

Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 1: Úvod – dielektrická odezva; časově reverzní symetrie;
Kramers-Kronigovy relace; sumační pravidlo; klasické modely

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

jaro 2014

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva
- 3 Časově reverzní symetrie
- 4 Kramers–Kronigovy relace
- 5 Sumační pravidlo
- 6 Klasické modely
- 7 Shrnutí

Úvod

Dielektrická odezva je obecný pojem vyjadřující odezvu prostředí (nabitých částic) na vnější proměnné (harmonické/pulz) elektromagnetické pole.

Dielektrická odezva závisí na chemických i strukturálních vlastnostech materiálu. Může být reprezentována různými veličinami:

- dielektrická funkce: $\varepsilon(\omega)$
- susceptibilita: $\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - 1$ nebo $\chi(t)$
- komplexní index lomu: $\hat{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) = \sqrt{\varepsilon(\lambda)}$
- vodivost: $\sigma(\omega) = -i\varepsilon_0\omega\varepsilon(\omega)$
- loss function: $L(\omega) = -\Im(\varepsilon^{-1}(\omega))$
- funkce síly přechodu: $F(E) = E\varepsilon_i(E)$ (transition strength function)
- funkce pravděpodobnosti přechodu: $J(E) = E^2\varepsilon_i(E)$ (transition probability function, joint density of states)

Kromě frekvence ω (energie fotonu E ; vlnové délce λ) dielektrická odezva závisí i na jiných fyzikálních veličinách jako jsou teplota T , tlak p , intenzita vnějších polí \mathbf{E}_{ext} nebo \mathbf{H}_{ext} , atd.

Všechny funkce můžeme definovat jako komplexní, např.

$$\hat{L}(\omega) = -i\varepsilon^{-1}(\omega)$$

Úvod

Dielektrická funkce i všechny ostatní funkce musí splňovat tři základní podmínky.

① **Časově reverzní symetrie (time-reversal symmetry):**

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

② **Kramers–Kronigovy relace:**

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

③ **Sumační pravidlo (f-sum rule):**

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_i(\omega) \omega d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2$$

Konstanta ω_p se nazývá plazmová frekvence. Tato konstanta je úměrná hustotě elektronů \mathcal{N}_e pro látky v jakémkoliv skupenství, tedy ne jen pro případ plazmatu:

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 \mathcal{N}_e}{\epsilon_0 m_e}$$

V této přednášce prozkoumáme limity dielektrické odezvy. Podíváme se blíže na fyzikální původ.

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva**
- 3 Časově reverzní symetrie
- 4 Kramers–Kronigovy relace
- 5 Sumační pravidlo
- 6 Klasické modely
- 7 Shrnutí

Dielektrická odezva

Tradičně se vyjde z Maxwellovy teorie a předpokládá se homogenní prostředí bez znalosti částicové podstaty hmoty. Prostředí je kvazineutrální s nabitými částicemi homogenně rozprostřenými v prostoru s vnitřní strukturou mnohem menší než se prostorově mění elektromagnetické pole. $a \ll \lambda$

Makroskopické Maxwellovy rovnice

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0$$

Materiálové rovnice

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} \quad \mathbf{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \mathbf{H}$$

V optice $\tilde{\mu} = 1$. Z prvních dvou MaxR a MatR \implies **Vlnová rovnice**

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$$

Pro harmonické funkce v homogenním prostředí je řešením rovinná monochromatická vlna. Dielektrická odezva jednotlivých materiálů je tedy reprezentována tenzorem relativní dielektrické permitivity $\tilde{\epsilon}$, který je funkcí frekvence ω a dalších fyzikálních veličin.

Jak je to v případě $a \approx \lambda$ nebo dokonce $a \gg \lambda$? (a mřížková konstanta)

Dielektrická odezva

- Obecně $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_{ij}(\omega)$ 3×3 tenzor mající dvě části:
 - 1 symetrickou část danou translační symetrií látky, která může být transformována na diagonální tenzor pootočením souřadnic do hlavních os
 - 2 antisymetrickou, která se může objevit jako důsledek vnějšího magnetického pole \mathbf{H}_{ext} nebo jako důsledek nelokálnosti polarizace necentrosymetrických látek

$$\tilde{\epsilon} = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}}_{\text{anizotropie}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & i\eta_z & i\eta_y \\ -i\eta_z & 0 & i\eta_x \\ -i\eta_y & -i\eta_x & 0 \end{pmatrix}}_{\text{optická aktivita}}$$

- Izotropní opticky neaktivní prostředí:
amorfní látky, centrosymetrické kubické krystaly

