

## **Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev**

Lekce 2: Klasické modely – Drudeho model, Lorentzův oscilátor; empirické modely; semiklasické modely zahrnující gap; použitelnost klasických modelů

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

17. 3. 2016

# Obsah

- 1 Klasické modely
- 2 Empirické modely
- 3 Modely zahrnující gap (semiklasické)
- 4 Použitelnost klasických modelů
- 5 Shrnutí

# Klasické modely

## Klasická nabitá částice v harmonickém elektrickém poli

Předpokládáme tři druhy sil působící na elektron:

- ①  $q\mathbf{E}_{\text{loc}}$  – Elektrická síla (lokální elektrické pole  $\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}(\mathbf{r})$ ;  $q$  náboj )
- ②  $-\frac{m}{\tau_0} \frac{d\mathbf{r}}{dt}$  – Odporová síla prostředí ( $m$  hmotnost;  $\frac{m}{\tau_0}$  součinitel odporu)
- ③  $-m\omega_0^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$  – Pružná síla ( $m\omega_0^2$  koeficient tuhosti)

## Newtonovy pohybové rovnice

vázaný náboj

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q\mathbf{E}_{\text{loc}} - \frac{m}{\tau_0} \frac{d\mathbf{r}}{dt} - m\omega_0^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

volný náboj

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q\mathbf{E}_{\text{loc}} - \frac{m}{\tau_0} \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

Předpokládáme, že v ustáleném stavu jsou lokální elektrické pole a poloha částice harmonická funkce:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \Re \left\{ \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}} \exp(-i\omega t) \right\} \quad \mathbf{r} = \Re \left\{ \hat{\mathbf{r}} \exp(-i\omega t) \right\} + \mathbf{r}_0$$

$$\hat{\mathbf{r}} = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0} \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}}$$

$$\hat{\mathbf{r}} = \frac{q}{m} \frac{-1}{\omega^2 + i\omega/\tau_0} \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}}$$

# Klasické modely

S pohybem částice je spojen **dipólový moment**  $\hat{\mathbf{p}}$  a **tenzor polarizovatelnosti**  $\hat{\alpha}$

$$\hat{\mathbf{p}} = q\hat{\mathbf{r}} = \hat{\alpha}\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}}$$

$\hat{\mathbf{p}}$  a  $\hat{\alpha}$  jsou mikroskopické veličiny, které můžeme použít k vyjádření makroskopických veličin, tj. vektoru polarizace  $\hat{\mathbf{P}}$  a susceptibility  $\hat{\chi}$

$$\hat{\mathbf{P}} = \mathcal{N} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \mathcal{N} \hat{\alpha} \langle \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}} \rangle = \varepsilon_0 \hat{\chi} \langle \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}} \rangle \approx \varepsilon_0 \hat{\chi} \hat{\mathbf{E}}$$

Tensor dielektrické funkce

$$\hat{\varepsilon} = \mathbf{1} + \hat{\chi} = \mathbf{1} + \frac{\mathcal{N}}{\varepsilon_0} \hat{\alpha}$$

Dva klasické vztahy

vázaný náboj:

**Lorentzův (tlumený harmonický) oscilátor**

volný náboj:

**Drudeho model**

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{q^2}{m\varepsilon_0} \frac{\mathcal{N}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0}$$

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{q^2}{m\varepsilon_0} \frac{\mathcal{N}}{\omega^2 + i\omega/\tau_0}$$

