

## Поглощение света оптическими фононами. ИК-спектроскопия.

### Оглавление

Качественные соображения.....	1
Соотношение Лиддейна-Сакса-Теллера.....	2
Постановка эксперимента и примеры экспериментальных данных.....	6

### Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела, 1978
- 2: Canadian Light Source, Far IR spectroscopy, , <http://www.lightsource.ca/beamlines/farir.php>

### Качественные соображения.

Здесь кратко представлены методы определения характеристик фононного спектра по результатам простых оптических измерений (поглощение, пропускание, отражение или преломление света в видимом или ИК диапазонах). Систематическое изложение этих вопросов есть, например в книге Ч.Киттеля [1].

При поглощении фотона с рождением фонона должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. По энергии фотон ИК диапазона имеет частоту порядка частоты оптических фононов в кристаллах. При этом импульс (волновой вектор) такого фотона в силу большой по сравнению с межатомным расстоянием длины волны мал по сравнению с бриллюэновским — следовательно, рождающийся при поглощении фонон должен иметь импульс в центре зоны Бриллюэна. Совокупность этих условий (большая частота и малый импульс) приводит к тому, что рождаться могут только фононы с оптической ветви.

Этот вывод дополнительно подтверждается следующими соображениями об условиях возбуждения таких колебаний. В оптических модах колебаний в центре первой зоны Бриллюэна ( $k \approx 0$ ) колебания атомов происходят в противофазе. Для простоты ограничимся случаем двух атомов и положим  $k \equiv 0$ , то есть рассмотрим однородные колебания. Смещения атомов при таких колебаниях  $\vec{u}_A = \vec{u}_0 \cos(\Omega t)$ ,

$\vec{u}_B = -\vec{u}_0 \frac{M_A}{M_B} \cos(\Omega t)$ . В ионном кристалле атомы в узлах решётки поляризованы, если для

простоты предположить, что у кристалла нет собственного полного электрического момента, то при таких колебаниях возникнет колеблющийся дипольный электрический момент (на элементарную ячейку, полагая заряд иона «А» равным  $+q$  и заряд иона и заряд иона «В»

равным  $-q$ )  $\vec{d} = q(1 + \frac{M_A}{M_B})\vec{u}_0 \cos(\Omega t)$ . Этот однородный колеблющийся дипольный момент взаимодействует с электрическим полем электромагнитной волны, что приводит к поглощению электромагнитной волны.

Характерные частоты оптических фононов составляют  $\omega = 10^{13} 1/сек$ , что соответствует длинам волн  $10...100 мкм$ . Эти длины волн лежат в далёкой инфракрасной области спектра. Кроме того, эта длина волны существенно превышает межатомное расстояние,

следовательно, её электромагнитное поле можно считать практически однородным.

## Соотношение Лиддейна-Сакса-Теллера.

Рассмотрим взаимодействие длинноволновой электромагнитной волны с ионным кристаллом, содержащим два типа атомов. Длина электромагнитной волны много больше межатомного расстояния (для описываемых явлений существенна инфракрасная область спектра). Тогда электрическое поле электромагнитной волны можно считать однородным, оно равно  $E e^{-i\omega t}$ , вынужденные колебания атомов  $u_{A,B} e^{-i\omega t}$  под действием этого поля также однородны и происходят вдоль направления вектора  $\vec{E}$  (перпендикулярно направлению распространения ИК-излучения), их амплитуды могут быть найдены из уравнений:

$$\begin{aligned} -M_A \omega^2 u_A &= 2C(u_B - u_A) + qE \\ -M_B \omega^2 u_B &= 2C(u_A - u_B) - qE \end{aligned}$$

где  $C$  — силовая постоянная для такого смещения ионов, ион типа «А» считаем положительным, ион типа «В» считаем отрицательным.

