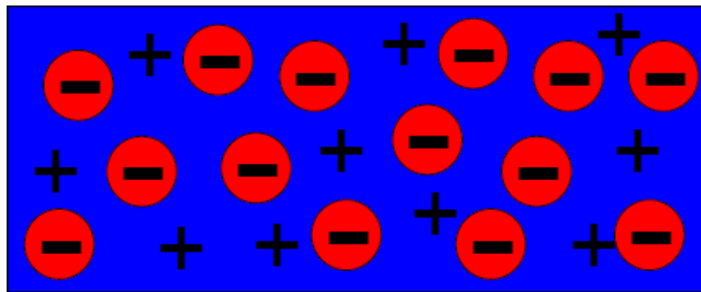
TO frekvençe

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

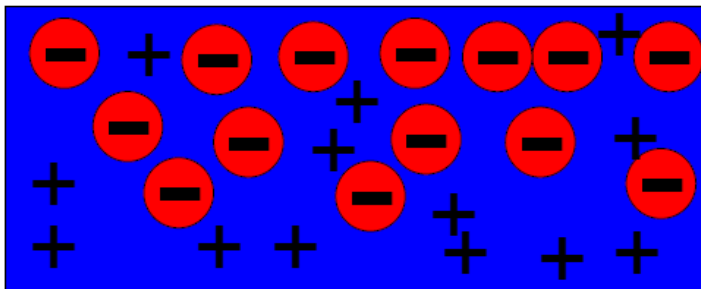
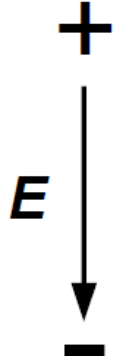
Microscopic view



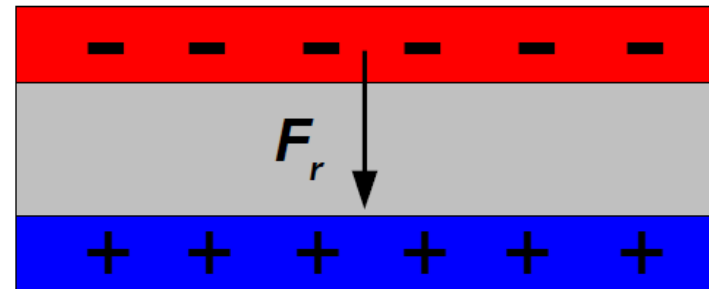
Averaged view



External electric field E

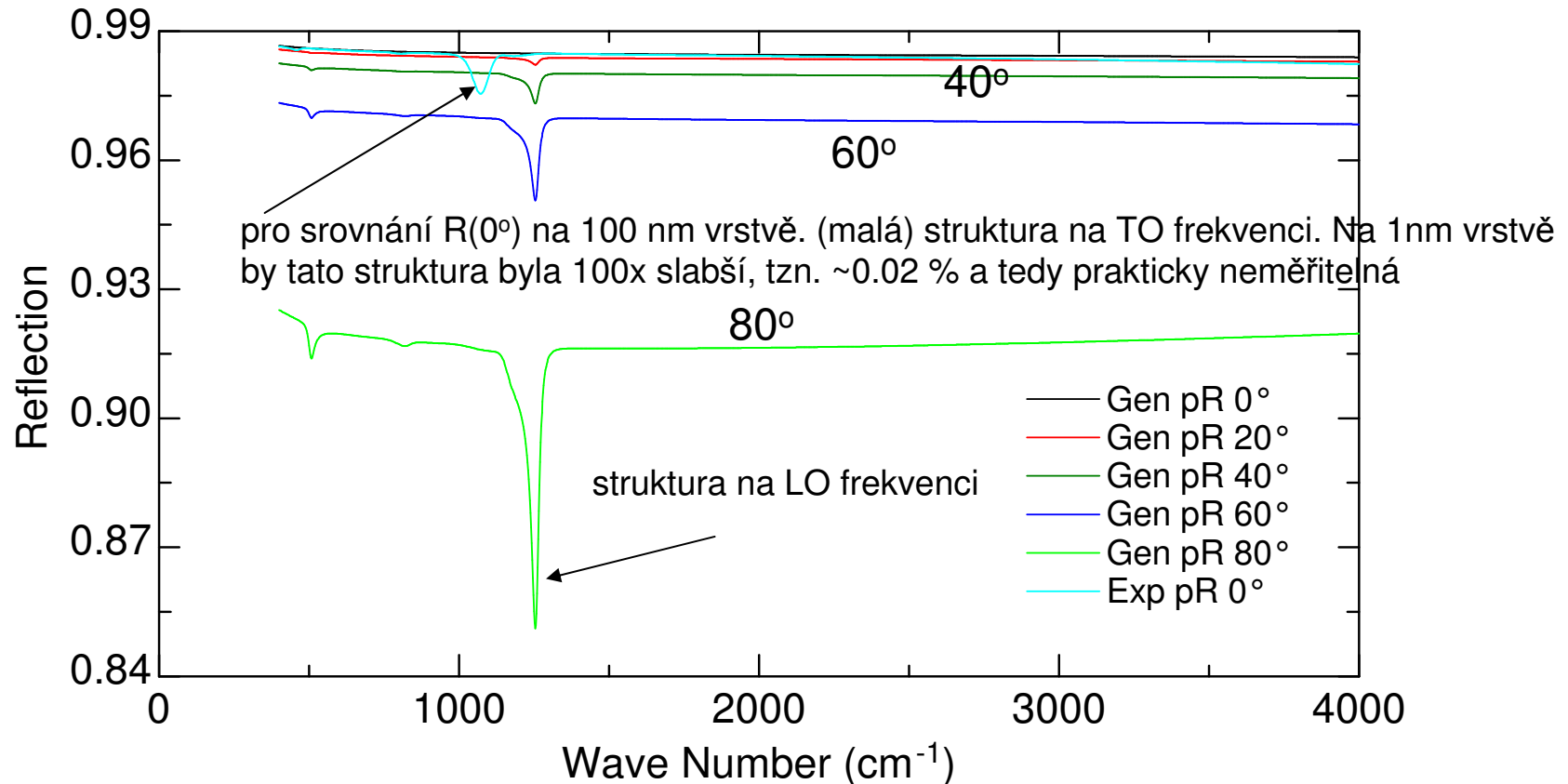


Restoring force $F_r \sim x^* e^* n$, $\omega^2 \sim e^* n / m^*$



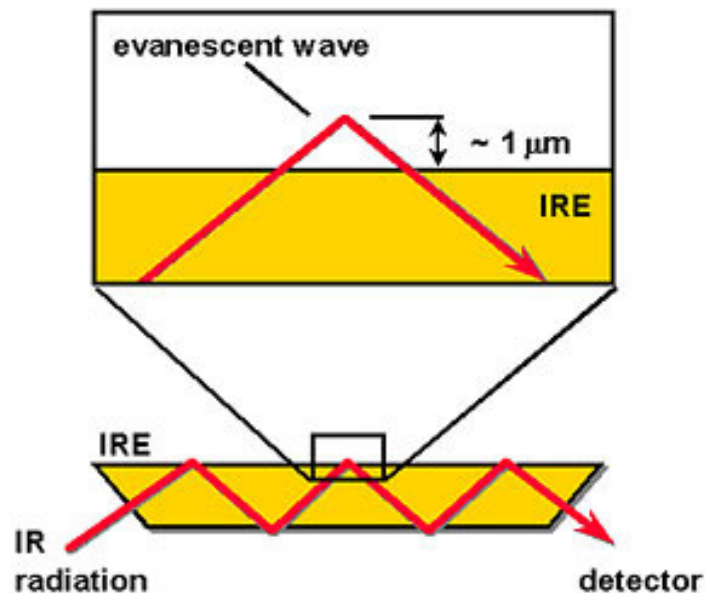
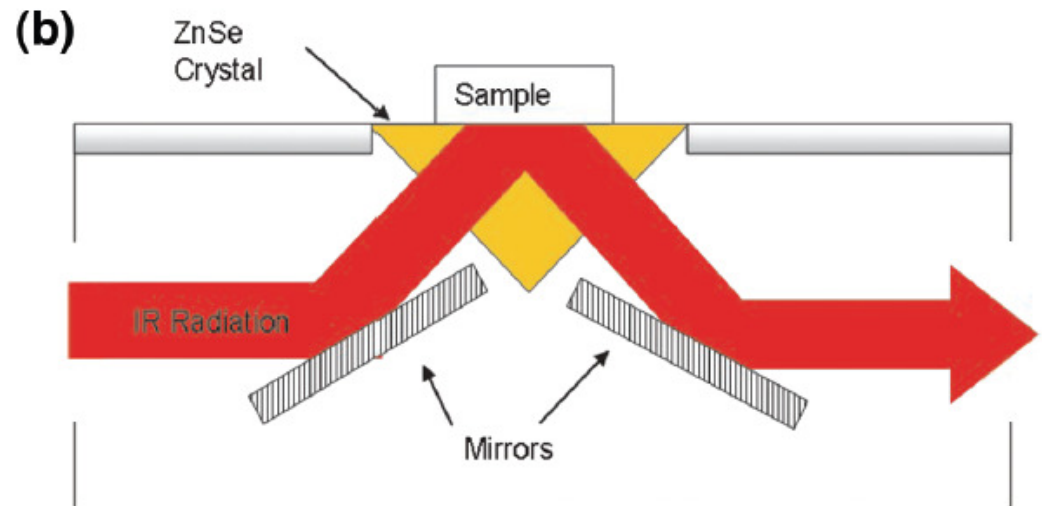
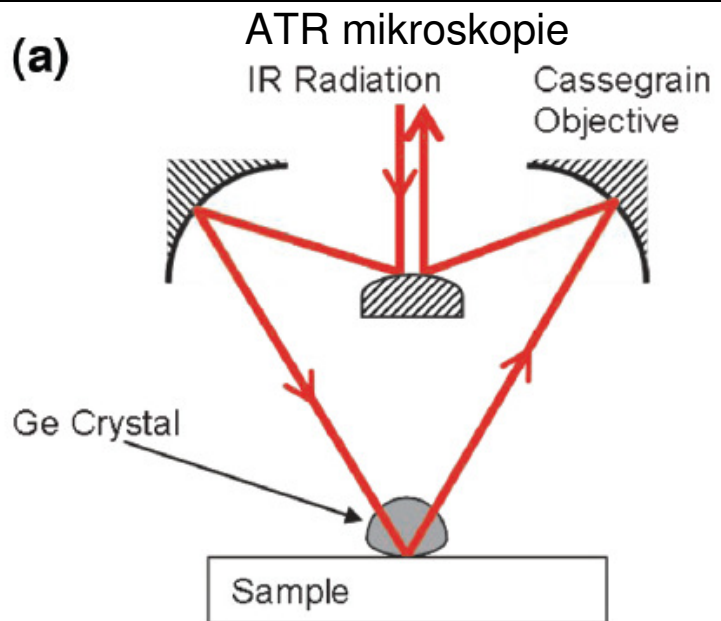
spektroskopie pod velkým úhlem dopadu GIR – grazing incidence reflectivity

Generated and Experimental



- simulace p-polarizované odrazivosti 1nm vrstvy SiO_2 na zlatém substrátu pod různým úhlem dopadu
- tam kde na kolmém dopadu není prakticky nic měřitelné je na 80° až 8% struktura!
- citlivé na velmi tenké vrstvy – až mono atomární
- nejcitlivější na substrátech s velkou odrazivostí, např. na Si 10x slabší
- tento efekt se někdy nazývá Berremanův efekt, nebo Berremanův mód

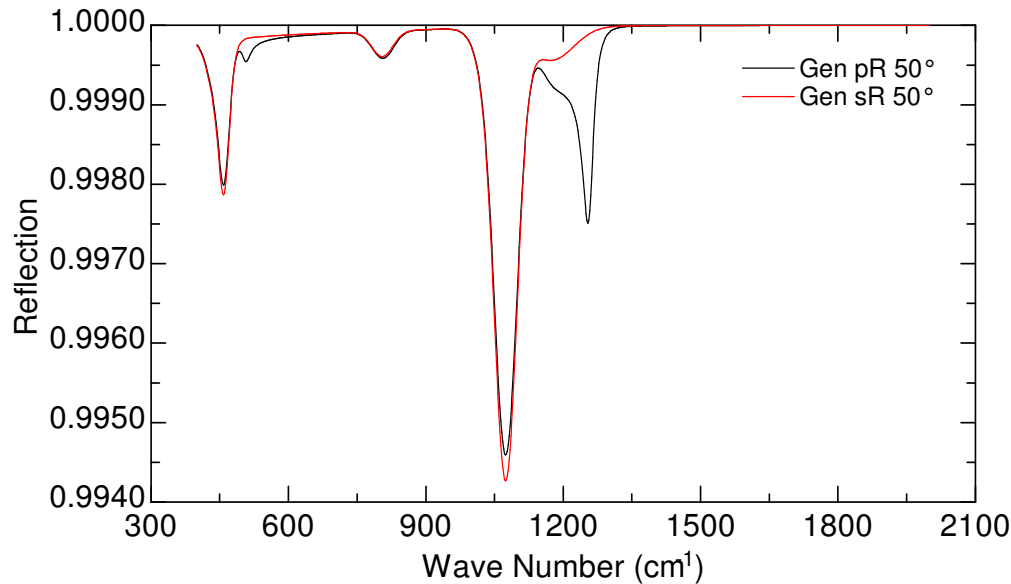
ATR – zeslabený úplný odraz (attenuated total reflection)



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

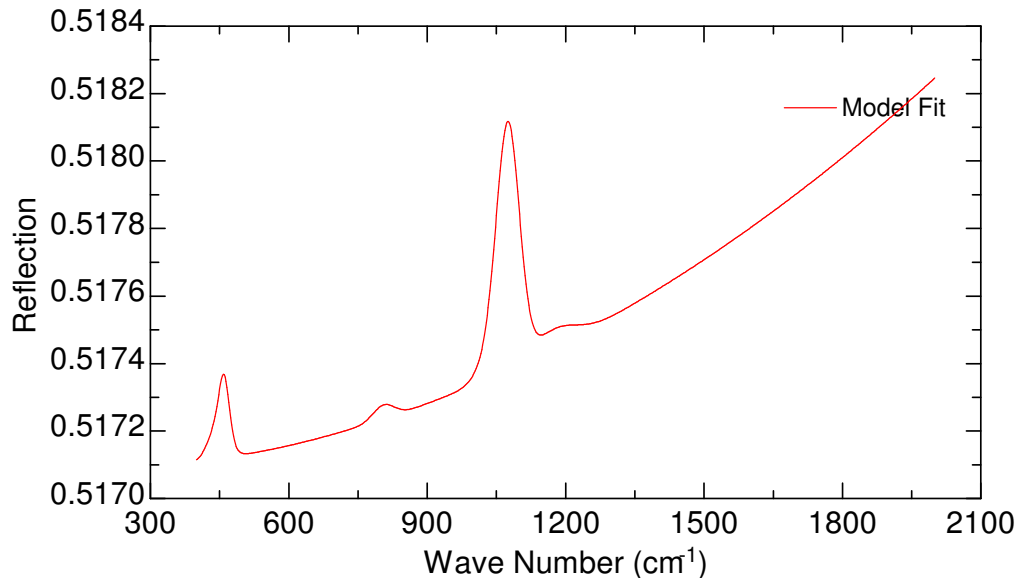
simulace ATR s 1nm vrstvou SiO₂

Generated Data



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

Generated Data



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

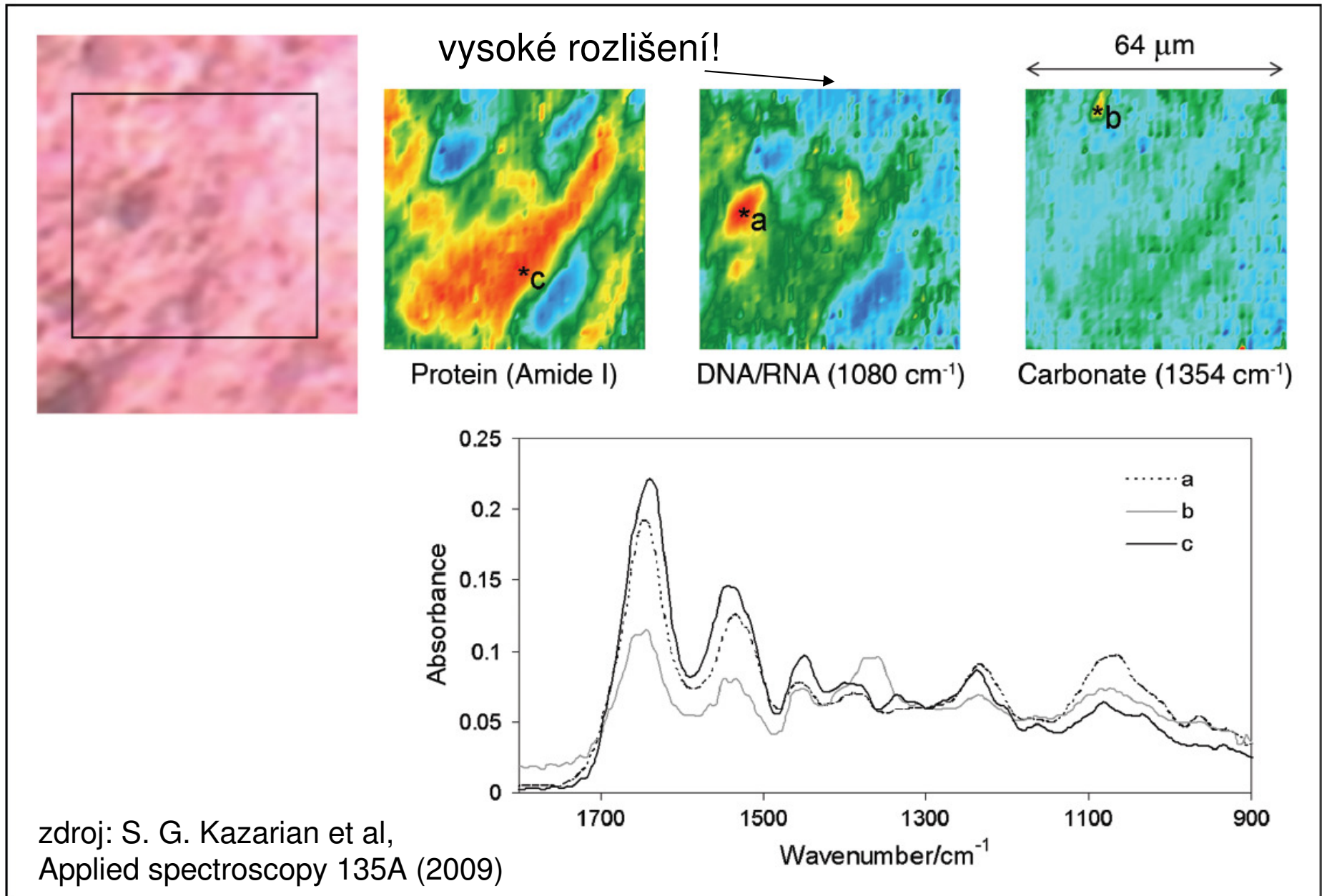
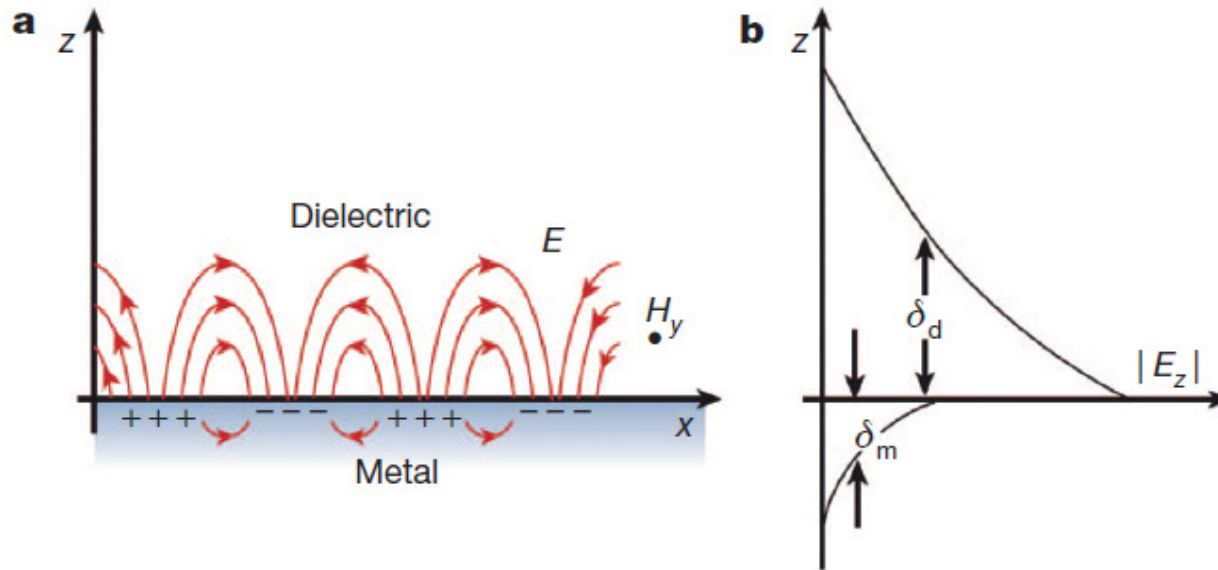


FIG. 5. Micro-ATR-FT-IR images of an unstained 7 μm thick microtomed breast cancer tissue section. Representative images were created by plotting the integrated area of the corresponding IR bands with a straight baseline with appropriate integration limits. Spectra were extracted from the areas indicated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

SPR (surface plasmon resonance)

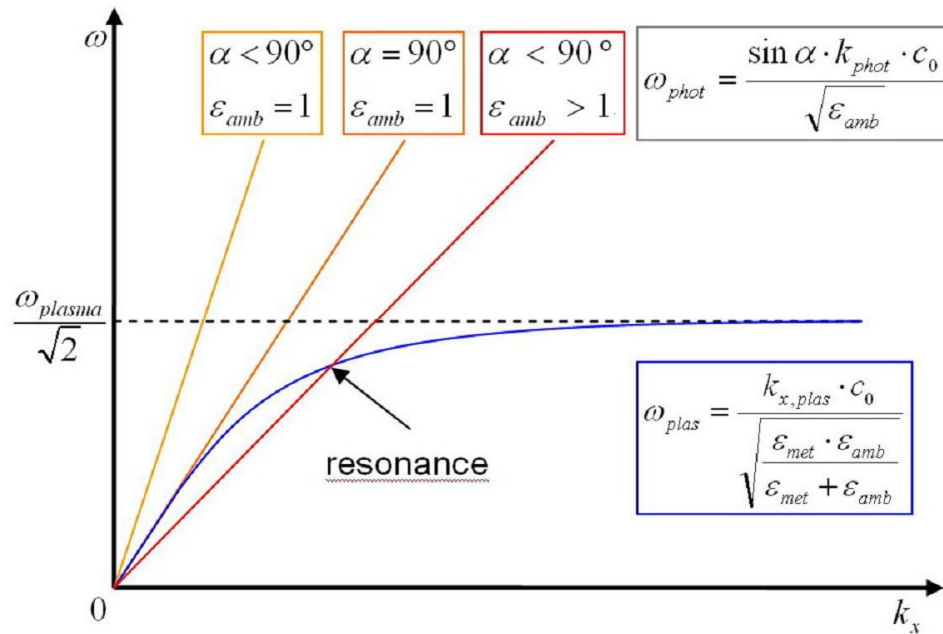


Box 2 Figure | Basics of surface plasmon polaritons. **a**, An SPP as a collective excitation at a metal–dielectric interface⁹⁹. The electromagnetic field (electric field, E , plotted in the z – x plane; magnetic field, H_y , sketched in the y direction) is drastically enhanced. **b**, The perpendicular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

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

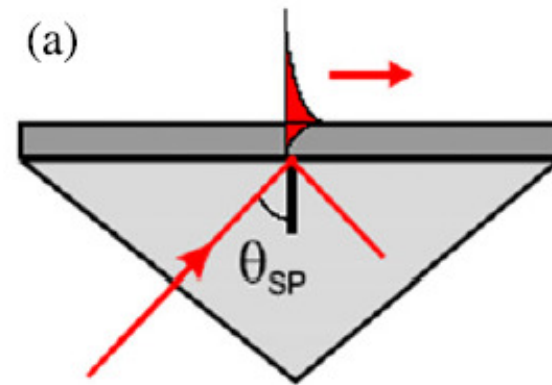
SPR (surface plasmon resonance)

projekce vlnového vektoru
dopadající vlny ve směru povrchu



zdroj: KIT, electrochemical surface systems

Excitace povrchového plasmonu zkrze hranol (tzv. Kretschmannova konfigurace)

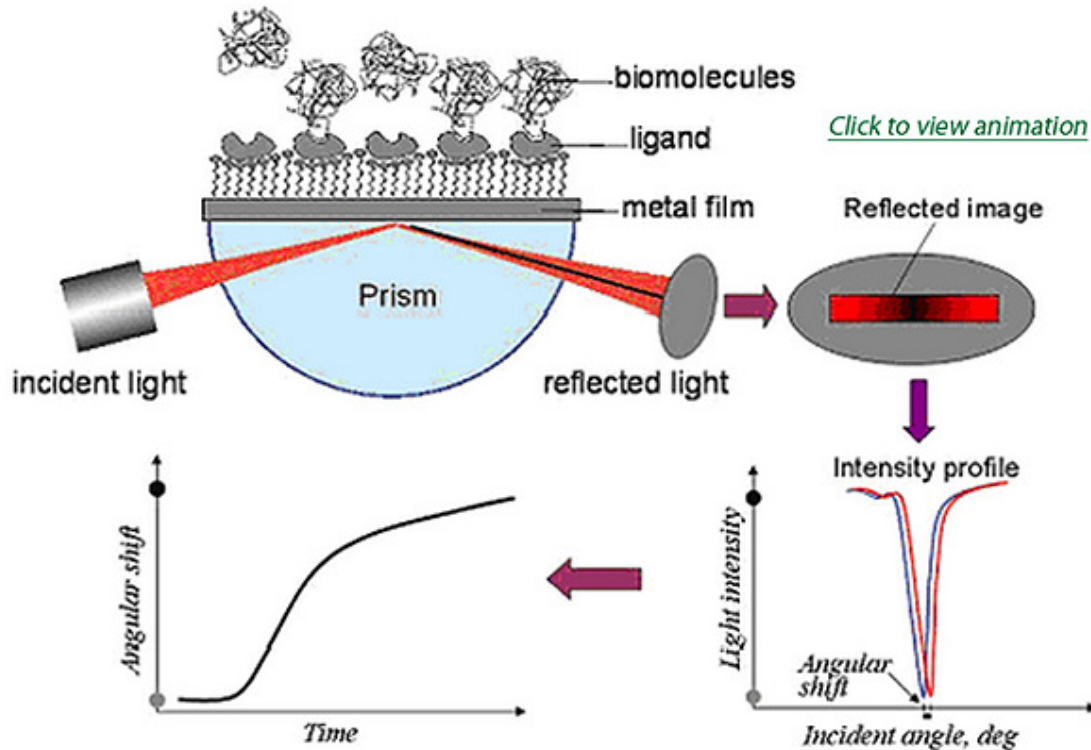


Zhang JPD 2012

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

SPR (surface plasmon resonance)

zdroj: Biosensing instruments

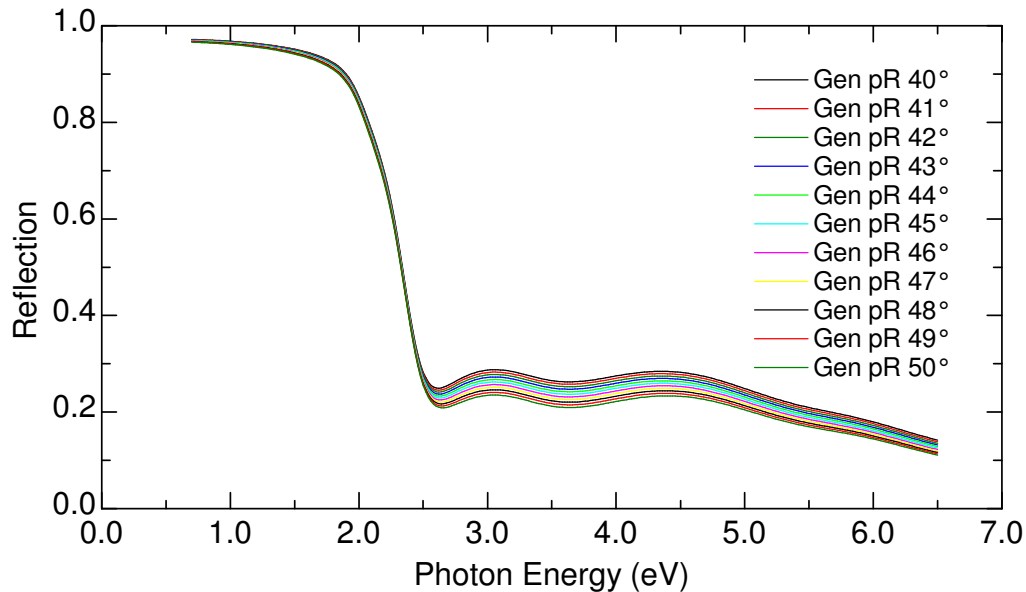


- vstup z prostředí o $n > 1$ je zprostředkován polokoulí (umožňuje měnit úhel dopadu)

- 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

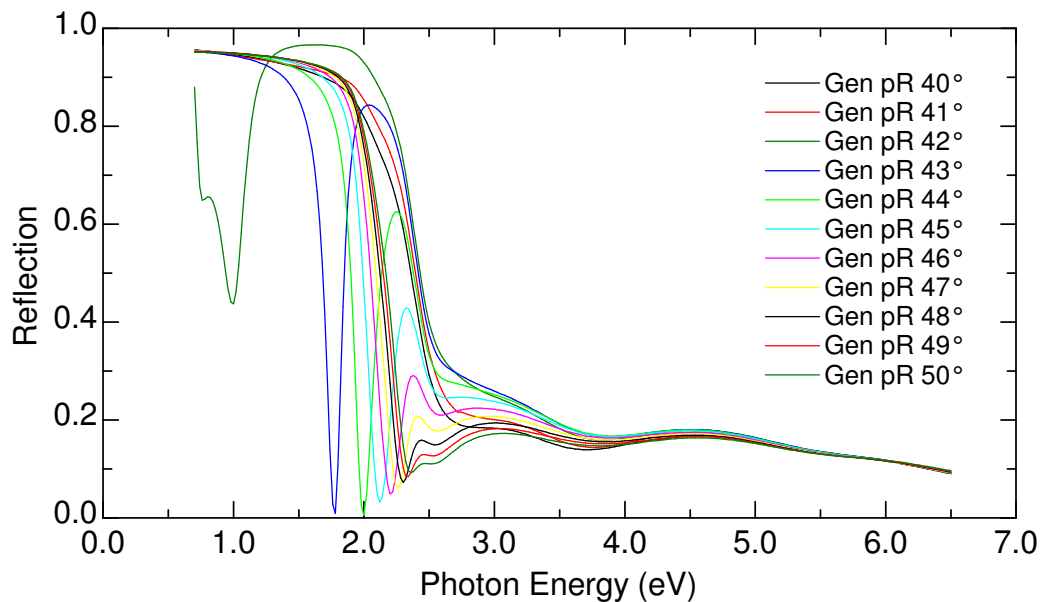
SPR (surface plasmon resonance)