V obou vztazích můžeme sdružit konstanty a zavést **plazmovou frekvenci**  $\omega_p$

$$\frac{q^2 \mathcal{N}}{m\varepsilon_0} = \omega_p^2$$

## Klasické modely

vázaný náboj:  
**Lorentzův (tlumený harmonický) oscilátor**

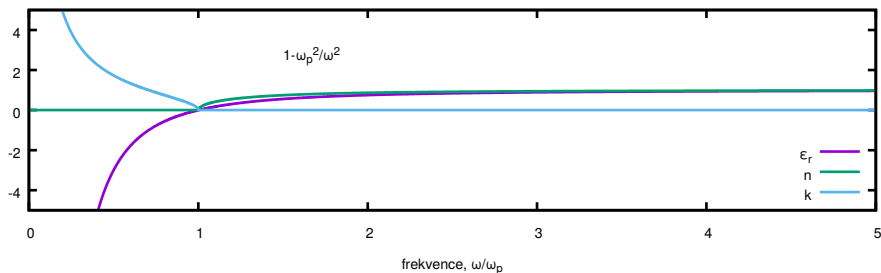
$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0}$$

volný náboj:  
**Drudeho model**

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau_0}$$

- Pojem plazmová frekvence pochází z modelu řídkého plazmatu:  $\tau_0 \rightarrow \infty$  kde  $1/\tau_0$  je srážková frekvence:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \epsilon(\omega_p) = 0 \quad k(\omega > \omega_p) = 0 \quad k(\omega < \omega_p) > 0$$



## Klasické modely

vázaný náboj:

**Lorentzův (tlumený harmonický) oscilátor**

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0}$$

volný náboj:

**Drudeho model**

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau_0}$$

- Pojem plazmová frekvence pochází z modelu řídkého plazmatu:  $\tau_0 \rightarrow \infty$  kde  $1/\tau_0$  je srážková frekvence:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \varepsilon(\omega_p) = 0 \quad k(\omega > \omega_p) = 0 \quad k(\omega < \omega_p) > 0$$

- Stejně sumační pravidlo (nezávislé na  $\omega_0$  a  $\tau_0$ ):

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 = \frac{\pi q^2}{2m\varepsilon_0} \mathcal{N}$$

- Asymptotické chování  $\omega \rightarrow \infty$  závisí pouze na hustotě nábojů  $\mathcal{N}$ , resp. na  $\omega_p$ , a ne na tom jak jsou náboje vázané.
- Modely zavedly **Paul Drude** a **Hendrik Antoon Lorentz** koncem 19 století

## Klasické modely – částicový přístup

Jednotlivé částice v systému jsou různě těžké a mají různý náboj. Navíc jednotlivé částice jsou různě silně vázané, tj. mají různé  $\omega_0$  a v principu i  $\tau_0$ , potom předchozí vztahy pro dielektrickou odezvu klasického systému můžeme přepsat jako sumu přes všechny částice:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 V} \sum_j \frac{q_j^2}{m_j} \frac{1}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{0,j}}$$

což je vztah pro nezávislé harmonické oscilátory. Ve skutečnosti v klasickém systému bychom měli brát v úvahu i to, že oscilátory nejsou nezávislé, ale mají mezi sebou vazby (Fano rezonance). Tento fakt nemá vliv na asymptotické chování, ani nemá vliv na sumační pravidlo, protože vazby (když se dobře započítají) obsahují členy s oběma znaménky.

- $V$  – objem systému

**Drudeho–Lorentzův model** implementovaný v **newAD2**

$$\hat{\varepsilon}(E) = A + \sum_j \frac{2}{\pi} \frac{N_j}{E_j^2 - E^2 - iB_j E} \quad \text{kde pro } N_j \text{ platí} \quad \int_0^\infty E \varepsilon_i(E) dE = \sum_j N_j$$

Parametr  $A$  je volitelný (správně  $A = 1$ ).

## Klasické modely – sumační pravidlo

Jelikož v systému existují elektrony a několik druhů jader  $n$ , tak sumu lze psát:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2\varepsilon_0} \left( \frac{N_e}{m_e} + \sum_n \frac{Z_n^2 N_n}{m_n} \right)$$

Vezmeme-li v úvahu kvazineutralitu a též vztah mezi hmotností elektronu  $m_e$  a hmotností nukleonů  $u$ , tak sumu můžeme přepsat následovně

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e \varepsilon_0} \mathcal{U} N_e \quad \mathcal{U} \approx 1 + \frac{m_e}{2u} = 1.000274$$

