

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Doc. RNDr. Petr Dub, CSc.

OPTICKÁ ODEZVA POVRCHŮ

OPTICAL RESPONSE OF SURFACES

TEZE PŘEDNÁŠKY

K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU „APLIKOVANÁ FYZIKA“



BRNO 2005

KLÍČOVÁ SLOVA

Povrchy, rozhraní, Ewaldova teorie, prostorová disperze, polaritony

KEY WORDS

Surfaces, interfaces, Ewald theory, spatial dispersion, polaritons

OBSAH

1	Interakce světla s látkou: makroskopický a mikroskopický model	5
2	Ewaldova dynamická teorie difrakce a problém rozhraní.....	7
3	Původ indexu lomu a extinkční teorém.....	11
4	Lokální optická odezva povrchů	13
5	Prostorová disperze: nelokální optická odezva povrchů.....	15
6	Povrchové polaritony	18
7	Závěr: Fyzika povrchů a rozhraní a její význam pro rozvoj nanotechnologií	20
8	Literatura	22
9	Poděkování	25
10	Abstract	26

Petr Dub je docentem na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Narodil se 17. srpna 1955 v Jihlavě, po maturitě na gymnáziu s matematicko-fyzikálním zaměřením v Brně, Křenové 36 studoval v letech 1974–1979 na Přírodovědecké fakultě Univerzity J. E. Purkyně v Brně (dnes Masarykova univerzita) obor fyzika pevných látek. Po ukončení vysokoškolského studia byl přijat ke studijnímu pobytu na Přírodovědecké fakultě UJEP v Brně, kde v roce 1980 získal titul doktor přírodních věd a kde v témž roce zahájil interní aspiranturu. Po jejím ukončení v roce 1985 obhájil na Fyzikálním ústavu SAV v Bratislavě kandidátskou disertační práci *Optické vlastnosti dielektrik z hlediska Ewaldovy dynamické teorie difrakce* a byla mu přiznána vědecká hodnost kandidáta fyzikálně-matematických věd v oboru teoretická fyzika. V roce 1992 se habilitoval na Přírodovědecké fakultě MU a byl jmenován docentem pro obor fyzika kondenzovaných látek a akustika.

V roce 1984 nastoupil na Katedru fyziky Strojní fakulty VUT, kde pracoval nejprve jako odborný asistent a od roku 1992 zde působí ve funkci docenta. Po vzniku Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v roce 1994 se stal vedoucím jeho odboru fyziky pevných látek a povrchů a vedl jej až do roku 1999. V letech 1990–1996 byl proděkanem FSI VUT pro vzdělávací činnost a poté, v letech 1997–2003, zastával funkci prorektora VUT pro vzdělávací činnost. Podílí se na modernizaci a transformaci studia na vysokých školách a na rozvíjení evropské spolupráce ve vzdělávání. Od roku 1997 je předsedou Ediční rady VUT a Knihovny rady VUT.

Jeho vědecká a odborná činnost je zaměřena na fyziku pevných látek a povrchů a na studium interakce částic a záření s povrchy v souvislosti s aplikací iontově-svazkových technologií. Dosažené výsledky (zejména algebraická formulace Ewaldovy dynamické teorie difrakce a nalezení řešení v uzavřeném tvaru s aplikacemi na problémy fyziky povrchů) byly publikovány v 1 monografii a 40 původních pracích v mezinárodních vědeckých časopisech nebo ve sbornících konferencí a nacházejí odezvu v mezinárodní vědecké komunitě. Systematicky spolupracuje se zahraničními pracovišti a rovněž se podílí na organizaci pravidelně pořádaných mezinárodních letních škol z oblasti fyziky a inženýrství povrchů. Zabývá se rovněž obecnými otázkami fyziky a její historií.

Pedagogické činnosti se věnuje od ukončení vysokoškolského studia. Přednáší v bakalářském, magisterském a doktorském studiu. Významně se podílel na přípravě a zavedení interdisciplinárního studijního oboru Fyzikální inženýrství na FSI. V tomto oboru zavedl a přednáší profilové předměty zejména z oblasti kvantové a statistické fyziky a fyziky pevných látek a povrchů, vede seminář pro diplomanty a je školitelem doktorandů, z nichž dva již studium úspěšně ukončili. Přednáší také specializované kurzy na Přírodovědecké fakultě MU. Je rovněž členem několika oborových rad a komisí pro magisterské a doktorské studium a komisí pro státní závěrečné a doktorské zkoušky na FSI VUT, Přírodovědecké fakultě MU a Univerzitě Hradec Králové.

Trvale pečuje o rozvoj fyzikálního vzdělávání na vysokých i středních školách. Zkušenosti z vedení základního kurzu fyziky ho přivedly k přípravě českého vydání celosvětově užívané vysokoškolské učebnice D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Fyzika*. Nakladatelství VUTIUM – PROMETHEUS, Praha – Brno 2000 a 2003.

V letech 1997–2003 byl členem Vědecké rady VUT, od roku 2000 je členem Vědecké rady Přírodovědecké fakulty MU. Po dvě funkční období (1994–1999) pracoval v komisi Grantové agentury České republiky, podílel se na periodickém hodnocení ÚFM AV ČR. Od studentských dob aktivně působí v Jednotě českých matematiků a fyziků; za tuto činnost mu byla v roce 1993 udělena Pamětní medaile za zásluhy o rozvoj matematiky a fyziky a v roce 2002 obdržel Pedagogické vyznamenání JČMF. V letech 1992–2000 byl členem Českého komitétu Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou fyziku (IUPAP).

1 INTERAKCE SVĚTLA S LÁTKOU: MAKROSKOPICKÝ A MIKROSKOPICKÝ MODEL

Jedním z nejzajímavějších problémů ve fyzice je interakce světla s látkou. Pravděpodobně každý zná odraz a lom světla na rozhraní mezi dvěma prostředími. Pokud světlo vstoupí na takové rozhraní mezi dvěma prostředími, paprsek se rozdělí na dva: procházející (lomený) paprsek šířící se do druhého prostředí a odražený paprsek, který se šíří zpět do prvního prostředí. Geometrický zákon odrazu byl znám již ve starém Řecku. Zákon lomu byl objeven experimentálně W. Snellem v roce 1621. Teoretické vysvětlení těchto jevů se postupně zdokonalovalo počátkem 19. století, když byla objevena interference a difrakce světla a vznikla vlnová optika.

Problém odrazu a lomu světla, které vstupuje do opticky hustšího prostředí, byl studován A. Fresnelem, který v roce 1823 odvodil Snellův zákon lomu na základě představy o kmitání éteru. O těchto vibracích éteru se předpokládalo, že určují jak intenzitu, tak polarizaci světla. Bylo potom prokázáno, že světlo jsou čistě příčné vlny, což vysvětlilo pozorování interferenčních a polarizačních jevů. Fresnel rovněž odvodil výrazy pro odraz a průchod světla rozhraním, které nyní nesou jeho jméno. Skutečná podstata světla však zůstala nejasná až do roku 1873, kdy J. C. Maxwell zformuloval své čtyři rovnice elektromagnetismu, z nichž vyplynulo, že světlo jsou elektromagnetické vlny. Fresnelovy výsledky se nyní daly získat řešením Maxwellových rovnic s uvážením spojitosti elektromagnetických polí právě na hranici mezi dvěma homogenními a isotropními prostředími, která mají různý index lomu [1].

Odražené světlo přináší cenné informace o elektronové struktuře povrchů. V klasických knihách věnovaných interakci světla s krystaly je často ignorována skutečnost, že pevná látka má povrch. Obvykle je to oprávněné, protože světelný paprsek vstupuje dostatečně hluboko do materiálu. Při experimentálním studiu odraženého světla se především zkoumá dielektrická odezva objemu materiálu, přičemž příspěvky povrchu obvykle jsou malé. Interpretace výsledků této objemové odezvy je dokonale propracována a pro většinu materiálů výsledky měření přímo udávají charakteristiky materiálu, jako je dielektrická funkce (relativní permitivita) nebo index lomu.

Na odraz světla má podstatný vliv kvalita povrchu. Když je povrch drsný, světlo se difúzně rozptyluje, zatímco je-li dobře vyleštěn, objeví se dokonalý zrcadlový odraz. Pokud je povrch pokryt tenkou vrstvou z jiného materiálu, objeví se interferenční proužky. Tyto jevy jsou dokonale popsány v rámci fenomenologické optiky, v níž je látka považována za kontinuum. Stačí přitom znát indexy lomu materiálů, jež tvoří daný vrstevnatý systém. Tento přístup je použitelný, pokud charakteristické rozměry, např. tloušťka tenké vrstvy, jsou větší než vlnová délka světla.

Klasický popis odrazu na rozhraní je založen na představě, že povrch je nekonečně tenká vrstva. Povrch je potom matematickou rovinou mezi dvěma oblastmi, které jsou popsány různými objemovými materiálovými charakteristikami. Představa o jejich náhlém skoku na rozhraní je však příliš hrubá, chceme-li porozumět jevům, jako jsou změny odrazivosti v důsledku adsorpce plynů nebo povrchová optická anisotropie (Surface Induced Optical Anisotropy – SIOA) [2]. Tyto procesy nastávají na povrchu a ovlivňují optickou odezvu, ale nelze je zahrnout do jednoduchého fresnelovského popisu.

Nejjednodušší způsob jak jít za tento objemový popis, je přidat k modelovému popisu povrchu opticky homogenní vrstvu s další nespojitostí v dielektrické funkci, nyní na vnořeném „umělém“ rozhraní. Pro lineární optiku povrchů byl tento přístup vypracován McIntyrem a Aspnesem v jejich klasické práci [3]. Jejich model se osvědčil jako účinný nástroj, který je hojně užívaný, a lze jej považovat za standardní způsob popisu. Ačkoli většinu výsledků experimentů lze interpretovat pomocí tohoto modelu, neexistuje pro něj žádné úplné přijatelné fyzikální zdůvodnění. Jedna ze základních otázek zní: Lze vůbec ultratenkou vrstvu charakterizovat indexem lomu, který je dobře definován pro objem látky?