Generated Data



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

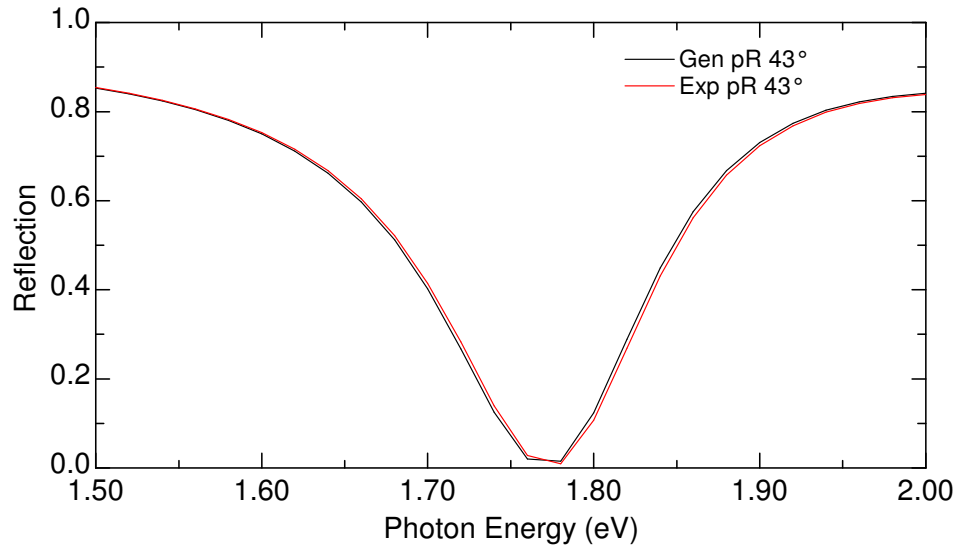
Generated Data



- 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

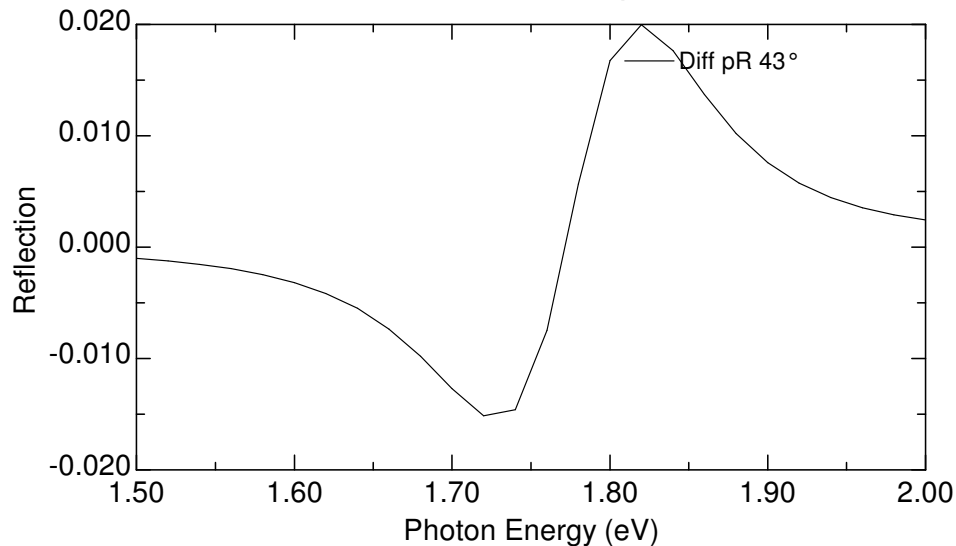
SPR (surface plasmon resonance)

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

rozdílová absorbance $\Delta A = A_L - A_R$

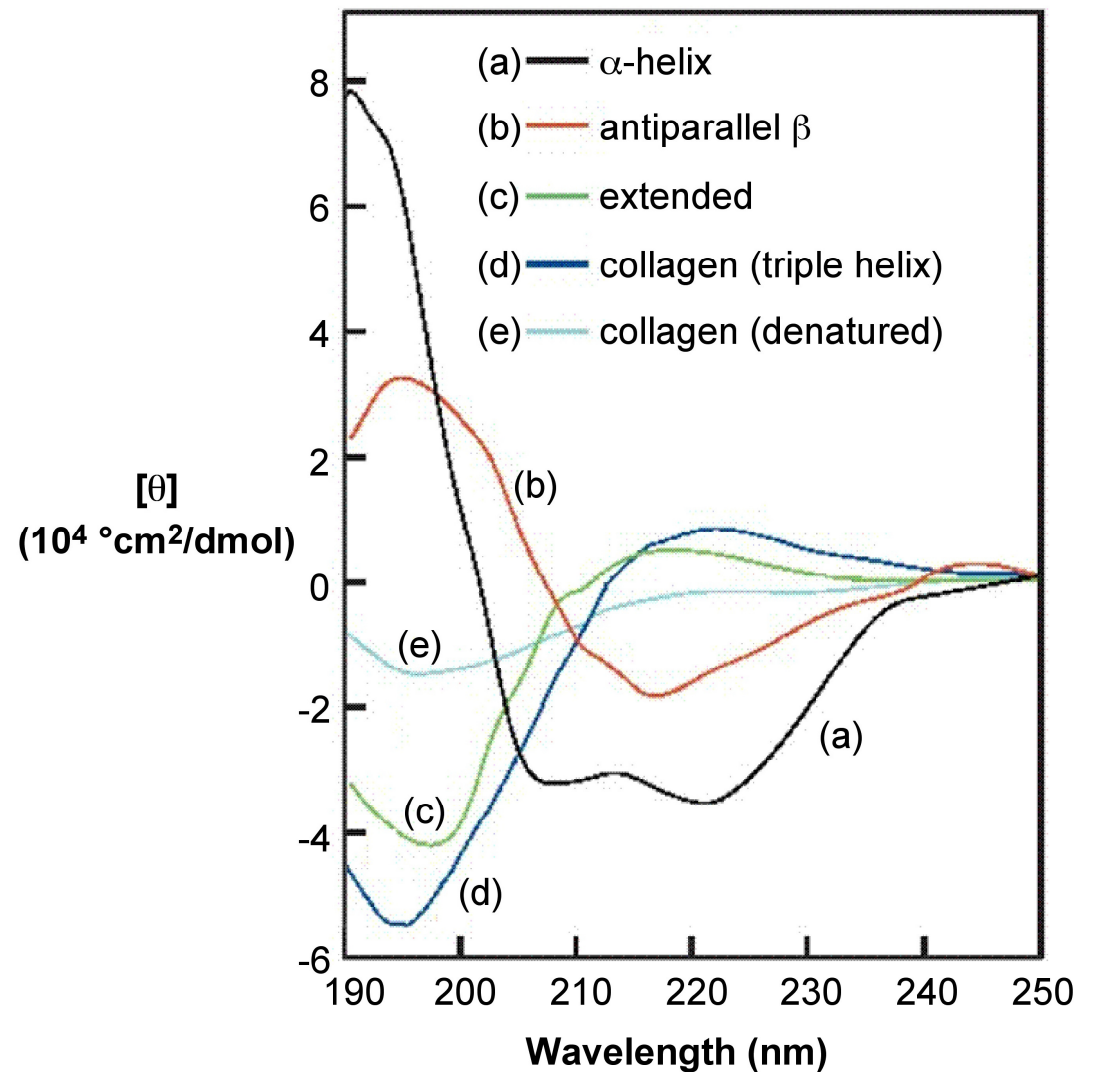
s použitím Beer-Lambertova zákona $\Delta A = (\epsilon_L - \epsilon_R)cd = \Delta \epsilon cd$

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

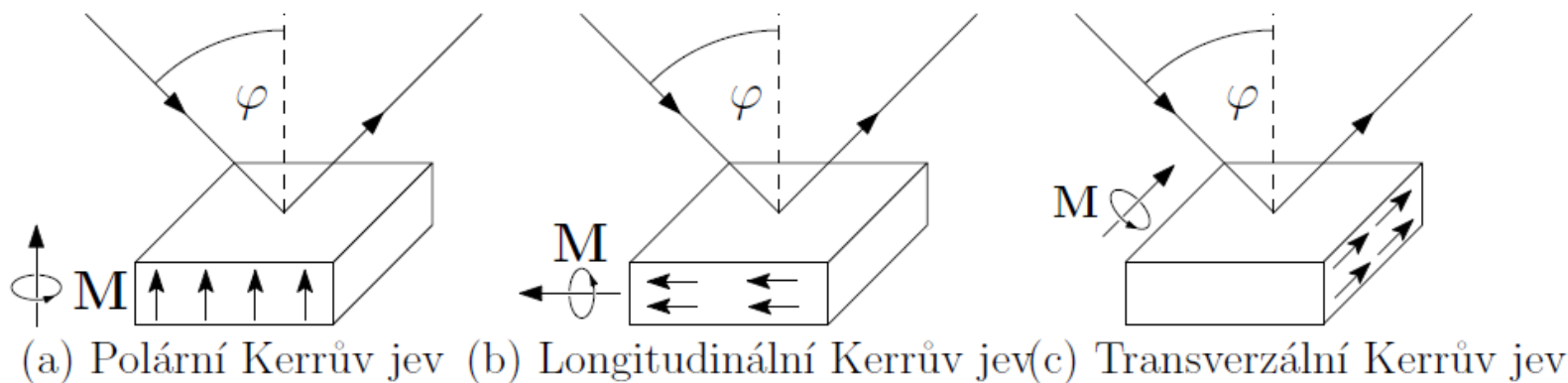
- typická ukázka CD z UV oblasti demonstrující citlivost CD na sekundární strukturu proteinů (α -helix, β -skládání listů)



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:

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

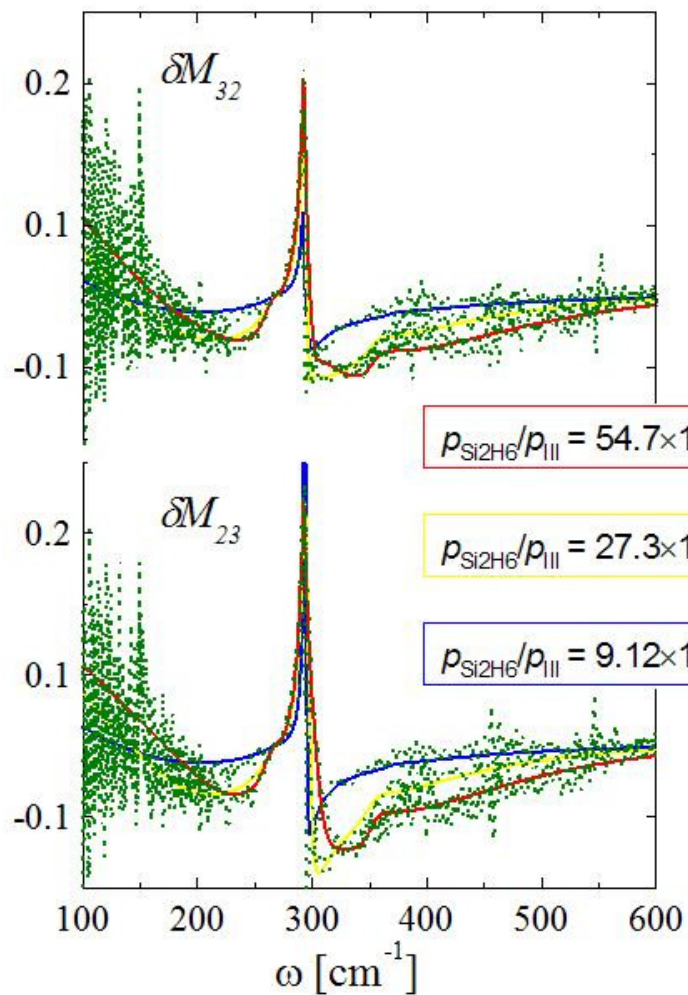
$$\omega_c = -\frac{eB_z}{m}$$

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

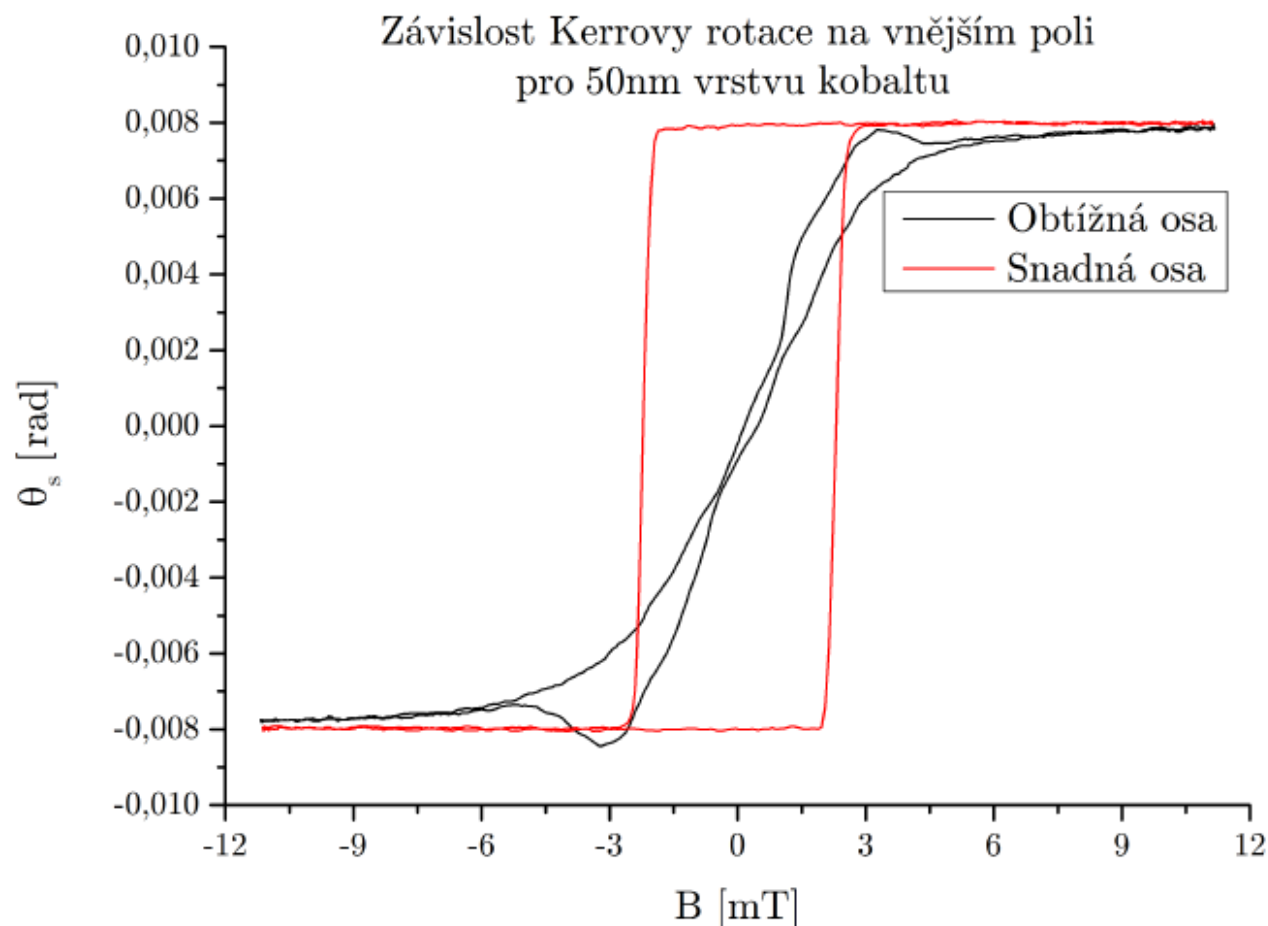
- diferenční (v $B \pm 3T$) elementy Muellerovy matice M_{32} a M_{23} (jsou to elementy úměrné stočení polarizace) ve třech různě borem dopovaných vrstvách InGaAs na GaAs substrátu,
- analýzou bylo možno zjistit efektivní hmotnost – bezkontaktně, pod krycí vrstvou



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

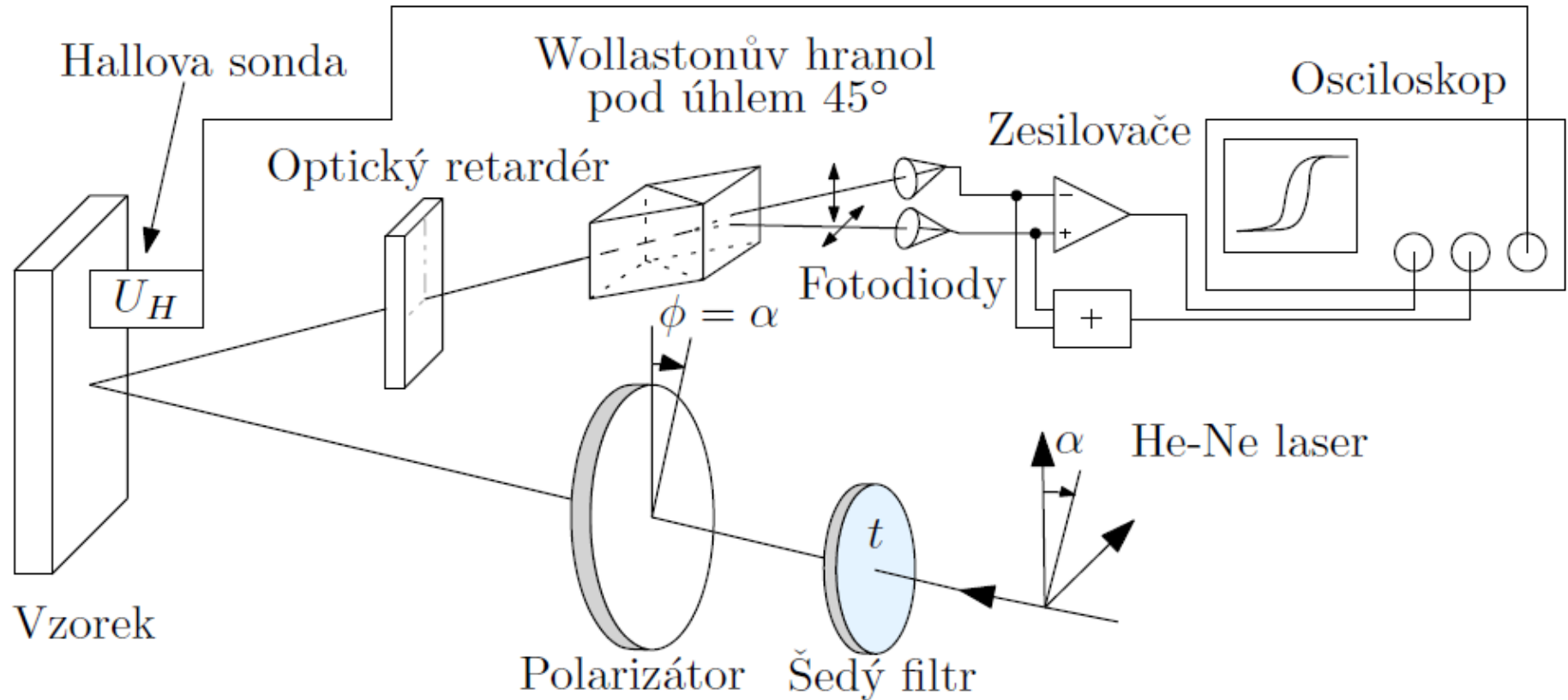
Kerrův jev



- 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

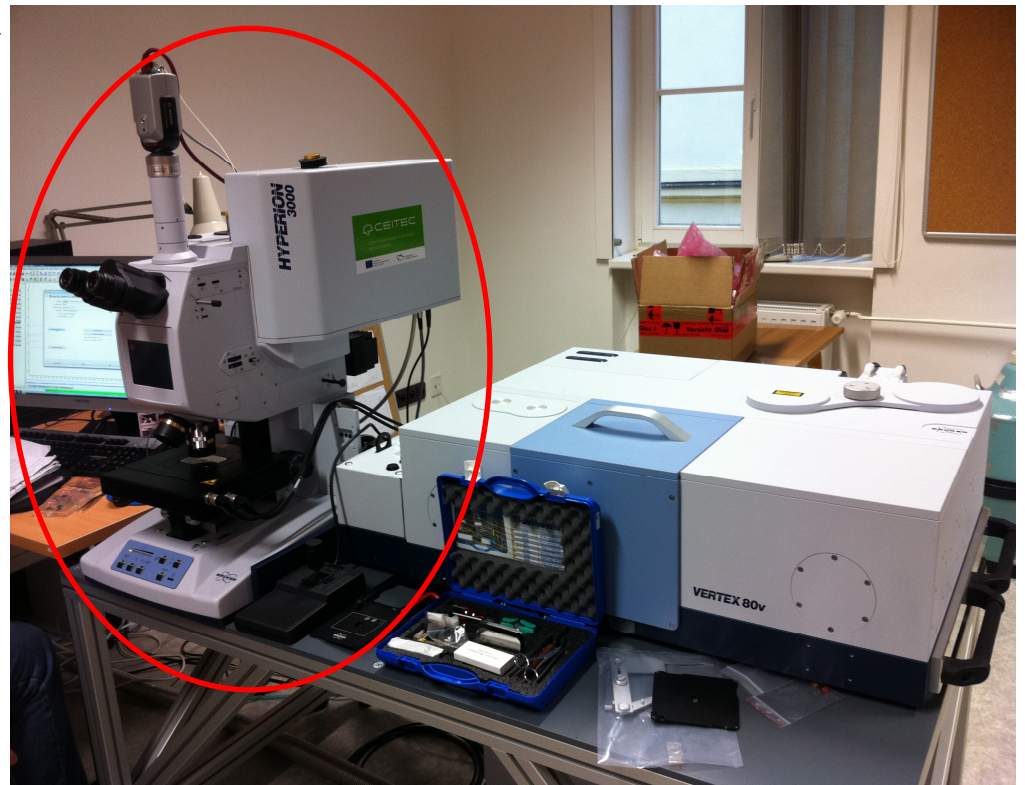
- princip měření malých úhlů díky Kerrově jevu ve VIS:



Infračervená mikro-spektroskopie

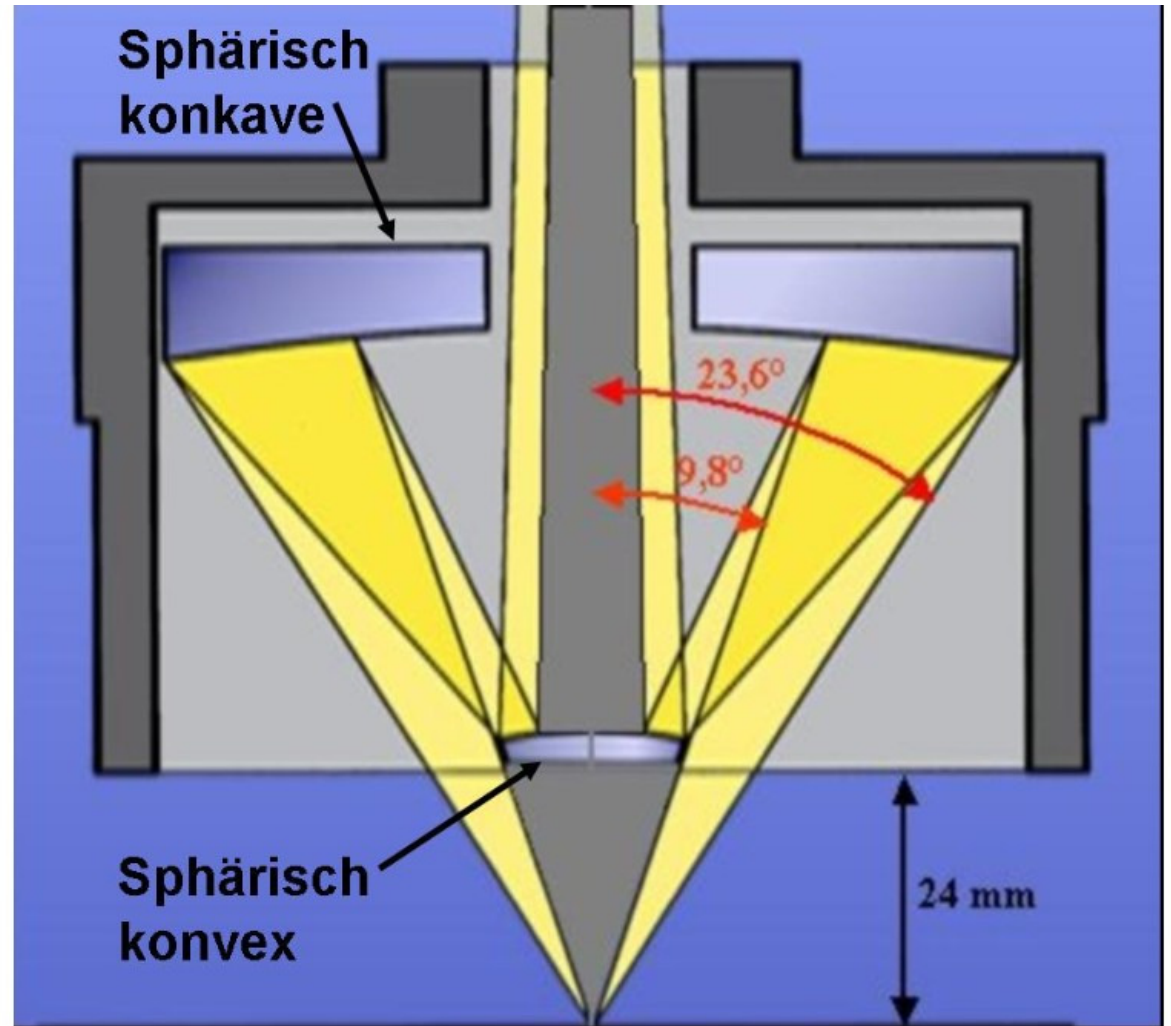
- jednobodový detektor MCT (Hg-Cd-Te), chlazený LN, rozsah 600-7000 cm^{-1}
- plošný MCT detektor 128x128 $\text{e} \ddot{u} \text{r}$ 900-4000 cm^{-1}
- objektivy
 - reflexe, transmise 15x, 36x
 - ATR (attenuated total reflection, porušený totální odraz)
 - objektiv na reflexi 80 stupňů

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

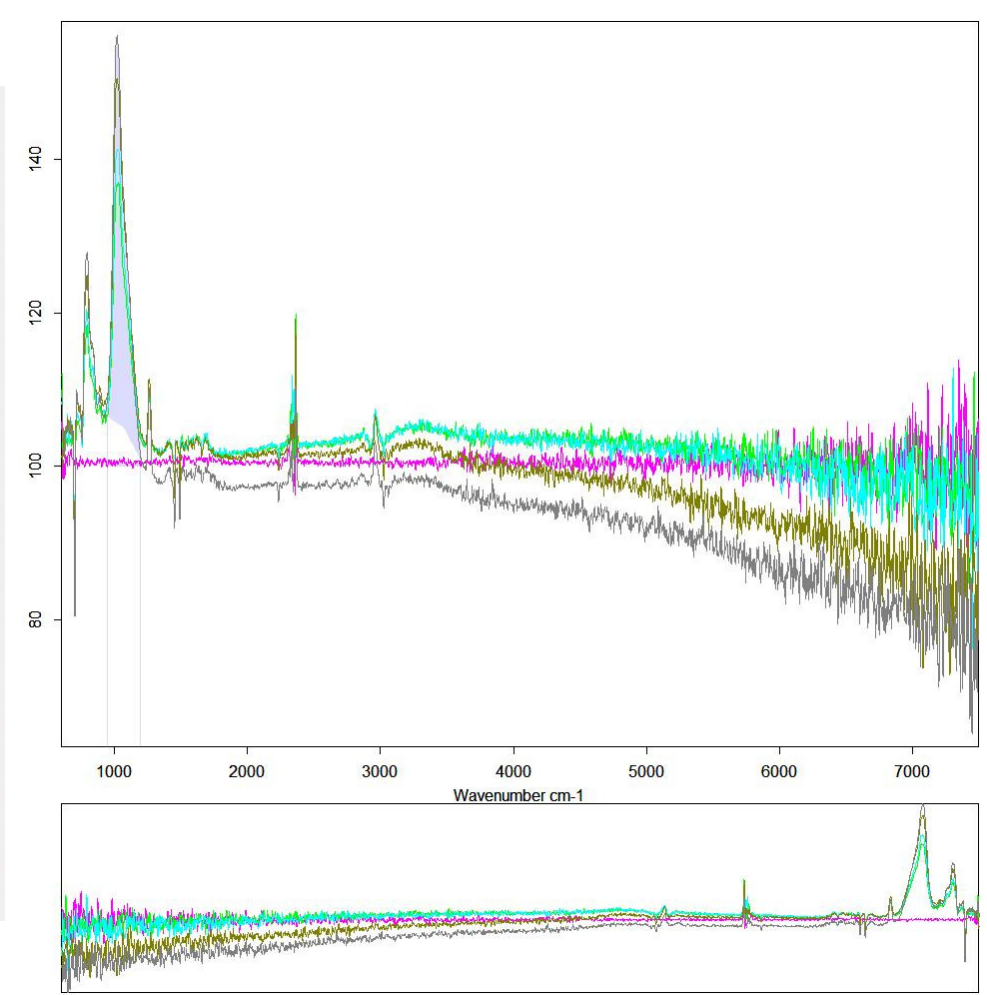
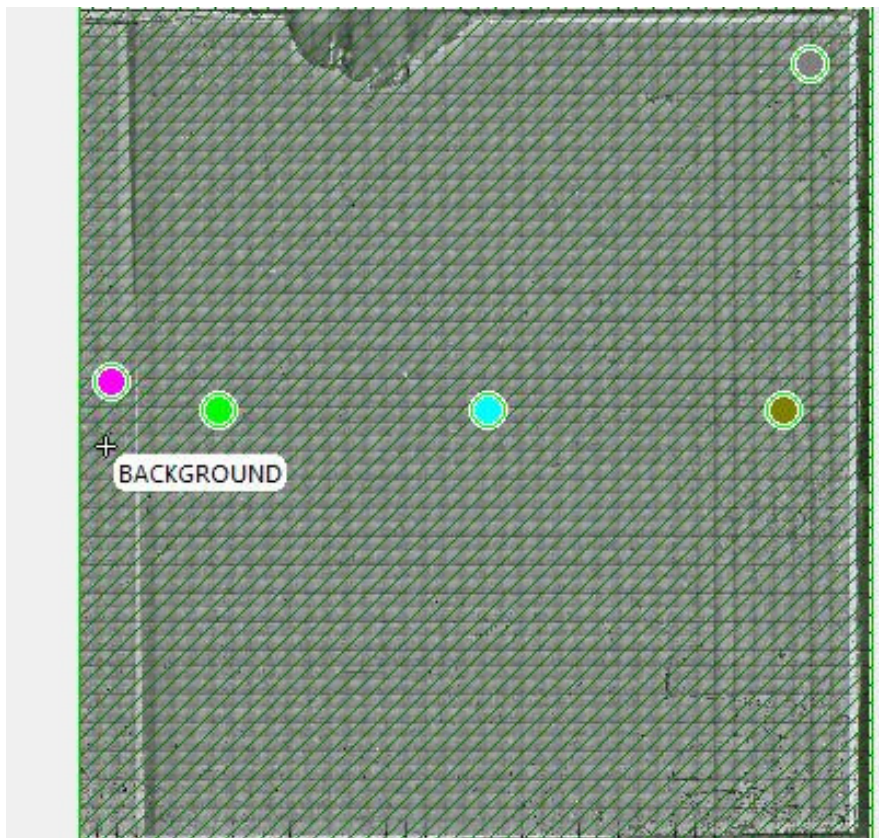
IČ-mapování s jednobodovým detektorem