Nebo vzhledem ke vztahům  $\sigma_r(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_i(\omega)$  a  $F(E) = E \varepsilon_i(E)$  lze též psát

$$\int_0^{\infty} \sigma_r(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e} \mathcal{U} N_e \quad \int_0^{\infty} F(E) dE = \frac{(eh)^2}{8\pi \varepsilon_0 m_e} \mathcal{U} N_e = \mathcal{U} N_e = N$$

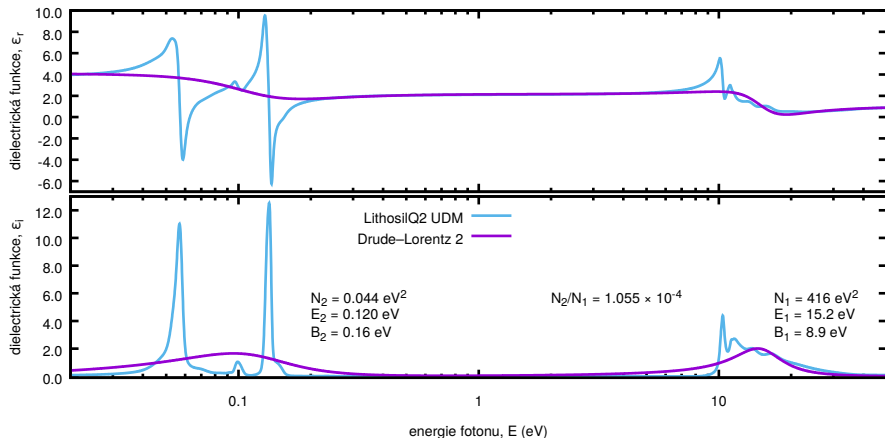
Z předchozího tedy plyne, že relativní příspěvek od nukleonů do dielektrické funkce je  $\approx 2.74 \times 10^{-4}$  pro libovolný materiál.



## Klasické modely – Drudeho–Lorentzův model

## Drudeho–Lorentzův model

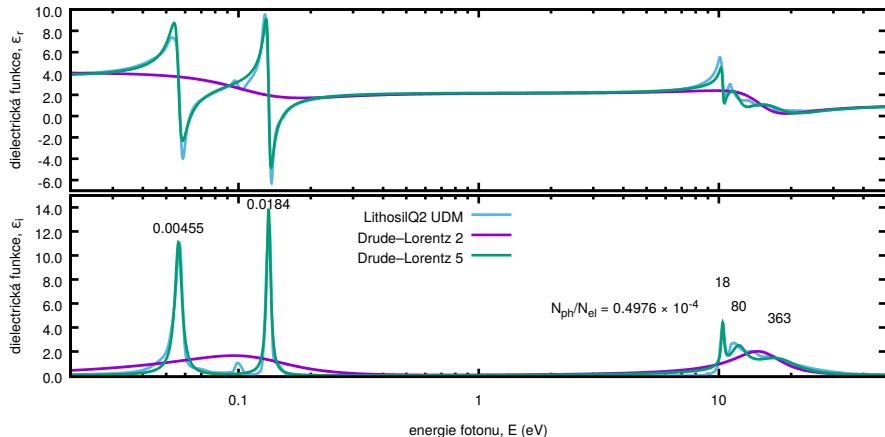
$$\hat{\epsilon}(E) = 1 + \sum_j \frac{2}{\pi} \frac{N_j}{E_j^2 - E^2 - iB_jE}$$