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix}$$

Dielektrická odezva

- Obecně $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_{ij}(\omega)$ 3×3 tenzor mající dvě části:
 - 1 symetrickou část danou translační symetrií látky, která může být transformována na diagonální tenzor pootočením souřadnic do hlavních os
 - 2 antisymetrickou, která se může objevit jako důsledek vnějšího magnetického pole \mathbf{H}_{ext} nebo jako důsledek nelokálnosti polarizace necentrosymetrických látek

$$\tilde{\epsilon} = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}}_{\text{anizotropie}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & i\eta_z & i\eta_y \\ -i\eta_z & 0 & i\eta_x \\ -i\eta_y & -i\eta_x & 0 \end{pmatrix}}_{\text{optická aktivita}}$$

- Anizotropní prostředí – jednoosé:
centrosymetrické trigonální, tetragonální a hexagonální krystaly

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_e \end{pmatrix} \quad \text{např. grafit}$$

Optická osa paralelní s hlavní osou, zde zvolena ve směru osy z.

Dielektrická odezva

- Obecně $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_{ij}(\omega)$ 3×3 tenzor mající dvě části:
 - 1 symetrickou část danou translační symetrií látky, která může být transformována na diagonální tenzor pootočením souřadnic do hlavních os
 - 2 antisymetrickou, která se může objevit jako důsledek vnějšího magnetického pole \mathbf{H}_{ext} nebo jako důsledek nelokálnosti polarizace necentrosymetrických látek

$$\tilde{\epsilon} = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}}_{\text{anizotropie}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & i\eta_z & i\eta_y \\ -i\eta_z & 0 & i\eta_x \\ -i\eta_y & -i\eta_x & 0 \end{pmatrix}}_{\text{optická aktivita}}$$

- Anizotropní prostředí – jednoosé:
amorfní látky vystavené vnějšímu poli (elektrickému, mechanickému)

$$\tilde{\epsilon}(\omega, E_z) = \begin{pmatrix} \epsilon^{(0)} + \epsilon_o^{(2)} |E_z|^2 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{(0)} + \epsilon_o^{(2)} |E_z|^2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{(0)} + \epsilon_e^{(2)} |E_z|^2 \end{pmatrix}$$

Kerrův efekt

Dielektrická odezva

- Obecně $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_{ij}(\omega)$ 3×3 tenzor mající dvě části:

- 1 symetrickou část danou translační symetrií látky, která může být transformována na diagonální tenzor pootočením souřadnic do hlavních os
- 2 antisymetrickou, která se může objevit jako důsledek vnějšího magnetického pole \mathbf{H}_{ext} nebo jako důsledek nelokálnosti polarizace necentrosymetrických látek

$$\tilde{\epsilon} = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}}_{\text{anizotropie}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & i\eta_z & i\eta_y \\ -i\eta_z & 0 & i\eta_x \\ -i\eta_y & -i\eta_x & 0 \end{pmatrix}}_{\text{optická aktivita}}$$

- Anizotropní prostředí – dvouosé:

centrosymetrické ortorombické, monoklinické a triklinické krystaly

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\mathbf{R}} \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \tilde{\mathbf{R}}^{-1} \quad \tilde{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi & -\sin \psi \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\cos \theta \sin \psi \sin \phi & -\cos \theta \cos \psi \sin \phi & \\ \cos \psi \sin \phi & -\sin \psi \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi \\ +\cos \theta \sin \psi \cos \phi & +\cos \theta \cos \psi \cos \phi & \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \end{pmatrix}$$

- ortorombická má fixní osy: $\epsilon_x(\omega)$, $\epsilon_y(\omega)$, $\epsilon_z(\omega)$
- monoklinická má jednu fixní osu: $\epsilon_x(\omega)$, $\epsilon_y(\omega)$, $\epsilon_z(\omega)$, $\theta(\omega)$
- triklinická nemá žádnou fixní osu: $\epsilon_x(\omega)$, $\epsilon_y(\omega)$, $\epsilon_z(\omega)$, $\theta(\omega)$, $\psi(\omega)$, $\phi(\omega)$

Dielektrická odezva

- Obecně $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_{ij}(\omega)$ 3×3 tenzor mající dvě části:
 - 1 symetrickou část danou translační symetrií látky, která může být transformována na diagonální tenzor pootočením souřadnic do hlavních os
 - 2 antisymetrickou, která se může objevit jako důsledek vnějšího magnetického pole \mathbf{H}_{ext} nebo jako důsledek nelokálnosti polarizace necentrosymetrických látek

$$\tilde{\epsilon} = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}}_{\text{anizotropie}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & i\eta_z & i\eta_y \\ -i\eta_z & 0 & i\eta_x \\ -i\eta_y & -i\eta_x & 0 \end{pmatrix}}_{\text{optická aktivita}}$$

- Opticky aktivní (gyrotropické) prostředí:
izotropní látky v magnetickém poli

$$\tilde{\epsilon}(\omega, H_z) = \begin{pmatrix} \epsilon^{(0)} & i\epsilon^{(1)}H_z & 0 \\ -i\epsilon^{(1)}H_z & \epsilon^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{(0)} + \epsilon^{(2)}|H_z^2| \end{pmatrix}$$

Faradayův (magneto-optický Kerrův) efekt.