r

r

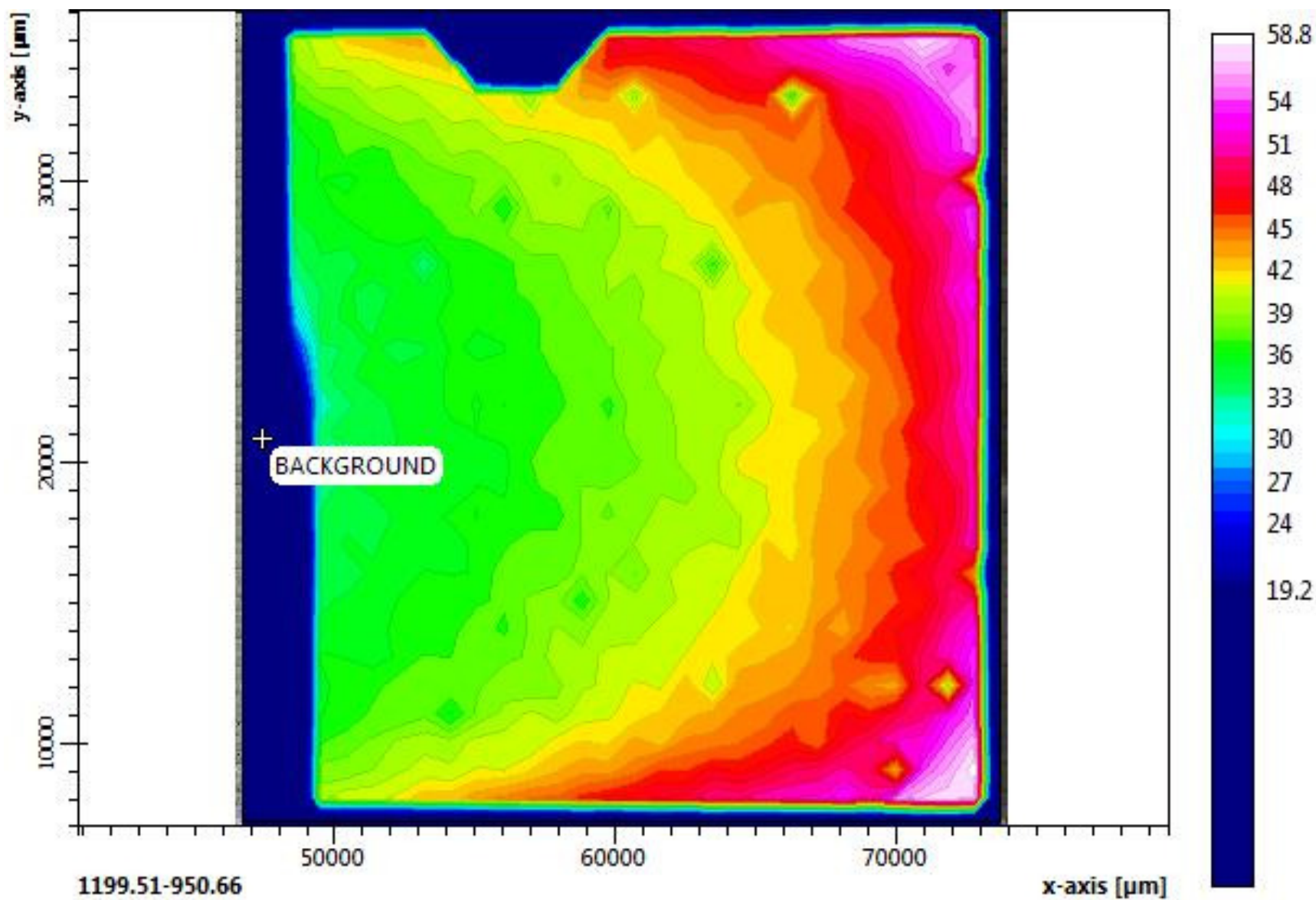
e er

ěře

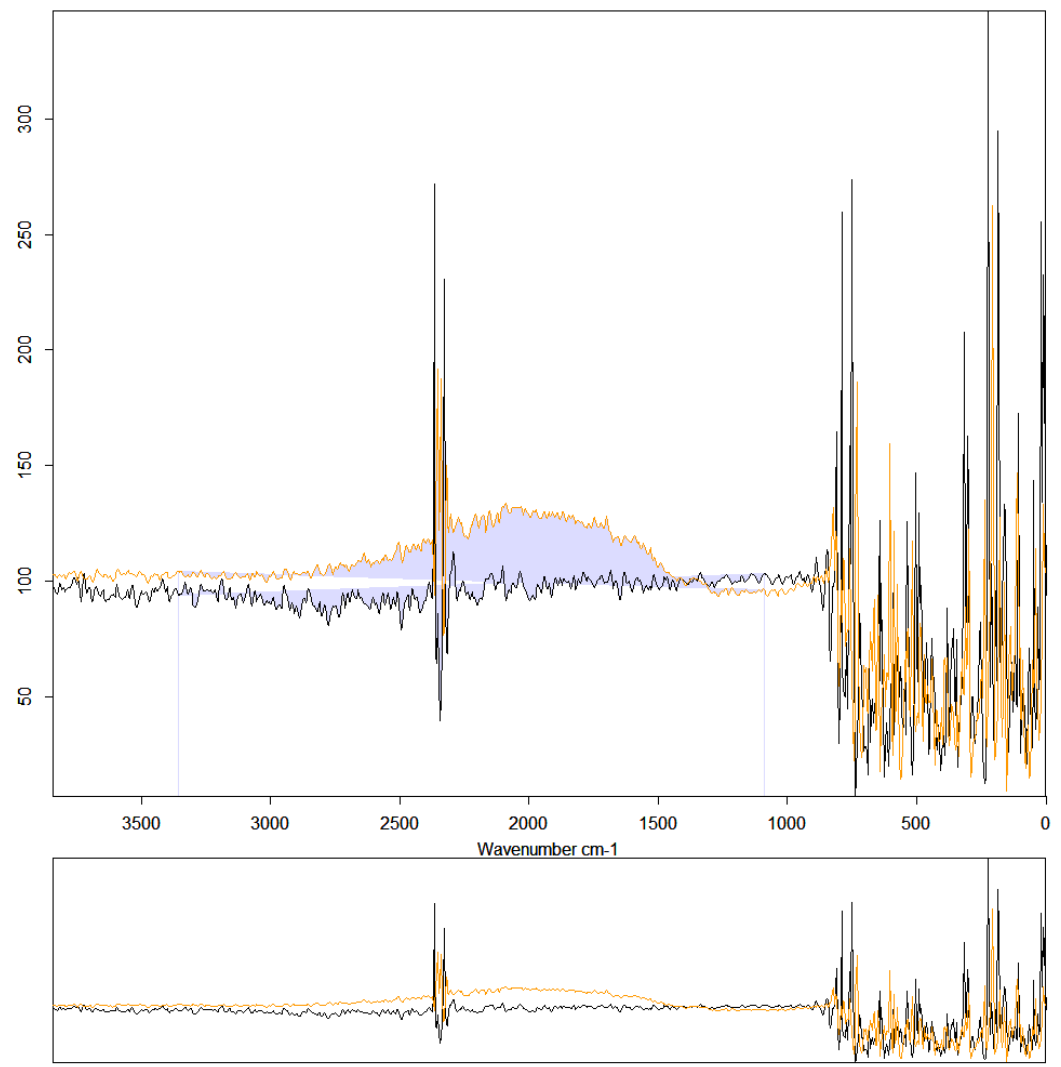
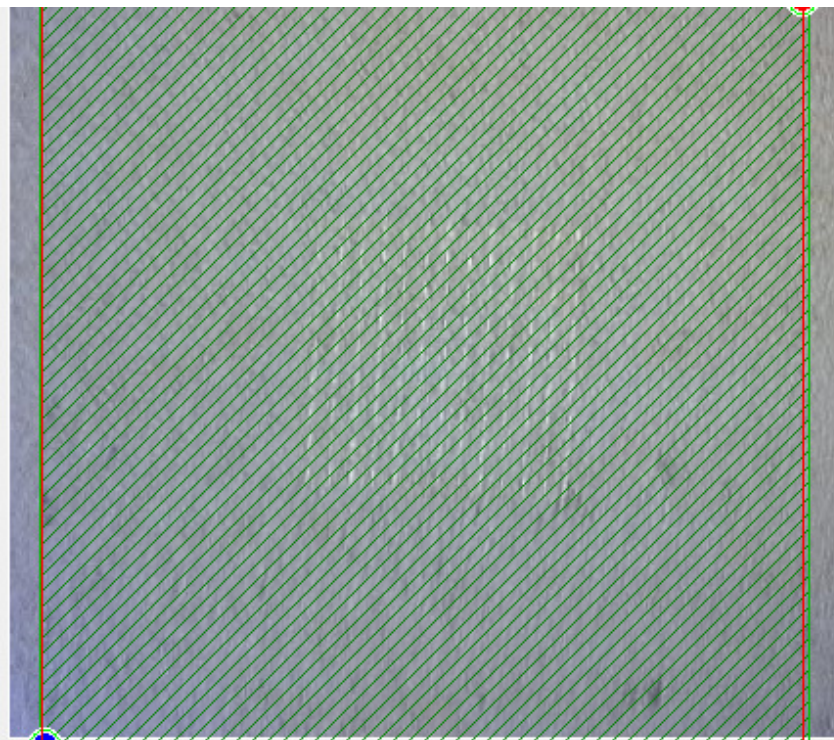


IČ-mapování s jednobodovým detektorem,

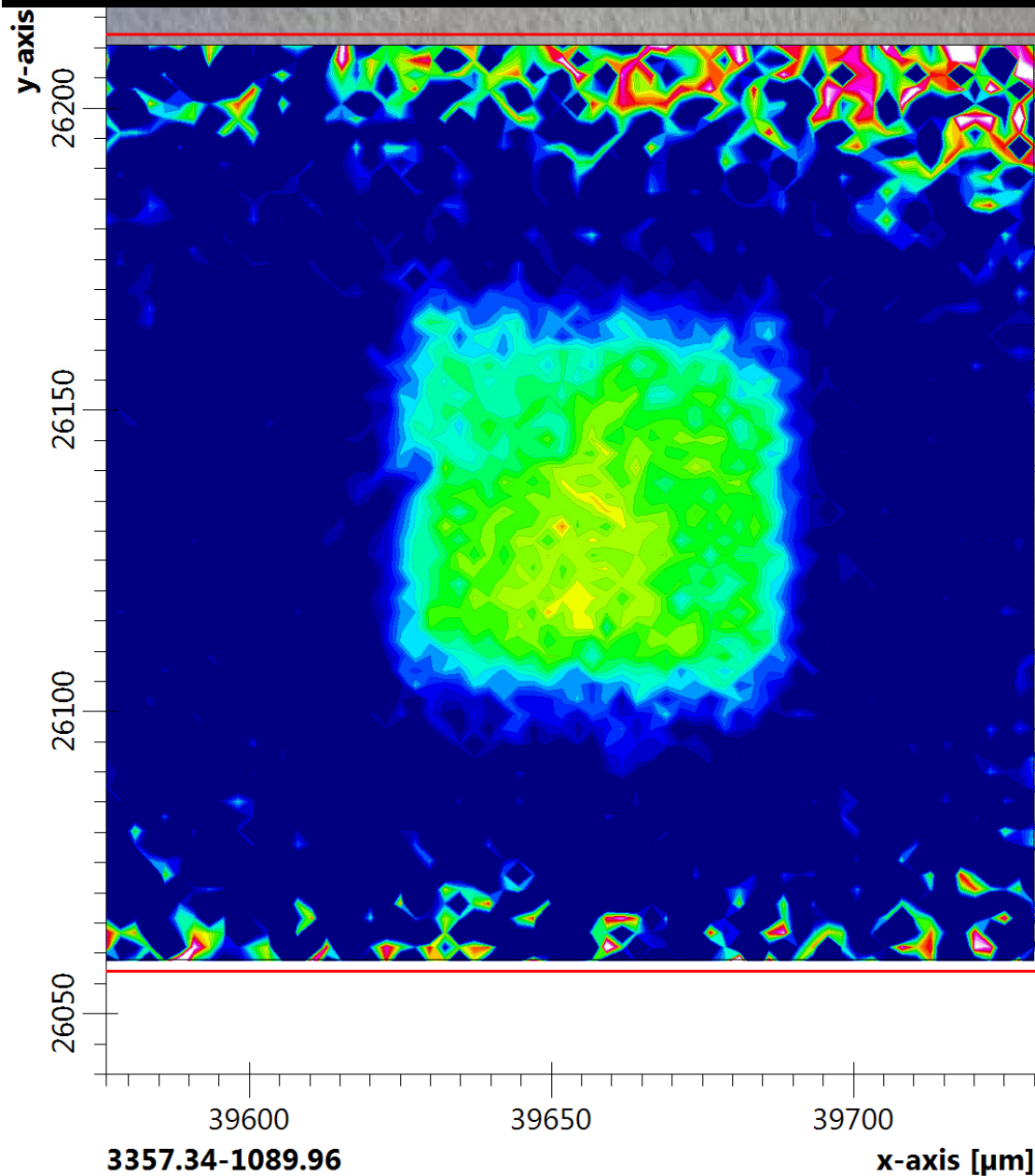
e



mapování IČ antén, (se svolením M. Kvapila)



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

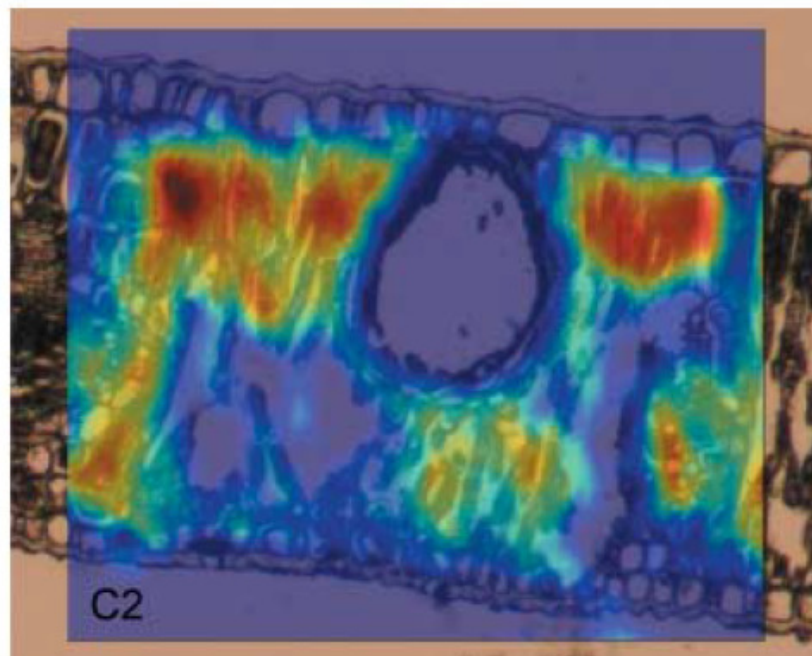
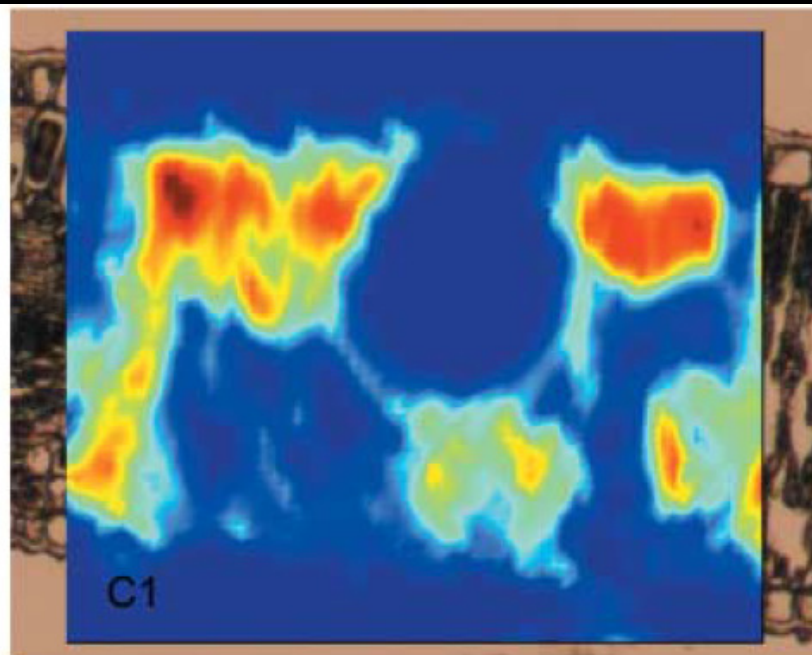
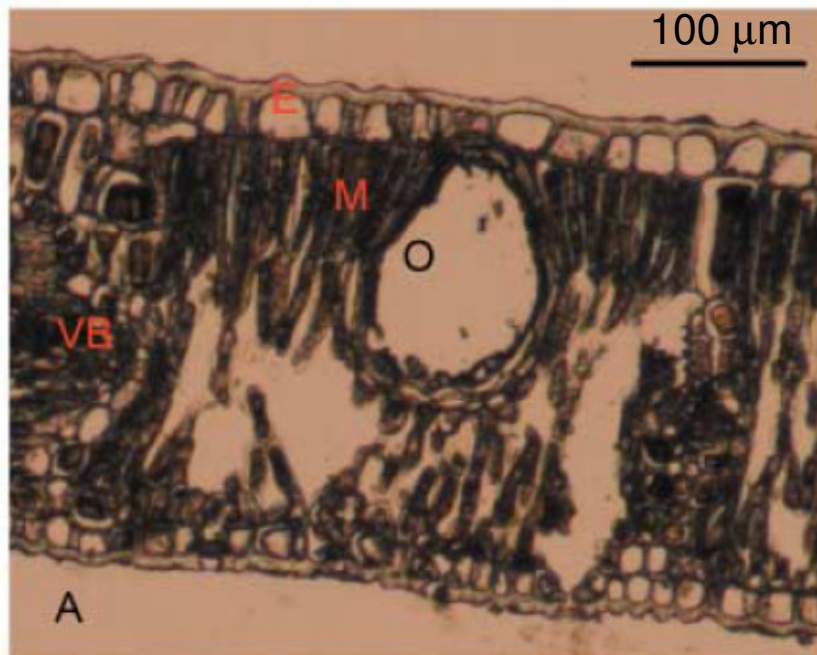


ž e
 μ r e r č
r ω
 λ μ

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)

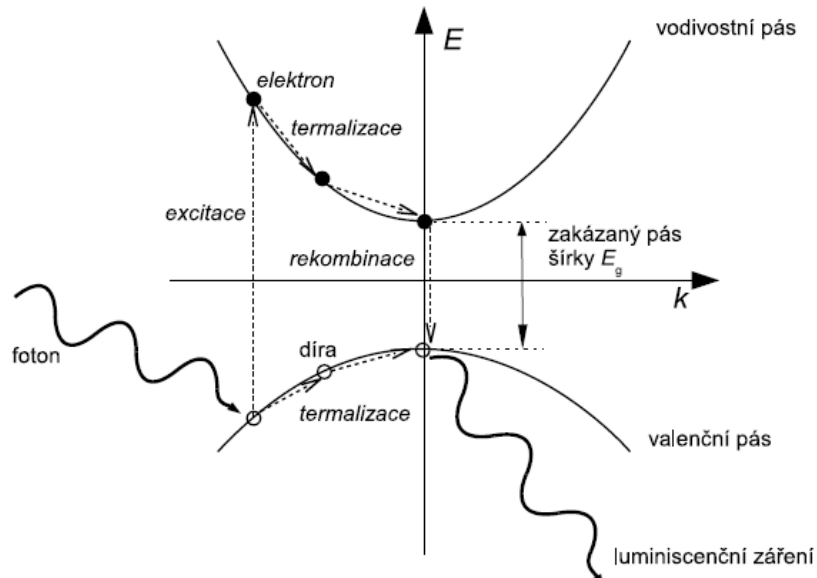
Konfigurace experimentu v optické spektroskopii

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

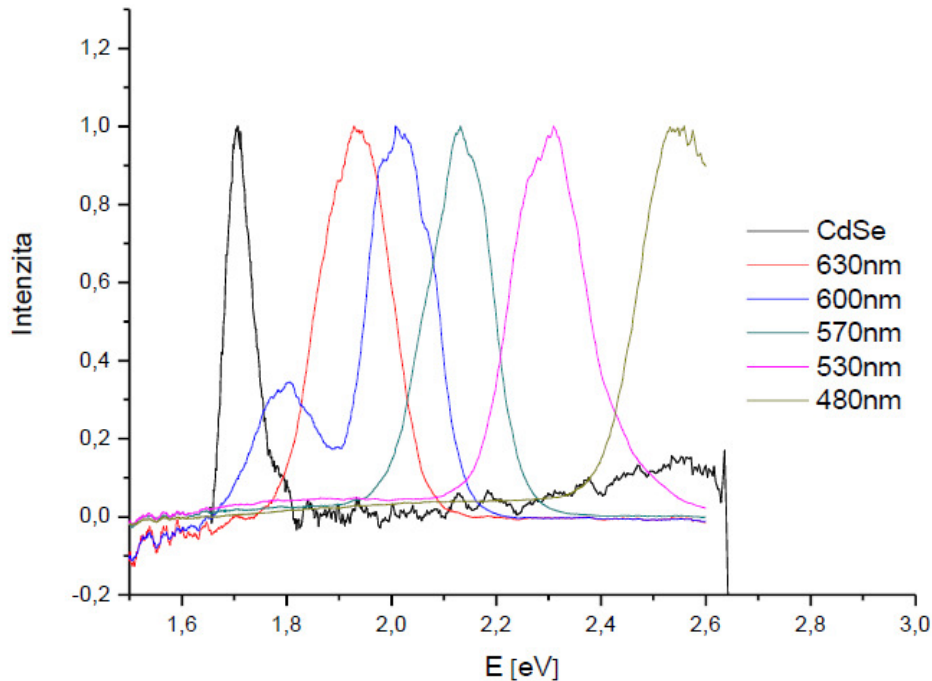
Emisní (luminiscen ní) spektroskopie

- 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

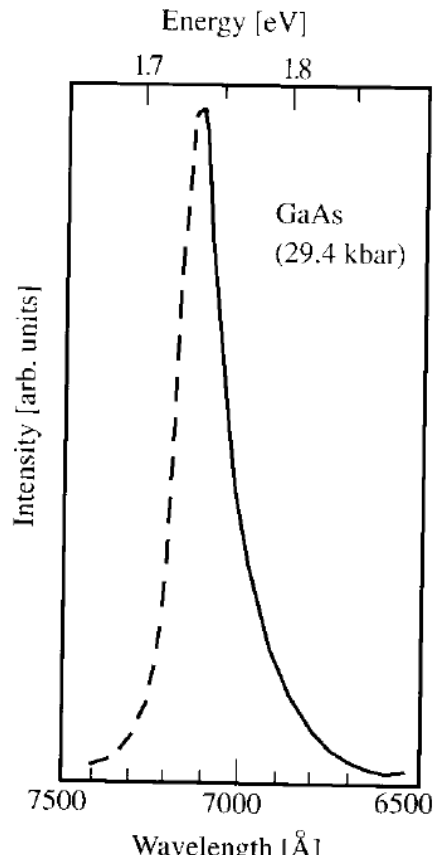


Fig. 7.3. Photoluminescence spectrum due to band-to-band transition in GaAs measured (*broken line*) at room temperature and a pressure of 29.4 kbar. The theoretical curve (*solid line*) is a plot of the expression (7.12) intensity, approximately proportional to $\exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$, with $T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

fotol. mezi donorovými – akceptorovými stavy (DAP)

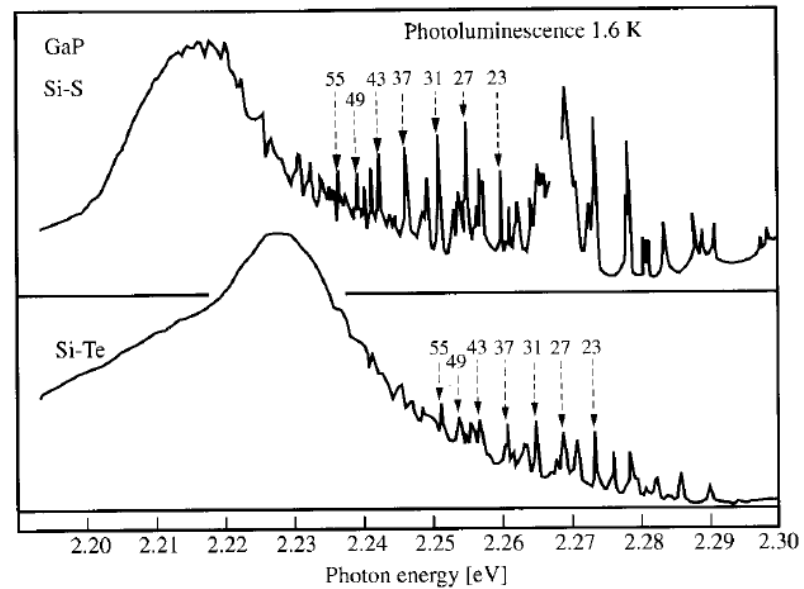


Fig. 7.6. DAP recombination spectra in GaP containing S-Si and Te-Si (type I) pairs measured at 1.6 K. The integers above the discrete peaks are the shell numbers of the pairs which have been identified by comparison with theoretical plots similar to those in Fig. 7.5. (From [7.22])

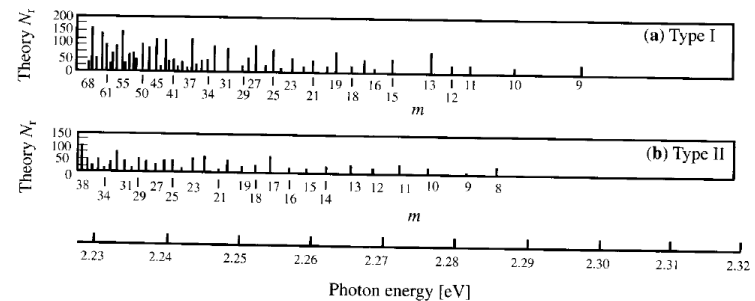


Fig. 7.5. Calculated pair distribution for type I (a) and type II (b) DAP spectra in GaP. The horizontal scale is given in terms of m , the shell number for the neighboring pairs. The bottom energy scale has been obtained by translating the shell number into the emitted photon energy by using the energy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

Ramanova spektroskopie

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



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

princip Ramanova rozptylu

- Elektromagnetická vlna v mediu indukuje polarizaci

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

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

Vztah mezi amplitudami je dán elektrickou susceptibilitou

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

Medium je modulováno vibrační vlnou (fononem)

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

Tuto (malou) modulaci vyjádříme pomocí Taylorova rozvoje

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

Celková polarizace se potom skládá z komponenty indukované vnějším polem

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

a vibrací

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

celková polarizace je tedy:

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

princip Ramanova rozptylu

polarizaci indukovaná
vibrací je tedy

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

což pomocí vzorců pro
trigonometrické funkce
lze přepsat na

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

rozptýlené záření je na frekvenci nižší
(Stokesova větev)