Smyslem kvantověteoretického přístupu je jít za hranici takového jednoduchého popisu a vytvořit modely, které poskytnou hlubší vhled, a to na atomové úrovni, na fyzikální a chemické procesy, jež probíhají na povrchu. Model McIntyra a Aspnese nebere v úvahu „zrnitost“ látky na atomové úrovni. Zatímco v homogenním a isotropním prostředí je dielektrická odezva vyjádřena homogenní polarizací, na opačném pólu je model, v němž se materiál považuje za diskrétní soubor atomů. Polarizaci indukovanou v materiálu lze potom nejlépe vyjádřit pomocí bodových elektrických dipólů. To je přístup navržený Ewaldem¹, jenž se pokusil svázat optickou odezvu pevné látky s vlastnostmi jednotlivých atomů a jejich uspořádáním v prostoru. Ewaldův model je přitom použitelný v širokém intervalu vlnových délek, od rentgenového záření po infračervenou oblast.

Řada teoretických prací v oblasti optiky povrchů se zaměřuje na zdokonalení popisu spojité hustoty polarizace v blízkosti povrchu. Mezním představitelem takového způsobu popisu je „rosolovitá“ aproximace (jellium approximation), v níž jsou jádra (atomové zbytky) zcela rozpuštěna do rovnoměrně rozloženého kladného pozadí. Tento model je prost většiny nespojitostí v McIntyrově-Aspnesově popisu. Je však použitelný pouze pro povrchy kovů.

Na opačném pólu v teoretické optice jsou modely, které vycházejí z atomové struktury hmoty. Kořeny těchto modelů sahají do období A. Sommerfelda a P. P. Ewalda. Rozvoj atomové teorie na přelomu 19. a 20. století je inspiroval vytvořit teorii založenou na modelu, v němž považovali každý atom, na který působí lokální elektrické pole, za zdroj záření. Přitom každý atom byl představován indukovaným bodovým elektrickým dipólem. Ewaldův základní přínos k optice spočívá v tom, že ukázal jak popsat optické vlastnosti rozsáhlých systémů pouze pomocí polarizovatelnosti jednotlivých atomů. Jestliže polarizovatelnost může popsat rozsáhlé systémy stejně jako jednotlivé atomy, neexistuje důvod, proč by nemohla popsat něco mezi tím – včetně povrchů pevných látek.

¹ Vynikající přehled o Ewaldově přínosu k rozvoji fyziky je podán v [4].

2 EWALDOVA DYNAMICKÁ TEORIE DIFRAKCE A PROBLÉM ROZHRANÍ

V Ewaldově dynamické teorii difrakce je krystal považován za diskrétní systém rozptylových center, na nichž dochází k mnohonásobnému rozptylu dopadající vlny. Rozptylová centra jsou umístěna v mřížkových bodech

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3,$$

kde v případě vzorku s povrchem v rovině $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ je

$$m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty, \quad m_3 = 0, 1, 2, \dots, N,$$

přičemž N určuje počet atomových rovin tvořících vzorek.

Diskrétní model použil poprvé Ewald² pro popis interakce elektromagnetických vln s krystalem [5]. V tomto případě je krystal představován systémem klasických bodových dipólů

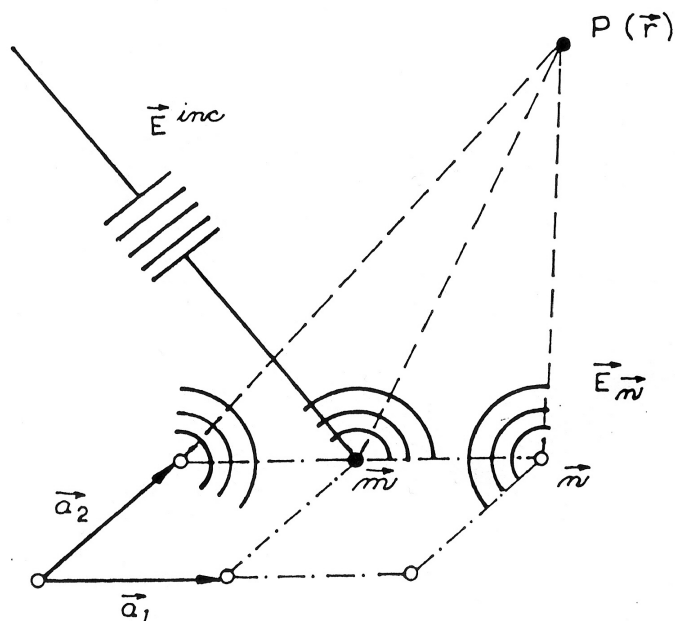
$$\mathbf{p}_m(t) = \mathbf{p}_m \exp(-i\omega t)$$

umístěných v mřížových bodech \mathbf{R}_m . Dopadající elektromagnetická vlna

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f} \exp[-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})], \quad k = \omega/c,$$

kde c je rychlost světla ve vakuu, rozkmitá tento systém dipólů, přičemž oscilující dipóly generují

² Ewaldova dynamická teorie difrakce se zrodila v jeho doktorské disertaci, na níž začal pracovat v roce 1910, v době, kdy ještě neexistoval experimentální důkaz o diskrétní periodické struktuře krystalů. Ačkoli bezprostředním úkolem této práce, k níž dal podnět A. Sommerfeld, bylo vytvořit mikroskopickou teorii disperze pro viditelné světlo v anisotropních krystalech, její hlavní výsledky byly použitelné pro všechny vlnové délky. Disertace byla předložena několik měsíců předtím, než byla experimentálně objevena difrakce rentgenových paprsků na krystalech. Teoretická formulace teorie tedy předcházela nejen tuto událost, ale rovněž ranou, kinematickou interpretaci experimentálních výsledků. Najednou se stala zajímavá aplikace Ewaldovy teorie na oblast krátkých vln. Trvalo jen krátce upravit teorii tak, aby se dala užít na difrakci rentgenového záření [6]. Pro svou teorii Ewald zavedl název dynamická proto, že úlohu interakce elektromagnetického záření s krystalem řeší pomocí předpokladu „dynamické rovnováhy“ mezi budící elektromagnetickou vlnou a kmitajícími dipóly. Dnes bychom spíše hovořili o autokonzistentní metodě. Přestože Ewaldova teorie je fyzikálně adekvátnější pro popis difrakce rentgenového záření (nebo dnes např. také tepelných neutronů), nejčastěji se užívá pozdější Laueova-Betheova teorie. Důvodem pro rozpačité přijímání Ewaldovy teorie byl důsledný a dnes běžný, ale v té době zcela nový formalismus dynamiky krystalové mřížky. Mnoho z něho zavedl a poprvé užil sám Ewald. Stojí za povšimnutí, že mikroskopický model krystalu a metody zavedené Ewaldem se nyní s úspěchem vrátily do viditelné oblasti světla. Staly se účinným nástrojem pro popis například optické anisotropie kubických krystalů, která vzniká v důsledku existence povrchu. Diskrétní model krystalu byl také s úspěchem použit pro řešení problému interakce světla s ohraničeným prostorově disperzním dielektrikem, kde jinak vyvstává nutnost formulovat tzv. dodatečné okrajové podmínky.



Obr. 1. Interakce vnější vlny se systémem rozptylových center.

elektromagnetické pole, které na ně zpětně působí. Na dipól v mřížkovém bodě \mathbf{m} působí lokální pole $\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{R}_m, t)$, které je tedy superpozicí dopadající elektromagnetické vlny a elektromagnetických vln buzených všemi ostatními dipóly. Je-li α_m polarizovatelnost \mathbf{m} -tého atomu, potom

$$\mathbf{p}_m(t) = \alpha_m \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{R}_m, t) = \alpha_m \left[\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{R}_m, t) + \sum_{n \neq m} \mathbf{E}_n(\mathbf{R}_m, t) \right],$$

kde $\mathbf{E}_n(\mathbf{R}_m, t)$ je intenzita elektrického pole buzeného n -tým kmitajícím dipólem v mřížkovém bodě \mathbf{R}_m . Použijeme-li formalismu Hertzova vektoru, dostáváme následující soustavu rovnic pro amplitudy \mathbf{p}_m systému kmitajících dipólů:

$$\mathbf{p}_m = \alpha_m \left[\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{R}_m) + \sum_{n \neq m} (\text{grad div} + k^2)_{\mathbf{m}} \mathbf{p}_n \frac{\exp(ik|\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|)}{|\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|} \right]. \quad (1)$$

Prvním úkolem Ewaldovy teorie je tedy nalézt řešení soustavy rovnic (1) pro \mathbf{p}_m . Dalším krokem je určit elektromagnetické pole v obecném bodě P vně nebo uvnitř krystalu. To je dáno opět superpozicí dopadající elektromagnetické vlny a kulových vln generovaných všemi kmitajícími dipóly tvořícími krystal:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}, t) + \exp(-i\omega t) (\text{grad div} + k^2) \sum_n \mathbf{p}_n \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}. \quad (2)$$

Problém interakce záření s krystalem se ve vyloženém schématu redukuje na mechanický problém vynucených kmitů elektromagneticky spřažených oscilátorů.

Uvedený přístup ke studiu interakce elektromagnetického záření s krystalem je použitelný pro širokou oblast vlnových délek – od oblasti rentgenového záření, kde vlnová délka je srovnatelná s mřížkovým parametrem, až do oblasti viditelného světla, pokud platí dipólová aproximace. Ewald v této souvislosti poznamenává [7]: „Besides, my work has been attempting to establish the unity of classical optics throughout the entire range of wavelenghts from infrared to X-rays. This general aspect has received little resonance.” Od roku 1969, kdy Ewald přehléžel své práce, se situace změnila. Byly vyvinuty zdroje synchrotronového záření poskytující intenzivní svazky v široké oblasti spektra, a tak se stala zajímavá do té doby neobvyklá oblast mezi rentgenovým zářením a viditelným světlem. Diskrétní dipólový model zde přinesl nové výsledky [8]. Užitečnost Ewaldova přístupu se prokázala také při řešení nových problémů souvisejících s rozvojem fyziky povrchů, kde se diskrétní model ukázal jako velmi přínosný.