Из этих уравнений:

$$u_A - u_B = \frac{qE \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}{2C \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) - \omega^2}$$

Вспоминая, что частота оптического фонона при  $K=0$  в «модели шариков и пружинок»

$$\omega_{opt} = \sqrt{2C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}, \text{ получаем для относительного смещения ионов:}$$

$$u_A - u_B = \frac{1}{\omega_{opt}^2 - \omega^2} \frac{qE (M_A + M_B)}{M_A M_B}$$

Отсюда для дипольного момента элементарной ячейки:

$$d(\omega) \propto q(u_A - u_B) \propto \frac{\omega_{opt}^2}{\omega_{opt}^2 - \omega^2}$$

У полученного выражения есть особенность при  $\omega = \omega_{opt}$ . Это означает, что при совпадении частоты электромагнитной волны с частотой оптического фонона амплитуда вынужденных колебаний ионов будет очень большой<sup>1</sup> и энергия электромагнитного поля будет поглощаться кристаллом. На языке квазичастиц поглощение энергии электромагнитного поля колебаниями решётки соответствует двухчастичному процессу: фотон поглощается кристаллом, рождая в нём фонон. Передача энергии будет описываться законом сохранения энергии в этом процессе:  $\hbar \omega_{фотона} = \hbar \Omega_{фонона}$ , а из сохранения квазиимпульса (возникающего как и в рассмотренной ранее задаче о дифракции из согласования упругой и электромагнитной волн)  $\hbar \vec{k}_{фотона} = \hbar \vec{K}_{фонона}$ . Вектор обратной решётки в данном случае может быть исключён из закона сохранения квазиимпульса, так как

<sup>1</sup> Расходимость, как обычно в резонансных явлениях, компенсируется какими-то процессами релаксации.

в ИК-области  $k_{\text{фотона}} = \frac{2\pi}{\lambda} \ll \frac{\pi}{a} \sim k_B$  и волновой вектор порождаемого фонона оказывается почти в центре зоны Бриллюэна.

Таким образом, порождаемый фонон распространяется в кристалле в том же направлении, что и фотон.

В кристалле могут существовать поперечные и продольные оптические фононы. Какие из них соответствуют частоте  $\omega_{\text{opt}}$ ? По постановке задачи мы рассматриваем те колебания решётки, в которых ионы колеблются вдоль вектора напряжённости электрического поля — то есть (в силу поперечности электромагнитных волн) перпендикулярно к направлению распространения электромагнитной волны. Образовавшийся после поглощения света фонон движется в том же направлении. То есть, это поперечный оптический фонон и  $\omega_{\text{opt}} = \omega_T$  ( $\omega_T$  — частота поперечных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна).

Поляризация (дипольный момент единицы объёма) зависит от частоты также, как и дипольный момент элементарной ячейки. Тогда мы можем написать для диэлектрической проницаемости нашего кристалла

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} (\epsilon(0) - \epsilon(\infty))$$

где  $\epsilon(0)$  и  $\epsilon(\infty)$  — это статическая и предельная

высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Обычно высокочастотная проницаемость оказывается меньше статической и близкой к 1, так как инерция ионов и электронов не даёт им успевать за быстрыми колебаниями поля. Сильная зависимость диэлектрической проницаемости ионного кристалла от частоты в ИК-области спектра позволяет использовать ионные кристаллы в качестве материала для элементов оптических систем в этом диапазоне частот (позволяет получать достаточно большие показатели преломления).