Dielektrická odezva

- Obecně $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_{ij}(\omega)$ 3×3 tenzor mající dvě části:
 - 1 symetrickou část danou translační symetrií látky, která může být transformována na diagonální tenzor pootočením souřadnic do hlavních os
 - 2 antisymetrickou, která se může objevit jako důsledek vnějšího magnetického pole \mathbf{H}_{ext} nebo jako důsledek nelokálnosti polarizace necentrosymetrických látek

$$\tilde{\epsilon} = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}}_{\text{anizotropie}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & i\eta_z & i\eta_y \\ -i\eta_z & 0 & i\eta_x \\ -i\eta_y & -i\eta_x & 0 \end{pmatrix}}_{\text{optická aktivita}}$$

- Opticky aktivní prostředí:

Krystaly s rotujícími krystalovými rovinami

Amorfni látky s chirálními molekulami

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \epsilon_o & i\eta k_z & 0 \\ -i\eta k_z & \epsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_e \end{pmatrix}$$

např. křemen

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \epsilon & i\eta k_z & -i\eta k_y \\ -i\eta k_z & \epsilon & i\eta k_x \\ i\eta k_y & -i\eta k_x & \epsilon \end{pmatrix}$$

např. cukernatý roztok

Dielektrická odezva

Dielektrická odezva (tenzor relativní dielektrické permitivity $\tilde{\epsilon}$) závisí na spoustě fyzikálních veličin:

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}_{\text{ext}}, \mathbf{H}_{\text{ext}}, T, p, \dots)$$

Dále se budeme zabývat časovou závislostí dielektrické odezvy, respektive závislosti odezvy na frekvenci ω , tj. disperzními závislostmi.

Z materiálové rovnice si můžeme vyjádřit vektor polarizace \mathbf{P} a tenzor susceptibility $\tilde{\chi}$ jako skutečnou odezvu nabitých částic na elektrické pole:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \tilde{\chi} \mathbf{E} \quad \implies \quad \mathbf{P} = \tilde{\chi} \mathbf{E} \quad \tilde{\chi} = \tilde{\epsilon} - 1$$

Připomeňme si, že předchozí rovnice vyjadřují vztahy mezi Fourierovskými komponentami polí $\mathbf{P}(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ a $\mathbf{D}(t, \mathbf{r})$ a že fyzikální význam má pouze reálná část těchto rovnic vynásobená faktorem $\exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)]$:

$$\Re \left\{ \mathbf{P} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] = \epsilon_0 \tilde{\chi}(\omega) \mathbf{E} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \right\}$$

Nechybí v té rovnici něco?

Dielektrická odezva

Dielektrická odezva (tenzor relativní dielektrické permitivity $\tilde{\epsilon}$) závisí na spoustě fyzikálních veličin:

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}_{\text{ext}}, \mathbf{H}_{\text{ext}}, T, p, \dots)$$

Dále se budeme zabývat časovou závislostí dielektrické odezvy, respektive závislosti odezvy na frekvenci ω , tj. disperzními závislostmi.

Z materiálové rovnice si můžeme vyjádřit vektor polarizace \mathbf{P} a tenzor susceptibility $\tilde{\chi}$ jako skutečnou odezvu nabitých částic na elektrické pole:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \tilde{\chi} \mathbf{E} \implies \mathbf{P} = \tilde{\chi} \mathbf{E} \quad \tilde{\chi} = \tilde{\epsilon} - 1$$

Připomeňme si, že předchozí rovnice vyjadřují vztahy mezi Fourierovskými komponentami polí $\mathbf{P}(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ a $\mathbf{D}(t, \mathbf{r})$ a že fyzikální význam má pouze reálná část těchto rovnic vynásobená faktorem $\exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)]$:

$$\Re \left\{ \mathbf{P} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] = \epsilon_0 \tilde{\chi}(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \right\}$$

I když předpokládáme, že materiál je homogenní a $\lambda \gg a$. **Prostorová disperze!**

Dielektrická odezva

$$\mathbf{P}(t, \mathbf{r}) = \epsilon_0 \iiint \tilde{\chi}(t, \tau, \mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}) \mathbf{E}(\tau, \boldsymbol{\rho}) d\tau d\boldsymbol{\rho}$$

Tři předpoklady:

- 1 Lokálnost – zrušíme integraci přes okolní body $\boldsymbol{\rho}$ (i když víme, že správně to není – prostorová disperze)
- 2 Kauzalita – $\chi_{ij}(t, \tau, \mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}) = 0$ pro $\tau > t$
- 3 Uniformní plynutí času – $(t, \tau) \rightarrow (t - \tau)$