Ewaldovu klasickou dynamickou teorii difrakce elektromagnetických vln lze zobecnit na kvantověmechanický problém rozptylu částic na krystalu [9]. Vlnová funkce Ψ nerelativistických částic rozptýlených na systému popsaném potenciálem V je dána Lippmannovou-Schwingerovou rovnicí

$$\Psi = \Phi + GV\Psi, \quad (3)$$

kde Φ je vlnová funkce dopadajících částic a G je retardovaná Greenova funkce volné částice. Rovnici (3) lze zapsat také ve tvaru

$$\Psi = \Phi + GT\Phi,$$

kde $T = V(1 - GV)^{-1}$. V případě rozptylu na systému bodových rozptylových center mají elementy T -matice jednoduchý tvar

$$t_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2\mu} Q_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\mathbf{m}}),$$

kde μ je hmotnost dopadajících částic, $Q_{\mathbf{m}}$ je rozptylová délka \mathbf{m} -tého rozptylového centra, vyjadřující sílu interakce mezi dopadajícími částicemi a rozptylovým centrem, a $\delta(\mathbf{r})$ je Diracova delta funkce. Z Lippmannovy-Schwingerovy rovnice potom plyne následující autokonzistentní systém rovnic:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{n}} Q_{\mathbf{n}} \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}|} \Phi^{\mathbf{n}}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}}), \quad (4)$$

$$\Phi^{\mathbf{m}}(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}) = \Phi(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}) - \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{m}} Q_{\mathbf{n}} \frac{\exp(ik|\mathbf{R}_{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{R}_{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}|} \Phi^{\mathbf{n}}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}}). \quad (5)$$

Rovnice (4) a (5) představují exaktní řešení úlohy mnohonásobného rozptylu a jsou kvantověmechanickou analogií rovnic (2) a (1) odvozených poprvé Ewaldem pro popis mnohonásobného rozptylu elektromagnetických vln na krystalu. Poznamenejme, že rovnice (4) a (5) se uplatní při difrakci neutronů [10].

V případě, že systém má translační symetrii v rovině povrchu, je v Ewaldových rovnicích možné počítat po atomových rovinách n_3 rovnoběžných s rovinou povrchu. Tak se objeví rovinné optické mřížkové sumy dvou typů $S^{(1)}$ a $S^{(2)}$, které v přímém prostoru konvergují velmi pomalu. Sumu $S^{(1)}$ popisující interakci dipólu se všemi dipóly v atomové rovině n_3 , která leží pod nebo nad ním, lze pomocí Fourierovy transformace převést na sumu přes (dvoudimenzionální) reciprokovou mřížku, která pak konverguje rychle. Naproti tomu výpočet mřížkové sumy druhého typu

$$S^{(2)} = \sum_{(n_1, n_2) \neq (0,0)} \frac{\exp(i k |n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2|)}{|n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2|} \exp[i \mathbf{k} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2)],$$

která popisuje interakci dipólu se všemi ostatními dipóly ležícími v téže atomové rovině n_3 a v níž je tedy nutné vyloučit interakci dipólu s jeho vlastním polem, je podstatně složitější. S užitím Ewaldovy metody původně vyvinuté pro výpočet trojdimensionálních mřížkových sum tento problém vyřešili Dub a Litzman [11]. Mřížková suma $S^{(2)}$ hraje v mikroskopické teorii významnou roli, je podstatná pro určení lokálního pole. Právě přesné zahrnutí vlivu lokálního pole je jednou z předností přístupu založeném na Ewaldově teorii.

Řešení Ewaldových rovnic dává disperzní rovnici pro vlnové vektory polarizačních vln šířících se krystalem a nehomogenní soustavu lineárních algebraických rovnic pro jejich amplitudy, která nahrazuje okrajové podmínky na rozhraní. V dlouhovlnné oblasti tato soustava algebraických rovnic poskytuje mikroskopické potvrzení správnosti okrajových podmínek, jak plynou z Maxwellových rovnic. V případech, kdy je nutné vzít v úvahu diskrétní strukturu krystalu, je užití standardních okrajových podmínek požadujících spojitost jistých veličin na „diskrétním“ rozhraní v principu neoprávněné. Je tomu tak jistě v oblasti rentgenového záření nebo u tepelných neutronů, kde příslušná vlnová délka je srovnatelná s meziatomovou vzdáleností v kondenzované látce. Proto problém rozhraní a související otázka užití standardních okrajových podmínek jsou oprávněně považovány za nejslabší bod Laueovy dynamické teorie difrakce [12], jak uvedl sám Max von Laue [13]. Detailní srovnání výsledků Ewaldovy a Laueovy teorie bylo provedeno nedávno v práci [14]. Problém okrajových podmínek vyvstává i v dlouhovlnné oblasti, a to například při popisu interakce světla s krystalem pokrytým velmi tenkou vrstvou nebo s dielektrikem s prostorovou disperzí. I v těchto případech je, jak ukážeme, užití diskrétního modelu plodné. Nejprve je však nutné popsat pole, které vzniká uvnitř krystalu představovaného systémem polarizovatelných dipólů.

3 PŮVOD INDEXU LOMU A EXTINKČNÍ TEORÉM

Fázová rychlost elektromagnetických vln v látkovém prostředí se liší od rychlosti světla ve vakuu. Je to důsledkem toho, že Maxwellovy rovnice v prostředí s dielektrickou funkcí $\varepsilon(\omega)$ mají řešení ve tvaru rovinných vln, které se šíří rychlostí $v = c/n$, kde index lomu n je svázán s dielektrickou funkcí vztahem³ $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$. Toto zdůvodnění v rámci fenomenologické elektrodynamiky je přímočaré a elegantní, neříká ale nic o způsobu, jakým soubor atomů ovlivňuje vlnu, a může tak jen málo osvětlit fyzikální mechanismus, proč by se světlo mělo šířit pomaleji v látce než ve vakuu. Tento mechanismus se plně ozřejmí, použijeme-li diskretní model krystalu. Dopadající rovinná elektromagnetická vlna šířící se rychlostí c prostupuje systémem rozptylových center pravidelně uspořádaných v krystalické vrstvě a v důsledku toho současně každý dipól generuje sekundární kulové vlny, které se rovněž šíří rychlostí c . Připomeňme, že v uvažovaném modelu v celém prostoru existují pravidelně uspořádaná rozptylová centra a dopadající vlna a rozptýlené vlny šířící se rychlostí světla ve vakuu, a nic více. Elektromagnetické pole uvnitř dielektrické vrstvy je pak superpozicí všech těchto vln šířících se rychlostí světla ve vakuu. Řešení Ewaldových rovnic dává překvapivý výsledek [15]: superpozice sekundárních kulových vln generovaných systémem spřažených dipólů tvořících vrstvu se dá vyjádřit jako součet dvou rovinných vln. První z nich se šíří rychlostí c a přesně ruší dopadající vlnu – tento výsledek je znám jako extinkční teorém. Druhá z nich se šíří fázovou rychlostí $v = c/n$, kde n je dáno polarizovatelností α jednotlivých atomů, a odpovídá lomené vlně.⁴ Obdivuhodnou souhrou se tedy sekundární pole složí s primární dopadající vlnou tak, že vznikne jediná vlna šířící se jinou rychlostí než c . Vidíme tedy, že mnohonásobný rozptyl⁵ vede k „renormalizaci“, ke změně fázové rychlosti, s níž se šíří výsledné pole v prostředí.

Prvním obecným výsledkem je *extinkční teorém*, kterému byla a je stále věnována řada prací [16, 17]. Je podstatné zdůraznit, že extinkce dopadající vlny není důsledkem působení dipólů ležících na povrchu materiálu, jak se extinkční teorém v literatuře často chybně interpretuje⁶, ale přispívají k ní všechny dipóly tvořící vzorek. Rozdíl mezi „objemovou“ a „povrchovou“

³ Zde uvažujeme výhradně nemagnetické prostředí.

⁴ Zde uvažujeme oblast viditelného světla. V případě rentgenového záření dává superpozice sekundárních kulových vln ještě difraktované vlny.

⁵ Jevy šíření světla v látce a jejich popisem v rámci teorie rozptylu byl již na počátku své vědecké dráhy fascinován Richard P. Feynman. J. A. Wheeler vzpomíná: „*And how could we understand, in terms of scattering and nothing but scattering, the propagation of a photon through a medium of variable refraction index, or the passage of an electron through a position-dependent atomic potential? How many wonderful aspects of physics came together [in this enterprise]: ... refractive index as the cumulative consequence of many individual scattering processes; spirals – Cornu and other – as a tool to add up scattered waves; and as a motto to inspire us, the phrase ‘everything is scattering’. What fun it was, ..., what a happy mix of diagrams and equations, of the well known and new! That work never got published but both of us went on in postwar years to capitalize on the insights we had won from it.*“ [J. A. Wheeler: „The young Feynman.” Phys. Today **42** (February), 24-28 (1989).]