## Klasické modely – Drudeho–Lorentzův model

## Drudeho–Lorentzův model

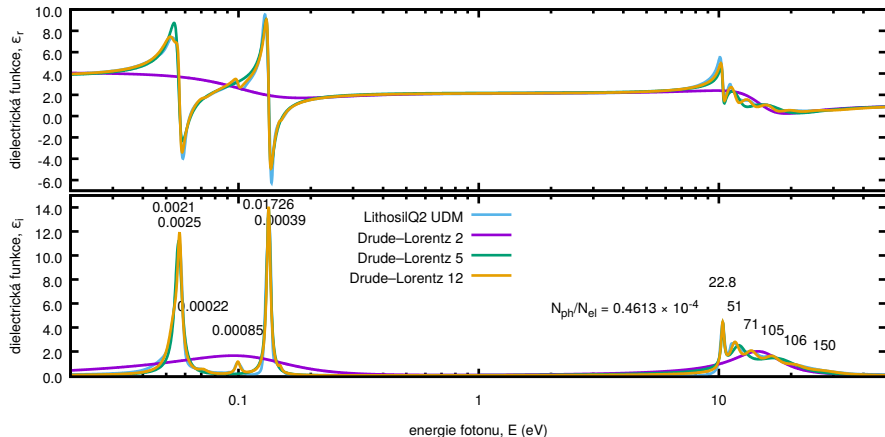
$$\hat{\epsilon}(E) = 1 + \sum_j \frac{2}{\pi} \frac{N_j}{E_j^2 - E^2 - iB_j E}$$



## Klasické modely – Drudeho–Lorentzův model

## Drudeho–Lorentzův model

$$\hat{\epsilon}(E) = 1 + \sum_j \frac{2}{\pi} \frac{N_j}{E_j^2 - E^2 - iB_j E}$$



# Obsah

- 1 Klasické modely
- 2 Empirické modely**
- 3 Modely zahrnující gap (semiklasické)
- 4 Použitelnost klasických modelů
- 5 Shrnutí

## Empirické modely

Před tím, než Paul Drude zavedl formalismus zahrnující absorpční procesy optikové používali pouze index lomu pro popis lomu světla na hladkých rozhraních. Za povšimnutí stojí dvě formule z 19 století vyjadřující disperzní závislost indexu lomu na vlnové délce:

### Cauchyho formule

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

### Sellmeierova formule

$$n^2(\lambda) = A + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$

- Parametr  $A$  v Sellmeierově formuli je volitelný (správně  $A = 1$ ).
- Sellmeierova formule reprezentuje reálnou část dielektrické odezvy netlumeného harmonického oscilátoru.
- Tato formule má v bodech  $\lambda_j$  singularity.
- Imaginární část by byla reprezentována delta funkcemi v těchto bodech singularit.
- Cauchy formule je Taylorův rozvoj Sellmeierovy formule umožňující ve speciálních případech lineární regresi dat.