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

a vyšší (anti-Stokesova větev)
než dopadající záření

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

Kvantový popis Ramanova rozptylu

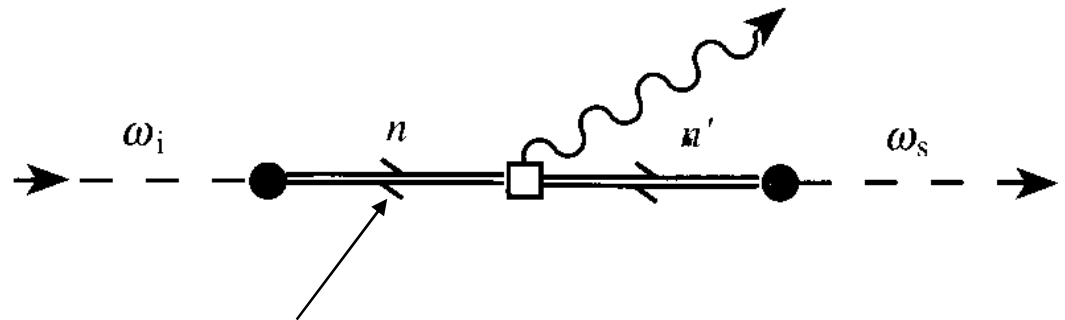
Propagators

----- Photon

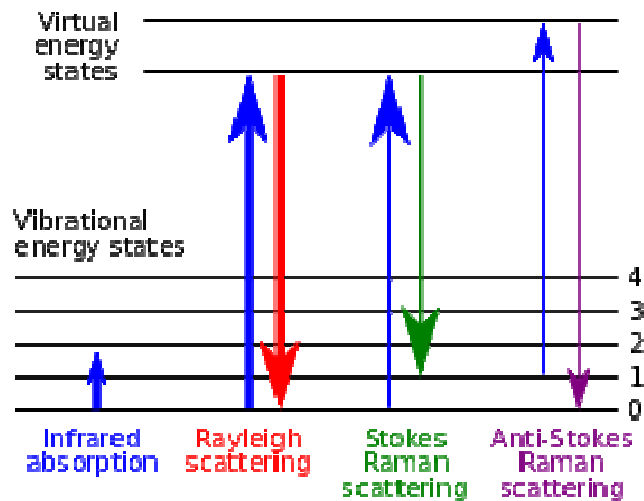
====> Electron-hole pair or exciton

~~~~~ Phonon

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



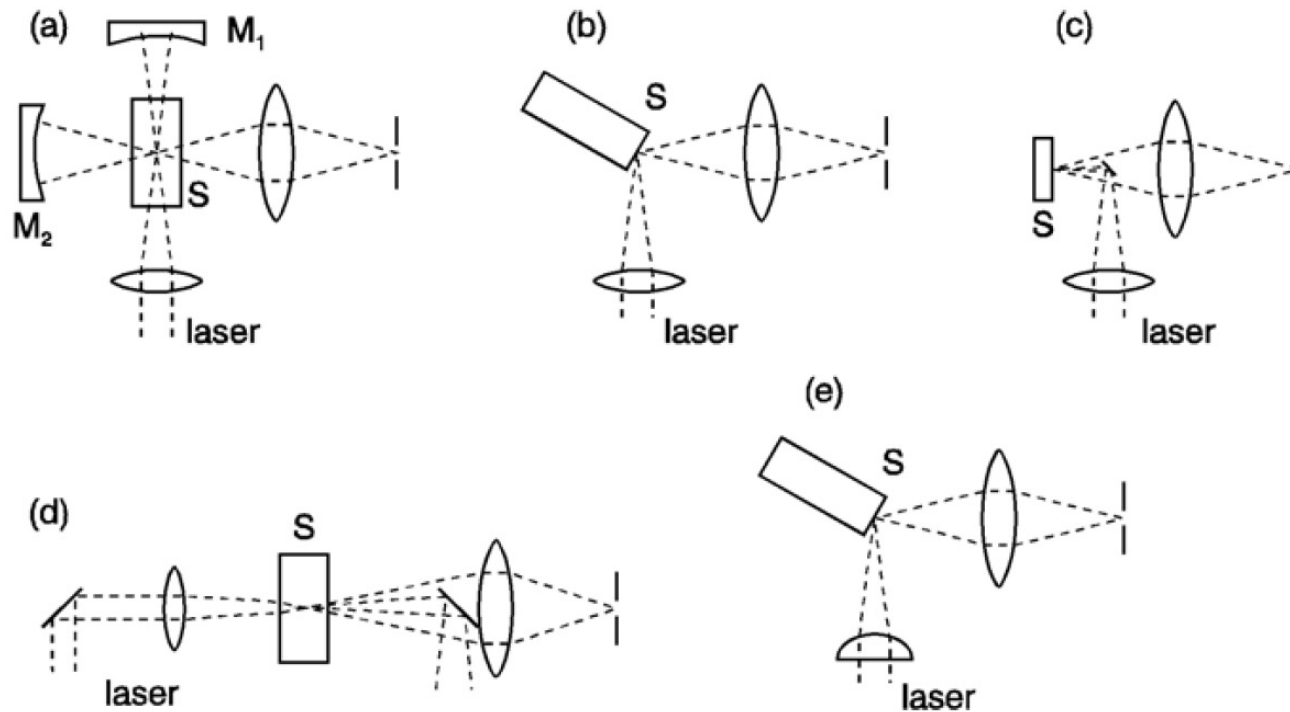
excitované stavy jsou tzv. virtuální (žijí krátkou dobu danou relacemi neurčitosti mezi energií a časem). Můžou být např. uvnitř zakázaného pásu. Toto je zásadní rozdíl oproti luminiscenci, která excituje pár elektron-díra pouze do reálných stavů uvnitř pásové struktury



# Ramanský spektrometr

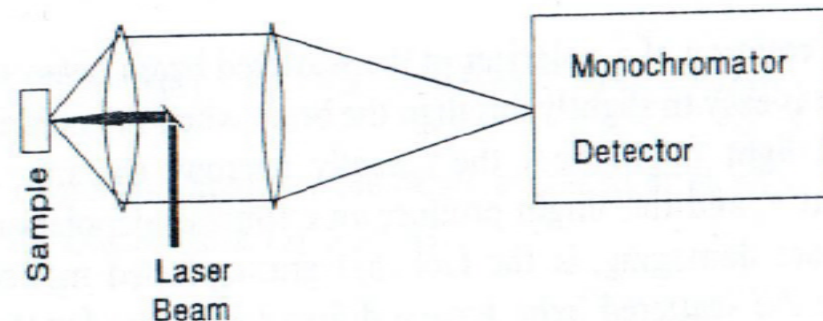
- monochromatické buzení laserem nejčastěji ve viditelné oblasti, ale možno v infra nebo UV
- velmi častá kombinace se standardním (optickým) mikroskopem - fokusace svazku na difrakční limitu cca  $\sim$  mikrometry. Malá fokální stopa je výhodou oproti infračervené spektroskopii.
- spektrometry:
  -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

# geometrie měření Ramanského rozptylu



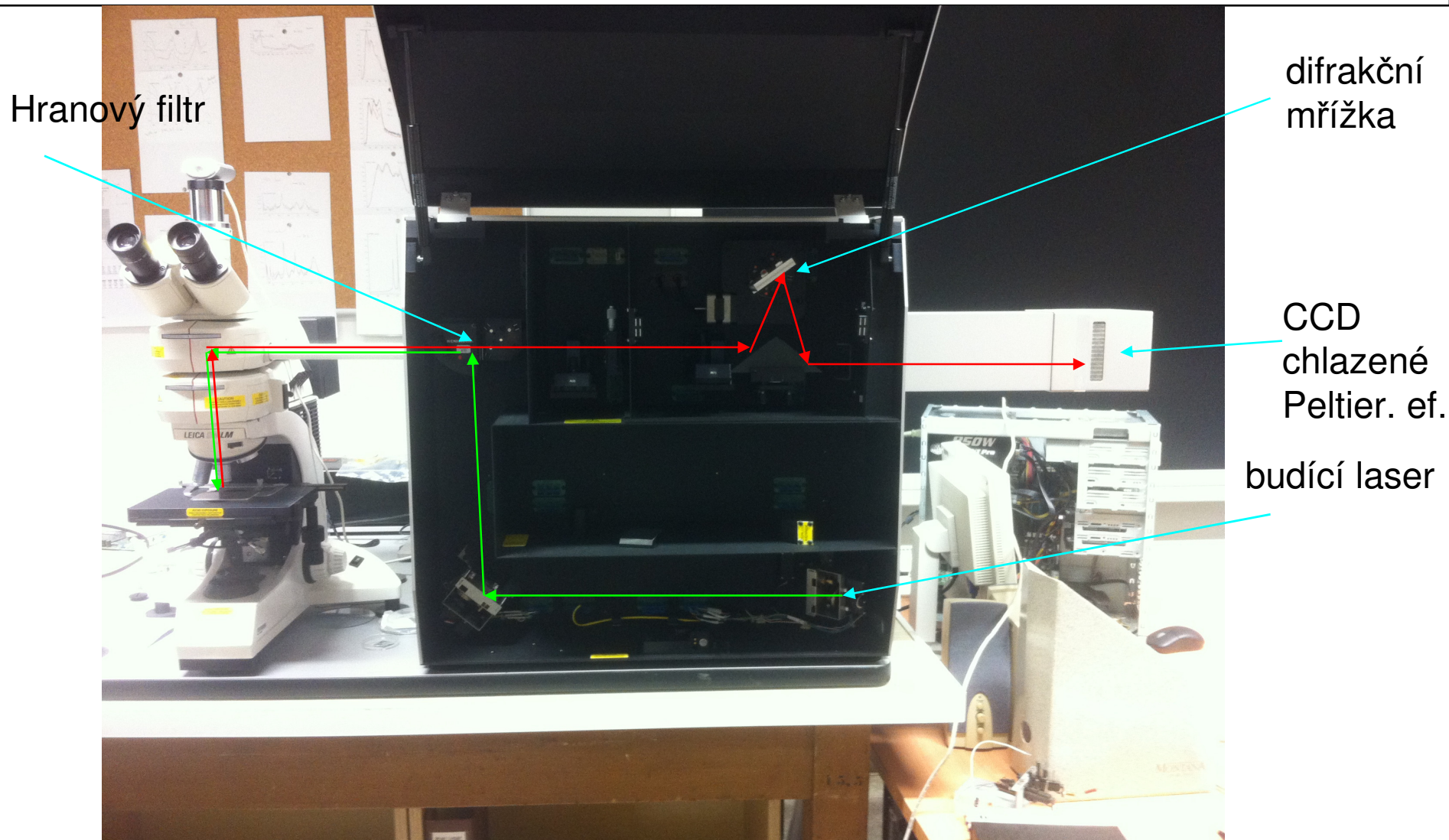
**Fig. 9.1.** Various geometries for light-scattering experiments:  $90^\circ$  scattering for transparent crystals (a),  $90^\circ$  scattering for absorbing crystals (b),  $180^\circ$  backscattering (c),  $0^\circ$  forward scattering (d), and line focus (e); (S: sample,  $M_{1,2}$ : mirrors)

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





# Ramanský spektrometr Renishaw na UFKL



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

# Raman v tenzor

celková rozptýlená intenzita

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

směr dopadajícího zář.

směr  
odraženého  
zář.

závisí na tenzoru druhého řádu,  
kterému se říká Ramanův

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

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

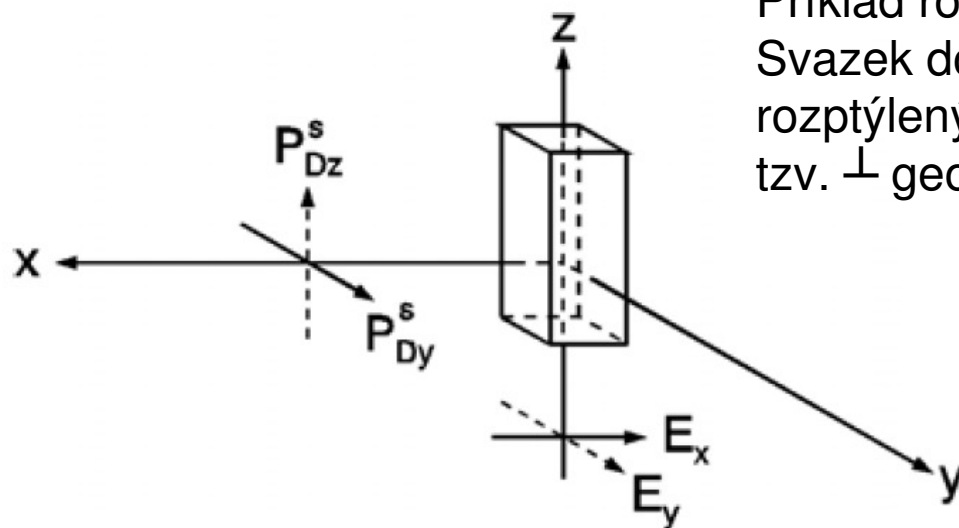
$$(\partial\chi/\partial\mathbf{Q})$$

musí být rovno nule (je to tenzor třetího řádu)

proto Ramanský tenzor lichých vibrací v centrosymetrických krystalech je nula

## Porto notace

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



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

Porto notace

a(bc)d, písmena odpovídají  
kartézským osám

Příklad na obrázku má porto notaci z(xy)x

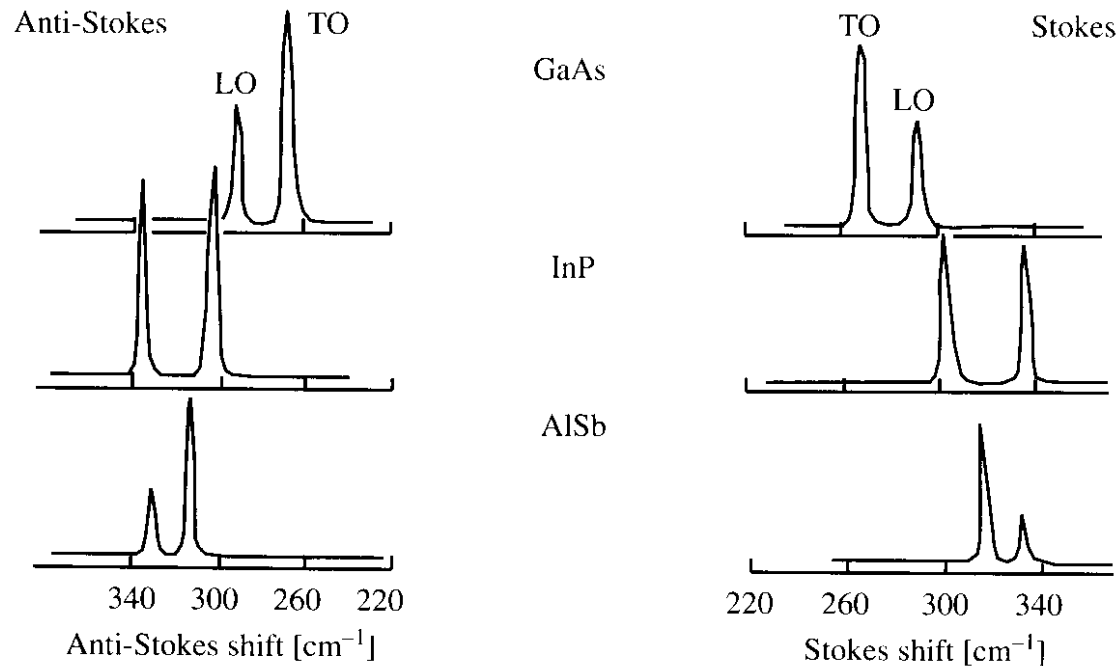
a,d ... směr dopadajícího  
a rozptýleného záření

b,c... polarizace dopadajícího a rozptýleného záření



# Ramanská spektra sfaleritové struktury pod 90°

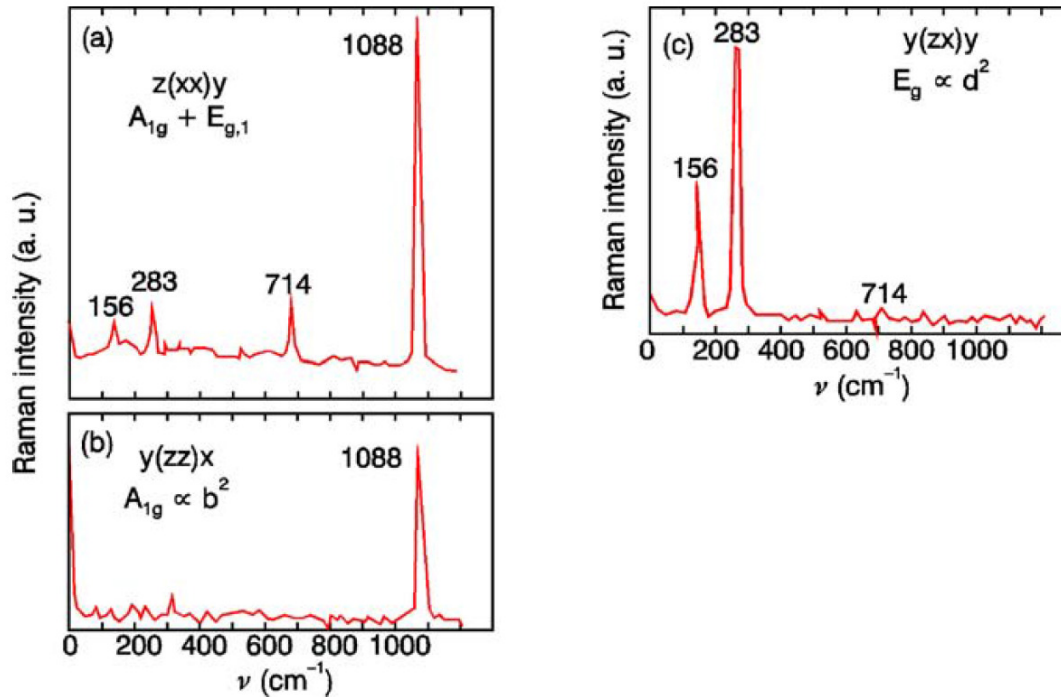
geometrie 90 stupňů, nepolarizované spetra



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

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

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



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

$\text{CaCO}_3$  má bodovou grupu symetrie  $D_{3d}$  s 27 optickými módy:

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

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

Ramanské tenzory pro dané módy

Porto notace

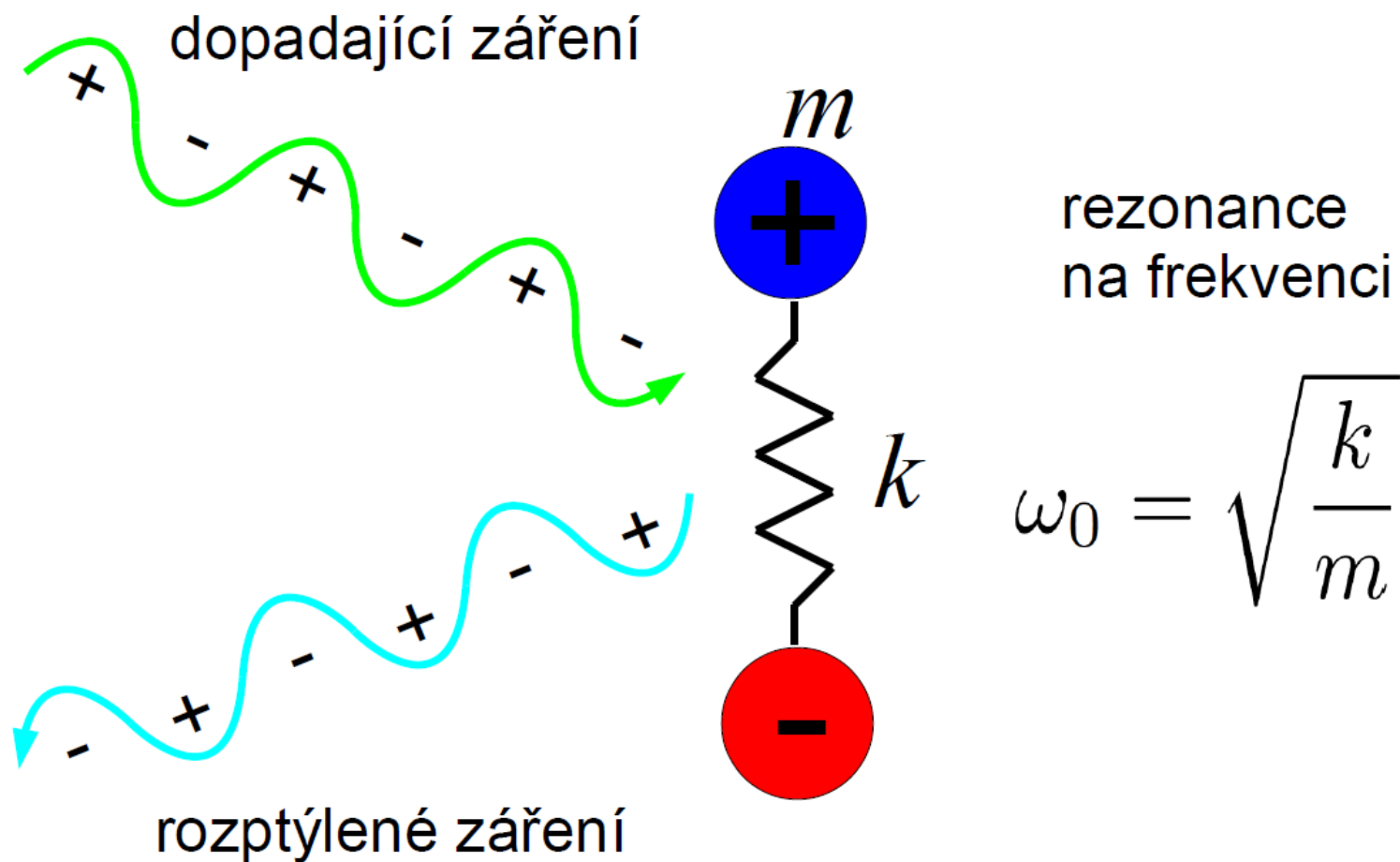
a(bc)d, písmena odpovídají kartézským osám

a,d ... polarizace dopadajícího a rozptýleného záření

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

# Klasická představa o interakci světla s vibrujícími ionty

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



# rezonan ní Ramanova spektroskopie

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

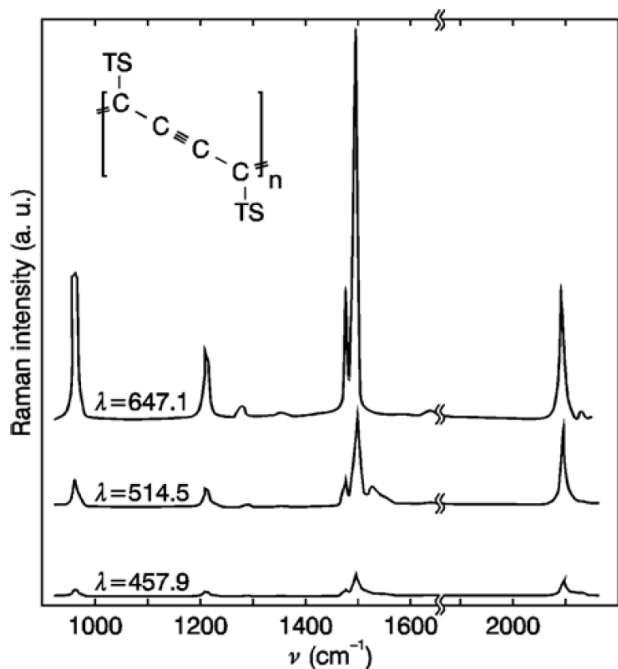


Fig. 9.14. Raman spectra of polydiacetylene-TS as excited with different lasers of equal intensity; after [9.8]. Insert: chemical structure of the polymer

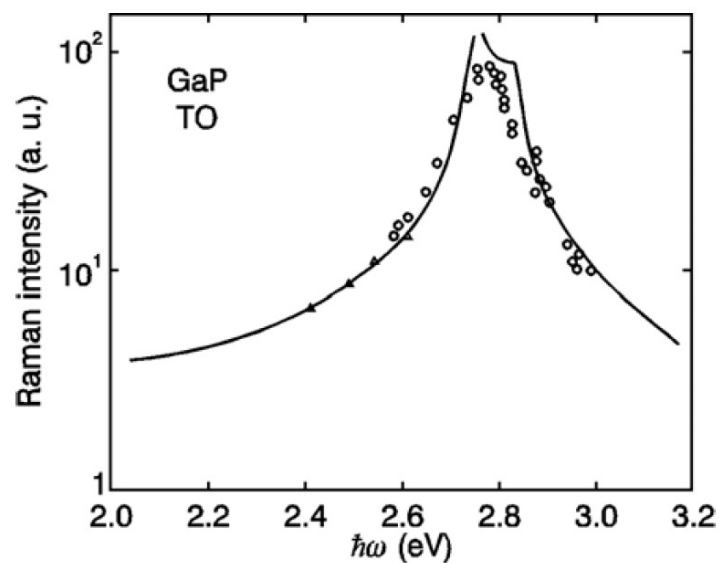
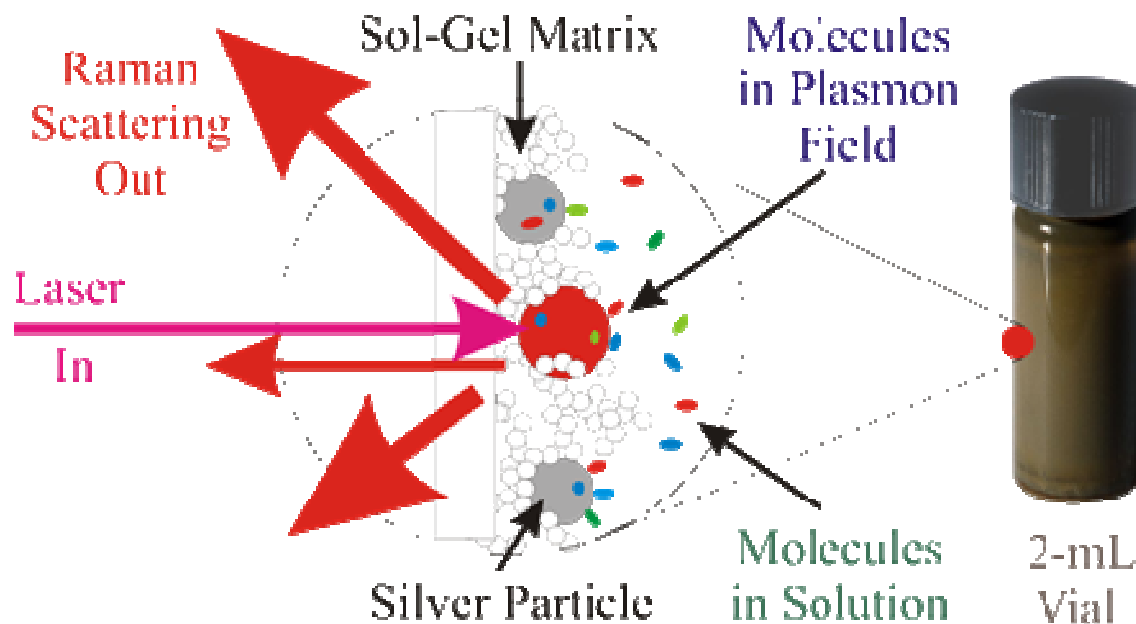


Fig. 9.15. Resonance Raman cross section for the optical mode at 365 cm<sup>-1</sup> in GaP. The full drawn line is calculated; after [9.9]



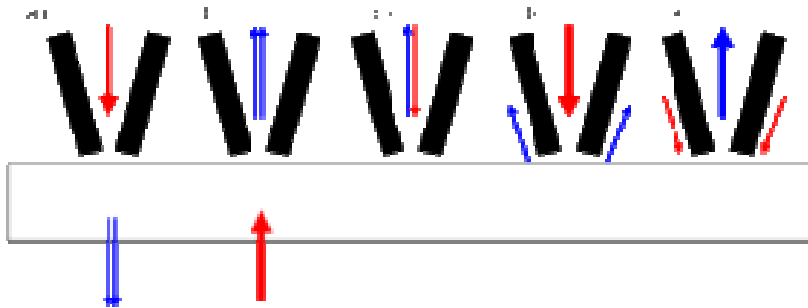
# SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)

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



# Techniky blízkého pole

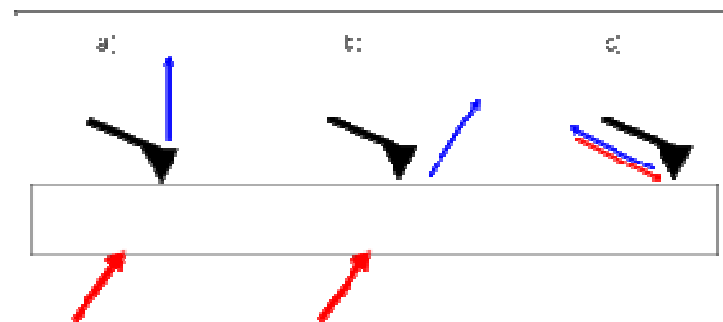
- SNOM – (scanning nearfield optical microscope), měření vzorku v blízkém poli
- aperturní SNOM – signál se sbírá velmi blízko osvitu s aperturou (protáhlé optické vlákno) s poloměrem menší než vlnová délka, typicky 20-50nm pro VIS



módy měření v aperturním snomu

zdroj: wiki snom

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



## SNOM modes:

illumination transmission/reflection  
collection transmission/reflection

## AFM non-contact mode

## AFM conductive

## STM

### Lasers:

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

### Detectors:

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

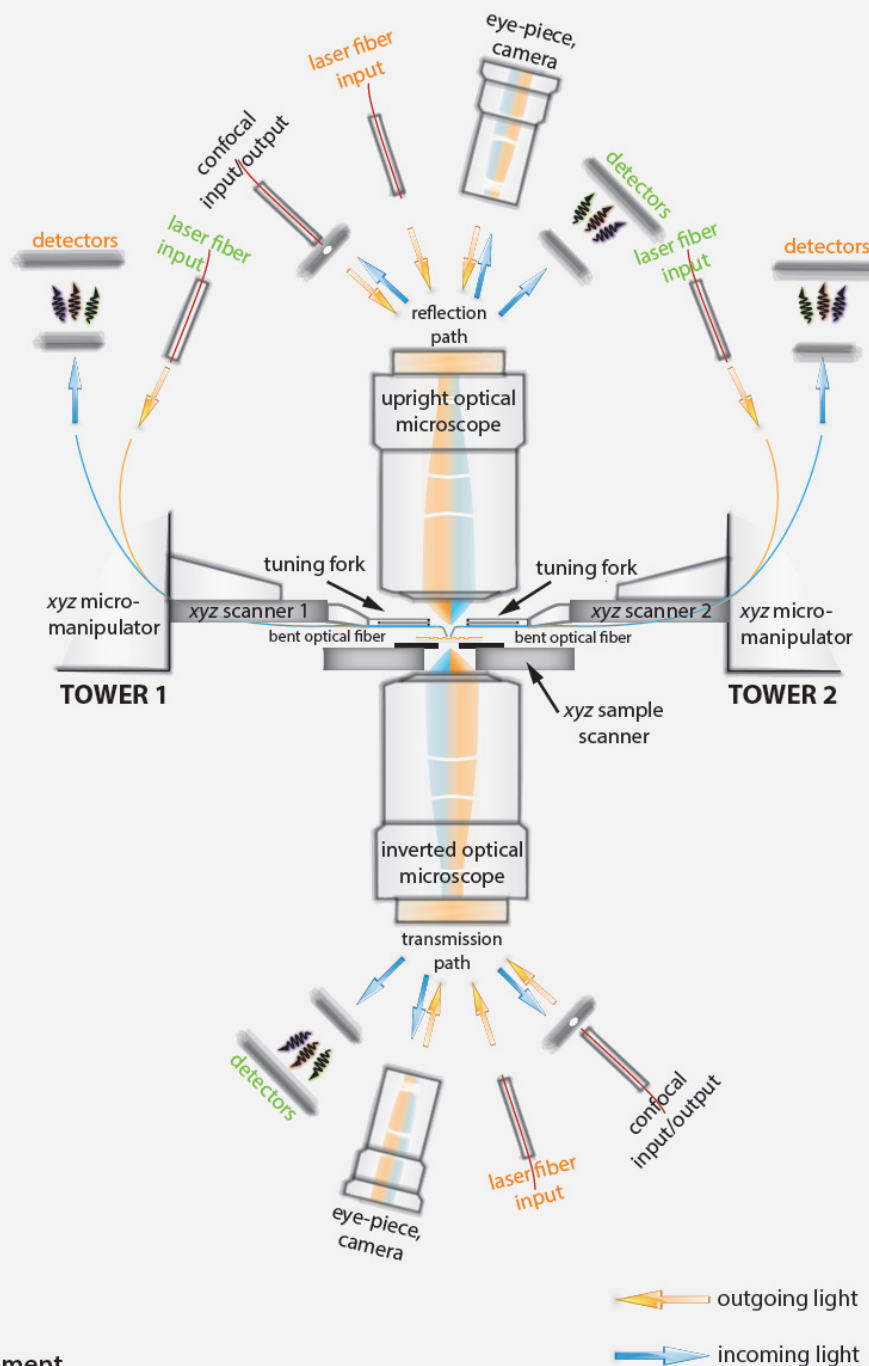
### Optical microscopes:

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

### Manipulators:

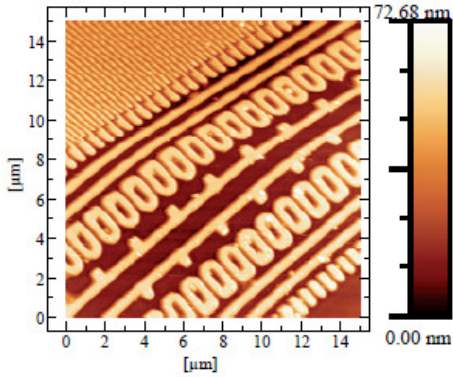
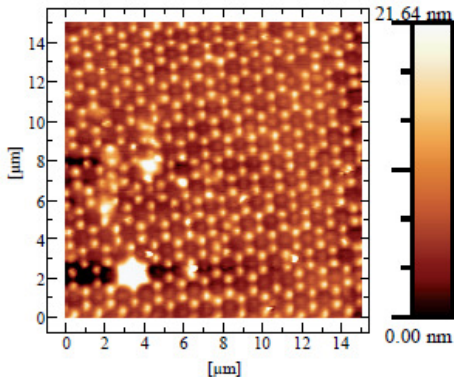
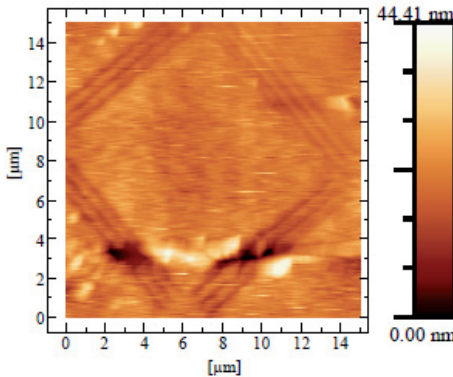
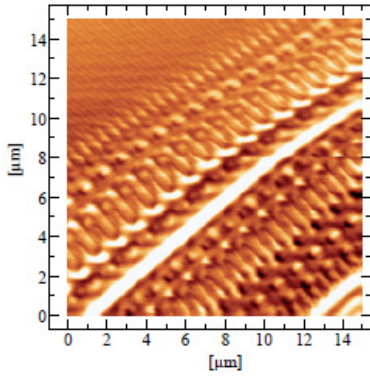
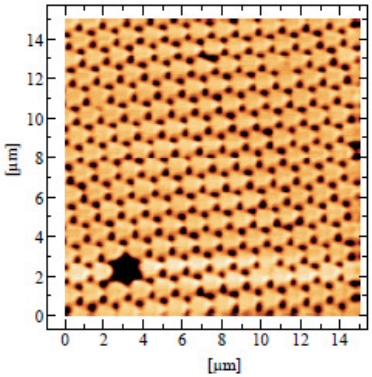
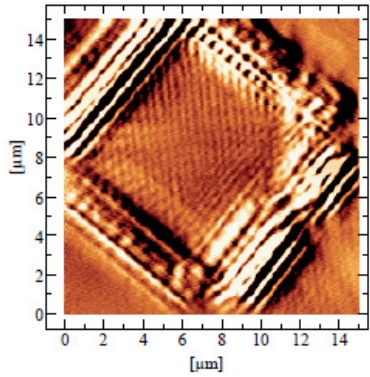
xyz scanner 1: 40 mm x 40 mm x 30 mm  