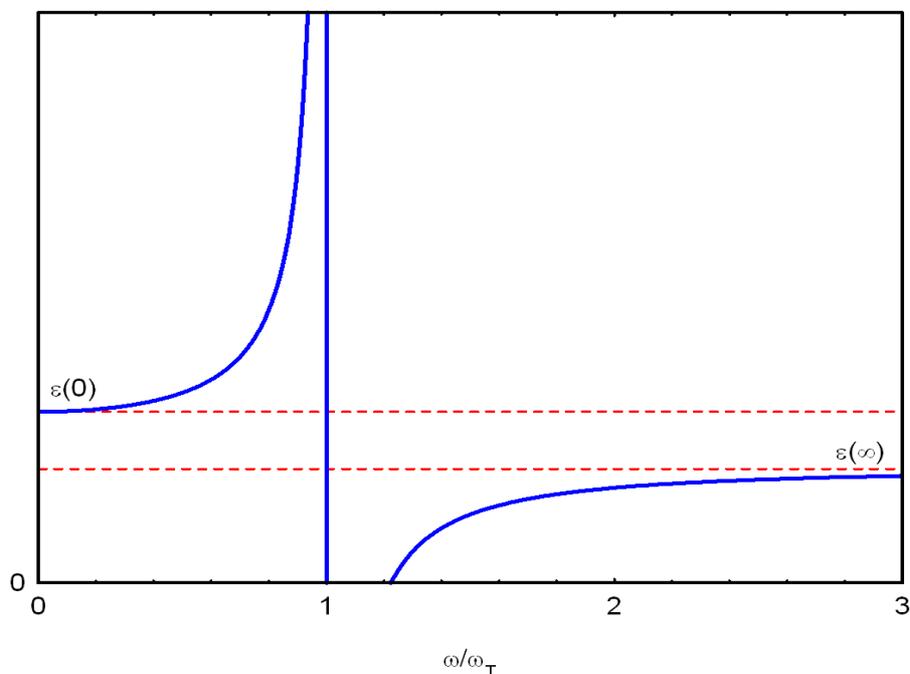


Рисунок 1: Схематическое изображение дисперсии диэлектрической проницаемости.

Полученный в нашей модели результат (Рисунок 1) имеет интересную особенность: диэлектрическая проницаемость оказывается отрицательной в интервале частот от  $\omega_T$  до

$$\omega_L = \omega_T \sqrt{\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}} > \omega_T \quad (\text{нижний индекс } L \text{ пока ничего специально не значит, его смысл мы}$$

проясним позднее), то есть электромагнитная волна на таких частотах распространяться в кристалле не может.<sup>2</sup> Между этими частотами, ограничивающими так называемый запрещённый интервал, возникает полоса отражения.<sup>3</sup> Нижняя по частоте граница этой полосы, как мы показали, соответствует частоте поперечных оптических фононов  $\omega_T$ .

Для прояснения природы верхней границы запишем уравнение Максвелла для переменного электрического поля внутри кристалла:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= 0 \\ \epsilon(\omega) \operatorname{div} \vec{E} &= 0, \\ \epsilon(\omega) (\vec{k} \cdot \vec{E}) &= 0 \end{aligned}$$

здесь  $\vec{k}$  - волновой вектор электромагнитной волны.

При  $\epsilon(\omega) \neq 0$  это равенство может быть выполнено только для поперечных электромагнитных волн. При  $\epsilon < 0$  невозможно распространение любых электромагнитных волн в среде. В точке  $\epsilon(\omega) = 0$  распространение переменного электрического поля в кристалле уже возможно, но уравнение Максвелла оказывается выполнено и для продольных колебаний: на этой частоте в кристалле возможно существование продольной электромагнитной волны. Такая волна может возбуждать продольные оптические фононы.

Реально значения диэлектрической проницаемости это не независимые переменные, а свойства среды, связанные в том числе и со спектром возбуждений. Это означает, что частота

$$\omega_L = \omega_T \sqrt{\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}} \quad \text{должна}^4 \text{ соответствовать частоте оптических колебаний, при которых атомы}$$

колеблются вдоль направления распространения электромагнитной волны, то есть частоте продольных оптических фононов.