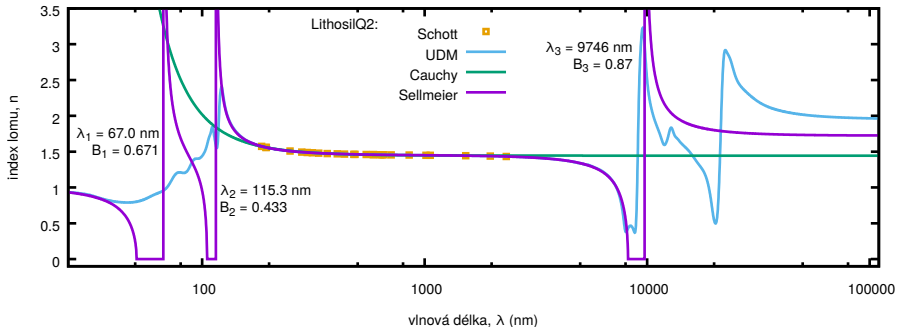
# Empirické modely

## Cauchyho formule

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

## Sellmeierova formule

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$



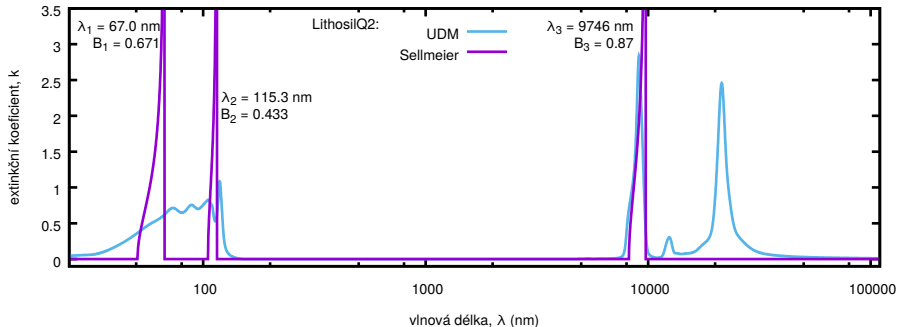
# Empirické modely

## Cauchyho formule

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

## Sellmeierova formule

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$



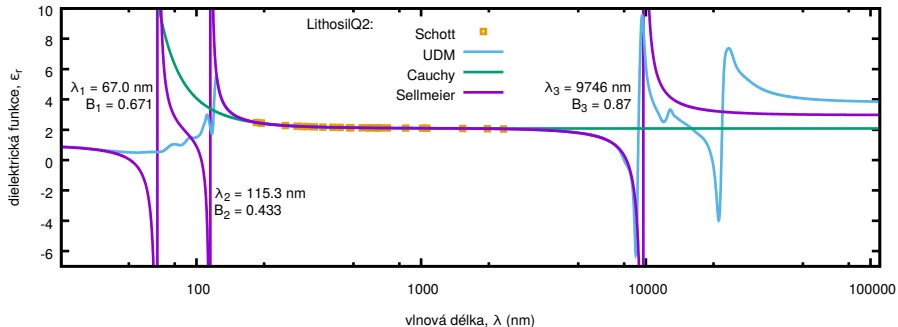
# Empirické modely

## Cauchyho formule

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

## Sellmeierova formule

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$





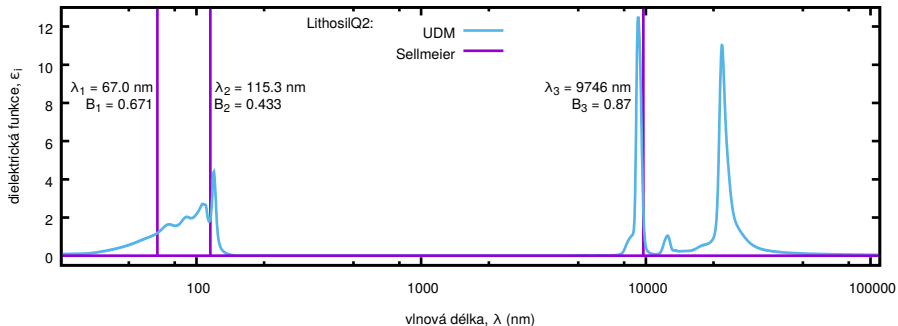
# Empirické modely

## Cauchyho formule

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

## Sellmeierova formule

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$

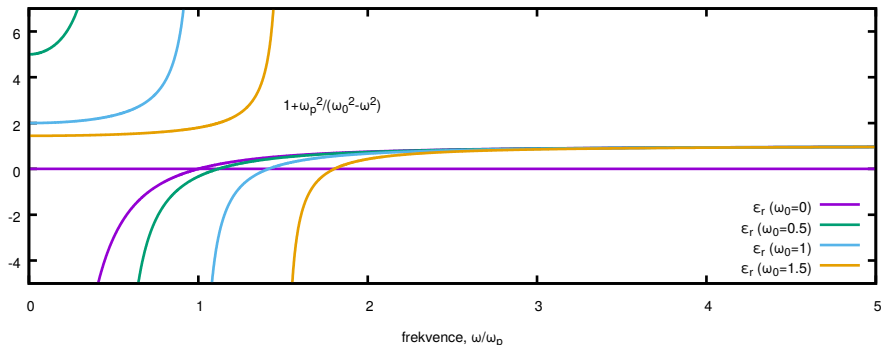


# Empirické modely

## Sellmeierova formule

– netlumený oscilátor

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$



Kde  $\hat{\epsilon}(\omega) = 0$  pro frekvenci  $\sqrt{\omega_0^2 + \omega_p^2} \implies$  systém stíní elektromagnetické pole podobně jako řídké plasma v intervalu  $\omega \in (\omega_0, \sqrt{\omega_0^2 + \omega_p^2})$ .