xyz scanner 2: 40 mm x 40 mm x 30 mm  
xyz sample scanner: 80 mm x 80 mm x 30 mm  
xyz micromanipulators: 5 mm x 5 mm x 10 mm

fiber probes optimized for selected measurement

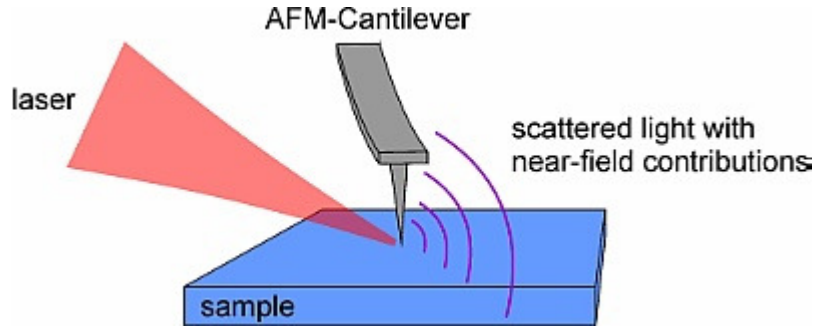


- aperturní SNOM v Ceitecu Multiview 4000
- kombinace mikroskopu AFM a SNOMu
- laterální rozlišení cca 100 nm
- útlum signálu  $10^4$ - $10^6$ . Jsou potřeba velmi citlivé detektory.
- Nejedná se o spektroskopii, typicky se měří s laserem

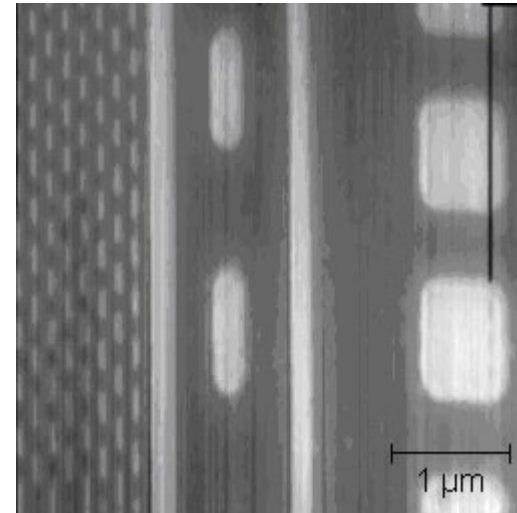
# SNOM v Ceitecu

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

# bezaperturní SNOM



zdroj: Helmholtz centrum Dresden

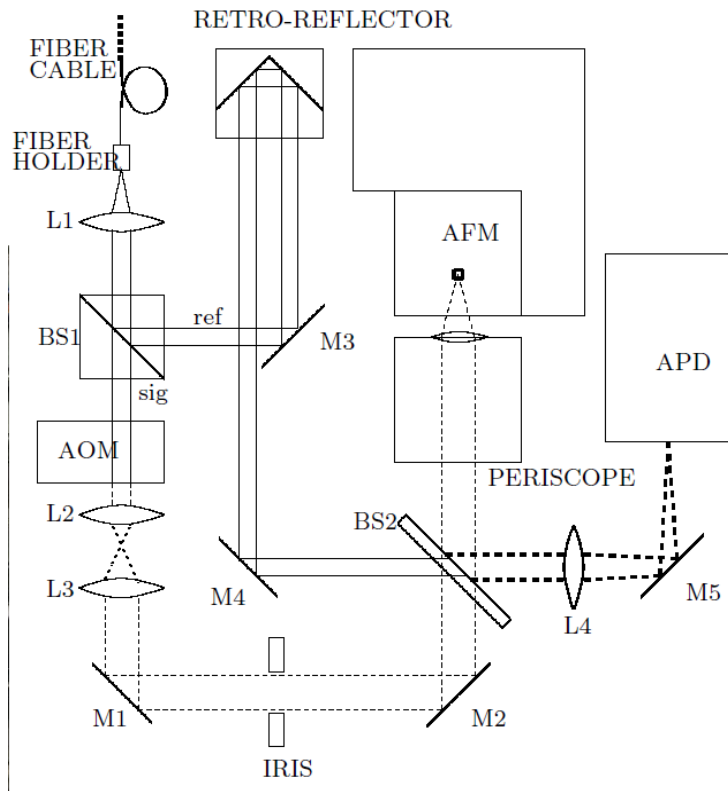


Fotka blízkeho pole modulu DRAM.  
Rozlišení odpovídá  $\lambda/100$

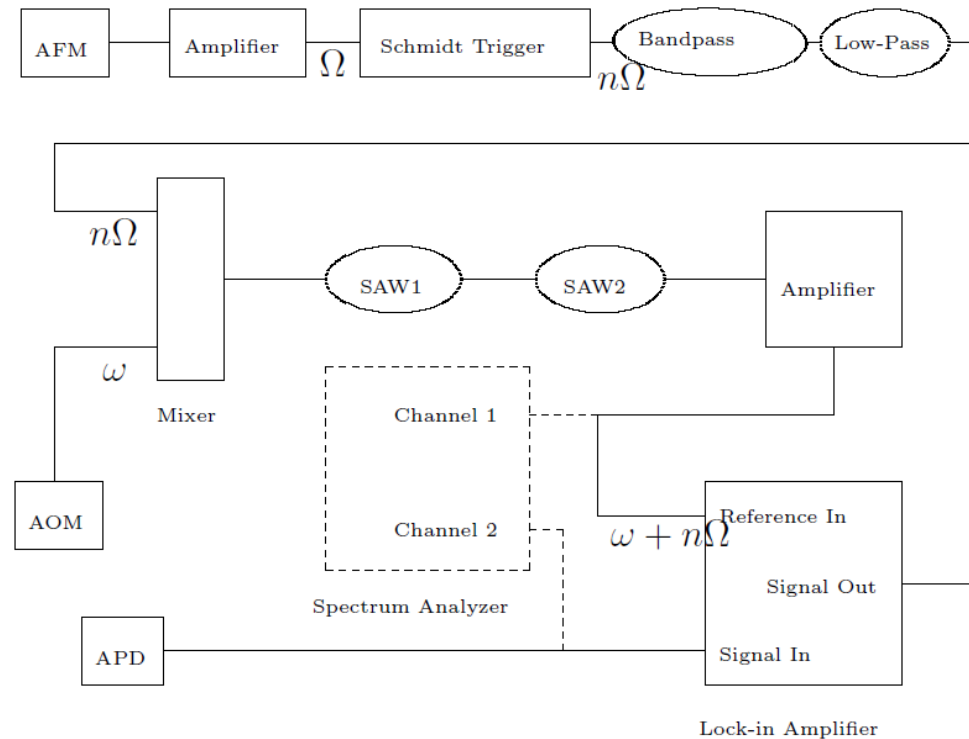
schema SNOMu: 1 dělič svazku  
2: optické vlákno  
3: vzorek

# komplikovanost bezaperturního SNOMu

schéma experimentu:



schema synchronní detekce:



BS: dělič svazku

AOM: akusticko-optický modulátor

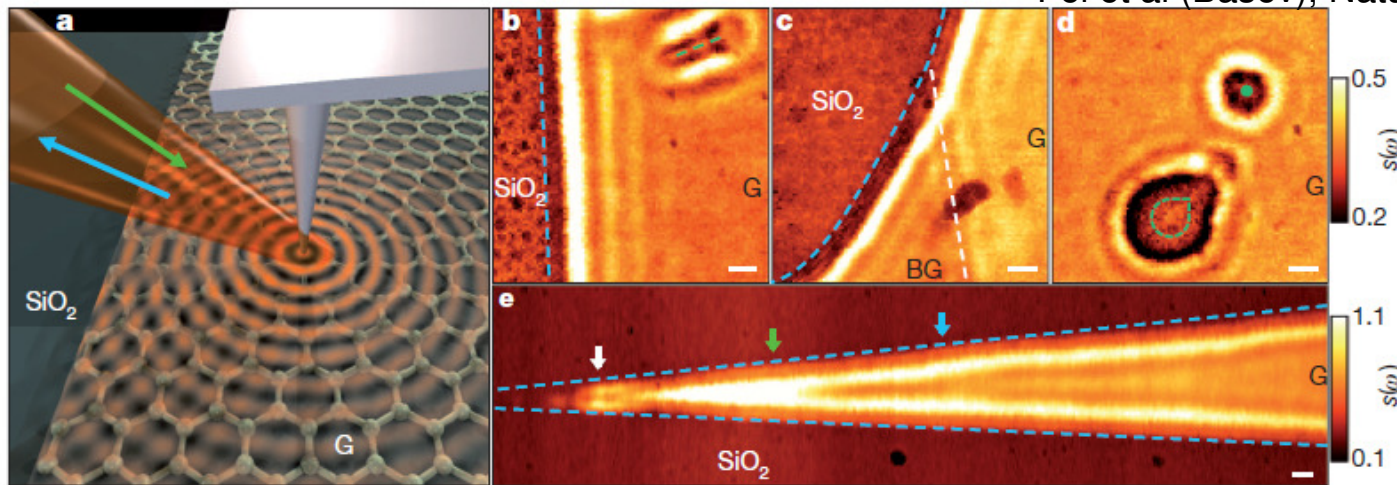
APD: avalanche photodiode

SAW: suřace acoustic wave filter

zdroj: Bek, thesis 2004

# Pozorování plasmonových stojatých vln v graphenu pomocí SNOMu

Fei et al (Basov), Nature 487 82

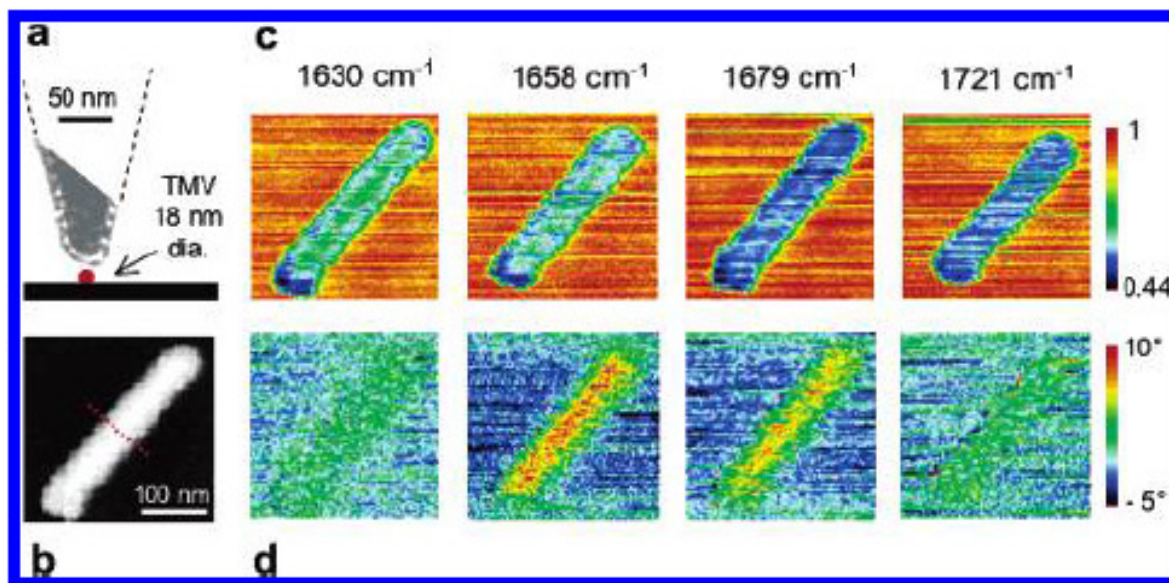


**Figure 1 | Infrared nano-imaging experiment and results.** a, Diagram of an infrared nano-imaging experiment at the surface of graphene (G) on SiO<sub>2</sub>. Green and blue arrows display the directions of incident and back-scattered light, respectively. Concentric red circles illustrate plasmon waves launched by the illuminated tip. b–e, Images of infrared amplitude  $s(\omega = 892 \text{ cm}^{-1})$  defined in the text taken at zero gate voltage. These images show a characteristic

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

# infračervený SNOM tabákového viru

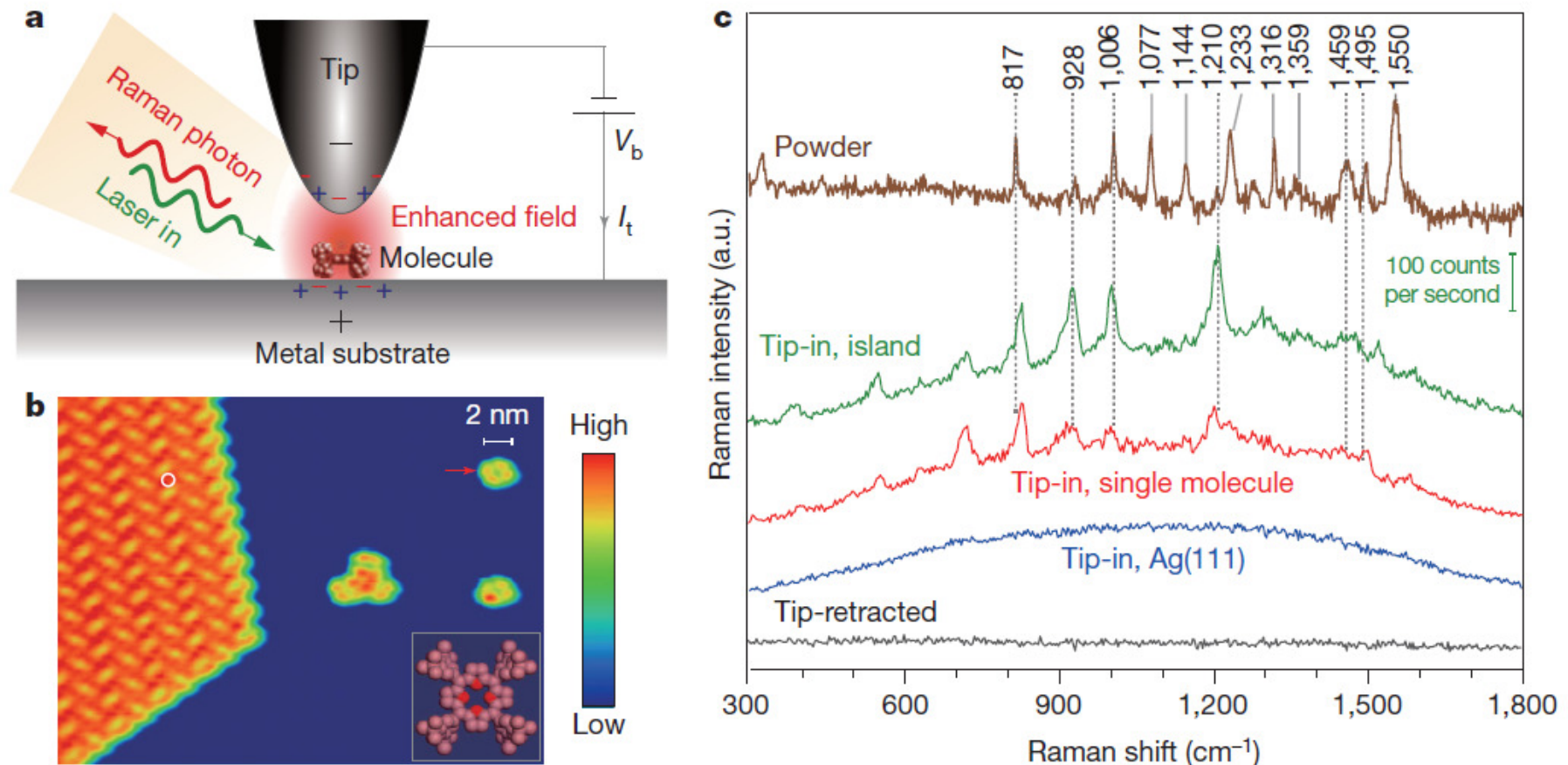
Brehm et al (Keilmann)  
NanoLetters 2006



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



# TERS – tip enhanced raman spectroscopy

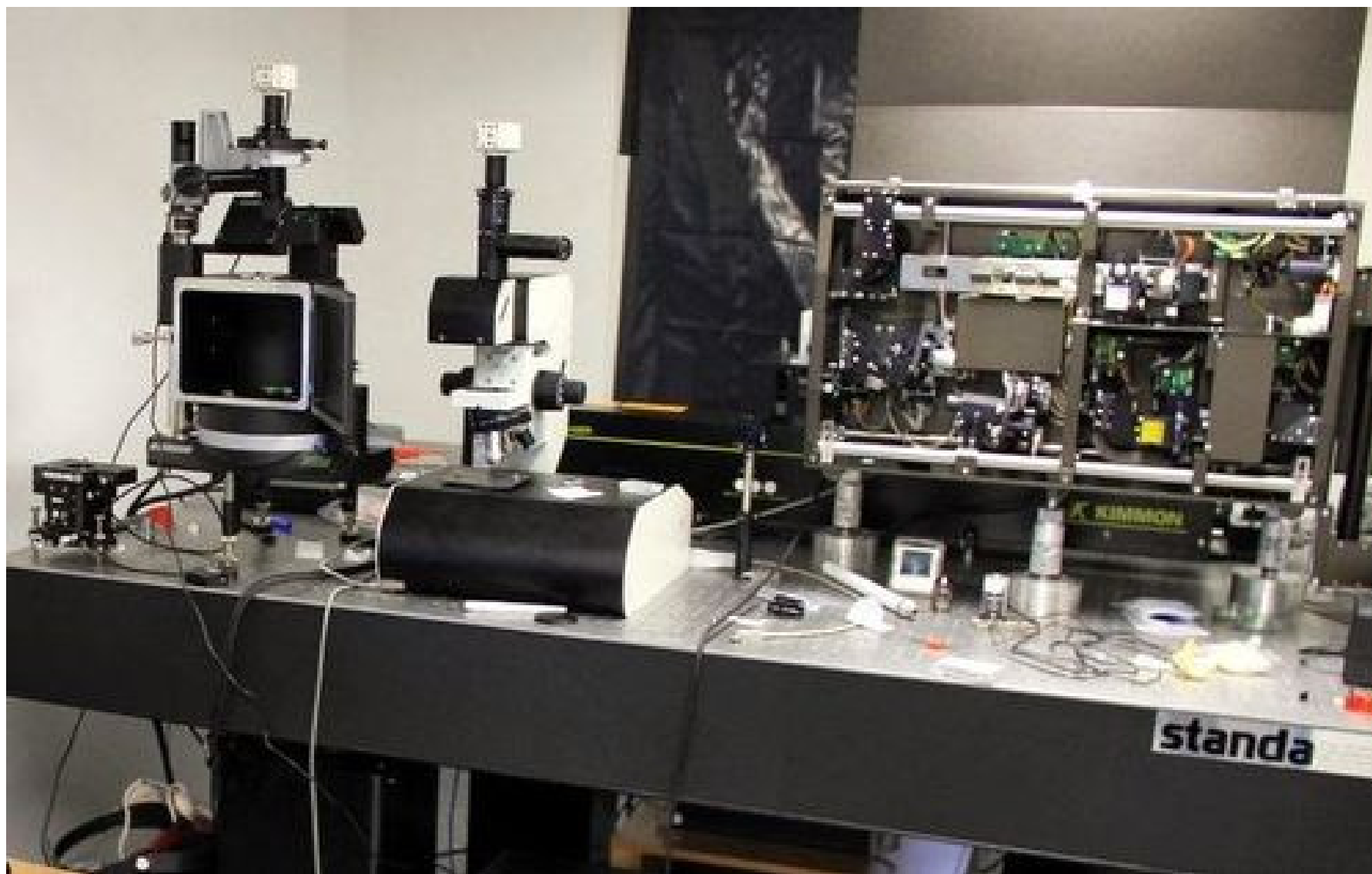


**Figure 1 | Clean TERS spectra using well-defined tip and sample.**

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

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

## TERS – tip enhanced raman spectroscopy



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



# informace o elaborátech

- Elaborát musí obsahovat:
  - nejméně 4 strany (A4) **vašeho** textu + obrázky
  - popis aparatury (komponenty) a její fungování
  - popis fyzikálního principu metody
  - popis typických pozorovaných jevů
  - popis typického zpracování dat
  - **ukázky z publikovaných dat, jejich zpracování a interpretace.** Velmi doporučuji výtah z článků, ne ze sekundární literatury jako wikipedie apod.
  - reference na zdroje
- představení elaborátů (~10 minut) ostatním studentům na setkání během zkouškového období

- témata:
  1. infračervená spektroskopie
  2. odrazivost pod velkým úhlem dopadu (GIR)
  3. rezonance povrchového plasmonu (SPR)
  4. porušený totální odraz (ATR)
  5. cirkulární dichroismus
  6. elipsometrie
  7. Kerrova rotace
  8. Farradayova rotace
  9. Ramanova spektroskopie
  10. povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS případně TERS)
  11. luminiscence
  12. časově rozlišené spektroskopie (luminiscence, pump-probe odrazivost, ...)
  13. mikro-spektroskopie (infračervená nebo Ramanova mikro-spektroskopie organických materiálů, buněk)
  14. spektroskopie v astronomii (např. echeletový spektrometr...)
  15. nukleární magnetická rezonance (NMR)
  16. elektronová paramagnetická rezonance (EPR)
  17. rentgenová fotoemisní spektroskopie (XPS)
  18. úhlově rozlišená ultrafialová fotoemisní spektroskopie (ARPES)
  19. ... a další podle vašich návrhů



# 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:

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

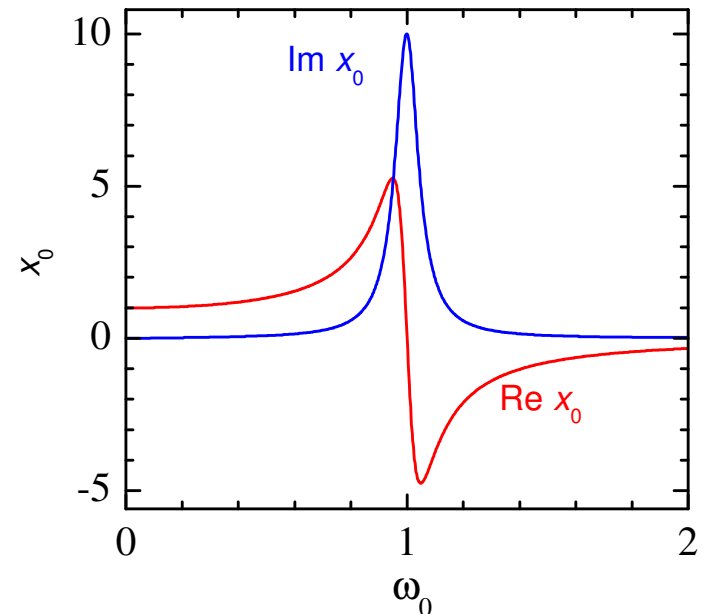
plasmová frekvence:

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

příspěvek vysokofrekvenčních přechodů lze nejhruběji aproximovat konstantou:

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

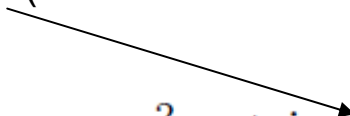
- dielektrická funkce nezávislých Lorentzových oscilátorů. Typicky dobře funguje pro fonony. Drudeův model kovů dostaneme dosazením  $\omega_0=0$





# 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-Kronigovsky konzistentní, je potřeba aby

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

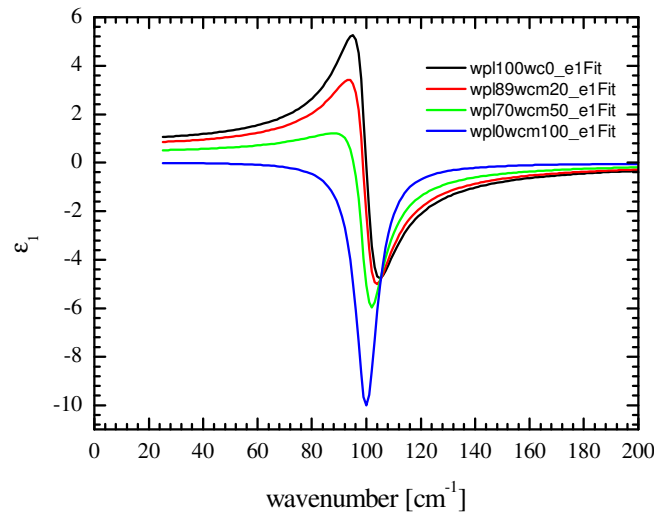
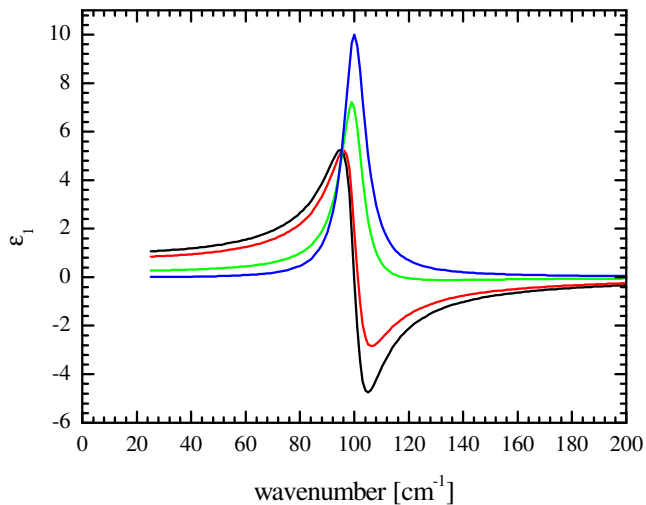
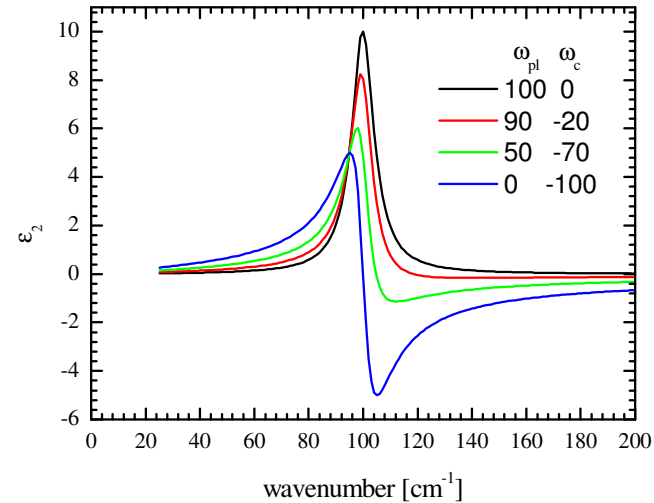
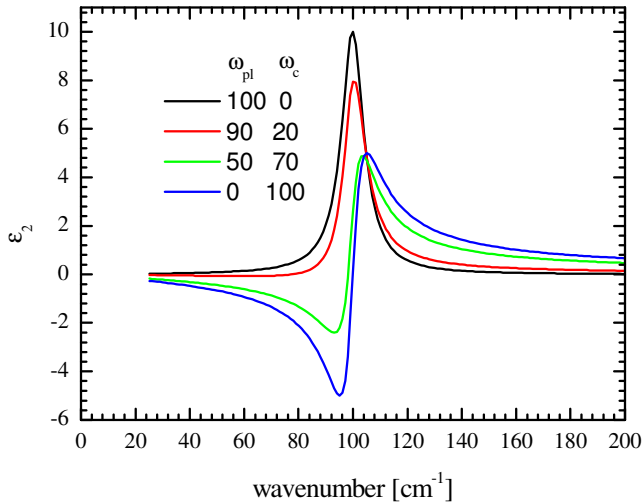
- z tohoto důvodu je  $\omega_c$  násobeno frekvencí
- na vyšších frekvencích než  $\omega_{0j}$  musí  $\epsilon(\omega)$  klesat jako  $1/\omega^2$ , aby byla KK konzistentní také vodivost

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

- z tohoto důvodu

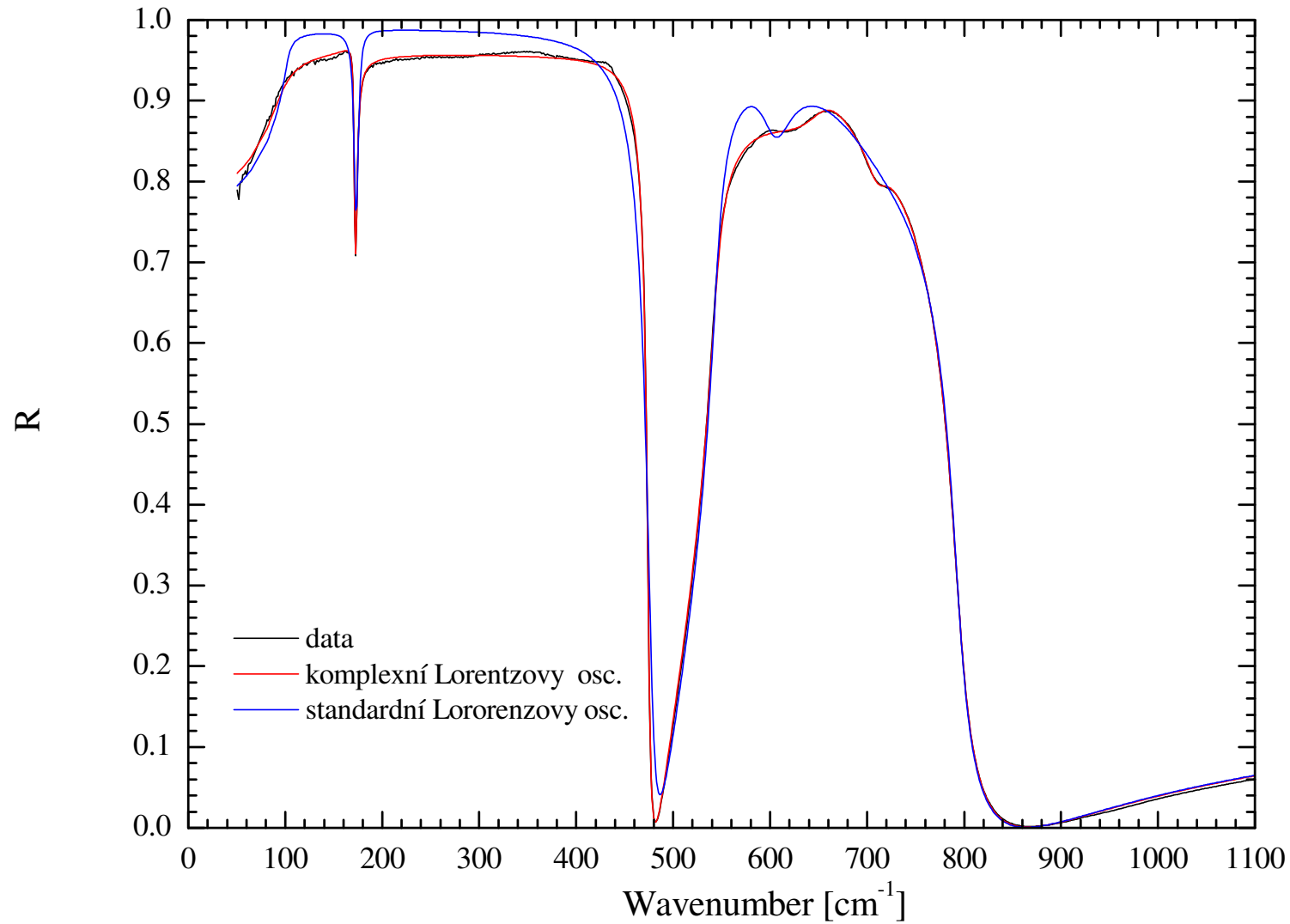
$$\sum_j \omega_{c,j} = 0$$

# nabírání komplexní fáze v Lorenzově oscilátoru



- simulace pro  $\omega_0=100$ ,  $\gamma=10$
- při zvětšování imaginární části plasmové frekvence odpovídá míchání reálné a imaginární části standardního Lorenzova oscilátoru
- nebezpečí nefyzikálních výsledků při špatném zacházení (negativní  $\epsilon_2$ )

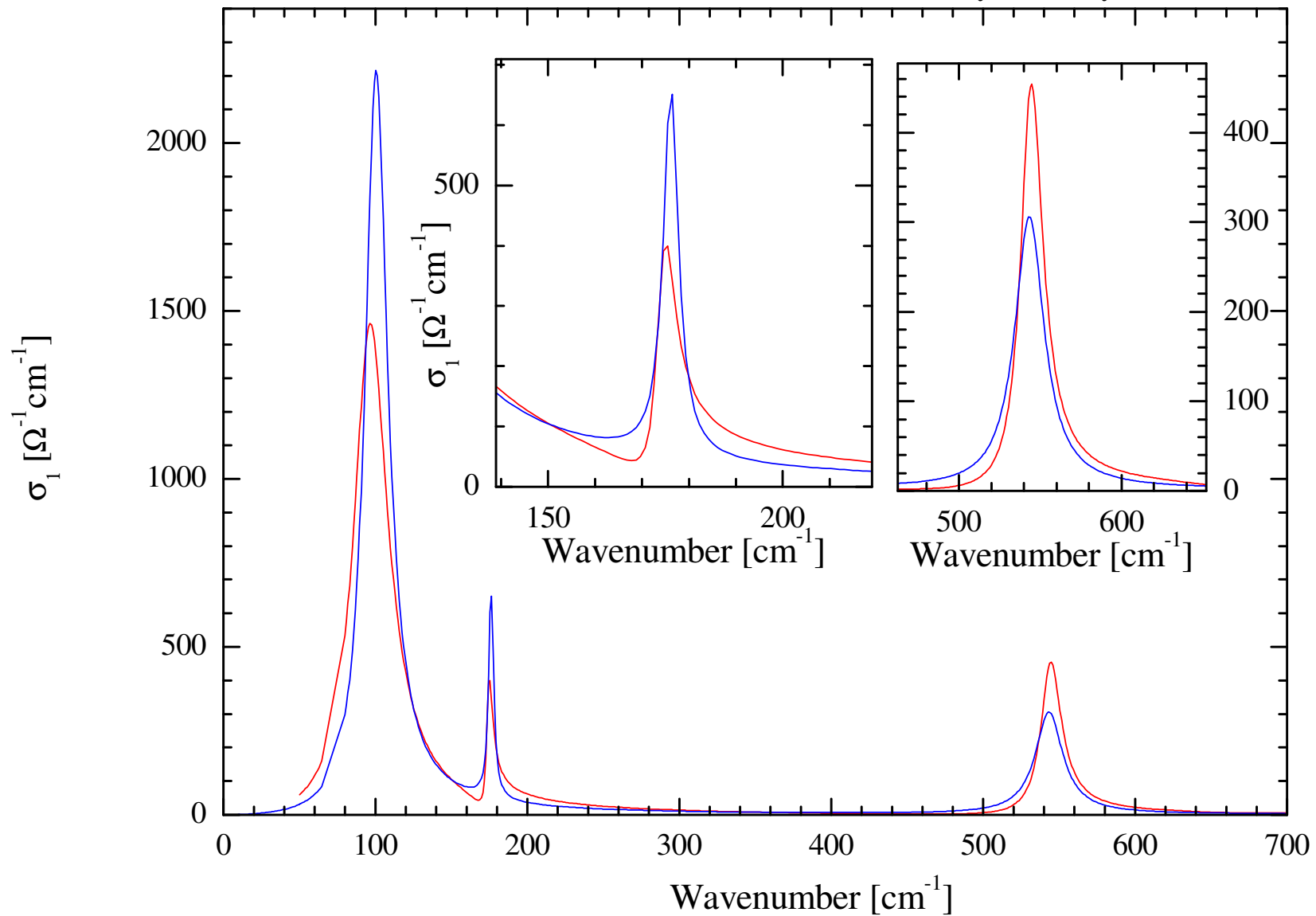