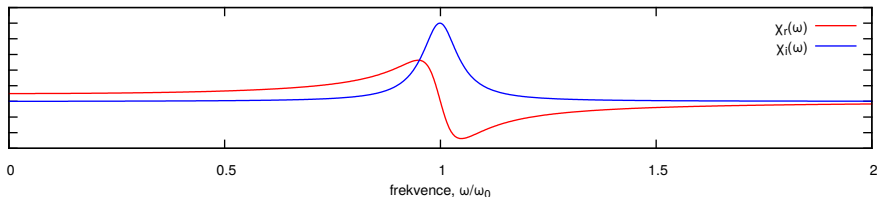
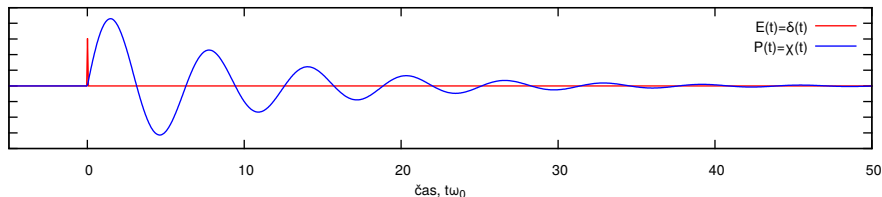
tj. tedy polarizace \mathbf{P} závisí pouze na historii pole \mathbf{E} v bodě \mathbf{r} . V jistém bodě \mathbf{r} můžeme psát pro časový rozvoj a Fourierovské obrazy:

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \int \tilde{\chi}(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) d\tau \quad \stackrel{\text{FT}}{\longleftrightarrow} \quad \mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \tilde{\chi}(\omega) \mathbf{E}(\omega)$$

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int \tilde{\chi}(t - \tau) \exp [i\omega(t - \tau)] dt$$

Dielektrická odezva

- $\mathbf{P}(t)$, $\mathbf{E}(t)$, $\tilde{\chi}(t - \tau)$ – reálné funkce (tenzory)
- $\mathbf{P}(\omega)$, $\mathbf{E}(\omega)$, $\tilde{\chi}(\omega)$ – komplexní funkce (tenzory)



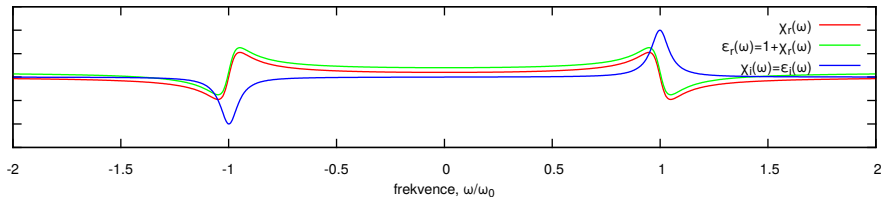
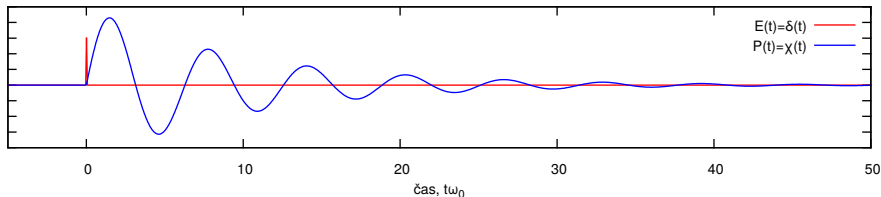
$$E(t) \sim \delta(t) \quad P(t) \sim \sin(\omega_0 t) \exp(-t/\tau_0) \Theta(t) \quad \chi(\omega) \sim \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0} \quad \tau_0 \omega_0 = 10$$

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva
- 3 Časově reverzní symetrie**
- 4 Kramers–Kronigovy relace
- 5 Sumační pravidlo
- 6 Klasické modely
- 7 Shrnutí

Časově reverzní symetrie

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int \tilde{\chi}(t - \tau) \exp[i\omega(t - \tau)] dt \quad \Rightarrow \quad \tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}^*(-\omega)$$



$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{\epsilon}^*(-\omega)$$

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva
- 3 Časově reverzní symetrie
- 4 Kramers–Kronigovy relace**
- 5 Sumační pravidlo
- 6 Klasické modely
- 7 Shrnutí

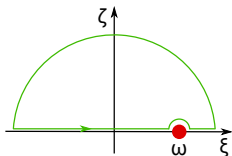
Kramers–Kronigovy relace

Analytické rozšíření:

$$\omega \rightarrow \hat{\omega} = \xi + i\zeta \quad \Rightarrow \quad \tilde{\chi}(\hat{\omega}) = \int \tilde{\chi}(t - \tau) \exp[i\xi(t - \tau)] \exp[-\zeta(t - \tau)] dt$$