# Obsah

- 1 Klasické modely
- 2 Empirické modely
- 3 Modely zahrnující gap (semiklasické)**
- 4 Použitelnost klasických modelů
- 5 Shrnutí

## Modely zahrnující gap – Forouhi a Bloomer

A.R. Forouhi a I. Bloomer v roce 1986:

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad \text{KK} \implies \quad n(E) = n(\infty) + \frac{(B_0E + C_0)}{E^2 - BE + C}$$

kde

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left( \frac{-B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right)$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[ (E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right]$$

$$Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2}$$

Volné parametry jsou  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $E_g$  a  $n(\infty)$ .

### Vady modelu:

- Chybí časově inverzní symetrie
- Suma diverguje
- Absorbuje i pro  $E < E_g$
- Když  $k(E) = 0$  pro  $E < E_g$ , tak model není Kramers–Kronigovsky konzistentní.

## Modely zahrnující gap – Campi a Coriasso

Campi a Coriasso v roce 1988 využili faktu, že klasický model tlumeného harmonického oscilátoru vykazuje kvadratickou závislost funkce síly přechodu (vodivosti) pro malé hodnoty energie:

$$F(E) = E\varepsilon_i(E) = \frac{2N}{\pi} \frac{BE^2}{(E^2 - E_c^2)^2 + B^2E^2}$$

Posuneme-li počátek absorpce této funkce o hodnotu energie gapu  $E_g$  a hodnoty funkce síly přechodu v intervalu  $E \in (0, E_g)$  položíme rovny 0 nebude to mít vliv na sumační integrál. Imaginární část dielektrické funkce poté zpětně dostaneme tak, že výsledek podělíme energií:

$$\varepsilon_i(E) = \frac{F(E)}{E} = \frac{2N}{E\pi} \frac{B(|E| - E_g)^2}{[(|E| - E_g)^2 - E_c^2]^2 + B^2(|E| - E_g)^2} \quad \text{pro} \quad |E| > E_g$$

Reálná část dielektrické funkce se poté musí dopočítat z Kramers–Kronigova integrálu:

$$\varepsilon_r(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{X \varepsilon_i(X)}{X^2 - E^2} dX$$

Výsledný model splňuje všechny základní požadavky kladené na dielektrickou funkci, neabsorbuje v zakázaném pásu, má kvadratickou závislost gapu ( $T_{auc}$ ) a pro  $E_g = 0$  přejde k DHO modelu.

## Modely zahrnující gap – Jellison a Modine

V roce 1996 Jellison a Modine publikovali podobný model jako Campi a Coriasso, který obsahuje stejný počet parametrů, avšak je založen na triku, kdy imaginární část dielektrické funkce DHO modelu pro energie  $|E| > E_g$  se vynásobí faktorem:

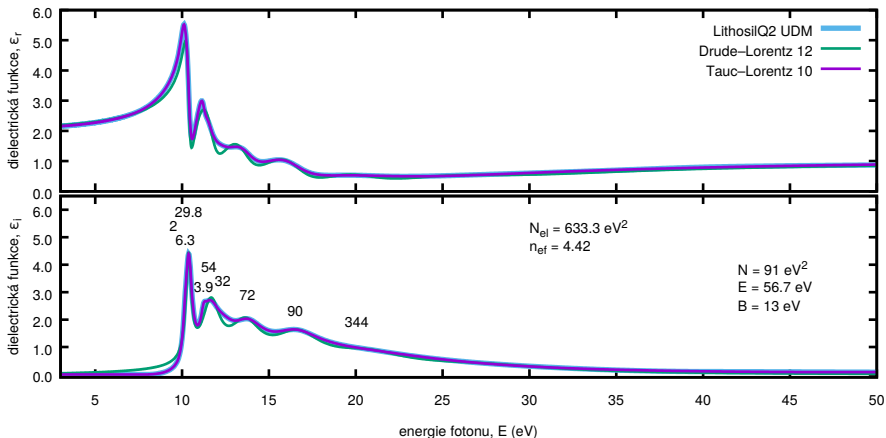
$$\frac{(|E| - E_g)^2}{E^2}$$

Tento model je v literatuře nejrozšířenější a nazývá se **Tauc–Lorentz model**. Formálně tento model vypadá jednoduše pro  $\varepsilon_i(E)$ :