# aplikace Lor. oscilátoru s komplexní vahou: SrTiO<sub>3</sub> ve FIR



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

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

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



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

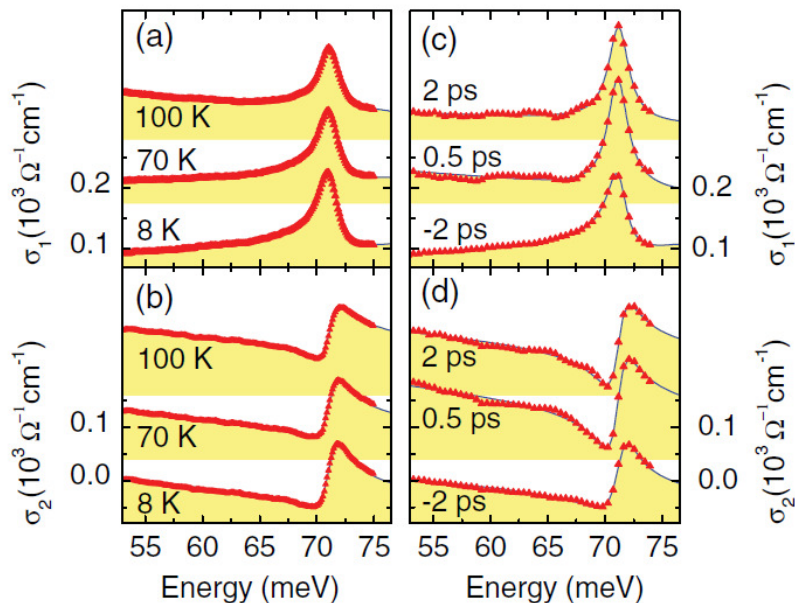


FIG. 3 (color). Spectra of the optical conductivity  $\sigma_1(\omega)$  and  $\sigma_2(\omega)$  of YBCO for  $\mathbf{E} \parallel c$ : (a),(b) Equilibrium spectra at selected temperatures; (c),(d) transient spectra at selected pump-probe delay times  $\tau$  measured at  $T = 20$  K with  $\Phi =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

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

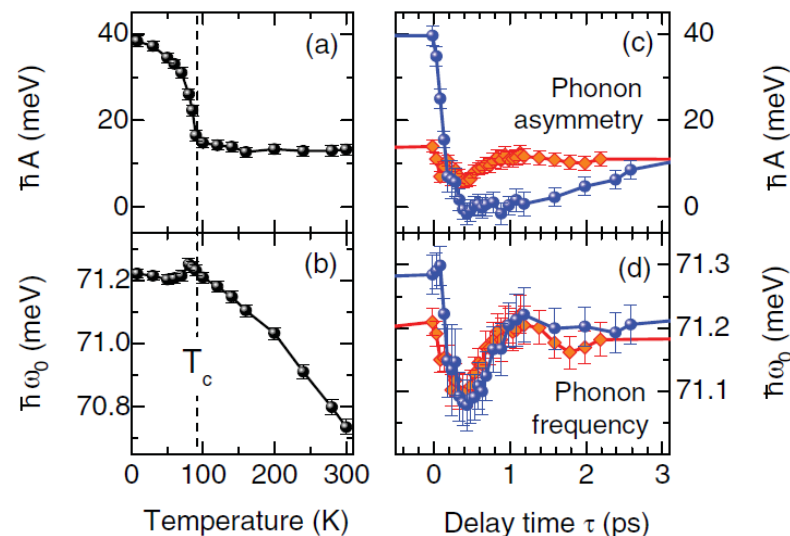


FIG. 4 (color). (a) Asymmetry factor and (b) eigenfrequency of the apex mode as functions of temperature. (c),(d) The corresponding quantities as functions of the pump-probe delay time  $\tau$ . The blue dots and red diamonds denote excitations of the SC ( $T = 20$  K) and normal state ( $T = 100$  K),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

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

# Gaussův oscilátor

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

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

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

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

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

- Gaussův oscilátor je možno chápat jako odezva vibrace náhodného prostředí, kde intisická Lorentzova šířka je mnohem menší než Gaussovská. Pokud jsou šířky srovnatelné, je potřeba použít Voitův profil (Gauss-Lorentzův profil)
- Voigtův profil je dán konvolucí mezi Gaussovským a Lorentzovským profilem. Je to neanalytická funkce, kterou je potřeba počítat numericky, viz např. J. Humlíček JQSRT 27, 437 (1982), a (1972), dohromady 450 citací
- implementován v programu Gnuplot

zdroj: Woollam intro

# Gaussův oscilátor

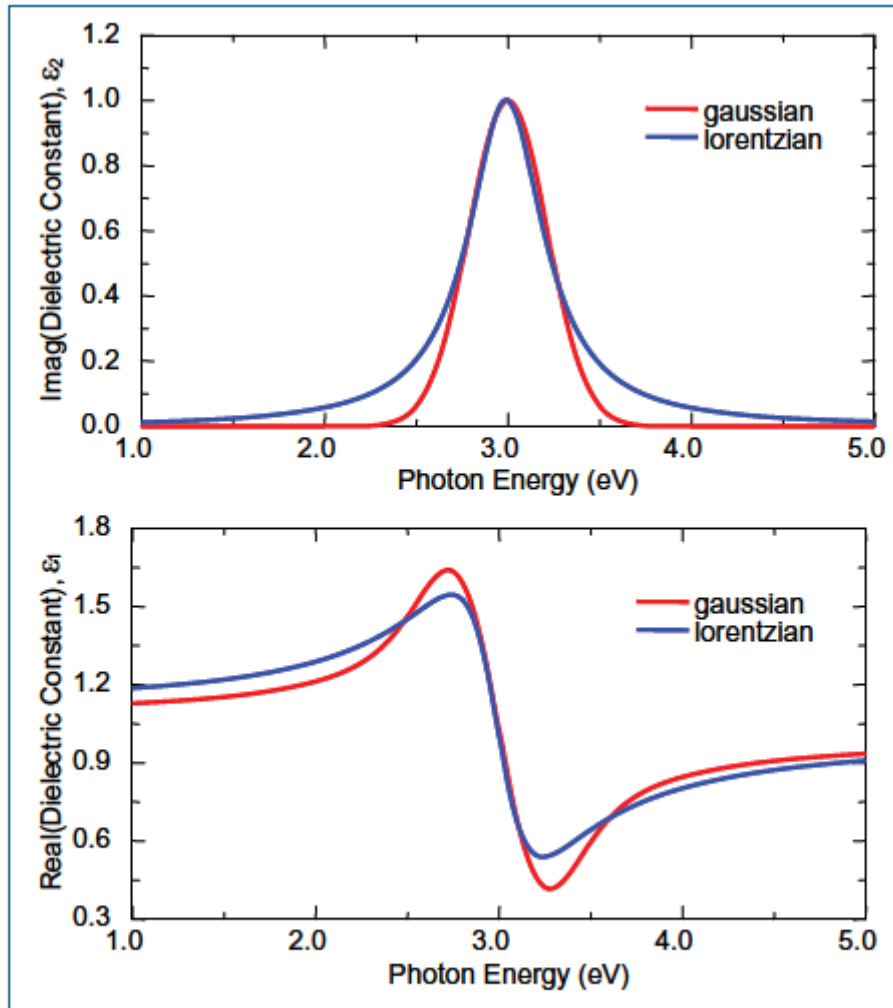


Figure 1. Comparison of Gaussian and Lorentz oscillators.

- 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 (Lorentzoka má delší „ocas“)





# Rychlokurz „symetrie a výběrová pravidla“

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



# symetrie a výběrová pravidla

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

**Table 8.1.** Symmetry elements in crystals

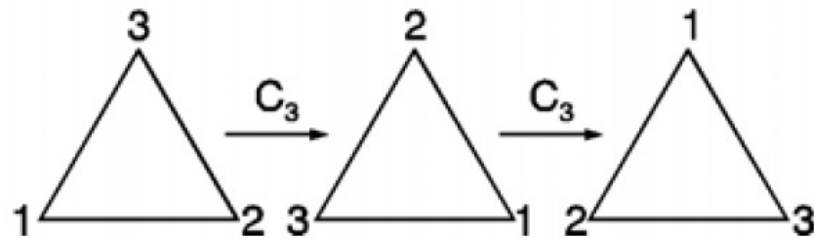
| symmetry element         | Schönflies international        |                                                                                |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| rotation axes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

bodové symetrie (molekuly)

další symetrie (nekonečných) prostorových mříží

příklad bodové symetrie  $C_3$

(a)



příklad tranlační symetrie u krystalu

(b)

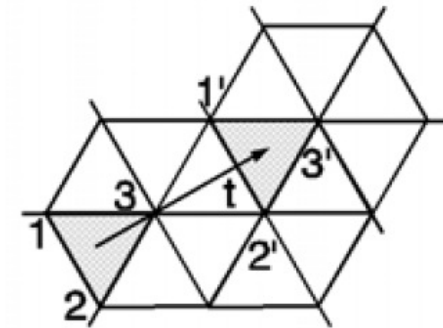


Fig. 8.1. Symmetry operations for a triangle: point symmetry (a), and translational

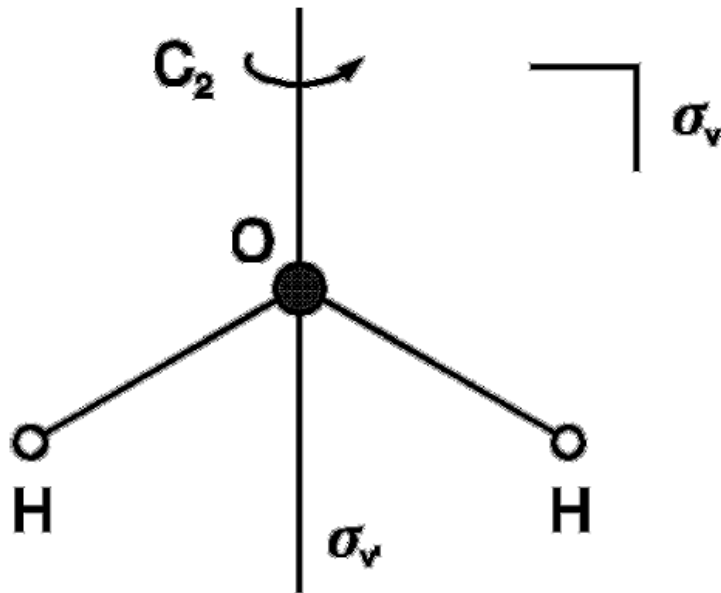
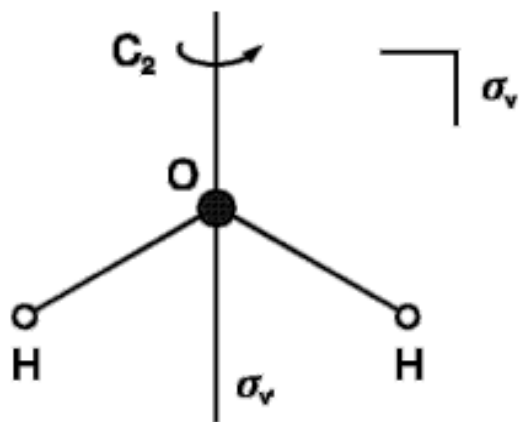


Fig. 8.4. Geometry and symmetry elements of the water molecule

symetrie molekuly vody:



ireducibilní  
representace

tabulka charakterů grupy  $C_{2v}$

symetrie grupy

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

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

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

tři módy symetrické

### konvence:

Nedegenerované módy:

A ... symetrické vzhledem k hlavní ose

B ... antisymetrické vzhledem k hlavní ose

dvojitě degenerované módy: E

trojitě degenerované módy: T, nebo F

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

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

tabulka charakterů grupy  $C_{2v}$

symetrie grupy

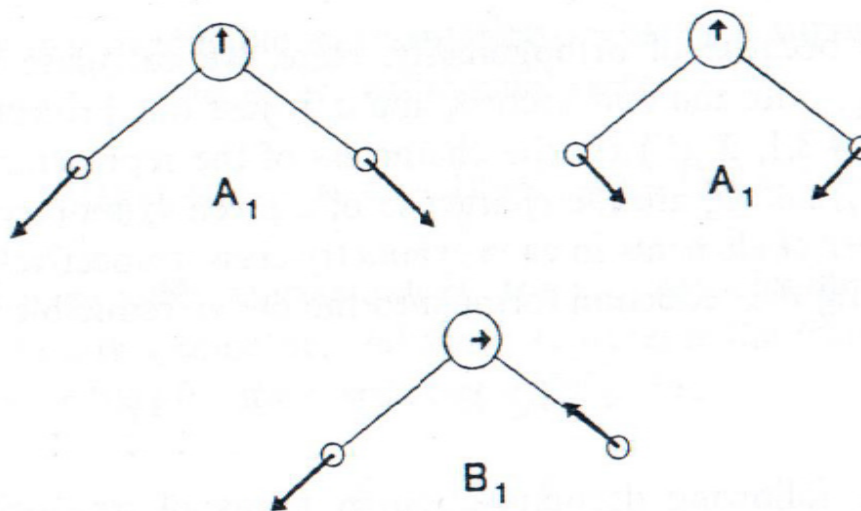
| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma'_v$ | symetrie grupy |       |
|----------|-----|-------|------------|-------------|----------------|-------|
| $A_1$    | 1   | 1     | 1          | 1           | $T_z$          |       |
| $A_2$    | 1   | 1     | -1         | -1          |          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

translace

rotace

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

Vlastní vektory vibračních módů







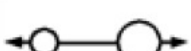

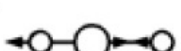


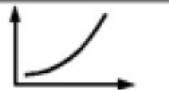






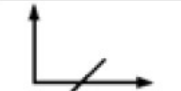
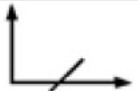
# obrázkové shrnutí symetrie a výběrových pravidel

molekula se středem inverze

molekula bez středu inverze

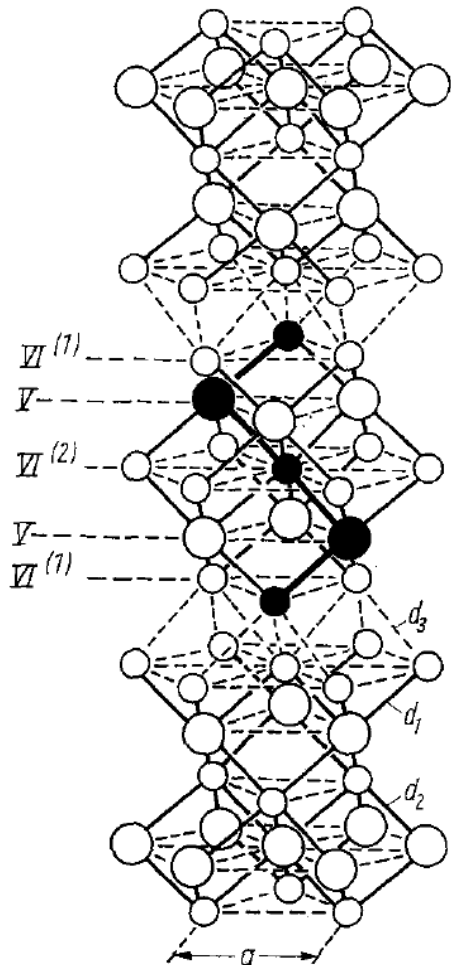
změna susceptibility

změna dipólového momentu

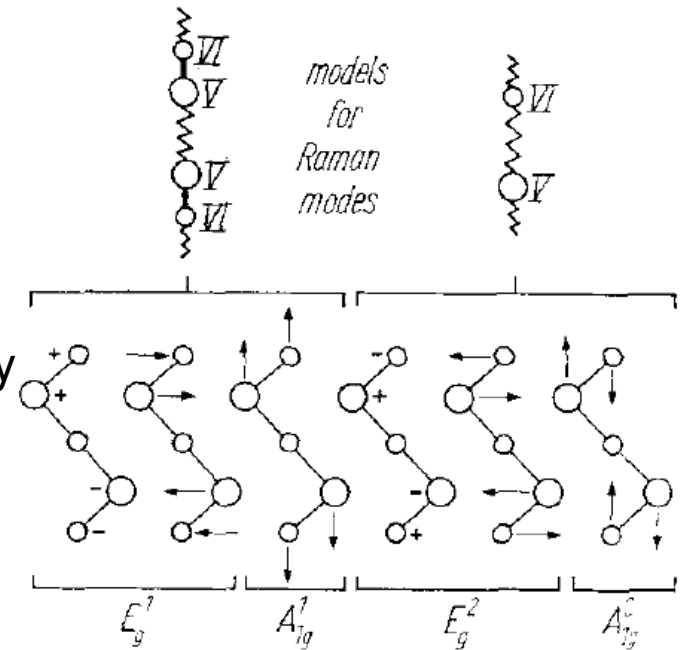
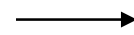
|                              |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                      |        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

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

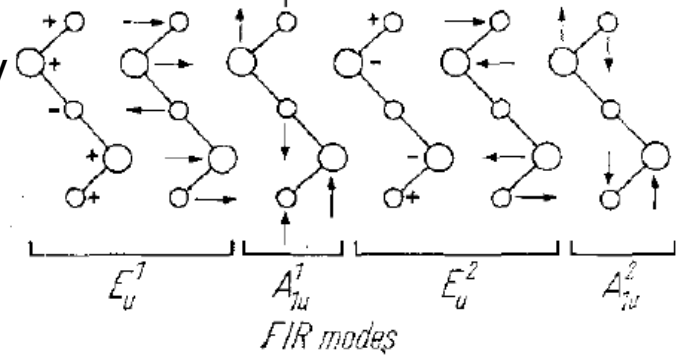
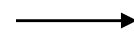
Příklad krystalu: topologický izolátor  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



Ramansky aktivní módy  
(mění susceptibilitu)