⁶ Například v klasické monografii J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics* (2nd ed.). J. Wiley & Sons., N. York, 1975, p. 513.

interpretací není jen sémantický. Správný popis mechanismu extinkce dopadající vlny umožní pochopit, že čelo pulsu vstupujícího do jakékoli látky se vždy šíří rychlostí světla ve vakuu. Jak dopadající vlna vniká do materiálu, postupně budí vynucené kmity atomů. Za čelem pulsu tak vzniká pole, které je superpozicí dopadající vlny a sekundárních vln generovaných již „rozkmítanými“ atomy látky – vzniká tak přechodový stav, v němž se vyvinou pořadě dvě výrazné struktury: Sommerfeldův a Brillouinův prekursor [18]. Teprve až dopadající vlna prostoupí dostatečnou část materiálu, pronikne do dostatečné hloubky (v tomto smyslu lze pak definovat extinkční délku), ustálí se rovnovážný optický stav – dojde k extinkci dopadající vlny a objeví se pole, které se šíří fázovou rychlostí rovnou c/n . Popis dynamiky vytváření pole uvnitř látky založený na mikroskopickém modelu je důležitý pro pochopení fyzikální podstaty jevů při šíření pulsů, jako je zpomalování světla [19] nebo naopak superluminární šíření světla [20], které jsou v poslední době předmětem velmi intenzivního výzkumu a diskusí.

Vzhledem k tomu, že kvantověmechnický problém mnohonásobného rozptylu částic je rovněž popsán Ewaldovými rovnicemi, není překvapivé, že extinkční teorém platí i v této oblasti a poskytuje nový přístup ke kvantové teorii rozptylu [21].

Druhým výsledkem je *vlna šířící se uvnitř materiálu*. Protože Ewaldova teorie je použitelná pro široký rozsah vlnových délek, nepotvrzuje pouze výsledky, které lze získat v rámci fenomenologické teorie, ale přináší nové. Disperzní rovnice, kterou dostáváme při řešení Ewaldových rovnic, dává index lomu, který zahrnuje korekce dané diskretní strukturou krystalu. Tak obdržíme také zobecněný Snellův zákon, který platí od oblasti měkkého rentgenového záření, kde vlnová délka λ je jen několikanásobně větší než mřížkový parametr a , po oblast viditelného světla [22]. Uvážení diskretní struktury ohraničeného kubického krystalu přirozeně vede ke slabé optické anisotropii, která je zahrnuta v odvozeném zobecněném Snellově zákonu. Korekce dané diskretní strukturou krystalu jsou řádu $(a/\lambda)^2$. Pokud je zanedbáme, dostaneme

$$n^2 = \frac{1 + 2\left(\alpha/3\varepsilon_0 a^3\right)}{1 - \left(\alpha/3\varepsilon_0 a^3\right)},$$

kde ε_0 je permitivita vakua. Odtud plyne známý Clausiusův-Mossottiův (nebo také Lorentzův-Lorenzův) vztah

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0 a^3} \alpha.$$

Získané výsledky platí pro vzorky tvořené libovolným počtem atomových rovin. Platí tedy i pro velmi tenké vrstvy tvořené jen několika atomovými rovinami, kde při užití fenomenologické teorie oprávněně vzniká otázka, zda lze ultratenkou vrstvu vůbec charakterizovat indexem lomu, který je standardně dobře definován pro objem látek. Mikroskopický model nejen potvrzuje oprávněnost některých metod užívaných v optice velmi tenkých vrstev, ale přináší nové výsledky pro popis například adsorbovaných monoatomových povrchových vrstev, či povrchové optické anisotropie (SIOA).

4 LOKÁLNÍ OPTICKÁ ODEZVA POVRCHŮ

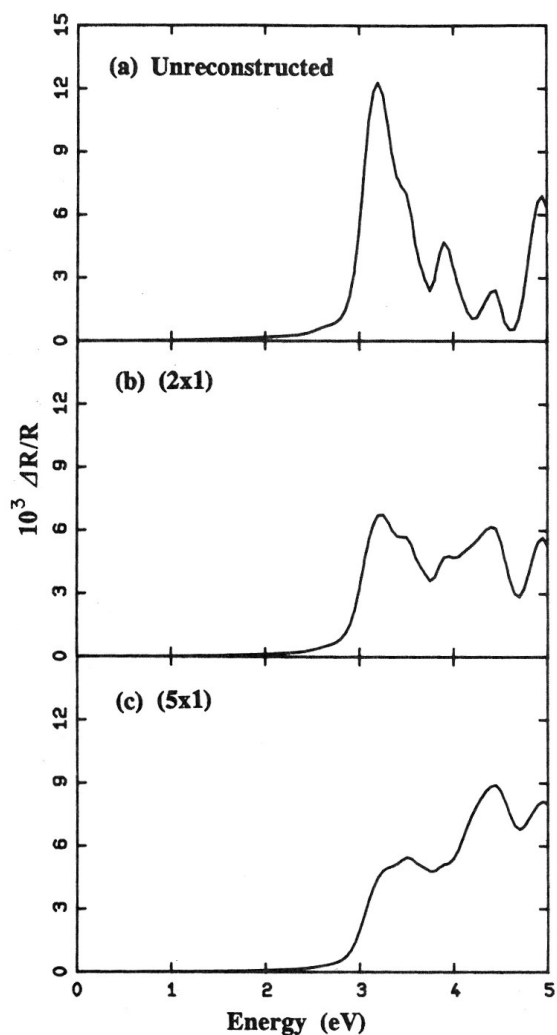
Od sedmdesátých let minulého století se věda o površích postupně stávala předmětem vzrůstajícího zájmu. Souviselo to především s pokrokem v oblasti ultravakuových technologií, které umožňují vytvářet a studovat povrchy s definovanými vlastnostmi [23]. Současně se rozvíjely nové teoretické a experimentální metody, mezi něž patří metody optické.

Optické spektroskopické techniky jsou nyní hojně užívány k výzkumu povrchů a rozhraní. Důvodem je jejich vysoký stupeň rozlišení a skutečnost, že představují pouze malé porušení studovaného systému a že poskytují nové informace o elektronových stavech. Jak lineární tak nelineární optické sondy se s velkým úspěchem užívají pro studium velmi rozličných fyzikálních vlastností povrchů. Bylo vyvinuto několik experimentálních technik, které dokážou izolovat malý příspěvek povrchu k optické odezvě ohraničeného krystalu. Nejprve to byly diferenciální reflexní spektroskopie a elipsometrie. Tyto metody však vyžadují měření na dvou systémech, na systému s porušeným a čistým povrchem. Tento problém nenastává při užití odrazivostní anisotropní spektroskopie (Reflectance Anisotropy Spectroscopy – RAS), která se proto v poslední době stala předmětem velkého zájmu experimentálního i teoretického zkoumání [2]. Je jedinou z několika optických technik, které přímo prošetřují strukturu povrchů a rozhraní kubických materiálů. RAS měří rozdíl odrazivosti světla polarizovaného podél dvou hlavních os v rovině povrchu při kolmém dopadu v závislosti na energii fotonů. Poněvadž objemové optické vlastnosti kubických krystalů jsou isotropní, pozorovaná anisotropie musí být dána snížením symetrie v důsledku existence povrchu. RAS měření jsou obvykle prováděna ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti spektra a tak poskytují informaci o změnách v elektronové struktuře v důsledku samotné existence (čistého) povrchu, rekonstrukce povrchu, adsorpce na povrchu apod. Srovnání experimentálně získaných a vypočtených RAS slouží pro posouzení různých zjemnění teoretického popisu těchto jevů.

Pro teoretický popis optické odezvy povrchů zejména polovodičových systémů se s úspěchem používají diskrétní dipólové modely. Tyto modely mají výhodu v jednoduché interpretaci, a ačkoli ne vždy jsou důsledně mikroskopické, popisují většinu fyzikálních procesů při interakci světla s povrchem zkoumaného systému. Byla vypracována řada metod: některé jsou plně mikroskopické (povrchová vrstva i substrát jsou představovány diskrétním systémem polarizovatelných dipólů), v některých se kombinuje diskrétní model povrchové vrstvy s kontinuálním modelem substrátu. Tento přístup užívali Bagchi et al. [24] pro popis vlivu adsorbovaných vrstev na odrazivost kovů. Lokální elektrostatické pole, které působí na atomy povrchové vrstvy, je pak dáno příspěvkem od všech ostatních dipólů adsorbované vrstvy a příspěvkem, který vzniká v důsledku zrcadlení nábojů (dipólů) v kovu. V téže době Dub [25] užil plně mikroskopický Ewaldův dynamický diskrétní model pro případ dielektrika pokrytého monoatomovou povrchovou vrstvou tvořenou jinými atomy než substrát. V tomto modelu povrchová vrstva i substrát jsou tvořeny systémem diskrétních dipólů, které jsou propojeny retardovanými elektromagnetickými interakcemi. Povrchová vrstva představuje planární defekt, a proto byl problém v úplnosti vyřešen užitím formalismu Greenových funkcí. Získané výsledky platí pro širokou oblast vlnových délek a rovněž v okolí rezonančních frekvencí excitací v povrchové vrstvě. V oblasti viditelného světla, kde $a/\lambda \approx 10^{-3}$ (a je mřížkový parametr a λ je vlnová délka světla), lze obecný vztah pro komplexní amplitudu odrazivosti rozvést v řadu podle parametru a/λ . Tak byly nalezeny korekce

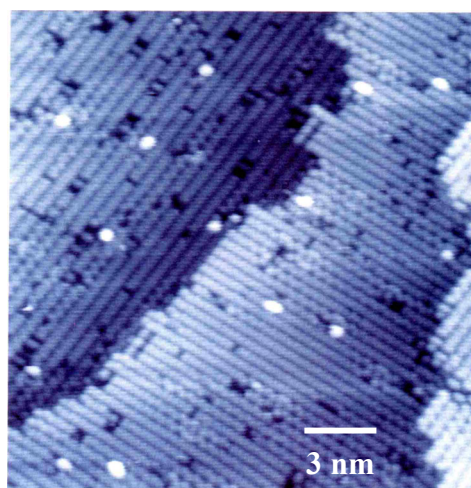
Fresnelových vztahů dané přítomností adsorbované vrstvy. Přesné řešení problému odhalilo nekorektnosti v literatuře předtím často užívaných korekcí Fresnelových vztahů.