Соотношение частот двух оптических мод определяется, таким образом, отношением диэлектрических проницаемостей. Эта связь называется соотношением Лиддейна-Сакса-

Теллера:  $\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}$ . Из него следует, что частоты продольного и поперечного оптических

фононов (в центре зоны Бриллюэна) в подавляющем большинстве случаев должны различаться, так как обычно  $\epsilon(0) > \epsilon(\infty) \approx 1$ .

2 Соотношение между частотой и волновым вектором электромагнитной волны в среде  $c^2 k^2 = \epsilon(\omega) \mu(\omega) \omega^2$ . Для рассматриваемых типов кристаллов на ИК-частотах  $\mu \approx 1$ . Отрицательная диэлектрическая проницаемость соответствует комплексному волновому вектору, описывающему затухающую волну.

3 Полученный результат для  $\epsilon(\omega)$  соответствует очень малой ширине фоновой моды по частоте. При помощи соотношений Крамерса-Кронига можно показать, что при конечной ширине поперечной фоновой моды пропадёт разрыв при  $\omega = \omega_T$  и, в принципе, диэлектрическая проницаемость может даже сохранить свой знак при всех частотах.

4 Разъясним это рассуждение. Продольные фононы должны возбуждаться продольной волной. При совпадении частоты электромагнитной волны с частотой продольного фонона все законы сохранения для процесса возбуждения такого фонона становятся выполнены: запретов на такой процесс нет. Продольная волна может существовать только в точке зануления диэлектрической проницаемости. Поэтому диэлектрическая проницаемость должна «подстроиться» так, чтобы занулиться на этой частоте.

Таким образом, измерение спектров поглощения и отражения ионных кристаллов в ИК-области спектра позволяет непосредственно определить частоты оптических фононов в центре зоны Бриллюэна.

## Постановка эксперимента и примеры экспериментальных данных.

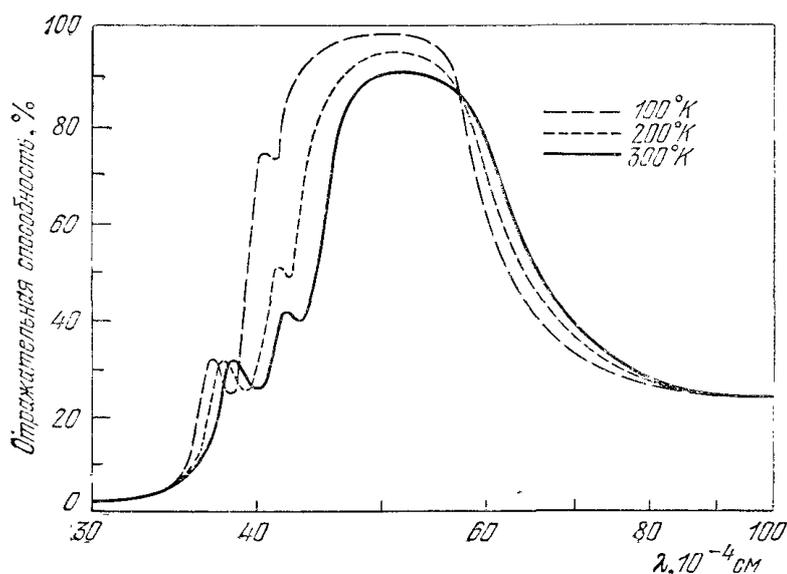


Рисунок 2: Отражательная способность кристалла NaCl большой толщины при различных температурах. Длины волн, соответствующие рождению продольного и поперечного фононов, составляют 38 мкм и 61 мкм, соответственно. Из книги [1].

Простейшая постановка эксперимента для исследования ИК-поглощения в кристалле заключается в пропускании излучения через кристалл и измерении интенсивности поглощённого излучения в зависимости от частоты либо в аналогичном исследовании коэффициента отражения. Альтернативно можно измерять зависимость дисперсии показателя преломления от частоты ( $n = \sqrt{\epsilon}$ ,  $\mu \approx 1$  на таких частотах). В качестве источника излучения используются нагретые тела (этот метод доступен, но обладает низкой эффективностью, так как только малая часть энергии тела, нагретого до  $\sim 1000\text{K}$ , попадает в желаемый диапазон частот), терагерцовые лазеры и даже синхротронное излучение [2].