$$\varepsilon_i(E) = \frac{N(|E| - E_g)^2}{C_N E [(E^2 - E_c^2)^2 + B^2 E^2]} \quad \text{pro} \quad |E| > E_g$$

Normalizační konstanta  $C_N$  a reálná část  $\varepsilon_r(E)$  se musí dopočítat ze sumačního pravidla a z Kramers–Kronigova integrálu.

## Modely zahrnující gap – Jellison a Modine



Pomocí parametru hustoty taveného křemene  $N_a = 143.3 \text{ eV}^2$  lze spočítat efektivní hodnotu počtu elektronů  $n_{ef}$ . Přičemž skutečná hodnota valenčních elektronů  $\text{SiO}_2$  je:

$$\frac{4 + 2 \times 4}{3} = 4$$

# Obsah

- 1 Klasické modely
- 2 Empirické modely
- 3 Modely zahrnující gap (semiklasické)
- 4 Použitelnost klasických modelů**
- 5 Shrnutí



## Použitelnost klasických modelů – vázané stavy elektronů

- 1 Ignorují existenci pásové struktury, především existenci zakázaného pásu, tj.

$$\varepsilon_i(E) \rightarrow 0 \text{ pro } E < E_g$$

Toto se dá opravit v případě amorfních látek použitím semiklasických modelů zavádějící Taucův gap: Tauc–Lorentzův (Jellison–Modine) model, Campi–Coriasso, Cody–Lorentz (Ferlauto a spol) atd.

V případě krystalických látek to může být problém pokud na absorpční hraně vykazují ostrou excitonovou strukturu.

- 2 Co se týká sumačního pravidla je nutné kompenzovat nesoulad mezi skutečnou hodnotou hustoty elektronů a hodnotou, která se nám vyjde z klasického modelu. V praxi se zavádí efektivní počty elektronů. Například pro valenční elektrony c-Si:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i^{\text{ve}}(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e \varepsilon_0} n_{\text{ve}} \mathcal{N}_a \quad n_{\text{ve}} \approx 4.12$$

**Velmi špatně popisují vázané stavy elektronů co se týká distribuce i sumy.**

# Použitelnost klasických modelů – vázané stavy elektronů

Fakt, že nesedí sumační pravidlo a počty valenčních elektronů, je znám velmi dlouho.

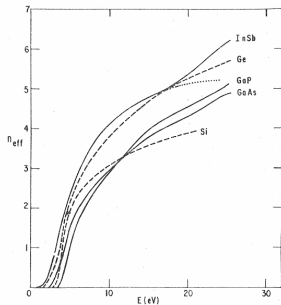
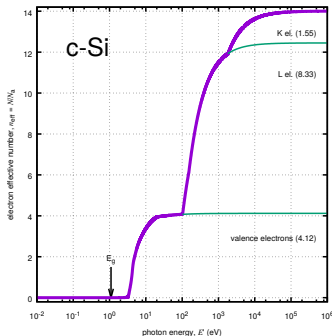


FIG. 5.  $n_{\text{eff}}$  vs  $E$  for group 4 and 3-5 semiconductors. The dotted line represents the extrapolation discussed in the text.



Především hodnota efektivního počtu valenčních elektronů pro Germánium je příliš velká na to aby zahrnovala excitace jaderných M elektronů, protože  $E_{\text{Me}} \approx 30\text{eV}$ .

To ale neznamená, že sumační pravidlo neplatí, jenom platí jako celek.