Použijeme Cauchyho teorém, kdy z kauzality nám vyplyne jak máme integrovat:

$$\oint \frac{\tilde{\chi}(\hat{\omega})}{\hat{\omega} - \omega} d\hat{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi - i\pi\tilde{\chi}(\omega) = 0$$



$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

Protože zároveň platí, že $\tilde{\epsilon}_i$ je tenzor z lichých funkcí můžeme KK integrály převést pouze na integraci přes kladné hodnoty:

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

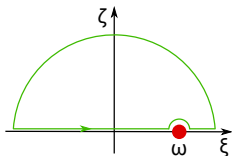
Kramers–Kronigovy relace

Analytické rozšíření:

$$\omega \rightarrow \hat{\omega} = \xi + i\zeta \quad \Rightarrow \quad \tilde{\chi}(\hat{\omega}) = \int \tilde{\chi}(t - \tau) \exp[i\xi(t - \tau)] \exp[-\zeta(t - \tau)] dt$$

Použijeme Cauchyho teorém, kdy z kauzality nám vyplyne jak máme integrovat:

$$\oint \frac{\tilde{\chi}(\hat{\omega})}{\hat{\omega} - \omega} d\hat{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi - i\pi\tilde{\chi}(\omega) = 0$$



$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

Protože zároveň platí, že $\tilde{\epsilon}_i$ je tenzor z lichých funkcí můžeme KK integrály převést pouze na integraci přes kladné hodnoty:

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi + \omega} d\xi$$

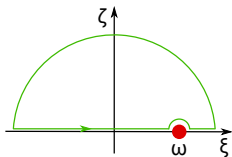
Kramers–Kronigovy relace

Analytické rozšíření:

$$\omega \rightarrow \hat{\omega} = \xi + i\zeta \quad \Rightarrow \quad \tilde{\chi}(\hat{\omega}) = \int \tilde{\chi}(t - \tau) \exp[i\xi(t - \tau)] \exp[-\zeta(t - \tau)] dt$$

Použijeme Cauchyho teorém, kdy z kauzality nám vyplyne jak máme integrovat:

$$\oint \frac{\tilde{\chi}(\hat{\omega})}{\hat{\omega} - \omega} d\hat{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi - i\pi\tilde{\chi}(\omega) = 0$$



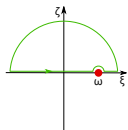
$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

Protože zároveň platí, že $\tilde{\epsilon}_i$ je tenzor z lichých funkcí můžeme KK integrály převést pouze na integraci přes kladné hodnoty:

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi \tilde{\epsilon}_i(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi$$

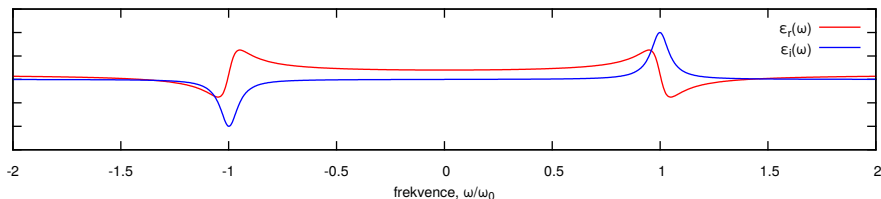
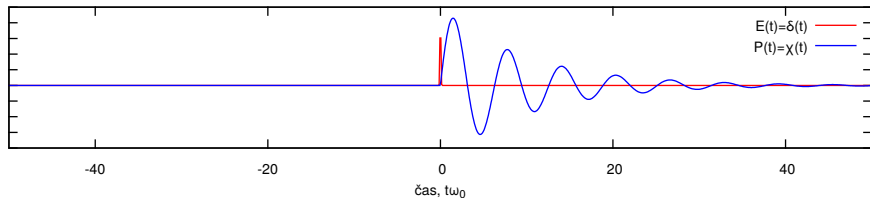
Kramers–Kronigovy relace



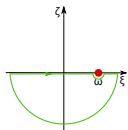
$\chi(t) \sim \sin(\omega_0 t) \exp(-t/\tau_0) \Theta(t)$ retardovaná Greenova funkce

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

KK reprezentují normální běh času

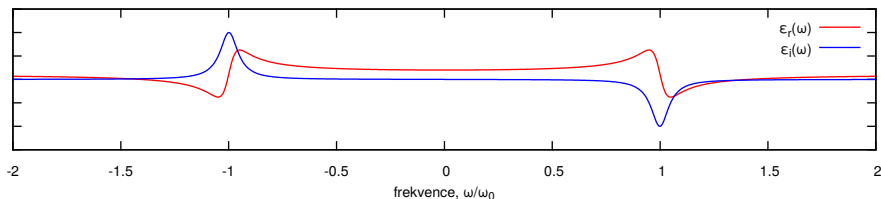
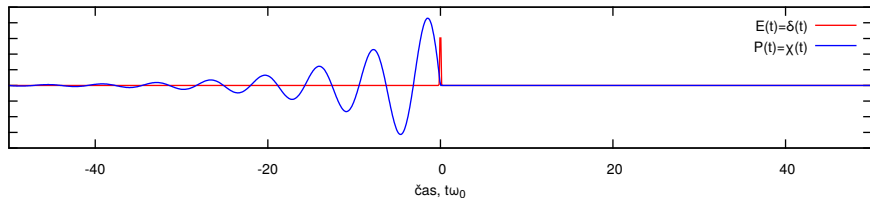