Пример экспериментального наблюдения отражения в запрещённом интервале частот приведён для ионного кристалла NaCl на рисунке 2. Видно, что коэффициент отражения возрастает на один-два порядка по сравнению с отражением вдали от запрещённого интервала. Связанная с сильным изменением диэлектрической проницаемости дисперсия показателя преломления ионных кристаллов также демонстрирует особенности на границах запрещённого интервала (рисунок 3). При этом на высокочастотной (коротковолновой) границе запрещённого интервала показатель преломления (и, следовательно, диэлектрическая проницаемость) обращается в ноль, а на низкочастотной — растёт, что

находится в полном согласии с нашими рассуждениями.

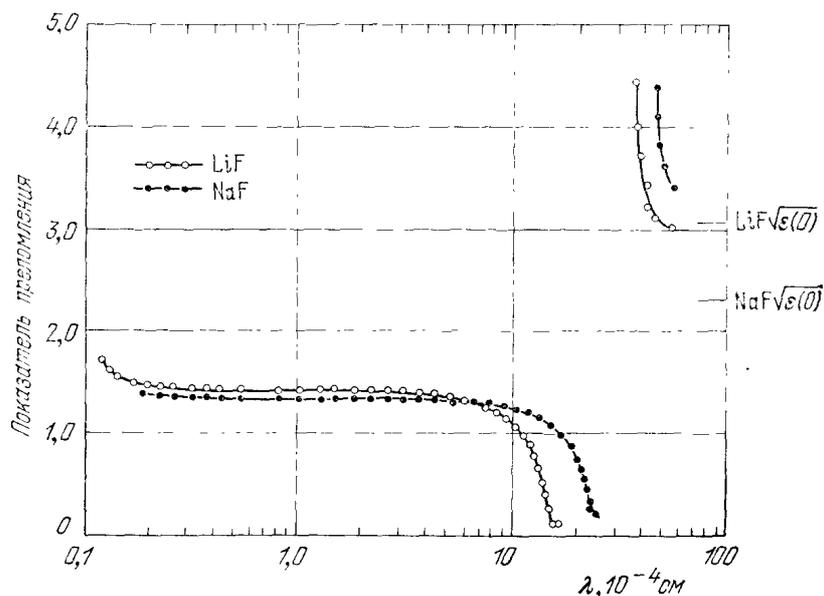


Рисунок 3 Зависимости показателей преломления кристаллов LiF и NaF в ИК области спектра. Из книги [1].

При пропускании излучения через тонкую кристаллическую пластинку для длин волн в запрещённом интервале волна выходит из пластинки ослабленной. При нормальном падении на пластинку максимум затухания соответствует частоте поперечного фонона (рисунок 4). При наклонном падении излучения на образец при излучении поляризованном в плоскости падения на границе образца есть компонента электрического поля, нормальная к границе раздела, которая может возбуждать продольные фононы — и в результате возникает резонансная особенность поглощения, связанная с генерацией таких фононов (рисунок 5).

