

Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 3: Základní schéma disperzního modelu založeného na TRK
sumačním pravidle – rozdělení dielektrické funkce na elektronovou a
nukleonovou část versus elektronové excitace a fonony; skutečné
versus efektivní počty částic; Kvazičásticový popis

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

jaro 2014

Obsah

- 1 Parametr hustoty
- 2 Elektrony a jádra vs. elektronové excitace a fonony
- 3 Kvazičásticový popis
- 4 Shrnutí

Parametr hustoty

Klasické sumační pravidlo

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_i(\omega) \omega \, d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 = \frac{\pi e^2 \mathcal{N}_e}{2 \epsilon_0 m_e}$$

QM TRK sumační pravidlo

$$\int_0^{\infty} \mathcal{F}_k(E) \, dE = \frac{N_k}{V} = \mathcal{N}_k$$

$$\mathcal{F}_k(E) = \frac{1}{V} \sum_f^{f \neq i} f_{if}^k [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)] .$$

$$f_{if}^k = \frac{2m_k}{\hbar^2} (E_f - E_i) |\langle f | \hat{x}_k | i \rangle|^2 = \frac{2}{m_k} \frac{|\langle f | \hat{p}_{xk} | i \rangle|^2}{E_f - E_i}$$

V rámci dipólové aproximace:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_i(E) E \, dE = \mathcal{M} \mathcal{N}_e \mathcal{U} \quad \text{kde} \quad \mathcal{U} \approx 1 + \frac{m_e}{2u} = 1.000274 .$$

$$\mathcal{M} = \frac{(eh)^2}{8\pi \epsilon_0 m_e} = 4.61706 \times 10^{26} \, \text{eV}^{-2} \text{m}^{-3}$$

Parametr hustoty

Hustota pevné látky je řádu 10^{28} proto je vhodné konstantu \mathcal{M} na pravé straně zahrnout do parametrů vyjadřující hustotu:

$$\int_0^\infty \varepsilon_i(E) E dE = N_e \mathcal{U} = N_e + N_n \quad \text{kde} \quad \mathcal{N}_e \rightarrow N_e = \mathcal{M} \mathcal{N}_e \quad \text{ale} \quad N_n \neq \mathcal{M} \mathcal{N}_n$$

$$\int_0^\infty \varepsilon_i(E) E dE = n_e N_a \mathcal{U} \quad \text{kde} \quad N_a = \mathcal{M} \mathcal{N}_a$$

- N_a : parametr hustoty (density parameter)
- n_e : průměrný počet elektronů na atom. (u jednoatomových sloučenin např. c-Si $n_e = Z_n = 14$)

Parametr hustoty

Table 1

Factors \mathcal{U} , density parameters N_a , atomic densities \mathcal{N}_a , electron densities \mathcal{N}_e and mass densities ρ of several common materials. The mass densities of the crystalline materials and fused silica (a-SiO₂) were taken from the given references and the remaining parameters were calculated from the mass density and material composition. In the case of amorphous hydrogenated silicon and diamond-like carbon (DLC), N_a was determined from optical data and the remaining parameters, including mass density, were calculated from N_a and material composition. The hydrogen atomic fractions in a-Si:H and DLC were 0.11 and 0.34, respectively.

Material	\mathcal{U}	N_a eV ²	\mathcal{N}_a 1/m ³	\mathcal{N}_e 1/m ³	ρ kg/m ³
c-Si	1.0002735	108.2	4.994×10^{28}	6.991×10^{29}	2329 [32]
c-C (diamond)	1.0002741	381.7	1.762×10^{29}	1.057×10^{30}	3515 [32]
c-C (graphite)	1.0002741	246.1	1.136×10^{29}	6.818×10^{29}	2266 [33]
a-SiO ₂	1.0002740	143.3	6.616×10^{28}	6.616×10^{29}	2200 [32]
a-Si:H	1.0002759	122.9	5.674×10^{28}	7.133×10^{29}	2366
a-C:H (DLC)	1.0002955	321.4	1.484×10^{29}	6.381×10^{29}	2038

1

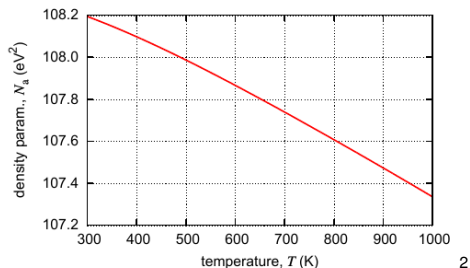
¹D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, Application of Thomas–Reiche–Kuhn sum rule to construction of advanced dispersion models, Thin Solid Films 534 (2013) 432–441

Parametr hustoty

Jak tedy v praxi postupujeme?