## Použitelnost klasických modelů – volné elektrony

- U volných elektronů v případě kondenzované látky se v praxi zavádí efektivní hmotnosti elektronů, tak aby se kompenzoval nesoulad mezi skutečnými hustotami volných elektronů a příspěvkem do sumy. Tato hmotnost na rozdíl od vázaných elektronů koresponduje s efektivní hmotností definovanou pomocí pásové struktury.

Například pro fosforem dopovaný křemík suma pro volné elektrony je následující:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i^{\text{fe}}(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m^* m_e \varepsilon_0} \mathcal{N}_P$$

$m_{\text{fe}}^* \approx m_e/3$  tedy vodivostní elektrony přispívají do sumy jako by jich bylo  $3 \times$  více.

**Dobře popisují volné elektrony, ale v případě kondenzované látky je nutná renormalizace (v plazmatu není nutné).**

## Použitelnost klasických modelů – fononová absorpce

- 1 Špatně popisují profil absorpčního píku u jednofononové absorpce a ignorují existenci pásové struktury u vícefononové absorpce.  
Toto se dá opravit použitím gaussovského píku a gaussovského rozšíření.
- 2 Co se týká sumačního pravidla zavádí se efektivní náboje elektronů, aby se kompenzoval nesoulad s příspěvkem do sumy.  
Například pro hydrogenizované látky se vodíkové absorpční píky mohou normovat následovně:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_1^H(\omega) d\omega = \frac{\pi e_H^{*2}}{2u\varepsilon_0} \mathcal{N}_H$$

Samozřejmě je nutné rozlišovat různé kmitové módy. Síly těchto módů je nutné buď kalibrovat nebo teoreticky spočítat z *ab initio* metod.

**Špatně popisují fononovou absorpci co se týká distribuce i sumy.**

## Použitelnost klasických modelů – fononová absorpce

Hodnoty parametrů popisující fononovou absorpci v a-Si:H.

peak $p$	$\nu_p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta_p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha_p$
S1	1996.6	87.8	0.114
S2	2073.6	87.8	0.019
S3	2120 <sup>†</sup>	87.8	0
B2	890 <sup>†</sup>	121.0	0.0092
B3	850 <sup>†</sup>	121.0	0.0050
W	644.1	121.0	0.234
R	590 <sup>†</sup>	121.0	0
TO	470 <sup>†</sup>	63.9	0.00028

<sup>†</sup> fixované hodnoty

Efektivní náboje vodíkových a křemíkových jader mají tedy hodnotu:

$$\alpha_{\text{H}} = 0.381 \quad \Rightarrow \quad \frac{e_{\text{H}}^*}{e} = \sqrt{\alpha_{\text{H}}} = 0.617, \quad \frac{e_{\text{Si}}^*}{e} = 14\sqrt{\alpha_{\text{TO}}} = 0.23.$$

# Obsah

- 1 Klasické modely
- 2 Empirické modely
- 3 Modely zahrnující gap (semiklasické)
- 4 Použitelnost klasických modelů
- 5 Shrnutí**

## Shrnutí

- Klasické modely jsou automaticky časově invariantní a Kramers–Kronigovsky konzistentní.
- Z klasických modelů vyplývá sumační pravidlo pro lineární dielektrickou odezvu, které je možné zobecnit až na jednotlivé částice (elektrony a nukleony)
- Odvození klasických modelů vyžaduje aproximaci  $\langle \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}} \rangle \approx \hat{\mathbf{E}}$ , která je ekvivalentní dipólové aproximaci nutné pro odvození kvantově mechanických modelů. Tato aproximace neumožňuje ověřit platnost sumačního pravidla pro  $\lambda \approx a$ .
- Prezentovali jsme si Drudeho–Lorentzův model implementovaný v newAD2.
- Ukázali jsme si konkrétní implementaci empirických a semiklasických modelů a jak souvisí tyto modely s klasickými modely.
- Na závěr jsme diskutovali použitelnost klasických modelů. Ukázali jsme, že jsou prakticky nepoužitelné pro vázané náboje a že nejdou aplikovat na jednotlivé elementární excitace z hlediska sumačního pravidla.