infračerveně aktivní módy  
(indukují dipól)



prostorová grupa  $R3m(D_{3d}^5)$

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

3 dávají vzniknout akustickým módům

12 je optických:

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

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

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



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

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

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

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

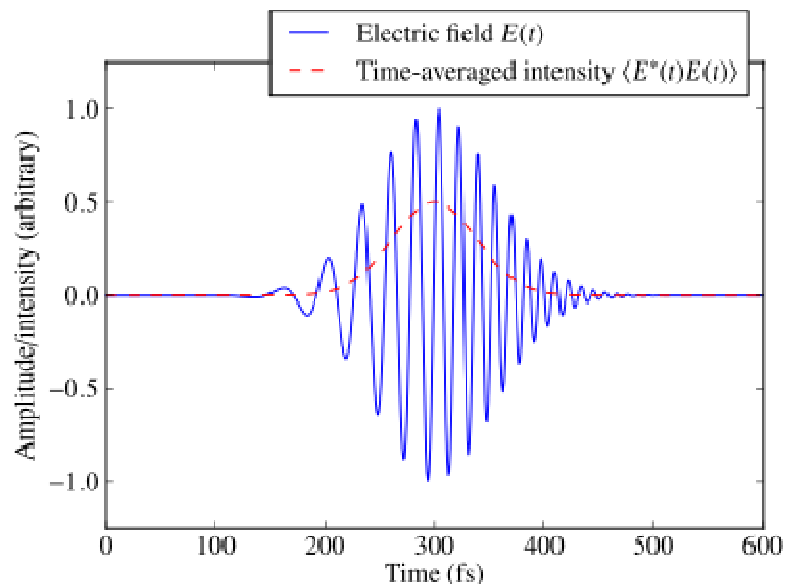


# časově rozlišená spektroskopie

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

Příklady:

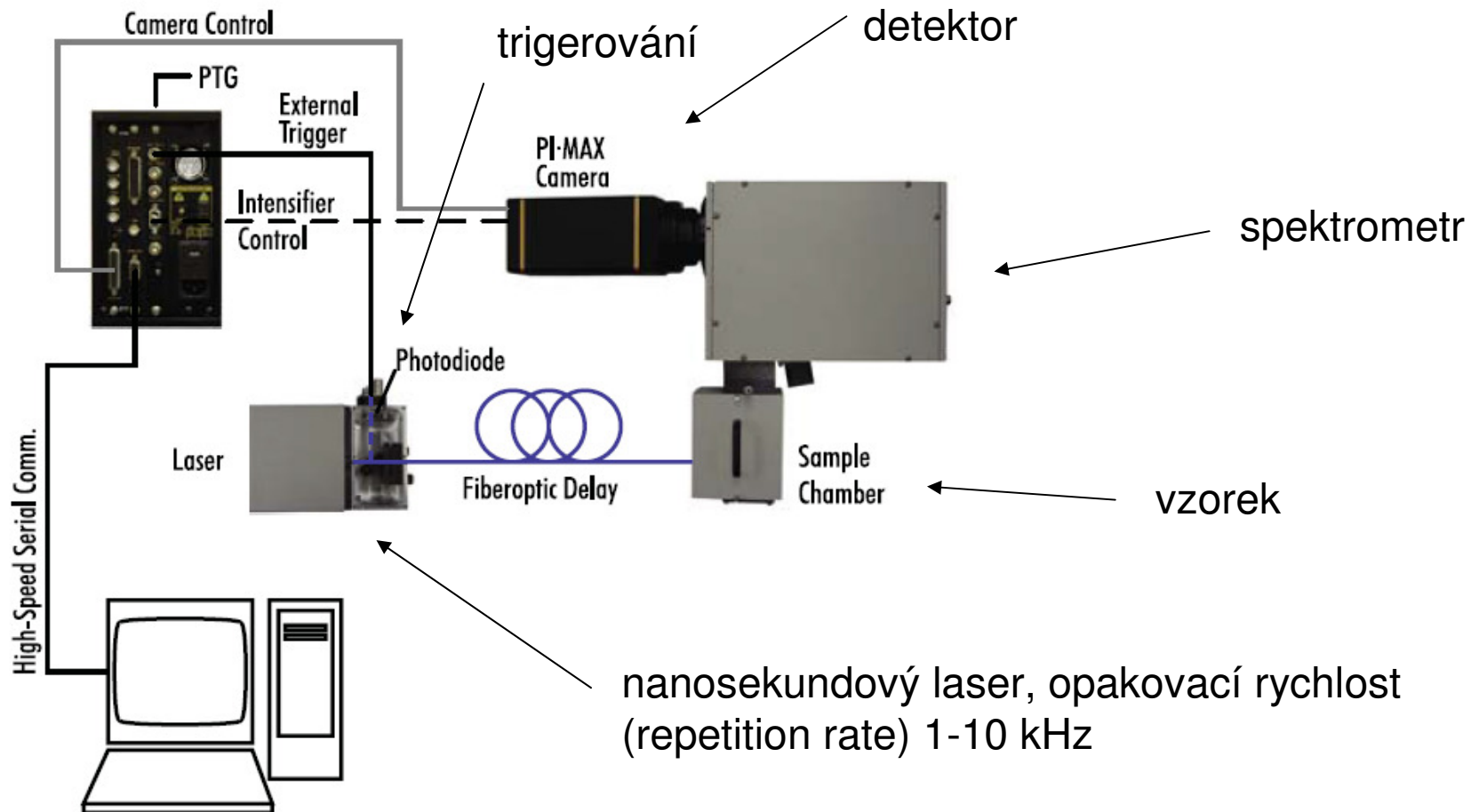
- časově rozlišená fluorescence (luminiscence)
- časově rozlišená absorpční/reflexní spektroskopie, typicky NIR-VIS
- časově rozlišená THz spektroskopie, generace THz záření pomocí fs pulzů
- časově rozlišená fotoemise



simulace pulzu pulsního laseru  $\sim 100$  fs

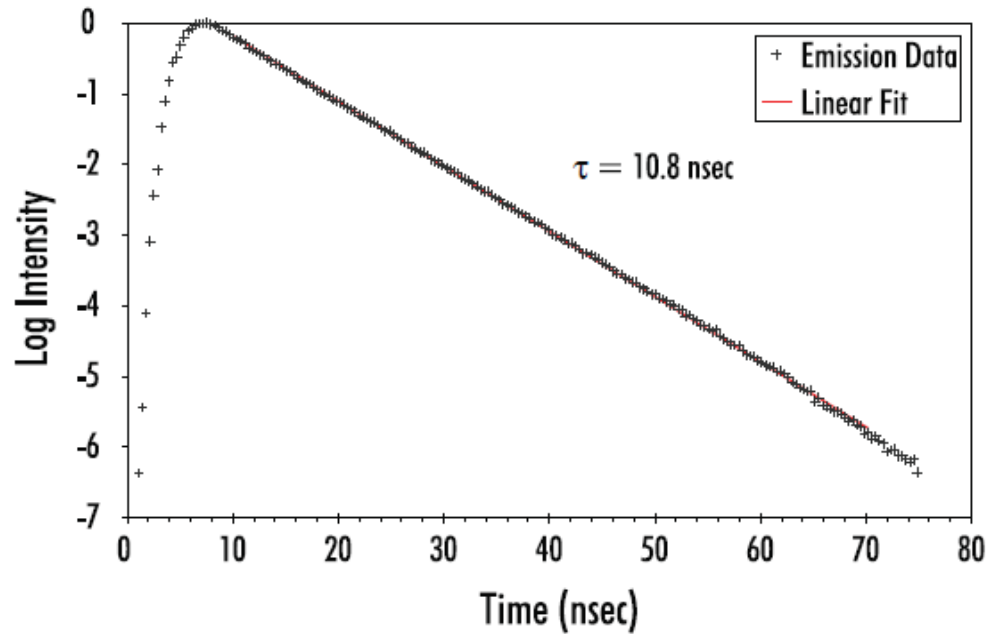
zdroj: wiki, ultrashort pulses

# asově rozlišená luminiscence (fluorescence)

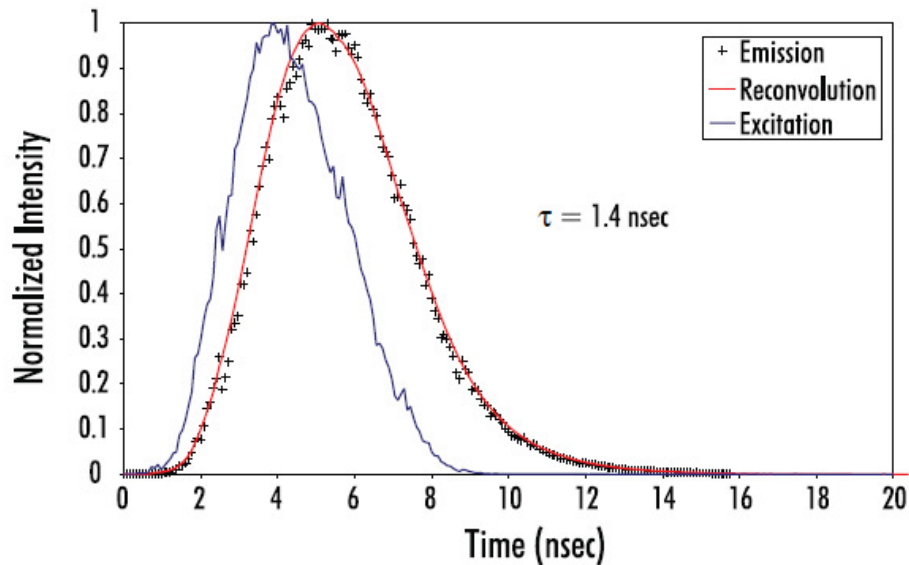


elektronika vyčítá intenzitu na detektoru synchronně s pulsy od laseru pomocí spuštění s referenčním signálem

# asově rozlišená luminiscence (fluorescence)



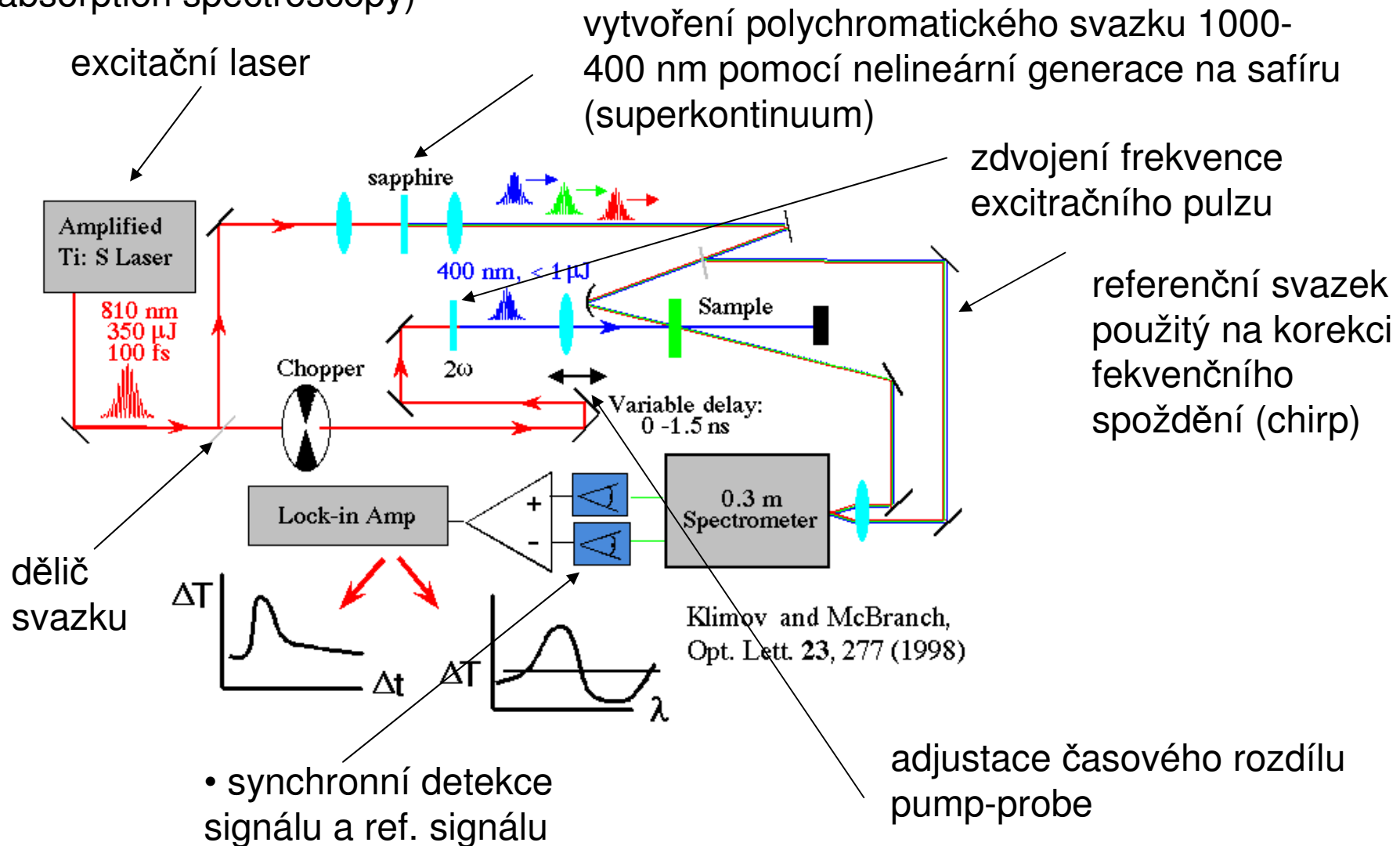
Vyhasínání luminiscence pro případ, kdy doba života je větší než doba pulsu. vzorek: 9-kyanoantracen



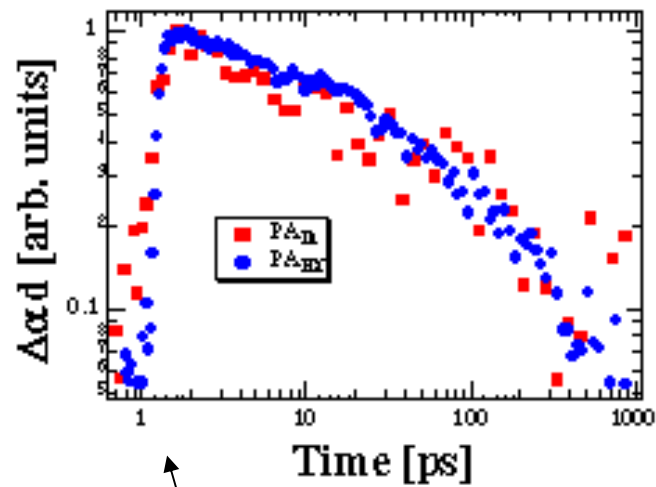
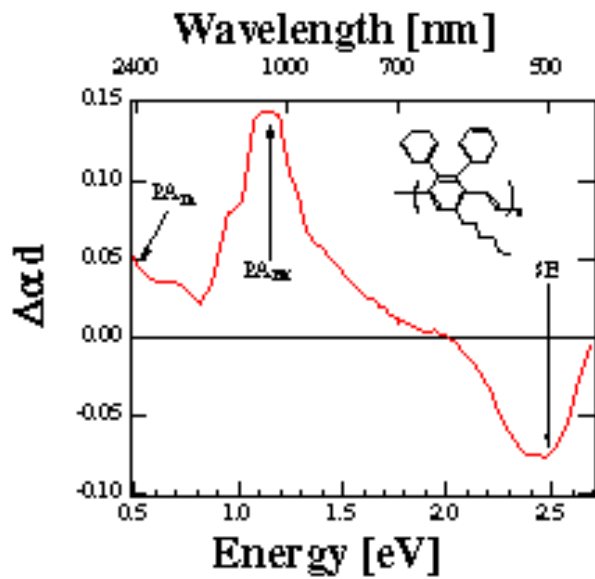
Luminiscence v případě, kdy doba života je kratší než doba pulsu. (vzorek: 1.4-bis (5-phenyloxazol-2-yl) benzen

# 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  $2\omega$  Ti:S laseru (transient-absorption spectroscopy)



# asově rozlišená absorpční spektroskopie (transient absorption spectroscopy)

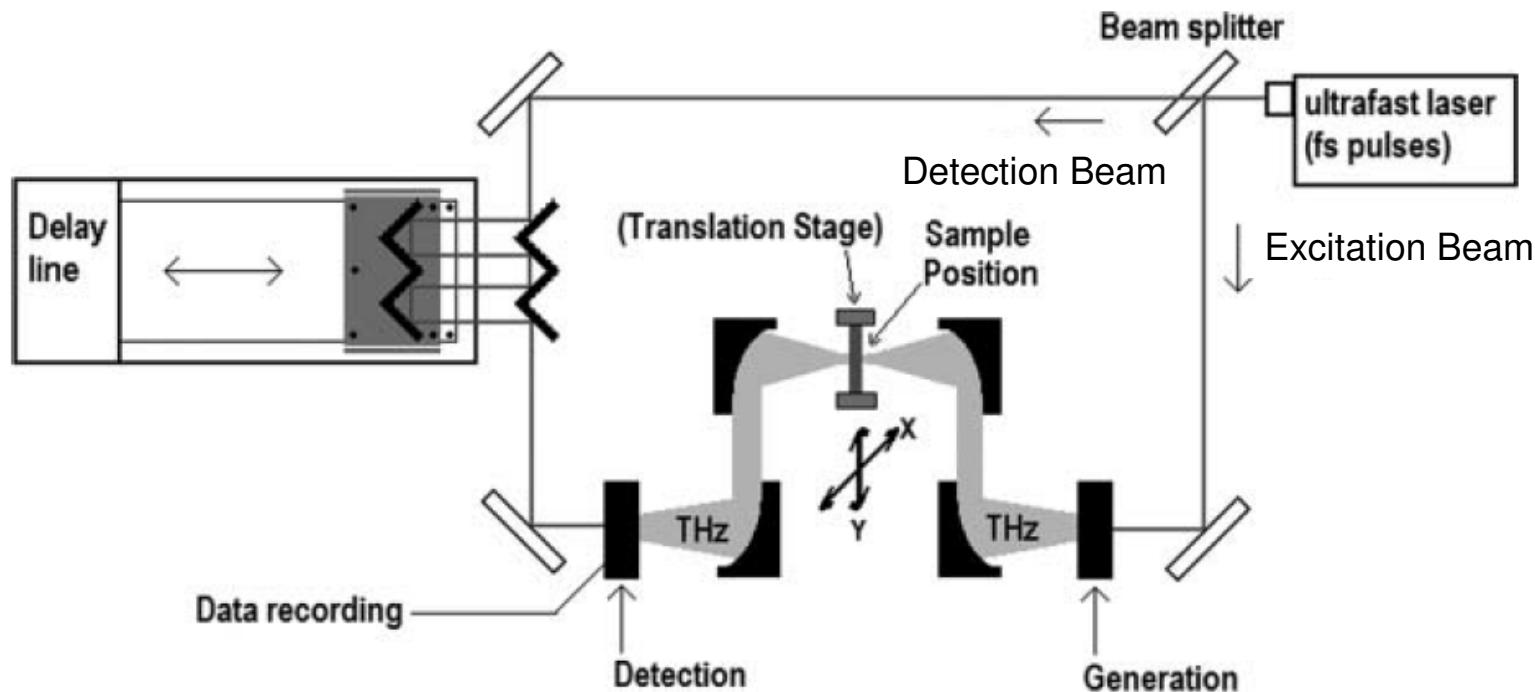


zdroj: Klimov a Mcbranch, Opt. Lett. (1998)

absorpční koeficient vybraných pásů v časovém odstupu po excitaci s  $\sim 100$  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.

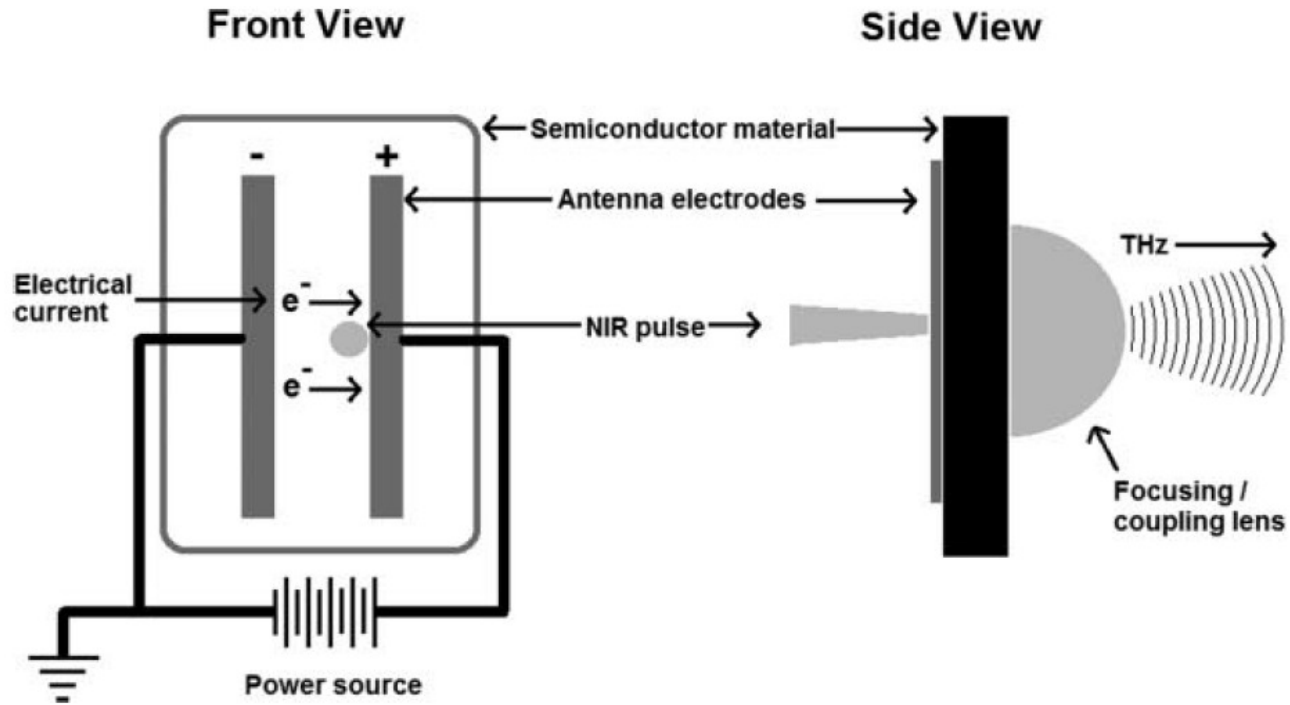
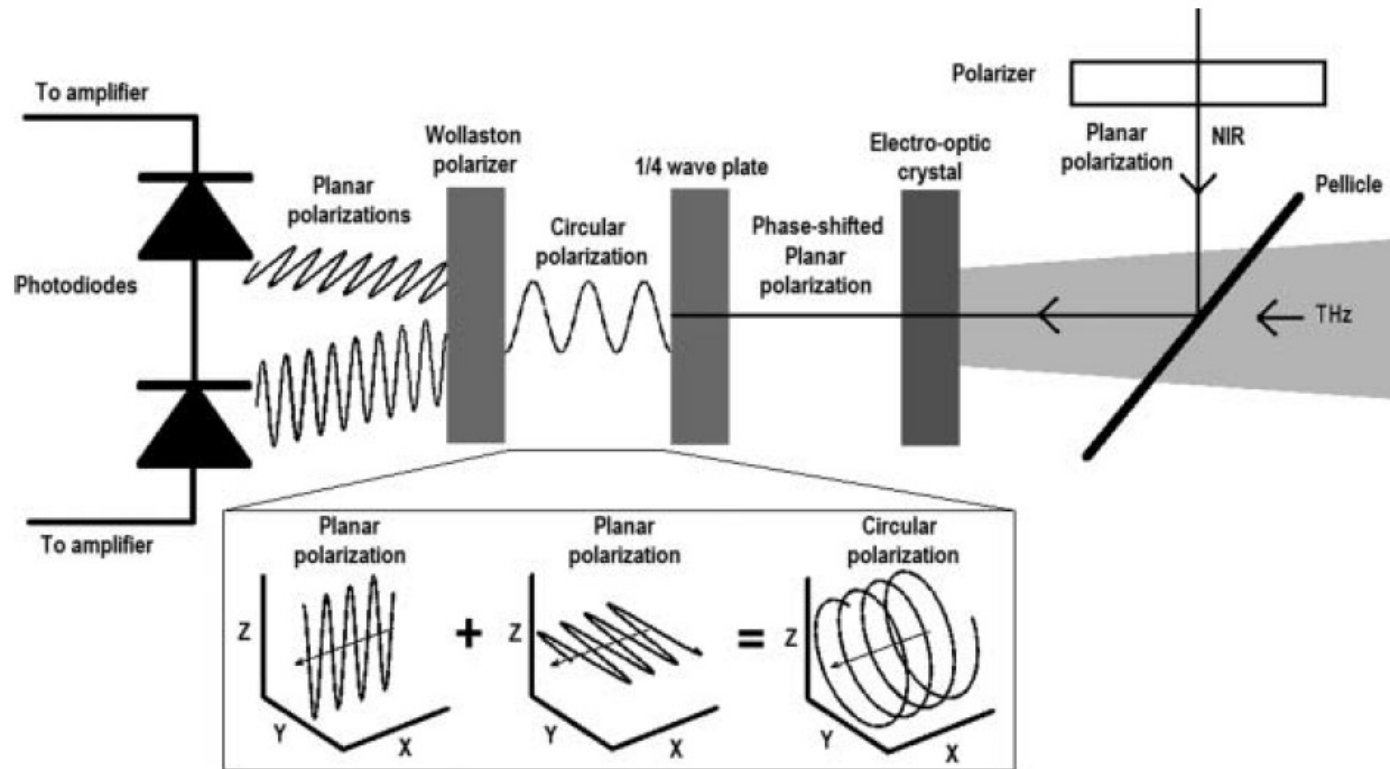


Figure 2. Schematic diagram of a typical biased semiconductor THz emitter.

- 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.

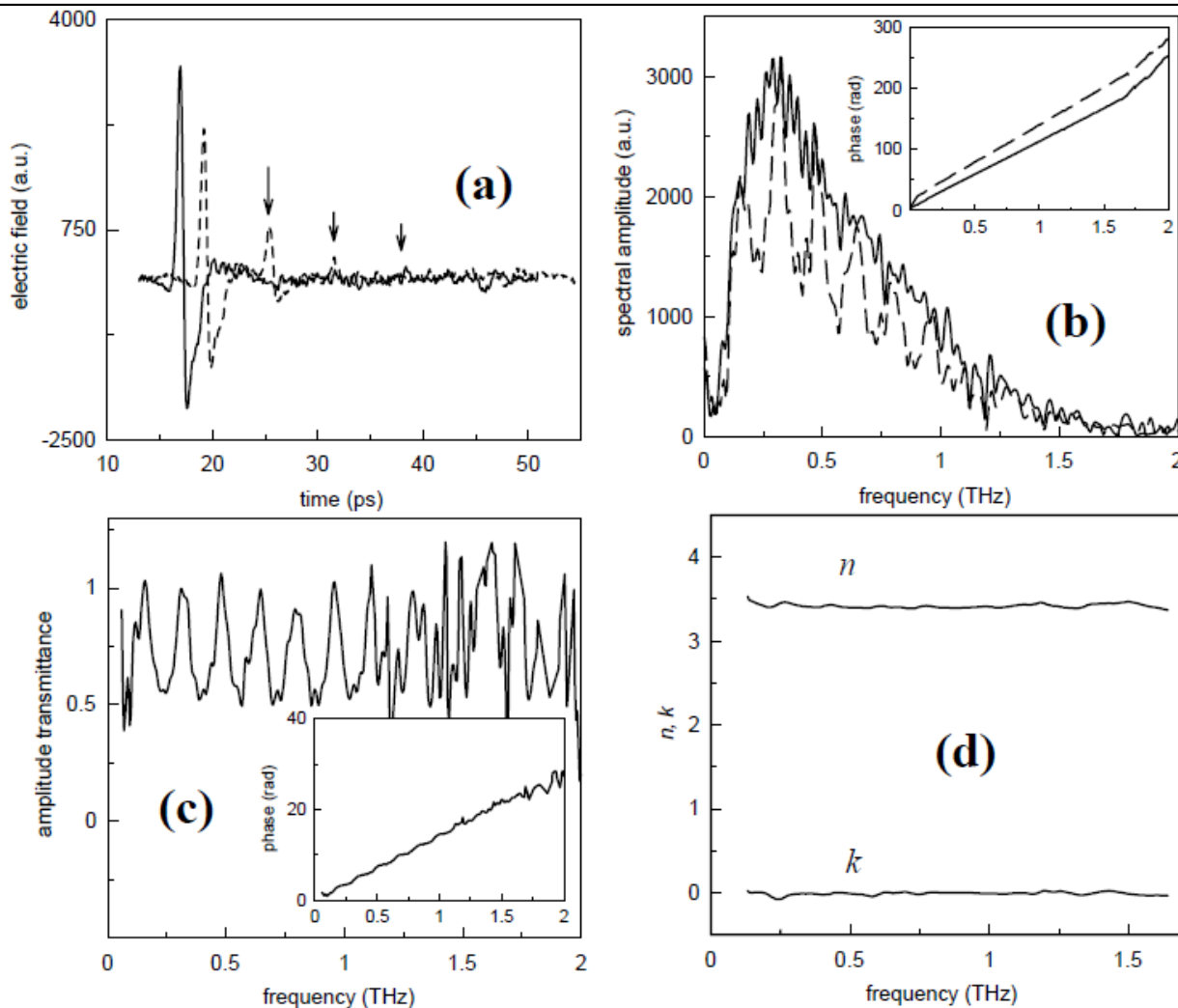
# Princip generace a detekce THz záření v TD THz spektr.



**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.

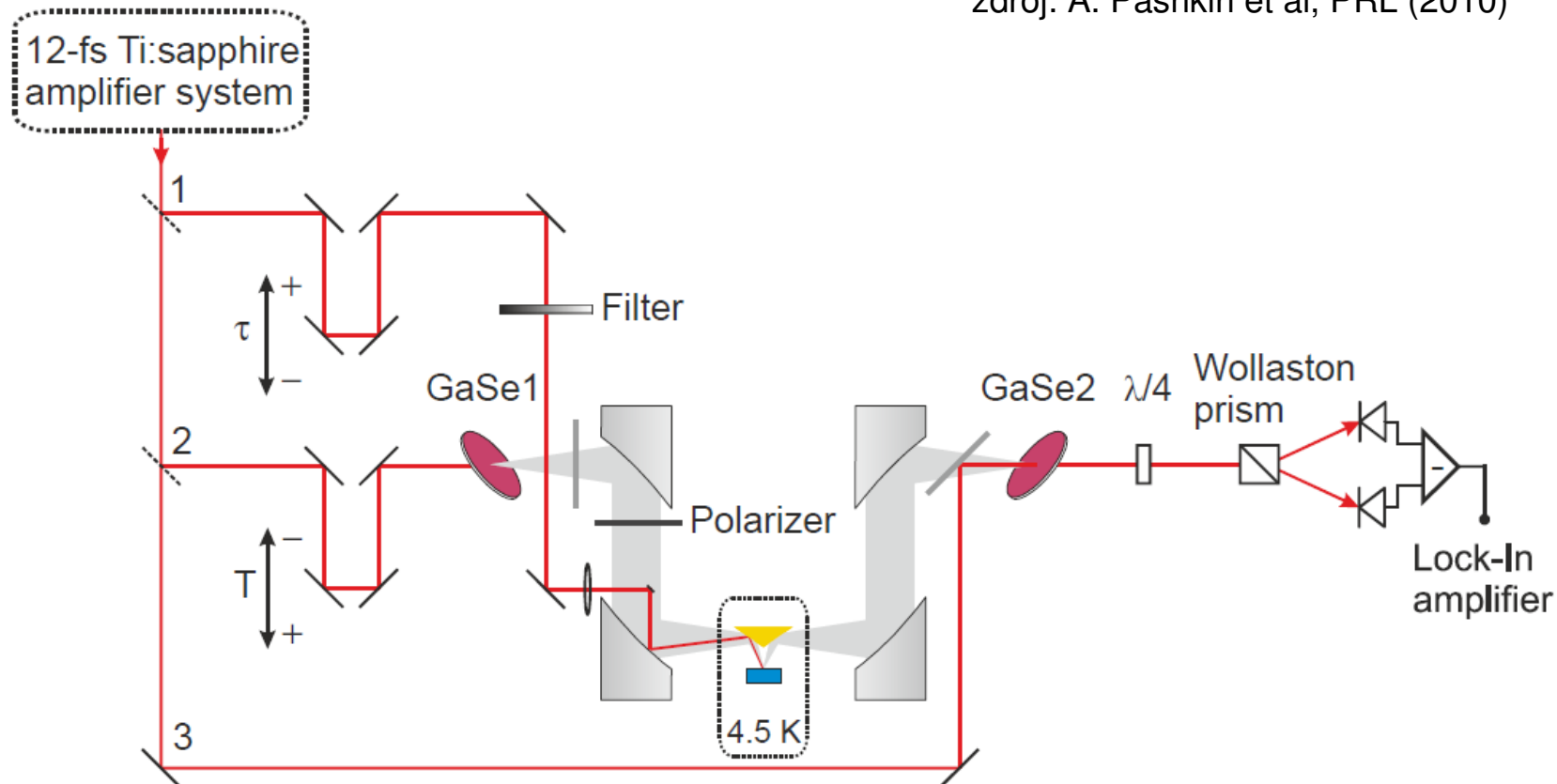
- Lze tedy vypočítat přímo obě části dielektrické funkce bez použití Kramersových-Kronigových transformací

- 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

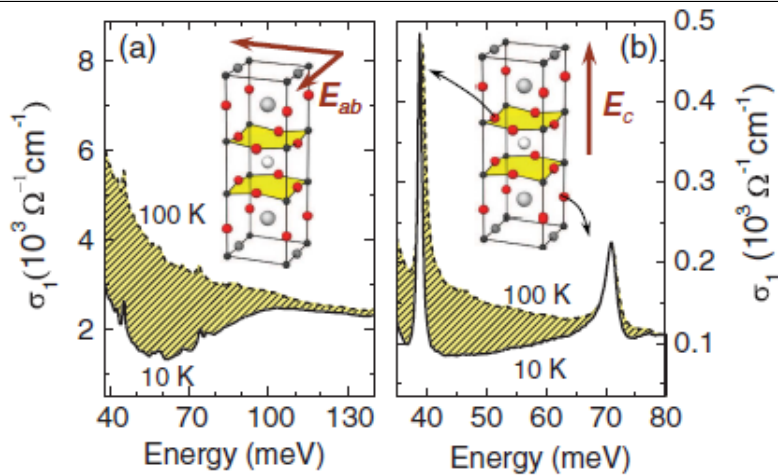


FIG. 1 (color). Optical conductivity  $\sigma_1(\omega)$  of YBCO in the SC ( $T = 10$  K, solid curve) and normal ( $T = 100$  K, broken curve) states for (a)  $\mathbf{E} \perp c$  and (b)  $\mathbf{E} \parallel c$ . Insets: Unit cell of YBCO and directions of the probe electric field. The oxygen ions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

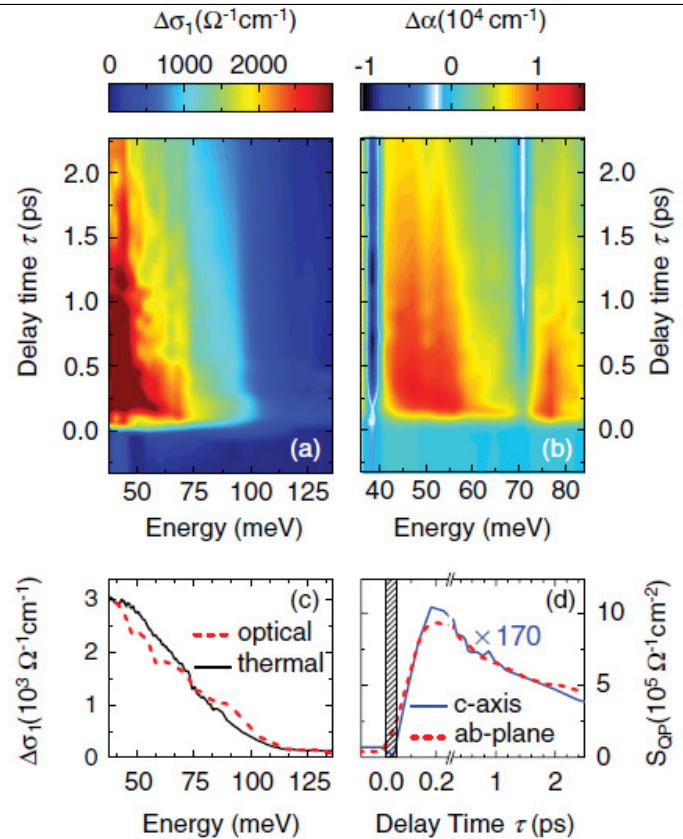


FIG. 2 (color). 2D optical pump-THz probe data: (a) Pump-induced changes  $\Delta\sigma_1(\omega, \tau)$  as a function of the photon energy and the pump delay time  $\tau$ , for  $\mathbf{E} \perp c$ . (b) Corresponding changes of  $\Delta\alpha(\omega, \tau)$ , for  $\mathbf{E} \parallel c$ . Both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

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

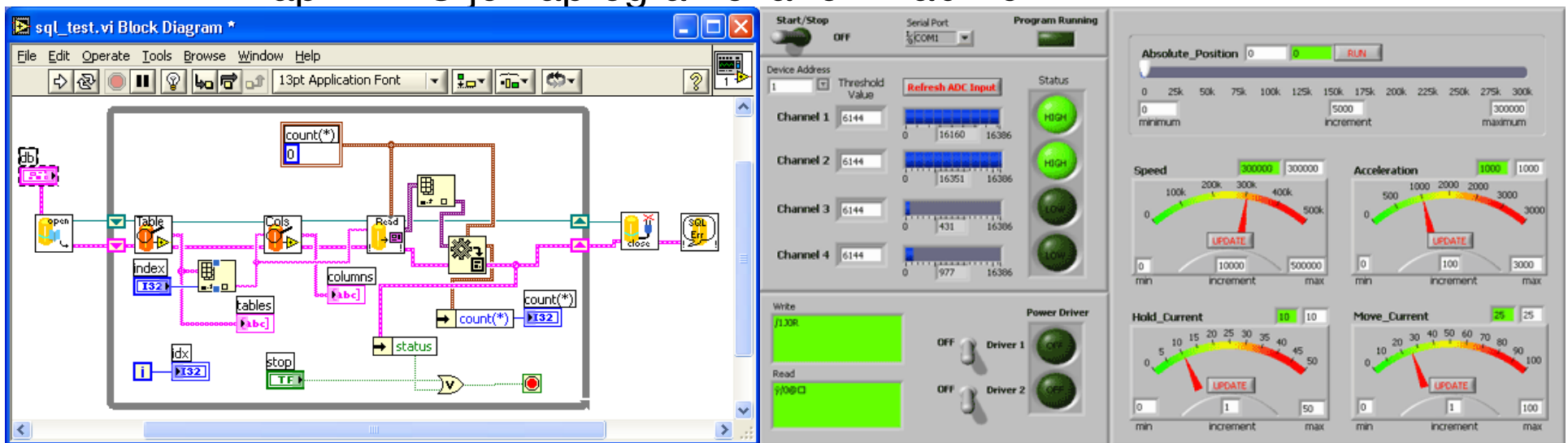
# Ovládání experimentu počítačem

- kolik jazyků umíš, tolikrát jsi ...  
existuje předmět F3300 Řízení experimentu počítačem, doc. Brablec
- nízkoúrovňové jazyky: c, c++, (a další jako fortran)
  - výhody: velká rychlost, numerická knihovna GSL
  - nevýhody: dlouhý kód, nutnost vytvoření hardwarové komunikace, nepřenositelný mezi platformami
  - rada (některých) zkušených: vyhni se nízkoúrovňovým jazykům pro ovládání experimentu, resp. kombinuj vysokoúrovňový a nízkoúrovňový jazyk
- vysokoúrovňové jazyky:
  - python:
    - interpretovaný jazyk, tedy univerzálnější ale pomalejší
    - důraz na jednoduchost
    - velké množství dobře dokumentovaných utilit pro komunikaci s hardwarem
    - přenositelný mezi platformami, ale potřebuje instalaci pythonu
    - často používaný v praxi
    - velké numerické knihovny (numpy, scipy) používané velmi často i teoretiky

- vysokoúrovňové jazyky:

- LabView

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



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

## Rozhraní mezi přístrojem a počítačem

- seriový port
- GPIB
- USB
- LAN



## Sériový port



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

## ukázka komunikace přes sériový port v pythonu 2.7

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

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

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

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

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

# GPIB (general purpose interface bus)



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

# ukázka USB komunikace v pythonu 2.7 přes VISA

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