Kramers–Kronigovy relace



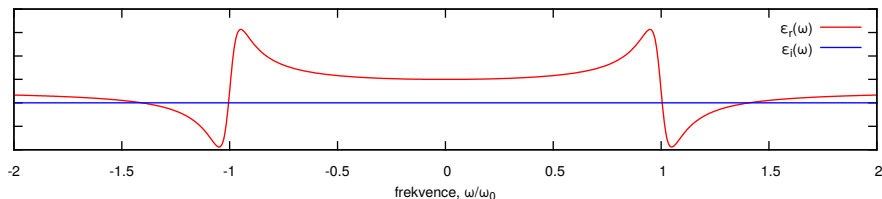
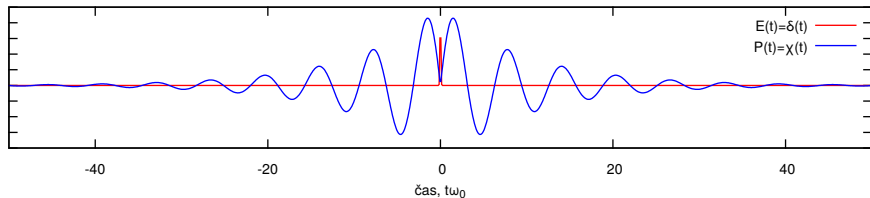
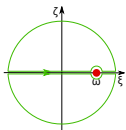
$\chi(t) \sim -\sin(\omega_0 t) \exp(t/\tau_0) \Theta(-t)$ **advancovaná Greenova funkce**

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{-1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\chi}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi \quad \text{otočení času} \implies \tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}^*(-\omega)$$



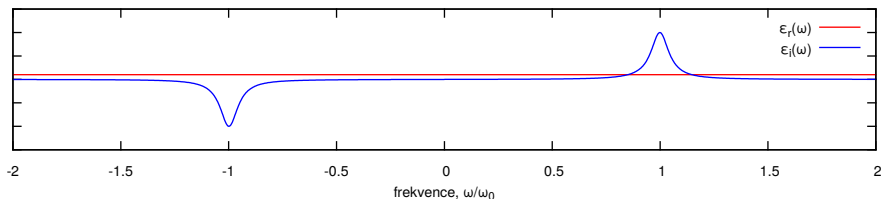
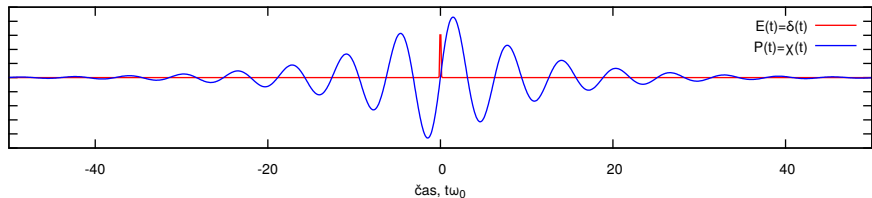
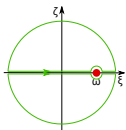
Kramers–Kronigovy relace

Kdyby odezva byla sudá funkce, obdrželi bychom pouze reálnou část disperzní funkce.



Kramers–Kronigovy relace

Kdyby odezva byla lichá funkce, obdrželi bychom pouze imaginární část disperzní funkce.



Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva
- 3 Časově reverzní symetrie
- 4 Kramers–Kronigovy relace
- 5 Sumační pravidlo**
- 6 Klasické modely
- 7 Shrnutí

Sumační pravidlo

Teorém superkonvergence:¹

$$g(y) = \int_0^{\infty} \frac{f(x)}{y^2 - x^2} dx \quad \text{když } f(x) \text{ klesá rychleji než } 1/x$$

tak pro velké y platí, že $g(y) \rightarrow 1/y^2$:

$$g(y) = \frac{1}{y^2} \int_0^{\infty} f(x) dx + O\left(\frac{1}{y^2}\right)$$

Když $f(x) \rightarrow \xi \varepsilon_i(\xi)$ a $g(y) \rightarrow \varepsilon_r(\omega)$ tak Kramers–Kronigovy relace a teorém superkonvergence vedou:

$$\int_0^{\infty} \omega \tilde{\varepsilon}(\omega) d\omega = \text{konst. tenzor}$$