Přístup založený na plně mikroskopickém modelu využil rovněž C. M. J. Wijers se spolupracovníky [26]. Dielektrikum rozdělili na dvě části: povrchovou, tvořenou několika atomovými rovinami, a objemovou, představovanou polonekonečným ideálním krystalem, jehož optickou odezvu lze vyjádřit analyticky pomocí polarizačních vln šířících se krystalem [27]. Je-li počet atomových rovin v povrchové vrstvě malý (méně než 10), je možné nalézt numerické řešení, které s dostatečnou přesností zachytí vzájemné dynamické působení mezi atomy v povrchových rovinách navzájem i s atomy v objemu vzorku. Předností této metody, nazývané Double Cell



Obr. 2

Obr. 2. Spektrum anisotropní odrazivosti Si(110) s nerekonstruovaným povrchem a s povrchovou rekonstrukcí (2×1) a (5×1) při kolmém dopadu. $\Delta R = R_{90} - R_0$ a $R = R_{90} + R_0$, kde R_0 (R_{90}) je odrazivost světla polarizovaného ve směru $[001]$ ($[\bar{1}10]$). (Převzato z [26].)



Obr. 3

Obr. 3. Obrázek povrchu Si(110) s rekonstrukcí (2x1) získaný pomocí STM. (Převzato z [29].)

Method, je, že lze oddělit příspěvky od povrchu a objemu vzorku. Tuto metodu užil Poppe et al. [28] pro studium povrchové optické anisotropie. Na obr. 2 je uvedeno vypočtené spektrum anisotropní odrazivosti Si(110) s nerekonstruovaným povrchem a s povrchovou rekonstrukcí (2×1) a (5×1). Výrazná struktura ve spektru odrazivosti nerekonstruovaného povrchu je projevem samotné existence povrchu, s nímž je spjato porušení translační symetrie ve směru kolmém k rozhraní. Vnitřní anisotropie v odrazivosti byla vskutku naměřena pro přirozené povrchy Si a Ge, u nichž se nepředpokládají opticky aktivní povrchové stavy. Tato anisotropie se dá vysvětlit vznikem povrchových lokálních polí: o povrchu se předpokládá, že jeho atomy mají touž isotropní polarizovatelnost, jakou mají atomy objemu krystalu, ale působí na ně lokální pole, které je různé pro různou polarizaci světla.

U kubických polovodičů Si a Ge s nepřímým zakázaným pásem se v optické odezvě projevují pouze lokální efekty. U polovodičů s přímým zakázaným pásem jako GaAs se objevují dodatečné vlastní módy [30]. To je dáno optickou nelokálností těchto materiálů, již je věnována následující kapitola.

5 PROSTOROVÁ DISPERZE: NELOKÁLNÍ OPTICKÁ ODEZVA POVRCHŮ

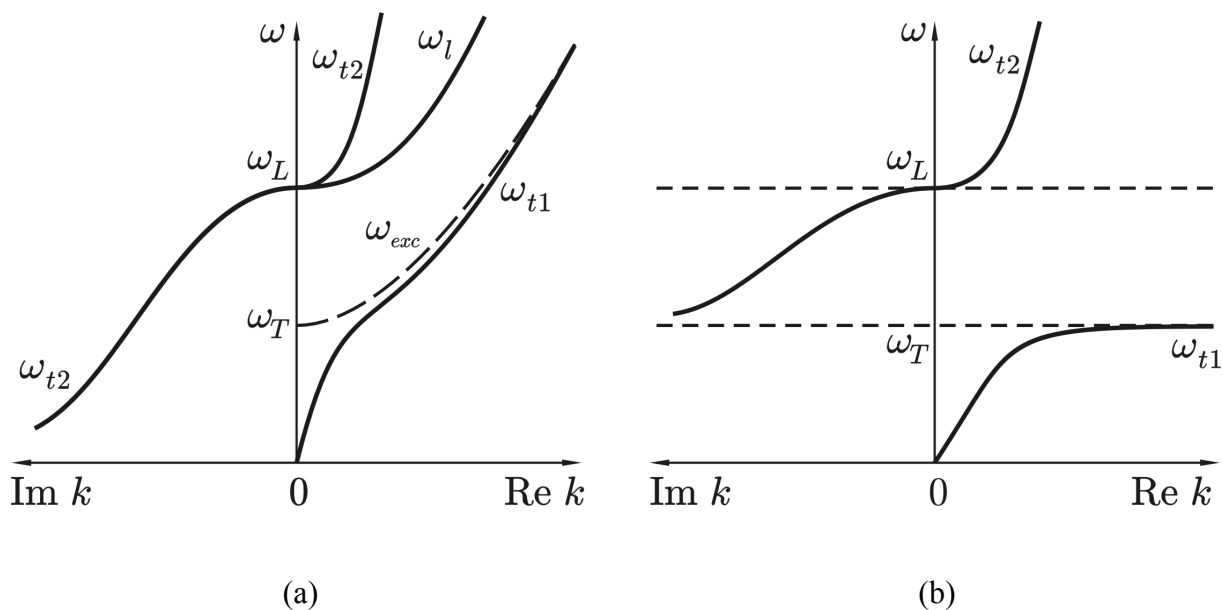
U polovodičů s přímým zakázaným pásem, jako CdS, CdSe, GaAs, ZnSe, závisí energie excitonu výrazně na jeho vlnovém vektoru \mathbf{k} ,

$$\hbar\omega_{\text{exc}}(\mathbf{k}) = \hbar\omega_{\text{ext}}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\text{exc}}},$$

kde $\hbar\omega_{\text{ext}}(0)$ je rovno rozdílu šířky zakázaného pásu a vazební energie excitonu v jeho základním kvantovém stavu a člen $\hbar^2 k^2 / 2M_{\text{exc}}$ vyjadřuje kinetickou energii excitonu s efektivní hmotností M_{exc} . V důsledku toho dielektrická funkce uvedených materiálů ve frekvenční oblasti excitonových přechodů závisí explicitně nejen na frekvenci ω (časová disperze), ale také na vlnovém vektoru \mathbf{k} (prostorová disperze). Z mikroskopického hlediska je tedy prostorová disperze projevem šíření excitonu v krystalu, což při popisu v rámci fenomenologické teorie vede k nelokálnosti odezvové funkce – excitonová část polarizace $\mathbf{P}^e(t, \mathbf{r})$ je v neohrazeném prostředí dána vztahem [31]

$$\mathbf{P}^e(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \iiint_{(\infty)} d\mathbf{r}' \tilde{\chi}(t-t'; \mathbf{r}-\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'), \quad (6)$$

kde $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')$ je intenzita elektrického pole a $\tilde{\chi}(t-t'; \mathbf{r}-\mathbf{r}')$ je nelokální excitonová susceptibilita.



Obr. 4. Disperzní závislost polaritonů (elektromagnetických vln šířících se v látce) pro isotropní prostředí s prostorovou disperzí (a) a bez ní (b). $\omega_{t1}(k)$ a $\omega_{t2}(k)$, která jsou řešením disperzní relace $\omega^2 \varepsilon(\omega, k) = c^2 k^2$, jsou frekvence příčných módů, $\omega_l(k)$, které je řešením disperzní rovnice $\varepsilon(\omega, k) = 0$, je frekvence podélného módu. $\omega_{exc}(k)$ je frekvence excitonu. Doba života excitonu je velká – to odpovídá případu bez tlumení. Rozdíl energií $\hbar\omega_L - \hbar\omega_T$ je řádově rovna 0,1 eV u III-V polovodičů a 10 eV u II-VI polovodičů. V důsledku nelokálnosti zaniká zakázaný pás mezi frekvencemi ω_T a ω_L a pro frekvence vyšší než ω_L existují dvě transversální vlny téže polarizace.

Řešíme-li pak Maxwellovy rovnice v neohraničeném isotropním prostorově disperzním (opticky nelokálním) prostředí popsaném dielektrickou funkcí $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, dostaneme, že v daném směru se šíří nikoli jedna, ale dvě příčné excitonové polaritonové vlny⁷ téže polarizace, které se liší vlnovou délkou⁸, a jedna podélná excitonová polaritonová vlna (obr. 4). V neohraničeném nelokálním dielektriku se může šířit libovolná lineární kombinace těchto excitonových polaritonových módů. Jestliže je nelokální dielektrikum ohraničené, je situace podstatně jiná. Dopadající elektromagnetická vlna v dielektriku nabudí jen určitou lineární kombinaci excitonových polaritonových módů. Vzhledem k existenci dodatečných vln v prostorově disperzním prostředí standardní okrajové podmínky pro řešení Maxwellových rovnic užívané v optice neudávají řešení okrajové úlohy jednoznačně, samotné nejsou dostatečné pro určení amplitud dvou polaritonových vln téže polarizace šířících se v témž směru, a je tedy nutné zavést

⁷ Polaritonem se označuje elektromagnetická vlna v látkovém prostředí. Excitonový polariton je kvantum smíšeného excitonového-fotonového pole.

⁸ Jedná se o jiný případ, než je klasický dvojlom v opticky anisotropních krystalech, kdy dvě vlny s různým indexem lomu mají rozdílnou polarizaci.

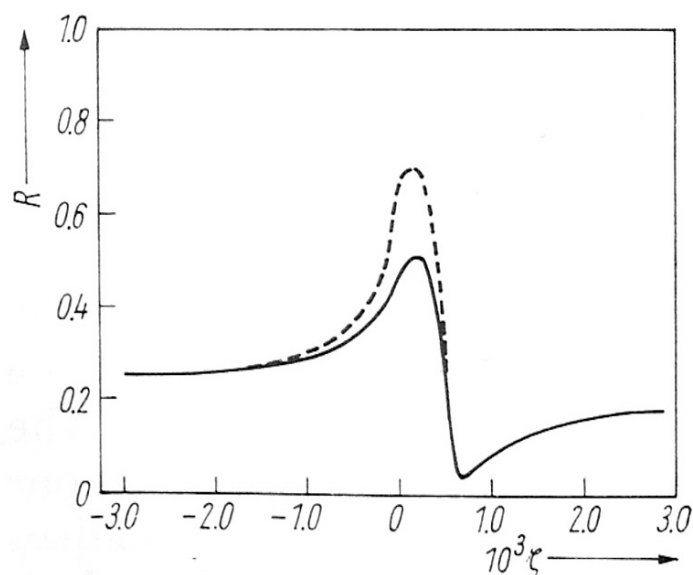
tzv. dodatečné okrajové podmínky. Po více než čtyřicet let je problém excitonových polaritonů a související problém dodatečných okrajových podmínek, poprvé formulovaný Pekarem [32] a Hopfieldem [33], trvale předmětem intenzivního zkoumání [31, 34]. Tento zájem je v posledních letech obohacen novými teoretickými a experimentálními přístupy [35]. Nelokální optická odezva hraje významnou roli také u malých částic [36, 37] a v nanostrukturách [38, 39].