- V případě známých látek se známou hustotou N_a zafixujeme. V modelu řešíme pouze odchylky od ideálního stavu (teplota, nestechiometrie, atd.).
Např. pro c-Si je velmi dobře znám lineární teplotní expanzní koeficient $e(T)$:

$$N_a(T) = N_a(300 \text{ K}) \left[\frac{1 + e(300 \text{ K})}{1 + e(T)} \right]^3$$



2

²D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, Utilization of the Sum Rule for Construction of Advanced Dispersion Model of Crystalline Silicon Containing Interstitial Oxygen, Thin Solid Films (in print)

Parametr hustoty

- V případě známé látky, ale neznámé hustoty (fáze) je N_a fitovací parametr.
Např. HfO_2 :

$$\rho = 9680 \text{ kg/m}^3 \quad \implies \quad N_a = 180 \text{ eV}^2$$

Ve skutečnosti, když vyhodnotíme optická data naměřená v oblasti od FIR do VUV (10.7 eV) a zkombinujeme tyto data s tabulkami pro RTG oblast tak:

$$N_a = 148 \text{ eV}^2$$

Čím to je?

- 1 N_a v tabulkách odpovídá monoklinickému krystalu a měření bylo provedené na porézni polykrystalické vrstvě.
- 2 Nejistota v oblasti 10–30 eV (chybí experiment: synchrotron EELS)
- 3 Použitelnost RTG tabulek v oblasti 30–100 eV (velmi závisí na autorovi).
- 4 Platí sumační pravidla? (dipólová aproximace, $Z_{\text{Hf}} = 72$)

Parametr hustoty

- U neznámých látek, jestliže známe dielektrickou odezvu jen v oblasti přechodů valenčních elektronů, je problematické definovat hustotu. V tomto případě místo parametru hustoty používáme přímo celkovou sílu N přechodu, která při ignoraci excitací core elektronů potom představuje odhad síly valenčních elektronů. V tomto případě musíme použít jisté odhady, které nám vyjadřují kolik procent elektronů se excituje do valenčního pásu a kolik do vyšších energetických stavů.

$$N = N_{ve}$$

Např. když aplikujeme náš univerzální model na HfO_2 vrstvu potom efektivní počet valenčních elektronů z optických měření vychází:

$$n_{ve} = \frac{N}{N_a} = \frac{743}{180} \approx 4.1 \quad = \frac{743}{148} \approx 5.0$$

Skutečný počet valenčních elektronů

$$n_{ve} = \frac{4 + 2 \times 6}{3} \approx 5.3$$

odpovídá dvěma elektronům Hf_{6s} , dvěma Hf_{5d} a šesti O_{2p} .

Obsah

- 1 Parametr hustoty
- 2 Elektrony a jádra vs. elektronové excitace a fonony
- 3 Kvazičásticový popis
- 4 Shrnutí

Elektrony a jádra vs. elektronové excitace a fonony

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_i(E) E dE = N_e \mathcal{U} = N_e + N_n = N_{ee} + N_{ph} = \dots$$

$$N_{ee} > N_e \quad N_{ph} < N_n$$

Dielektrickou odezvu dále můžeme dělit:

elektronové exc. na exc. valenčních a jaderných (core) elektronů

$$N_{ee} = N_{ve} + N_{ce}$$

exc. valenčních el. na excitace val. el. do vodivostního pásu a vyšších energetických stavů (v balku není vakuový stav)

$$N_{ve} = N_{vc} + N_{vx}$$

dále na přímé a nepřímé (za asistence fononů) a lokalizace

$$N_{vc} = N_{dt} + N_{idt} + N_{loc} + N_{ut}$$

absorpce na fononech podle počtu:

$$N_{ph} = N_{1ph} + N_{2ph} + \dots$$

Elektrony a jádra vs. elektronové excitace a fonony

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_i(E) E dE = N_e \mathcal{U} = N_e + N_n = N_{ee} + N_{ph} = \dots$$

$$N_{ee} > N_e \quad N_{ph} < N_n$$

Dielektrickou odezvu dále můžeme dělit:

elektronové exc. na exc. valenčních a jaderných (core) elektronů

$$N_{ee} = N_{ve} + N_{ce}$$

exc. valenčních el. na excitace val. el. do vodivostního pásu a vyšších energetických stavů (v balku není vakuový stav)

$$N_{ve} = N_{vc} + N_{vx}$$

dále na přímé a nepřímé (za asistence fononů) a lokalizace

$$N_{vc} = N_{dt} + N_{idt} + N_{loc} + N_{ut}$$

absorpce na fononech podle počtu:

$$N_{ph} = N_{1ph} + N_{2ph} + \dots$$

Obsah

- 1 Parametr hustoty
- 2 Elektrony a jádra vs. elektronové excitace a fonony
- 3 Kvazičásticový popis**
- 4 Shrnutí