Abychom zjistili velikost této konstanty, tak musíme použít pohybové rovnice pro náboje způsobující polarizaci prostředí. Z klasické fyziky nebo pomocí dipólové aproximace z kvantové mechaniky můžeme dostat:

$$\int_0^{\infty} \omega \tilde{\varepsilon}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \mathbf{1}$$

¹V. Lucarini, K.-E. Peiponen, J. J. Saarinen, E. M. Vartiainen, Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research, Springer, Berlin, 2005

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva
- 3 Časově reverzní symetrie
- 4 Kramers–Kronigovy relace
- 5 Sumační pravidlo
- 6 Klasické modely**
- 7 Shrnutí

Klasické modely

Klasický elektron v harmonickém elektrickém poli²

Předpokládáme tři druhy sil působící na elektron:

- ① $-e\mathbf{E}_{\text{loc}} \exp(i\omega t)$ – Elektrická síla
- ② $-m_e/\tau_0 \frac{d}{dt}\mathbf{r} \exp(i\omega t)$ – Třecí síla (m_e/τ_0 součinitel tření)
- ③ $-m_e\omega_0^2\mathbf{r} \exp(i\omega t)$ – Pružná síla ($m_e\omega_0^2$ koeficient tuhosti)

vázaný elektron

volný elektron

$$m_e \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -e\mathbf{E}_{\text{loc}} - \frac{m_e}{\tau_0} \frac{d\mathbf{r}}{dt} - m_e\omega_0^2\mathbf{r}$$

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

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

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

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

$$\mathbf{p} = e\mathbf{r} = \tilde{\alpha}\mathbf{E}_{\text{loc}}$$

²F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, 1972

Klasické modely

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

$$\mathbf{P} = \mathcal{N}_e \langle \mathbf{p} \rangle = \mathcal{N}_e \tilde{\alpha} \langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \epsilon_0 \tilde{\chi} \langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle \approx \epsilon_0 \tilde{\chi} \mathbf{E}$$

Tenzor relativní permitivity

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \tilde{\chi} \approx 1 + \frac{\mathcal{N}_e}{\epsilon_0} \tilde{\alpha}$$

Dva klasické vztahy

vázaný elektron: **Lorentzův oscilátor**

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{\mathcal{N}_e}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0}$$

volný elektron: **Drudeho formule**

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{\mathcal{N}_e}{\omega^2 + i\omega/\tau_0}$$

V obou vztazích můžeme zavést konstantu ω_p

$$\frac{e^2 \mathcal{N}_e}{m_e \epsilon_0} = \omega_p^2$$

Klasické modely

vázaný elektron: **Lorentzův oscilátor**

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

volný elektron: **Drudeho formule**

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

- Řídké plazma

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

- Asymptotické chování $\omega \rightarrow \infty$ závisí pouze na hustotě elektronů \mathcal{N}_e .
- Sumační pravidlo:

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

Klasické modely

I když různé elektrony jsou různě silně vázané, tj. mají různé ω_0 a v principu i τ_0

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \sum_j \frac{\mathcal{N}_{je}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{0,j}}$$

tak tento fakt nemá vliv na asymptotické chování, ani nemá vliv na sumační pravidlo. Stejně vztahy platí i pro jádra atomů tvořící prostředí

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0} \left(\frac{\mathcal{N}_e}{m_e} + \sum_n \frac{Z_n^2 \mathcal{N}_n}{m_n} \right)$$

Vzmemme-li vztah mezi hmotností elektronu m_e a hmotností nukleonů u sumu můžeme přepsat následovně

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e \epsilon_0} \mathcal{U} \mathcal{N}_e \quad \mathcal{U} \approx 1 + \frac{m_e}{2u} = 1.000274$$

Vzhledem ke vztahům $\sigma_r = -i\epsilon_0 \omega \varepsilon(\omega)$ a $F(E) = E \varepsilon_i(E)$ lze též psát

$$\int_0^\infty \sigma_r(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e} \mathcal{U} \mathcal{N}_e \quad \int_0^\infty F(E) dE = \frac{(eh)^2}{8\pi \epsilon_0 m_e} \mathcal{U} \mathcal{N}_e$$

Klasické modely

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

- 1 Ignorují existenci pásové struktury, především existenci pásové mezery, 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-Lorenzův (Jellison–Modine) model, Campi–Coriasso, Cody–Lorentz (Ferlauto a spol) atd. ³

V případě krystalických látek se přejde k sumě diskretních oscilátorů nebo k Lorentzovému rozšíření.

- 2 Co se týká sumačního pravidla je nutné zavést efektivní počty elektronů, aby se kompenzoval nesoulad mezi skutečnými hustotami elektronů odpovídající jednotlivé struktuře a příspěvkem do sumy.