Existence povrchu vždy způsobí porušení translační symetrie ve směru kolmém k rozhraní. Toto porušení symetrie se významně projeví právě v opticky nelokálním prostředí. Odezvová funkce ohraničeného nelokálního prostředí již není plně translačně invariantní, jak tomu bylo v rovnici (6), a v případě vzorku s rovinným povrchem, jehož normála leží v ose z , je excitonová část polarizace dána vztahem [34]

$$\mathbf{P}^e(z) = \int_{\Omega} dz' \tilde{\chi}(z, z') \mathbf{E}(z'),$$

kde $\mathbf{E}(z')$ je intenzita elektrického pole uvnitř vzorku, který zaplňuje oblast Ω , a $\tilde{\chi}(z, z')$ je nelokální excitonová susceptibilita, která musí popisovat jak objemové procesy (přímé šíření excitonu), tak vliv rozhraní. Různé mikroskopické modely interakce excitonu s rozhraním pak vedou k různým dodatečným okrajovým podmínkám. Jednou z často užívaných je Pekarova podmínka požadující, aby excitonová část polarizace byla na povrchu Σ dielektrika nulová,

$$\mathbf{P}^e(z) \Big|_{\Sigma} = 0.$$



Obr. 5. Frekvenční závislost odrazivosti v okolí excitonového přechodu $A_{n=1}$ v CdS při kolmém dopadu se započtením prostorové disperze (plná čára) a bez ní (čárkovaná čára). Hmotnost excitonu je $M_{\text{exc}} = 0,9m_e$, kde m_e je hmotnost elektronu, a $\zeta = (\omega - \omega_0)/\omega_0$, kde $\hbar\omega_0 = 2,5524$ eV je energie excitonu ve středu Brillouinovy zóny. Doba života excitonu je $1,0 \times 10^{-11}$ s. (Převzato z [43].)

Otevření nových kanálů pro šíření energie v okolí excitonových přechodů podstatně ovlivňuje optické vlastnosti. Objevují se jak výrazné anomálie v odrazivosti a propustnosti [40], tak nové jevy v časově rozlišené optické spektroskopii, jako např. nové typy prekurzorů [41].

Problému dodatečných okrajových podmínek se lze vyhnout použitím diskrétního modelu krystalu. Nelokálnost odezvové funkce je v mikroskopickém modelu spjata s existencí dalších vnitřních stupňů volnosti [42]. V Ewaldových rovnicích tak vedle dalekodosahové retardované elektromagnetické interakce vystupuje krátkodosahová „mechanická“ interakce. Tento model dobře popisuje případ Frenkelových excitonů a byl použit např. v [43], odkud je převzat obr. 5 demonstrující vliv prostorové disperze na odrazivost. Ta je výrazně snížena v důsledku zániku zakázaného pásu mezi frekvencemi ω_T a ω_L v prostorově disperzním prostředí (viz obr. 4a). Pro jednoznačné nalezení charakteristik prostorově disperzního prostředí je nutné kombinovat několik různých experimentů. Optická měření vhodně doplňují informace získané z rezonančního Brillouinova rozptylu [44], pomocí něhož lze přímo prokázat existenci několika excitonových polaritonových větví znázorněných na obr. 4a.

6 POVRCHOVÉ POLARITONY

Dosud jsme se zabývali hledáním odezvy dielektrika na dopadající elektromagnetickou vlnu. V rámci mikroskopického modelu krystalu tato úloha vede na řešení nehomogenní rovnice (1), která popisuje vynucené kmity systému dipólů. Nyní se budeme zabývat problémem vlastních kmitů uvedeného systému, což znamená, že v rovnici (1) položíme $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{R}_m) = 0$. Z energiových důvodů je zřejmé, že příslušné normální módy (tj. takové, které jsou stabilní, a tedy se v čase nerozpadají) musí být neradiační, a tudíž jsou lokalizovány u povrchu – z toho plyne název povrchové polaritony [45]. V případě rovinného povrchu jsou tyto excitace určeny dvoudimenzionálním vlnovým vektorem \mathbf{k}_{\parallel} , který leží v rovině povrchu a má větší velikost než vlnový vektor fotonu téže frekvence, tedy $k_{\parallel} > \omega/c$. Pokud materiál můžeme považovat za kontinuum, a tudíž jej popsat dielektrickou funkcí $\varepsilon(\omega)$ (v prostředí bez prostorové disperze), povrchové polaritony se objeví jako řešení Maxwellových rovnic, která vyhovují obvyklým okrajovým podmínkám na jeho povrchu a požadavku, aby elektromagnetické pole exponenciálně klesalo, vzdalujeme-li se od tohoto povrchu. Dostaneme tak disperzní relaci povrchových polaritonů [45]

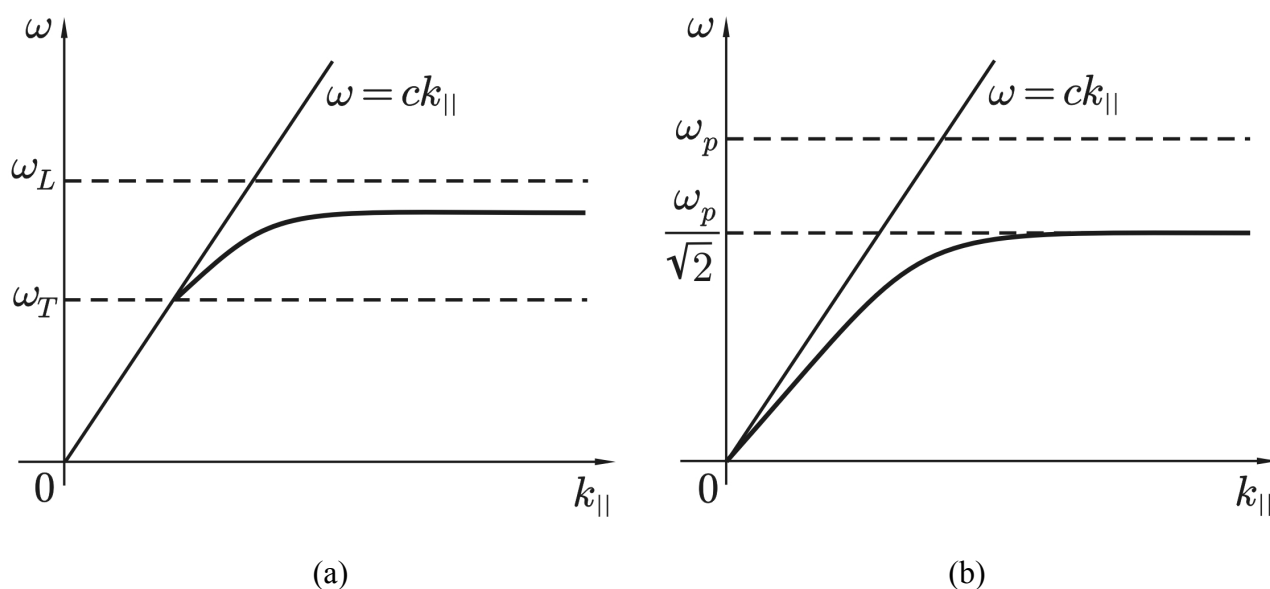
$$\frac{k_{\parallel}^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 1}. \quad (7)$$

Z rovnice (7) je zřejmé, že frekvence povrchových polaritonů, pro něž platí $\omega/c < k_{\parallel}$, leží v intervalu, kde $\varepsilon(\omega) < -1$. Pokud se jedná o povrch iontového krystalu, frekvence příslušných povrchových *fononových* polaritonů leží v zakázaném pásu mezi frekvencí příčného optického fononu ω_T a frekvencí podélného optického fononu ω_L v infračervené oblasti spektra (obr. 6a).

V případě, kdy jde o povrch kovu, se elektromagnetická vlna váže s kolektivními excitacemi elektronového plynu, který je popsán dielektrickou funkcí [46]

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Plazmová frekvence ω_p leží v ultrafialové oblasti spektra. Z podmínky $\varepsilon(\omega) < -1$ potom dostáváme, že frekvence příslušných povrchových *plazmonových* polaritonů pokrývají široký interval od nuly do $\omega_p/\sqrt{2}$ (obr. 6b).



Obr. 6. Disperzní relace povrchových (a) *fononových* a (b) *plazmonových* polaritonů. Existují pouze *p*-polarizované povrchové polaritony. Povrchový fononový (plazmonový) polariton je vlna, která se šíří podél rozhraní vakuum – iontový krystal (kov). Frekvence příčného optického fononu ω_T a frekvence podélného optického fononu ω_L leží v infračervené oblasti spektra. Plazmová frekvence ω_p leží v ultrafialové oblasti spektra. Objemové fononové polaritony leží ve frekvenčním intervalu $(0, \omega_T)$ nebo (ω_L, ∞) , objemové plazmonové polaritony mají frekvence vždy vyšší než ω_p . Radiační módy existují v oblasti nalevo od přímky $\omega = ck_{||}$.