```
#Demo pro studenty na ovladani Source Measurement Unit Keithley 2450 pro měření proudu
```

```
import visa
```

```
rm = visa.ResourceManager()
```

```
res = open("VISAresources.txt",'w')
```

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

```
keithley = rm.get_instrument("USB0::0x05E6::0x2450::04039713::INSTR") #definice objektu s USB adresou
```

```
print(keithley.ask("*IDN?")) # univerzalni prikaz na identifikacni (odezvu) pristroje
```

```
keithley.write(":SOUR:VOLT 1) # nastav napeti 1V ve voltech
```

```
print "proud je:", keithley.ask("MEAS:CURRENT?") # preciti proud
```

## syntaxe typu portů VISA (resources)

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

GPIB - GPIB komunikace

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

PXI keyword - PXI and PCI resources.

TCPIP - Ethernet communication.

## syntaxe typu portů VISA (resources): příklady

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

dodatky

# in-situ napařování, C. Homes et al.

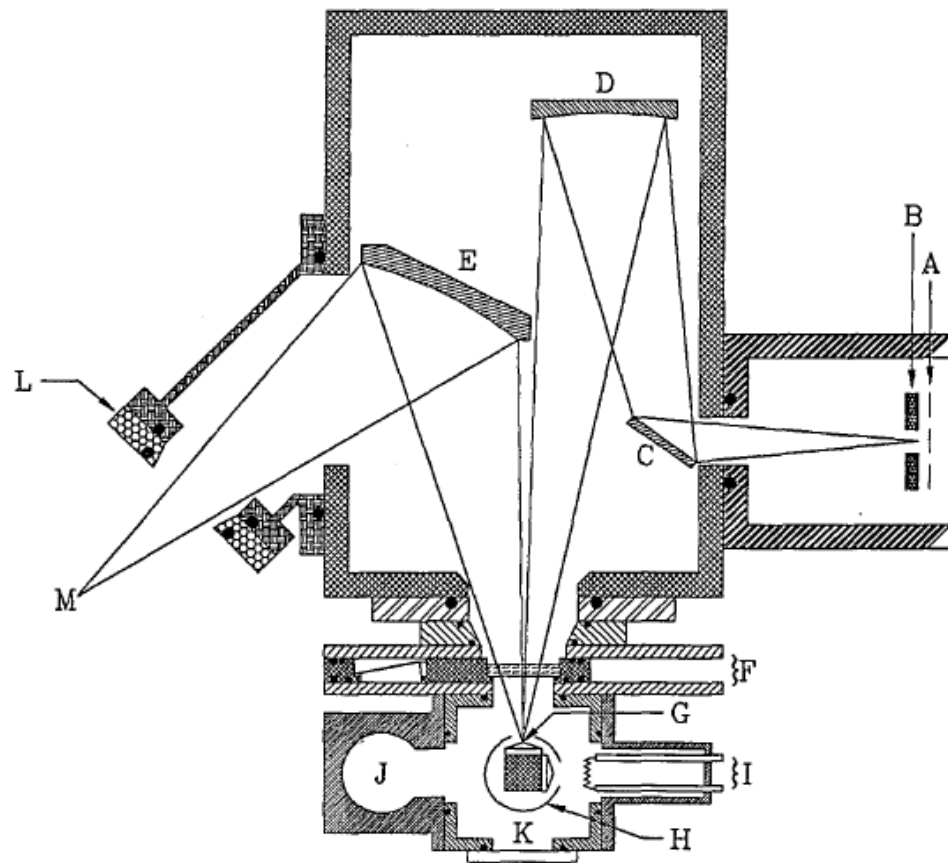
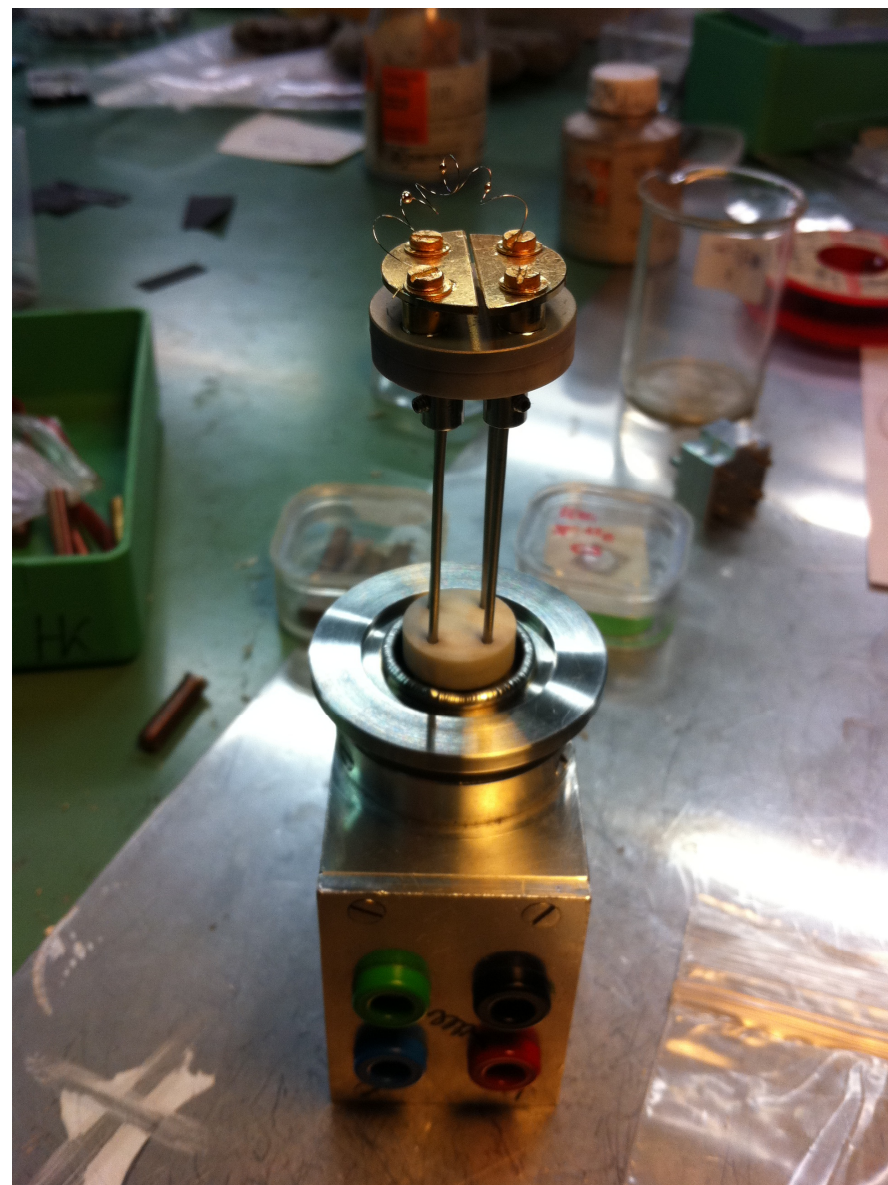


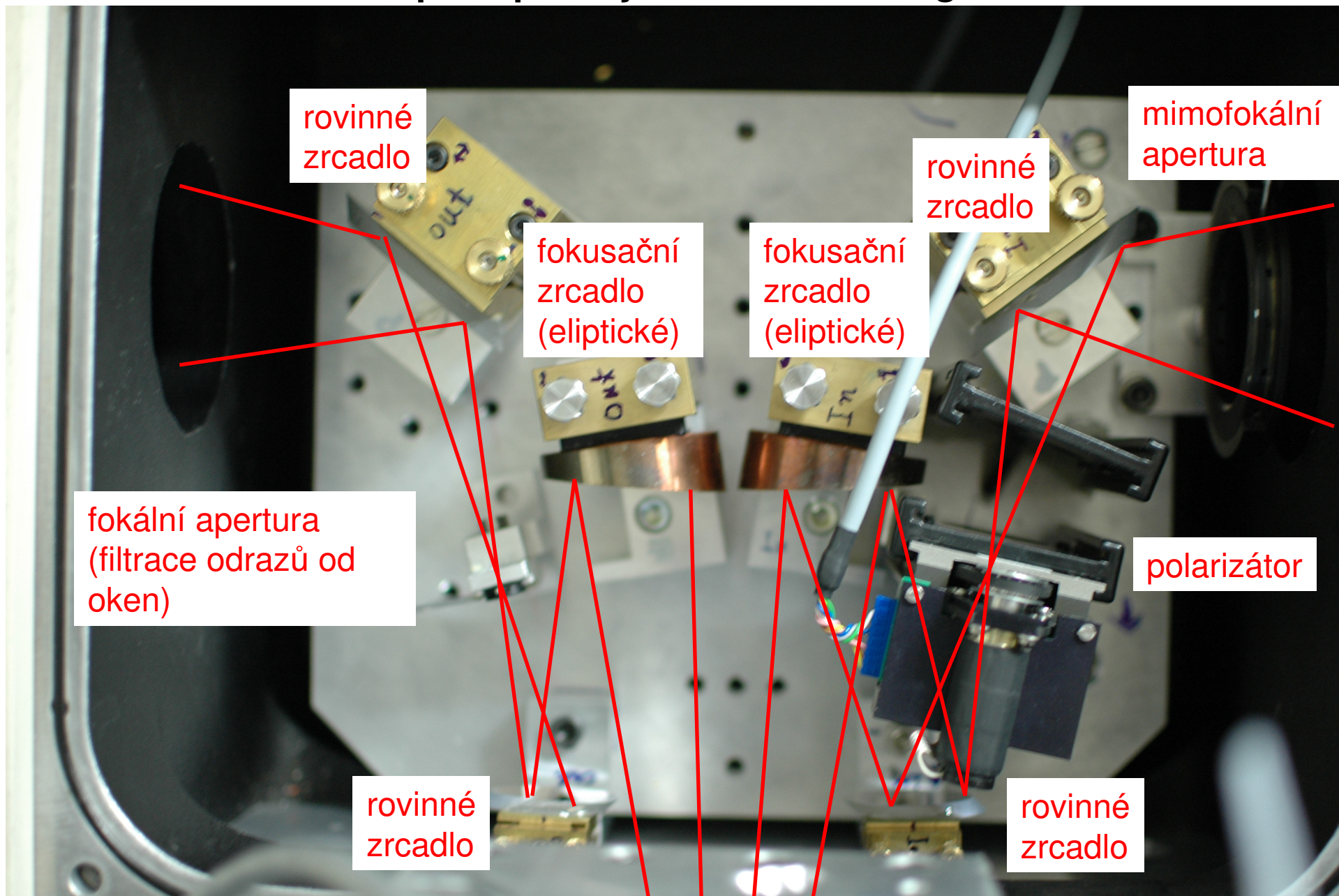
Fig. 2. Horizontal optical arrangement of the reflectance module. The following elements are used: A, vibrating blade chopper; B, adjustable aperture; C, plane mirror; D,  $f/8$  toroidal mirror; E,  $f/2.5$  toroidal mirror; F, sliding window holder shown with the thick window in position; G, cold tail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

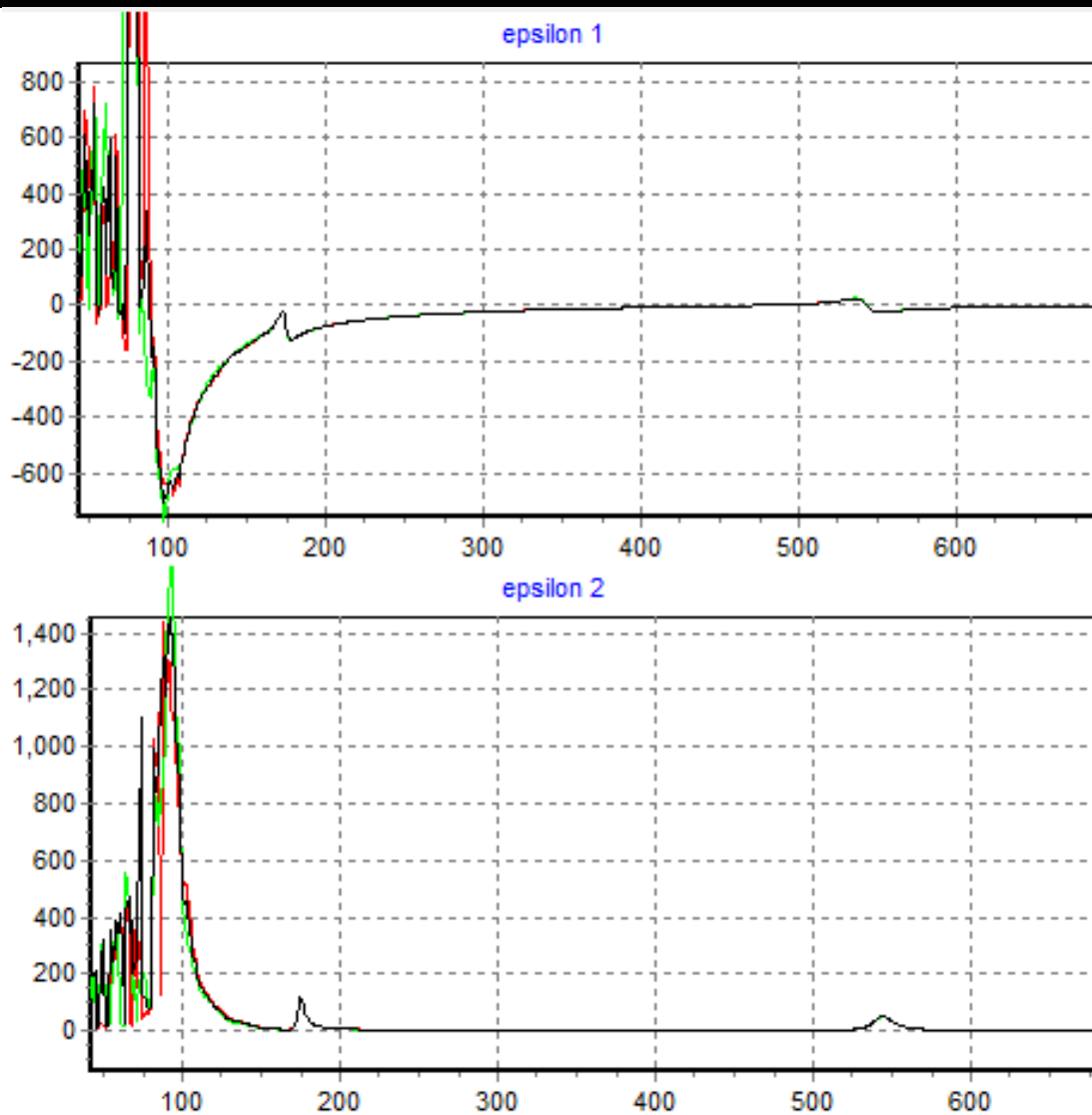
přepočítání na pseudo dielektrickou funkci (se znalostí úhlu dopadu).

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

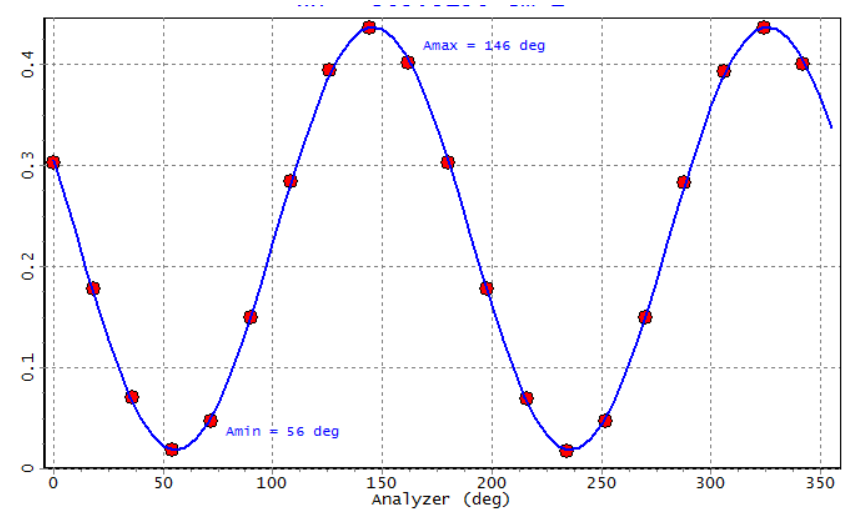
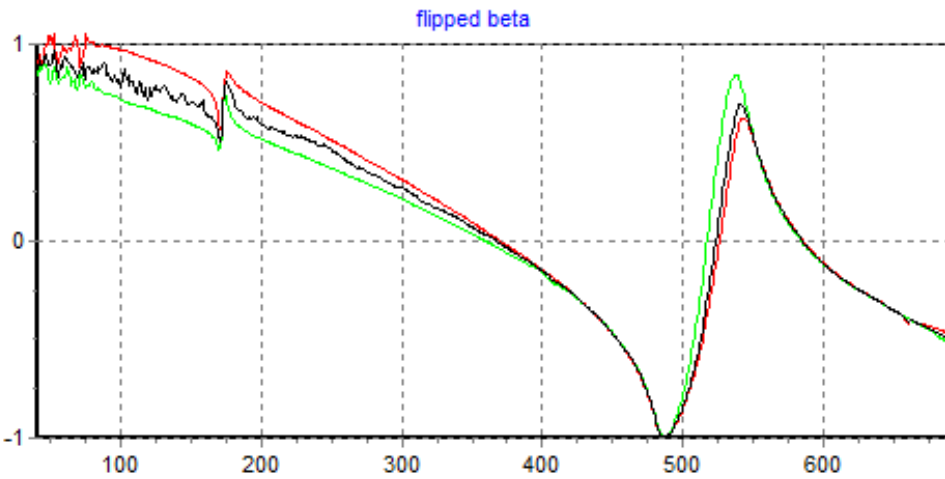
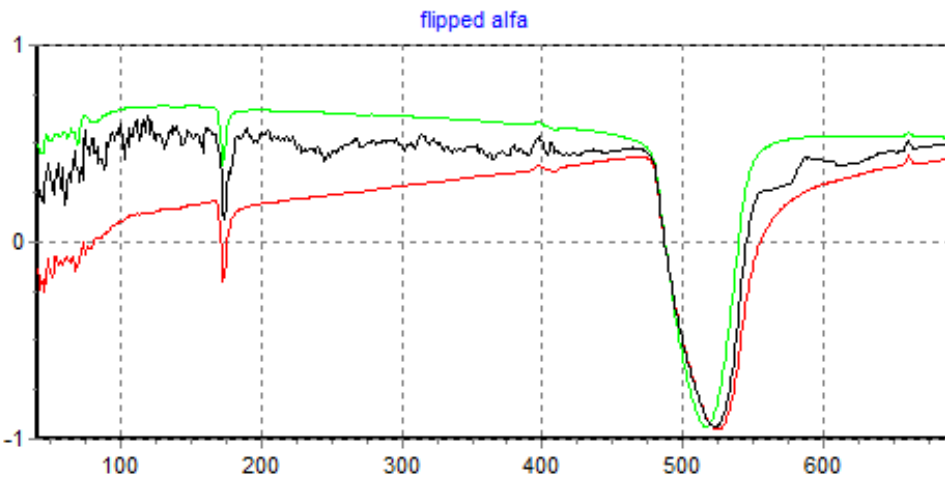
- referenčního normálu jako při měření odrazivosti
- extrapolací nutných pro Kramersovy-Kronigovy relace



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

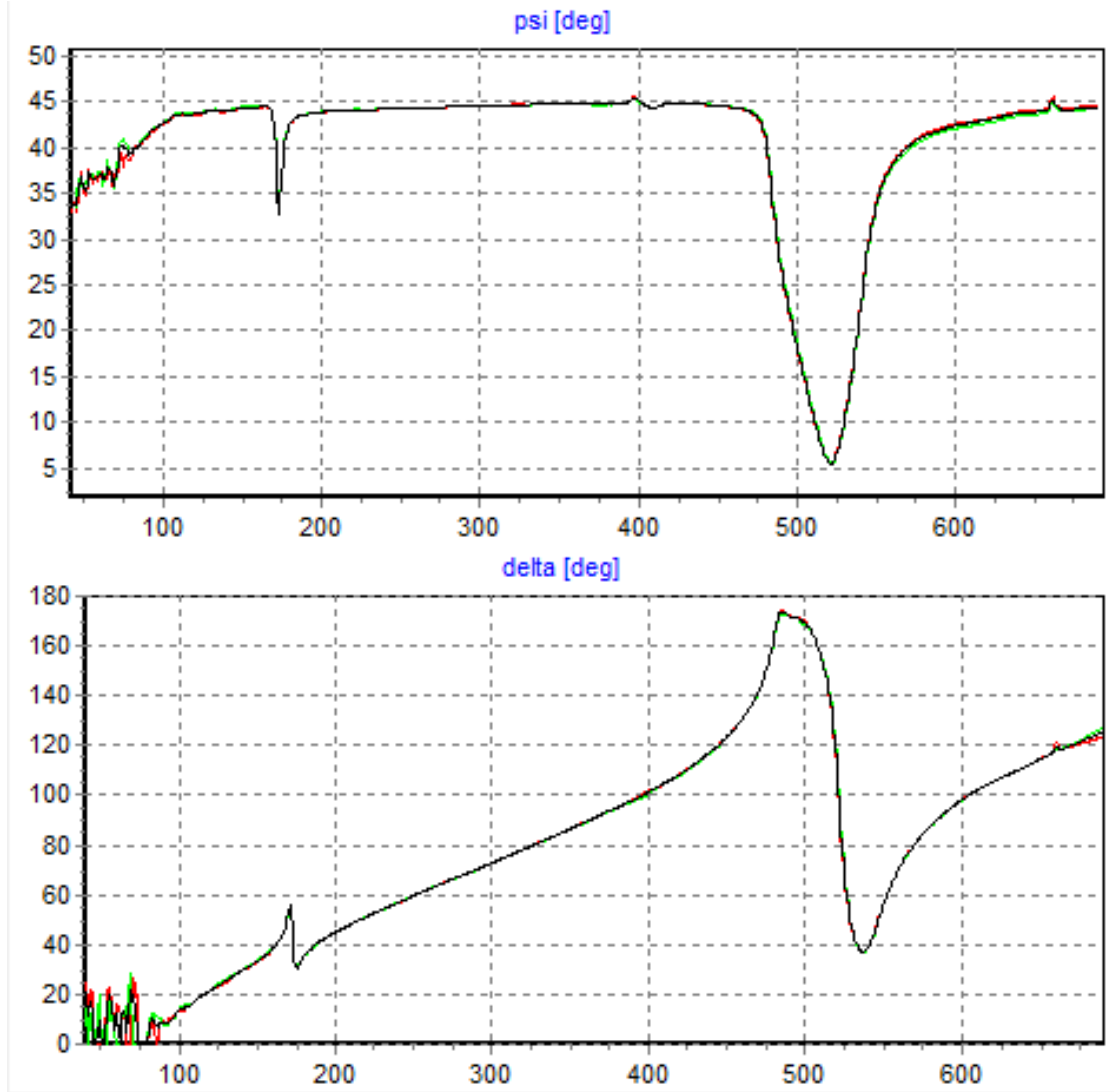
# elipsometrie = samokalibrující se technika

## krok 3=>

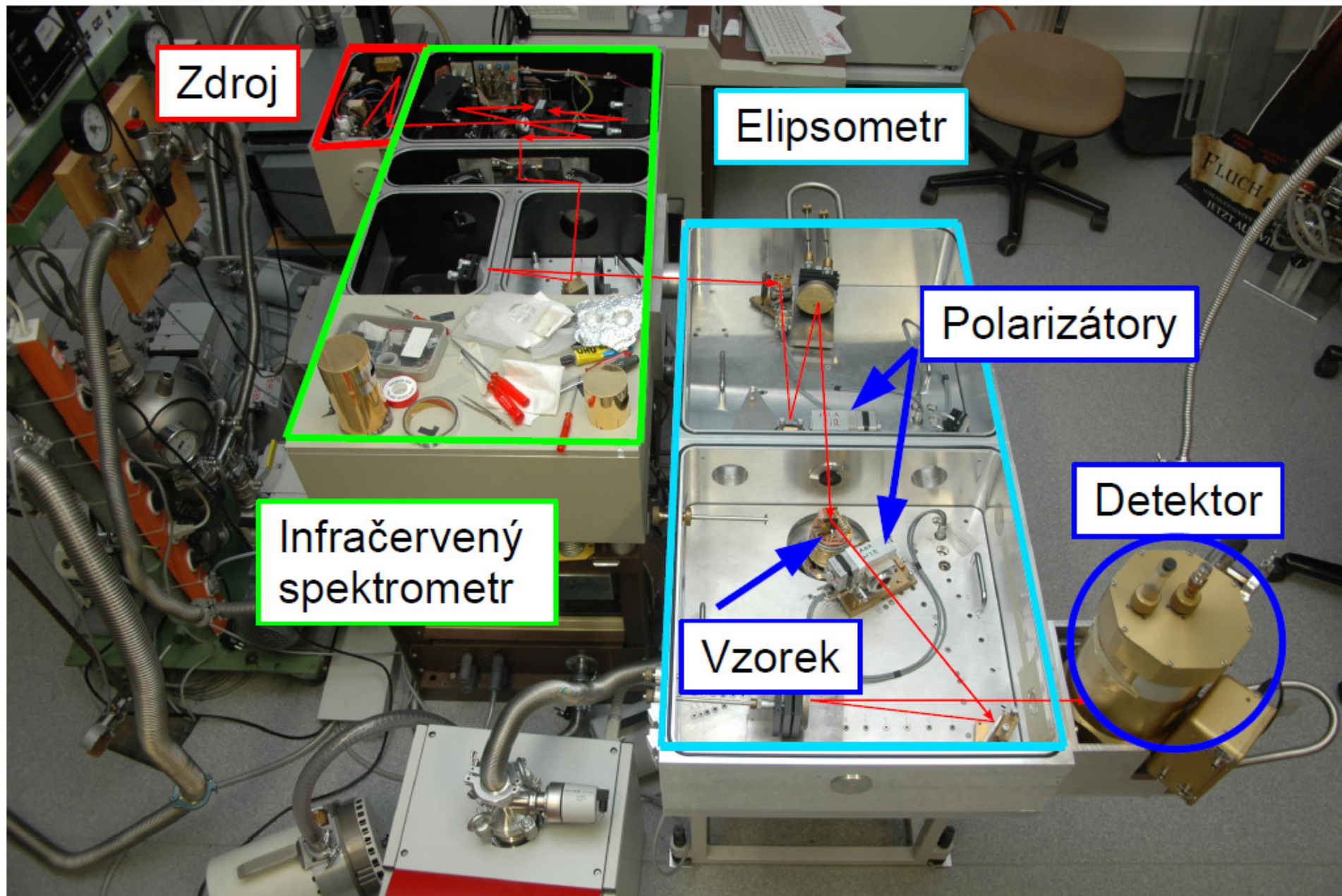
kalibrace nulových poloh  $P_0$  a  $A_0$ . Hledání  $P_0$  a  $A_0$  takových, aby se  $\Psi$  a  $\Delta$  od měření na  $P$  a  $-P$  shodovaly.

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

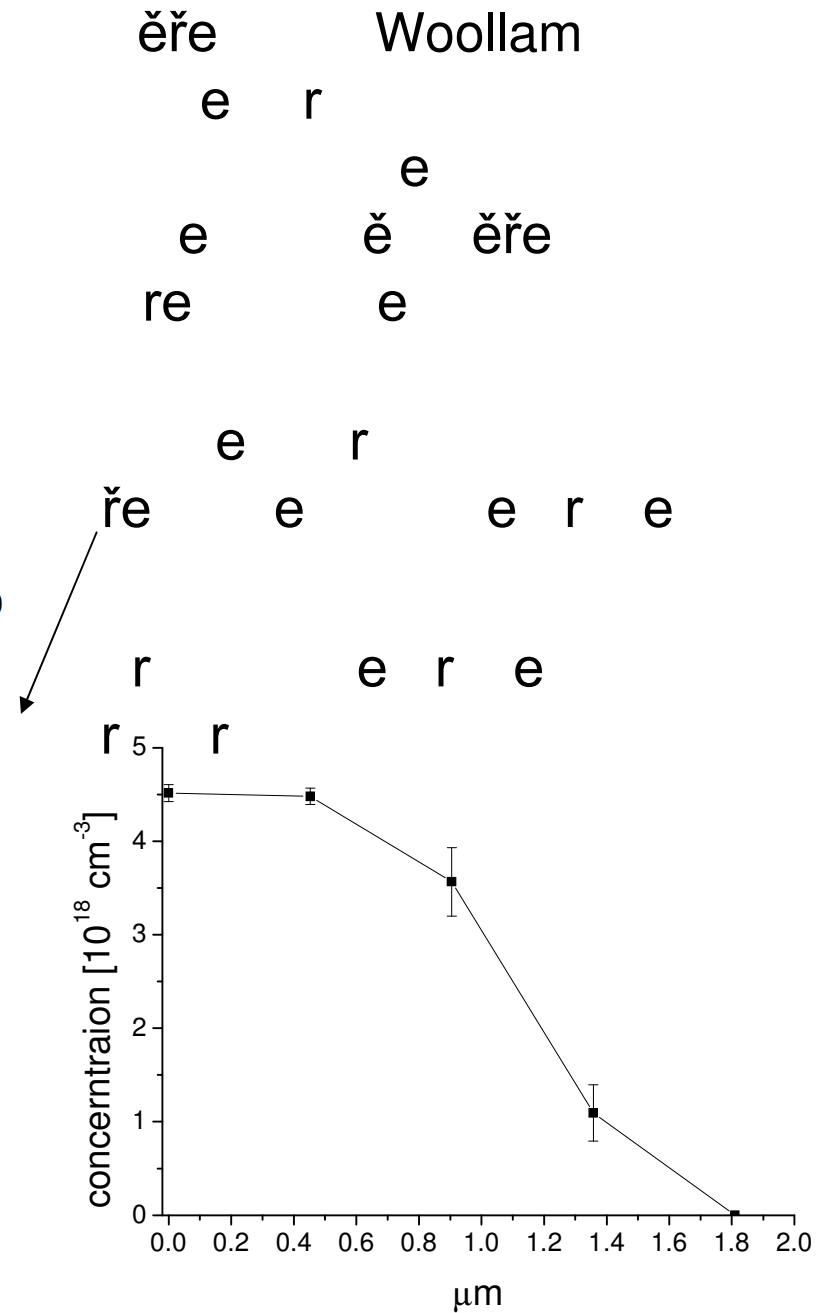
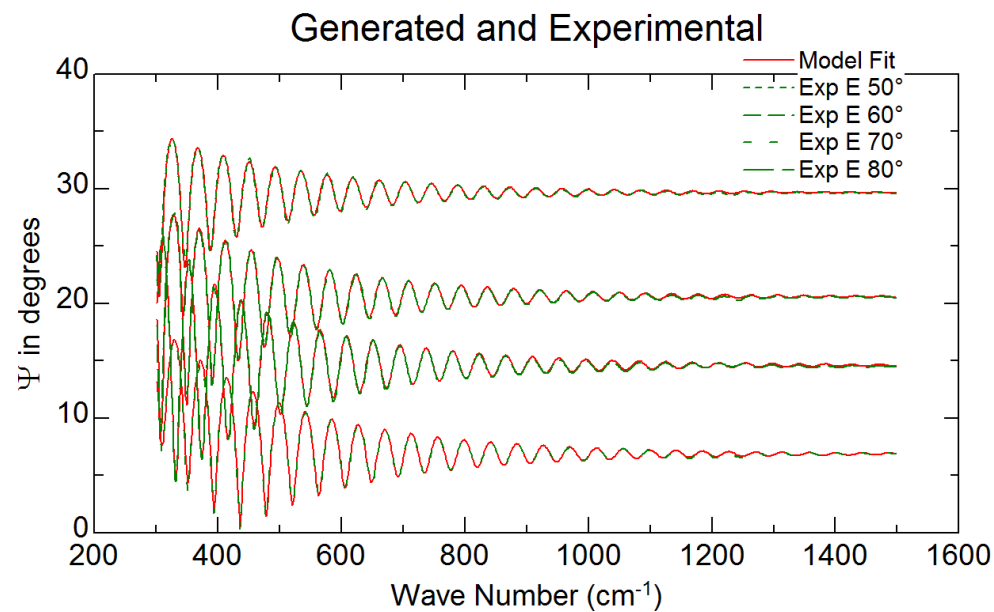
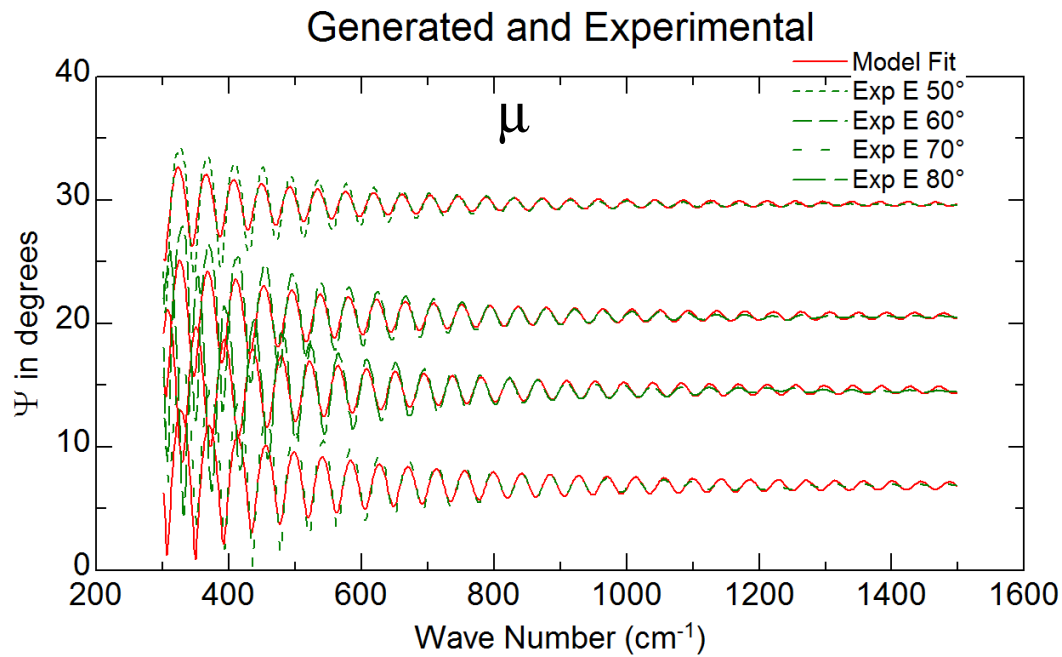
Korektně zkalibrované  $\Psi$  a  $\Delta$  jsou typickým výstupem komerčních elipsometrů



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



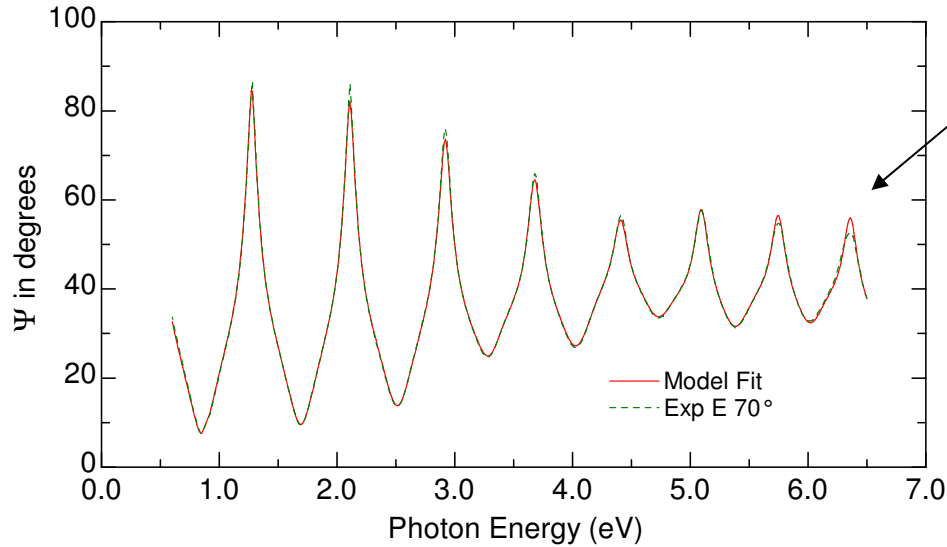
# MIR příklad: epitaxní Si vrstva na dopovaném Si





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

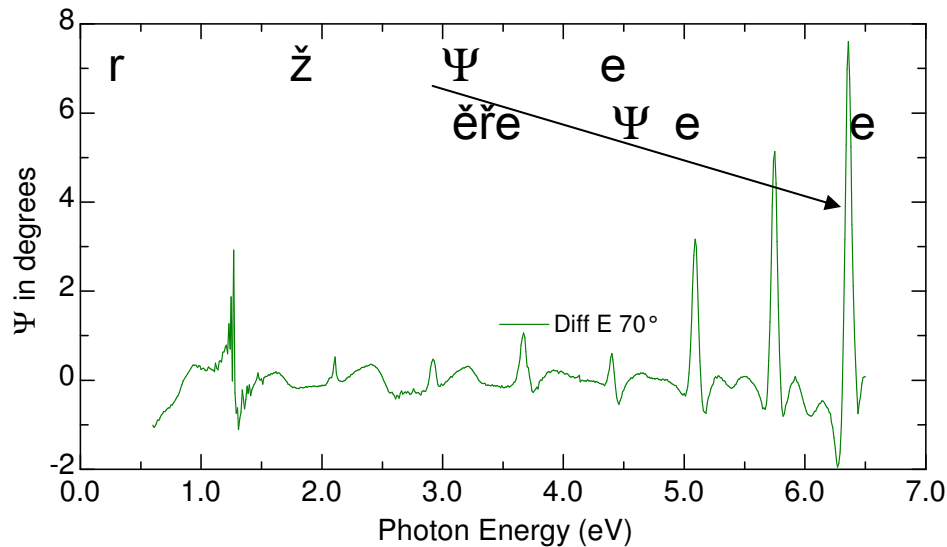
Generated and Experimental



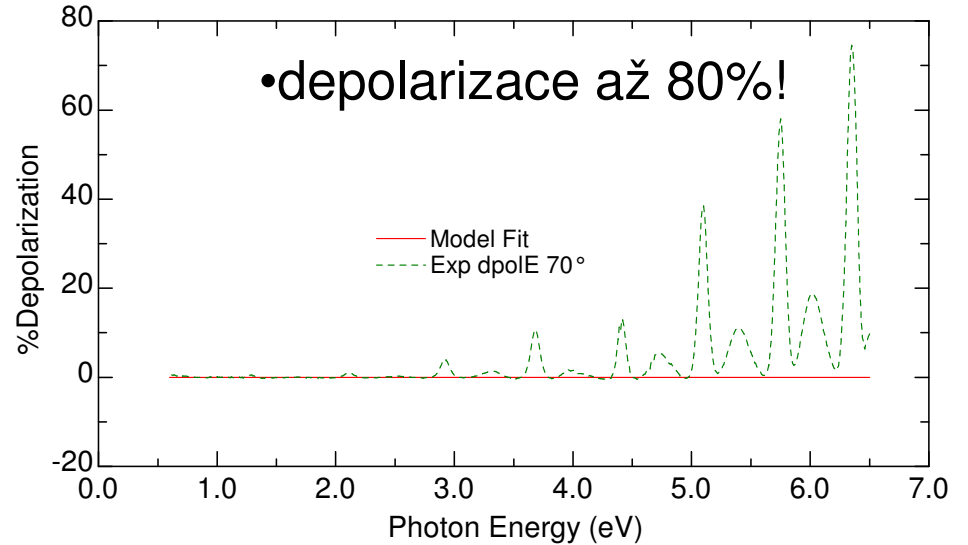
ěře

ř  
ě  
ě  
r

Difference: Generated-Experimental Data



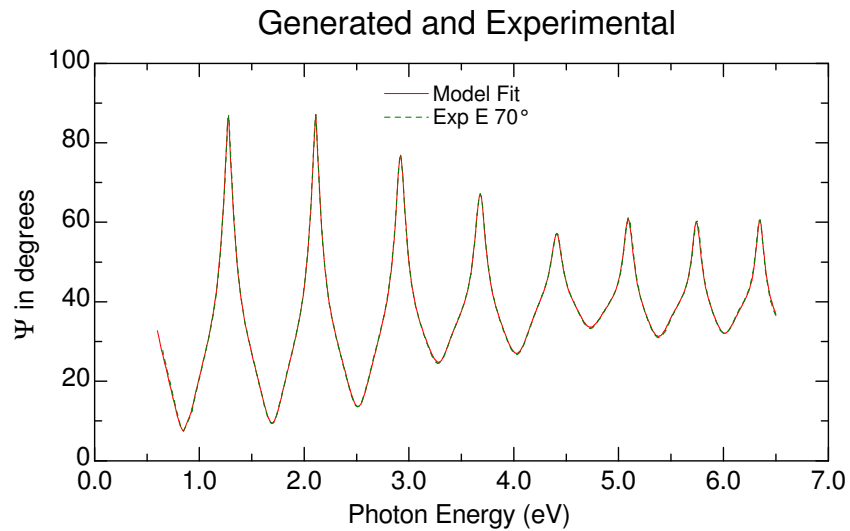
Generated and Experimental



co je špatně?

- vzorek? (nehomogenní vrstva?)
- měření?

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



ěř      ř ě  
ěř      μ

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