Kvazičásticový popis

Vezměme jako příklad jednofononovou absorpci, tj. že foton je absorbován nebo emitován za pomoci vzniku nebo zániku fononu.

$$F(E, T) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 \sum_{i,f}^{i \neq f} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \frac{|\langle f | \hat{p}_x | i \rangle|^2}{E_f - E_i} \left[\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E) \right]$$

Z celkové dielektrické odezvy vybereme členy, které odpovídají tomuto procesu tak, že sčítání přes f převedeme na sčítání přes obsazovací čísla jednotlivých fononů p

$$F_{1\text{ph}}(E, T) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V |E|} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 \sum_p \sum_i \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \delta(E_p - |E|) \left[\sum_{n_p=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-n_p E_p}{k_B T}\right) |\langle i, n_p + 1 | \hat{p}_x | i, n_p \rangle|^2 - \sum_{n_p=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n_p E_p}{k_B T}\right) |\langle i, n_p - 1 | \hat{p}_x | i, n_p \rangle|^2 \right]$$

Stejně maticové elementy dáme k sobě tak, že v druhé sumě posuneme sčítací index:

Kvazičásticový popis

$$F_{1\text{ph}}(E, T) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V |E|} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 \sum_p \sum_i \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \delta(E_p - |E|) \\ \left[1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) \right] \sum_{n_p=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-n_p E_p}{k_B T}\right) |\langle i, n_p + 1 | \hat{p}_x | i, n_p \rangle|^2$$

Výsledný vztah stále závisí na teplotě T . Stavová suma (normalizační konstanta) má při našem sčítání následující tvar:

$$\exp\left(-\frac{\Omega}{k_B T}\right) = \sum_i \sum_{n_p=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_i + n_p E_p}{k_B T}\right)$$

Za předpokladu, že maticové elementy nezávisí na i , ale pouze na n_p , **základním předpokladu kvazičásticového přístupu**:

$$|\langle i, n_p + 1 | \hat{p}_x | i, n_p \rangle|^2 \approx (n_p + 1) |\langle i, 1 | \hat{p}_x | i, 0 \rangle|^2$$

Kvazičásticový popis

teplotní závislost pro jednofononovou absorpci potom vymizí:

$$F_{1\text{ph}}(E, T) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V |E|} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 \sum_p |\langle i, 1 | \hat{p}_x | i, 0 \rangle|^2 \delta(E_p - |E|)$$

$$F_{1\text{ph}}(E, T) = N_n \sum_p \alpha_p F_{1\text{ph}}^0(E, T) = N_n \sum_p \alpha_p \delta(E_p(T) - |E|)$$

Po rozšíření je odpovídající dielektrická funkce dána následujícím vztahem:

$$\epsilon_{1\text{ph}}(E, T) = N_n \sum_p \alpha_p \left(\beta * \frac{F_{1\text{ph}}^0(E, T)}{E} \right)$$

kde β je Gauss–Dawson funkce a $*$ značí konvoluci. Je-li $F_{1\text{ph}}^0$ delta funkce lze konvoluci vyjádřit pomocí gaussovy a dawsonovy funkce.

Kvazičásticový popis

Normalizovaná dielektrická funkce odpovídající jednomu fononovému píku je tedy popsána následovně:

$$\varepsilon_{i,p}^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}B_p E_p} \left[\exp\left(-\frac{(E - E_p)^2}{2B_p^2}\right) - \exp\left(-\frac{(E + E_p)^2}{2B_p^2}\right) \right],$$

$$\varepsilon_{r,p}^0(E) = \frac{-\sqrt{2}}{\pi B_p E_p} \left[D\left(\frac{E - E_p}{\sqrt{2}B_p}\right) - D\left(\frac{E + E_p}{\sqrt{2}B_p}\right) \right],$$

kde $D(x)$ je Dawsonův integrál definovaný jako:

$$D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt.$$

Dawsonův integrál lze v počítači efektivně implementovat jako funkce počítaná pomocí polynomů s libovolnou přesností (ostatně většina běžných funkcí je takto implementována) a potom tyto vztahy jsou co se týká efektivity výpočtu ekvivalentní analytickému vyjádření tlumeného harmonického oscilátoru a plně Loretzovy oscilátory nahrazují.

Obsah

- 1 Parametr hustoty
- 2 Elektrony a jádra vs. elektronové excitace a fonony
- 3 Kvazičásticový popis
- 4 Shrnutí

Shrnutí