Povrchové polaritony se nemohou přímo vázat ani s objemovými polaritony, ani s vnější elektromagnetickou vlnou. Neprojeví se v odrazivosti a nelze je nabudit standardními optickými metodami. Lineární vazbu mezi elektromagnetickými vlnami a povrchovými polaritony lze dosáhnout dvěma různými způsoby. Prvním je metoda zeslabeného totálního odrazu (Attenuated Total Reflection – ATR). Druhý využívá periodickou strukturu vytvořenou na povrchu materiálu. Pokud je takový povrch ozářen světlem, přítomnost periodické struktury poruší elektromagnetické

pole dopadajícího záření v okolí povrchu. Je-li perioda povrchové struktury Λ , potom složka vlnového vektoru elektromagnetického pole dopadajícího záření rovnoběžná s povrchem je určena až na vektor reciproké mřížky o velikosti $G_{\parallel} = (2\pi/\Lambda)m$, kde m je celé číslo. Přičteme-li G_{\parallel} k vlnovému vektoru dopadající vlny, lze splnit výběrové pravidlo pro absorpci fotonu a tak nabudit povrchový polariton. Z druhé strany přítomnost povrchové periodické struktury umožňuje, aby vytvořené povrchové polaritony vyzařovaly svou energii do vakua. Dalším účinným nástrojem pro studium povrchových polaritonů jsou rozptylové experimenty, v nichž se projeví nelineární vazba mezi projektilem (fotony, neutrony nebo elektrony) a elementární povrchovou excitací. Rozvoj rastrovacích sondových technik umožnil studovat povrchové polaritony lokálně na povrchu: optická mikroskopie v blízkém poli zjišťuje pole příslušející povrchovým polaritonům přímo nad povrchem, kde se vyskytují, s rozlišením v nanometrech. Protože povrchové polaritony jsou bezprostředně svázány s povrchem, jejich spektra o něm přinášejí cenné informace [23].

Povrchové polaritony vypovídají nejen o vlastnostech povrchu, ale samy mohou být využity k přenosu informace. Nejprve je nutné převést světlo na povrchové polaritony, které se potom mohou šířit podél povrchu a mohou být zpracovávány, dříve než se opět převedou na světlo. V poslední době se intenzivně studuje jak užít povrchové plazmonové polaritony pro vývoj nových typů fotonických zařízení s rozměry mnohem menšími než dosud [47]. Povrchové plazmonové polaritony jsou zajímavé proto, že jejich vlnová délka je menší než vlnová délka fotonu téže frekvence. A právě to umožňuje vytvořit optické integrované obvody nanorozměrů. Intenzivní zájem o povrchové plazmonové polaritony se objevil spolu s rozvojem nanotechnologií, které umožňují vytvářet na površích kovů pravidelné struktury s periodou o velikosti několika set nanometrů. Na této periodické struktuře se povrchové polaritony nejen světlem excitují, ale také se na ní šíří. To přirozeně ovlivní jejich disperzní relaci, objeví se v ní zakázané pásy. Na hraně pásu je disperzní křivka vždy plochá, a proto příslušná hustota stavů povrchových polaritonových módů je vysoká, což vede k pozorovanému významnému zesílení pole. Otevřela se oblast zajímavého výzkumu [48] a nových aplikací, a dostala už i své jméno – plazmonika [49].

7 ZÁVĚR: FYZIKA POVRCHŮ A ROZHRAŇÍ A JEJÍ VÝZNAM PRO ROZVOJ NANOTECHNOLOGIÍ

V předcházejících kapitolách byly uvedeny některé problémy z jedné z pozoruhodných oblastí současné fyziky – fyziky povrchů a rozhraní. Rozhraní je jedním z nejsložitějších, nejnáročnějších, ale i nejinspirativnějších fenoménů v oblasti materiálových věd jak z hlediska teoretického popisu, tak experimentálního zkoumání. Povrch či rozhraní vždy představuje podstatné porušení symetrie, a proto standardní metody vypracované pro objemové materiály nelze použít, nebo vyžadují výraznou modifikaci. Porušení symetrie vždy přináší nové efekty [50]. Při experimentálním studiu povrchů je nutné dobře oddělit příspěvek povrchu od příspěvku pocházejícího od objemu vzorku. Je tomu tak například u odrazivostní anisotropní spektroskopie, která poskytuje informaci o změnách v elektronové struktuře v důsledku existence povrchu. Rastrovací sondové mikroskopické techniky (STM, AFM) jsou pak výlučně metody fyziky povrchů, vypovídají s atomárním rozlišením o struktuře a morfologii právě nejsvrchnější povrchové vrstvy.

Existence povrchu látek je zcela přirozená, a proto se jevy bezprostředně s ním spojené studovaly od pradávna. Snad nejstarší písemný záznam o praktickém využití jevu z této oblasti se objevuje v babylonském zápisu klínovým písmem z doby Hammurabiho. Jeden způsob věštění, který byl tehdy hojně užíván, byl založen na pozorování chování oleje, který byl nalit do nádoby s vodou. Později z rozměrů olejové skvrny na povrchu vody odhadl B. Franklin velikost molekul. Bouřlivý rozvoj vědy o površích začal v druhé polovině minulého století. Souviselo to především s pokrokem v oblasti ultravakuových technologií, které umožňují vytvářet a studovat povrchy s definovanými vlastnostmi. Obecně platí, že čím se objekty stávají menší, tím se stává povrch důležitější. Proto ve věku nanotechnologií, kdy se vytvářejí struktury dvou až nula dimenzionální, u nichž se počet atomů povrchu vzorku blíží počtu atomů z jeho objemu, by měla fyzika povrchů stát v popředí. Byla vytvořena řada experimentálních a teoretických metod, bylo získáno obrovské množství poznatků, každodenně jsou publikovány desítky prací a kapitoly z fyziky povrchů a rozhraní jsou nyní zařazovány již v úvodních učebnicích fyziky pevných látek [51]. V budoucnosti ale nemůže stačit pouhé zdokonalování stávajících přístupů a hromadění nových dílčích poznatků. Jaká bude fyzika povrchů v příštích 25 letech [52]? Slova z nobelovské přednášky P. Andersona⁹ mohou být inspirativní výzvou: „*Very often a simplified model throws more light on a real workings of nature than any number of ab initio calculations of individual situations, which, even where correct, often contain so much detail as to conceal rather than reveal reality. It can be disadvantage rather than an advantage to be able to compute or measure too accurately, since often what one measures or computes is irrelevant in terms of mechanism. After all, the perfect computation simply reproduces Nature, it does not explain her.*”

Problematika povrchů a rozhraní, již se autor přednášky zabývá, je součástí výzkumného záměru *Anorganické nanomateriály a nanostruktury* a rovněž studijního oboru *Fyzikální inženýrství*. Tento interdisciplinární studijní obor, který jsme s významnou podporou mezinárodních projektů zavedli na Ústavu fyzikálního inženýrství již počátkem 90. let, spojuje fyzikální a inženýrské přístupy [53]. Tím se přirozeně obě disciplíny vzájemně obohacují a studenti a doktorandi, kteří jsou účastni vzdělávání a výzkumu v tomto prostředí, jsou připraveni přistupovat efektivně a vstřícně k novým problémům – a oblast nanotechnologií jich přináší řadu v oblasti teoretického popisu, experimentálních metod i vývoje a konstrukce přístrojů. Nanofyzika není zahrnuta jen ve specializovaných přednáškách, stala se nyní součástí moderních učebnic základního kurzu fyziky na vysokých školách [54]. Se současnými možnostmi fyziky by se měli seznámit všichni studenti zejména inženýrských studijních programů. „Jednoduché“ nanostruktury, jako jsou kvantové tečky, které jsou vytvořeny pomocí nejprogresivnějších technologií, jsou systémy, které lze kvantitativně popsat se znalostí jen základních poznatků kvantové fyziky. Kvantová fyzika je na počátku druhého století své existence nejen krásnou a dokonalou teorií, ale i praktickým nástrojem. Svět kolem nás je stále více kvantový, a to se musí projevit jak v oblasti výzkumu, tak ve vzdělávání.

⁹ P. W. Anderson obdržel spolu s N. F. Mottem a J. H. Van Vleckem Nobelovu cenu za fyziku v roce 1977 za významný teoretický výzkum v oblasti elektronové struktury magnetických a neuspořádaných systémů.