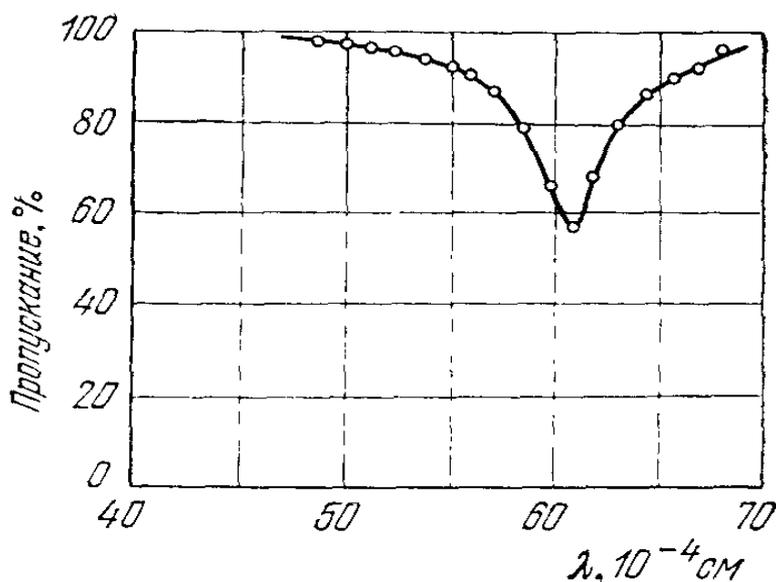


Рисунок 4: Спектр пропускания ИК излучения через пластинку NaCl толщиной 0.17 мкм. Максимум поглощения на длине волны 61 мкм соответствует генерации поперечных фононов (сравните с одной из границ полосы отражения на рисунке 2). Из книги [1].

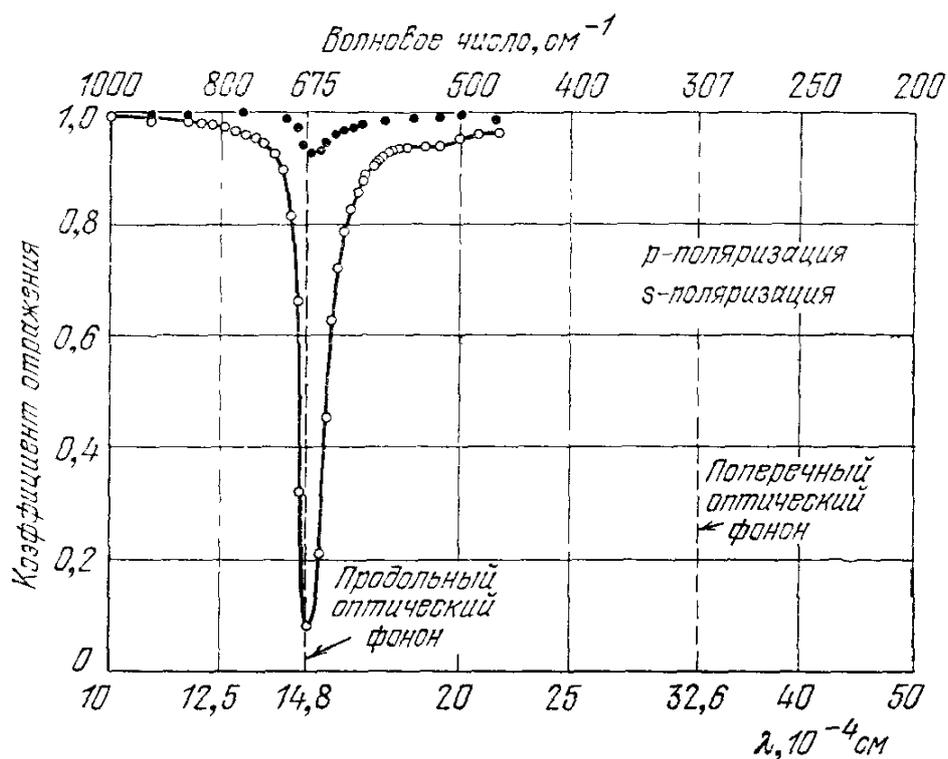


Рисунок 5: Отражение от плёнки LiF на серебряной подложке. Поглощение на длине волны 14.8 мкм связано с генерацией продольных фононов (сравните с рисунком 3). Угол падения около 30 градусов, открытые символы: поляризация в плоскости падения, закрытые символы: поляризация перпендикулярно к плоскости падения. Из книги [1].