Například pro valenční elektrony c-Si:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i^{\text{ve}}(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e \epsilon_0} n_{\text{ve}} \mathcal{N}_a \quad n_{\text{ve}} \approx 4.12$$

³D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, D. Chvostová, Application of Sum Rule to the Dispersion Model of Hydrogenated Amorphous Silicon, Thin Solid Films 539 (2013) 233–244

Klasické modely

Fakt, že nesedí sumační pravidlo a počty valenčních elektronů, je znám velmi dlouho.⁴

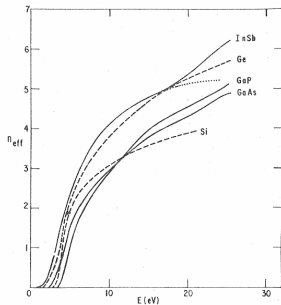
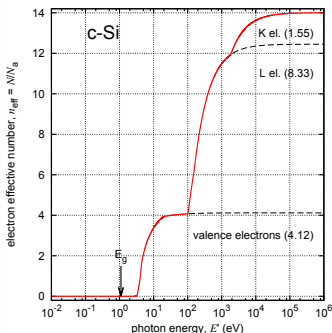


FIG. 5. n_{eff} vs E for group 4 and 3-5 semiconductors. The dotted line represents the extrapolation discussed in the text.



Především hodnota efektivního počtu valenčních elektronů pro Germánium je příliš velká ($E_{\text{Me:Ge}} \approx 30\text{eV}$).

To ale neznamená, že sumační pravidlo neplatí, jenom platí jako celek.⁵

⁴H. R. Philipp, D. F. Edwards, Optical properties of semiconductors, Phys. Rev. 129 (1963) 1550–1560

⁵E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, D. Y. Smith, Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers–Kronig analysis of optical data: Applications to aluminum, Phys. Rev. B 22 (1980) 1612–1628

Klasické modely

Špatně popisují fononovou absorpci co se týká distribuce i sumy:

- 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:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i^H(\omega) d\omega = \frac{\pi e_H^{*2}}{2u\epsilon_0} \mathcal{N}_H$$

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

Klasické modely

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

peak p	ν_p (cm ⁻¹)	β_p (cm ⁻¹)	α_p
S1	1996.6	87.8	0.114
S2	2073.6	87.8	0.019
S3	2120 [†]	87.8	0
B2	890 [†]	121.0	0.0092
B3	850 [†]	121.0	0.0050
W	644.1	121.0	0.234
R	590 [†]	121.0	0
TO	470 [†]	63.9	0.00028

[†] fixované hodnoty

Efektivní náboje vodíkových a křemíkových jader mají tedy hodnotu:⁶

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

⁶D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, D. Chvostová, Application of Sum Rule to the Dispersion Model of Hydrogenated Amorphous Silicon, Thin Solid Films 539 (2013) 233–244

Klasické modely

Dobře popisují volné elektrony, ale v případě pevné látky je nutná renormalizace:

- Co se týká sumačního pravidla v případě pevné látky je nutné zavést 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:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i^{\text{fe}}(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_{\text{fe}}^* \epsilon_0} \mathcal{N}_P$$

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

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Dielektrická odezva
- 3 Časově reverzní symetrie
- 4 Kramers–Kronigovy relace
- 5 Sumační pravidlo
- 6 Klasické modely
- 7 Shrnutí

Shrnutí

- Časově reverzní symetrie – tato základní podmínka je univerzální.
- Tady prezentované Kramers–Kronigovy relace a sumační pravidlo zanedbávají prostorovou disperzi. Kramers–Kronigovy relace a sumační pravidlo zahrnující prostorovou disperzi (optickou aktivitu) jsou podobné, ale trochu složitější.⁷
- Kramers–Kronigovy relace ve spektrální oblasti, která nás zajímá platí s dostatečnou přesností, ale pro vlnové délky světla $\lambda \approx a$ je otázka jestli dielektrická funkce má smysl definovat. Pomocí Ewaldovy teorie lze dodefinovat, ale problémy potom nastanou na rozhraních mezi jednotlivými prostředími. Nelze jednoduše definovat vazební podmínky polí na rozhraních, ze kterých jsou odvozené Fresnelovy vztahy.
- Mnohem větší problémy nastanou při ověřování platnosti sumačního pravidla, protože platí pouze jako celek, tedy je nutné integrovat i do rentgenové oblasti spektra.
- Přes všechny problémy s platností podmínek v rentgenové oblasti, v našich disperzních modelech předpokládáme platnost všech třech základních podmínek pro dielektrickou odezvu.

⁷M. Altarelli, D. L. Dexter, H. M. Nussenzveig, D. Y. Smith, Superconvergence and Sum Rules for the Optical Constants, Phys. Rev. B 6 (12) (1972) 4502–4509