8 LITERATURA

- [1] E. Wolf and M. Born: *Principles of Optics* (7th ed.). Cambridge University Press, 1999.
- [2] N. Arzate, B. S. Mendoza, and R. A. Vázquez-Nava: „Polarizable dipole models for reflectance anisotropy spectroscopy: A review.“ *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S4259– S4278 (2004).
- [3] J. D. E. McIntyre and D. E. Aspnes: „Differential reflection spectroscopy of very thin surface films.“ *Surface Sci.* **24**, 417–434 (1971).
- [4] P. P. Ewald and his *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. (Edited by D. W. J. Cruickshank, H. J. Juretske, and N. Kato.) Oxford University Press, 1992.
- [5] P. P. Ewald: „Zur Begründung der Kristalloptik. Teil I: Theorie der Dispersion.“ *Ann. Phys. (Leipzig)* **49**, 1–38 (1916); „Zur Begründung der Kristalloptik. Teil II: Theorie der Reflexion and Brechung.“ *ibid.* pp. 117–143.
- [6] P. P. Ewald: „Zur Begründung der Kristalloptik. Teil III. Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen.“ *Ann. Phys. (Leipzig)* **49**, 519–597 (1916).
- [7] P. P. Ewald: „A review of my papers on crystal optics 1912 to 1968.“ *Acta Cryst. A* **35**, 1–9 (1979).
- [8] O. Litzman, P. Dub, and V. Ševčík: „The generalization of Fresnel formulae in the soft X-ray region.“ *Optics Commun.* **49**, 169–172 (1984).
- [9] M. Lax: „Multiple scattering of waves.“ *Rev. Mod. Phys.* **23**, 287–310 (1951).
- [10] V. F. Sears: *Neutron Optics*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1989.
- [11] P. Dub and O. Litzman: „A contribution to the calculation of plane lattice sums.“ *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Brun.* **13**, 283–290 (1983).
- [12] P. Dub and O. Litzman: „Is the border surface of a crystal indeed the weakest point of the dynamical theory of diffraction?“ *Acta Cryst. A* **55**, 686–689 (2001).
- [13] M. von Laue: *Röntgenstrahlinterferenzen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1941.
- [14] P. Dub and O. Litzman: „The Ewald dynamical diffraction theory – ninety years later.“ *Acta Cryst. A* **61**, 209–222 (2005).
- [15] P. Dub, připravovaná publikace.
- [16] E. Wolf: „A generalized extinction theorem and its role in scattering theory.“ In: *Coherence and Quantum Optics*. (Edited by L. Mandel and E. Wolf.) Plenum Press, New York 1973, pp. 339–357.
- [17] D. H. Berman: „An extinction theorem for electromagnetic waves in a point dipole model.“ *Am. J. Phys.* **71**, 917–924 (2003).
- [18] L. Brillouin: *Wave Propagation and Group Velocity*. Academic Press, New York 1960.
- [19] L. V. Hau, S. E. Harris, Z. Dutton, and C. H. Behroozi: „Light speed reduction to 17 meters per second in an ultracold atomic gas.“ *Nature (London)* **397**, 594–598 (1999).
- [20] L. J. Wang, A. Kuzmich, and A. Dogariu: „Gain-assisted superluminal light propagation.“ *Nature (London)* **406**, 277–279 (2000).
- [21] D. N. Pattanayak and E. Wolf: „Scattering states and bound states as solutions of the Schrödinger equation with nonlocal boundary conditions.“ *Phys. Rev. D* **13**, 913–923 (1976).
- [22] O. Litzman and P. Dub: „The Ewald microscopical theory of the interaction of light with a dielectric and the generalized Snell law in the far U. V. region.“ *Optica Acta* **29**, 1317–1330 (1982).

- [23] H. Lüth: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (4th ed.). Springer-Verlag, Berlin – New York 2001.
- [24] A. Bagchi, R. G. Barrera, and B. D. Dasgupta: „Local-field effects in optical reflectance from adsorbed overlayers.“ *Phys. Rev. B* **25**, 7086–7096 (1982).
- [25] P. Dub: „The influence of a surface monolayer on the s-polarized optical properties of a dielectric; the classical microscopical model.“ *Surface Sci.* **135**, 307–324 (1983).
- [26] G. P. M. Poppe, C. M. J. Wijers, and A. van Silfhout: „The double cell technique: A discrete dipole approach towards surface optics.“ *Solid Stat. Commun.* **78**, 773–777 (1991).
- [27] O. Litzman and P. Rózsa: „The interaction of light with a semiinfinite dielectric as a phonon problem.“ *Surface Sci.* **66**, 542–558 (1977).
- [28] G. P. M. Poppe, H. Wormeester, A. Molenbroek, C. M. J. Wijers, and A. van Silfhout: „Surface-induced optical anisotropy of the Si(110) surface.“ *Phys. Rev. B* **43**, 12122–12125 (1991).
- [29] H. J. W. Zandvliet, B. Poelsema, and B. S. Swartzentruber: „Diffusion on semiconductor surfaces.“ *Physics Today* **40** (July), 40–48 (2001).
- [30] C. M. J. Wijers, and P. L. de Boeij: „Nonlocality and optics of inhomogeneous systems: The role of quantum induction.“ *J. Chem. Phys.* **116**, 328–341 (2002).
- [31] J. L. Birman: „Electrodynamic and non-local optical effects mediated by exciton polaritons.“ In: *Excitons*. (Edited by E. I. Rashba and M. D. Sturge.) North-Holland, Amsterdam 1987.
- [32] S. I. Pekar: „Teorija elektromagnitnyh voln v kristalle, v kotorom vznikajut eksitony.“ *Žurn. Exp. Teor. Fiz.* **33**, 1022–1045 (1957).
- [33] J. J. Hopfield and D. G. Thomas: „Theoretical and experimental effects of spatial dispersion on the optical properties of crystals.“ *Phys. Rev.* **132**, 563–571 (1963).
- [34] P. Halevi: „Exciton-polaritons and optical properties of direct-gap semiconductors.“ In: *Spatial Dispersion in Solids and Plasmas*. (Edited by P. Halevi.) Elsevier Science Publishers B. V., 1992.
- [35] E. A. Muljarov, and R. Zimmermann: „Exciton polaritons including continuum states: Microscopic versus additional boundary conditions.“ *Phys. Rev. B* **66**, 235319 (2002).
- [36] R. Ruppin: „Optical properties of spatially dispersive dielectric spheres.“ *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 755–758 (1981).
- [37] P. Dub: „Light scattering by a spatially dispersive cylinder.“ *Opt. Commun.* **82**, 218 – 224 (1991).
- [38] K. Cho: *Optical Response of Nanostructures – Microscopic Nonlocal Theory*. Springer-Verlag, Berlin 2003.
- [39] G. H. Cicoletzi and L. W. Mochán: „Excitons: from excitation at surfaces to confinement in nanostructures.“ *Surf. Sci. Rep.* **57**, 1–58 (2005).
- [40] E. L. Ivchenko: „Spatial dispersion effects in the exciton resonance region.“ In: *Excitons*. (Edited by E. I. Rashba and M. D. Sturge.) North-Holland, Amsterdam 1987.
- [41] A. Puri and J. L. Birman: „Transient and Puls Propagation in Linear Spatially Dispersive Media.“ In: *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*. Vol. II. (Edited by R. R. Alfano.) Academic Press, New York 1984.
- [42] J. E. Sipe and J. van Kranendonk: „Energy band models for spatially dispersive media.“ *Canad. J. Phys.* **53**, 2095–2122 (1975).
- [43] P. Dub: „Reflection of light on a spatially dispersive crystal.“ *phys. stat. sol. (b)* **104**, 109–117 (1981).

- [44] E. S. Koteles: „Investigation of exciton-polariton dispersion using laser techniques.” In: *Excitons*. (Edited by E. I. Rashba and M. D. Sturge.) North-Holland, Amsterdam 1987.
- [45] *Surface Polaritons*. (Edited by V. M. Agranovich and D. L. Mills.) North-Holland, Amsterdam 1982.
- [46] Ch. Kittel: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.
- [47] W. L. Barnes, A. Dereus, and T. W. Ebbesen: „Surface plasmon subwavelength optics.” *Nature (London)* **424**, 824–830 (2003).
- [48] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin: „Nano-optics of surface plasmon polaritons.” *Phys. Rep.* **408**, 131–314 (2005).
- [49] A. Polman and H. A. Atwater: „Plasmonics: optics at the nanoscale.” *Materialstoday* **8** (January), 56 (2005).
- [50] E. W. Plummer et al.: „Surfaces: a playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality.” *Surface Sci.* **500**, 1–27 (2002).
- [51] Ch. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (8th edition). J. Wiley & Sons, 2005.
- [52] E. W. Plummer et al.: „The next 25 years of surface science.” *Prog. Surf. Sci.* **67**, 17–44 (2001).
- [53] P. Dub and M. Doupovec: „Science and Engineering Courses at the Brno University of Technology”. In: *Proc. Int. Conference on Engr. Education*, Valencia 2003, paper 5295.
- [54] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Fyzika*. (Redakce českého překladu: P. Dub, J. Komrska, B. Lencová, J. Musilová, J. Obdržálek, M. Štrunc.) VUTIUM – PROMETHEUS, Brno 2000, aktualizovaný dotisk 2003.

9 PODĚKOVÁNÍ

Děkuji prof. O. Litzmanovi za uvedení do problematiky Ewaldovy teorie a za dlouholetou plodnou spolupráci, prof. C. M. J. Wijersovi za oboustranně podnětné diskuse o diskrétním dipólovém modelu v Brně a Enschede, prof. H. H. Brongersmovi (Eindhoven University of Technology) a prof. D. Armourovi (University of Salford) za možnost seznámit se s problematikou fyziky povrchů a moderních trendů v této oblasti při mých pobytech na jejich pracovištích a ne na místě posledním kolegům a studentům v Ústavu fyzikálního inženýrství za možnost spolupráce v tvůrčí a kolegiální atmosféře.

10 ABSTRACT

Surfaces play a key role in the contemporary physics. The lecture deals with the important part of surface and interface physics, namely with the optical response of surfaces. Most of the theoretical work in surface optics is in the direction of making an improved description of the continuous polarisation density near the surface. At the other extreme in theoretical optics, there has been a class of models that started from the granular property of matter. The development of these models basically goes back as far as the days of Sommerfeld and Ewald. The optical behaviour of single atoms is traditionally described by means of polarisabilities. Ewald's fundamental contribution to optics is that he showed how to describe the optical properties of system by means of polarisations only. In the Ewald theory a crystal is considered as a three-dimensional array of electric dipoles fixed at the lattice points. Oscillating dipoles generate electromagnetic field, which, superimposed upon the external wave, force dipoles to oscillate. The fields propagating inside the crystal must be such as to produce excitations of all scatterers that are in full equilibrium with the fields themselves. The problem of Ewald has been in fact the mechanical problem of forced oscillations of a system of electromagnetically coupled oscillators where no boundary conditions appear. Thus, the Ewald discrete dipole model was recently used successfully in surface optics. Here, two problems due to the break of translational symmetry at the interfaces are addressed, namely the surface-induced optical anisotropy of cubic crystals and nonlocal surface optical response of direct gap semiconductors in the spectral region of excitonic transitions. The second part of the lecture is concerned with the optical eigenmodes of interfaces, called surface polaritons that propagate along the surface of a medium. In particular, surface plasmon polariton applications in novel nano-photonics technologies are mentioned. In the final part of the lecture the role of surface physics in the development in the field of nanotechnology is pointed out.