

表面极化声子的喇曼散射研究*

古振刚** 盛虞琴 赖祖猷 莊志诚

(上海交通大学应用物理系)

提 要

本文主要研究表面极化声子的喇曼散射。在探测表面极化声子的衰减全反射方法以及喇曼散射方法的基础上,借鉴了 Kretschmann 配置的衰减全反射喇曼散射法,提出了 Otto 配置的衰减全反射喇曼散射法,并以 CaF_2 单晶体为样品做了一系列实验。同时,本文利用了能量守恒及平行于样品表面的能量守恒关系,利用了格林函数或响应函数所推出的表面极化声子的一般频散关系,理论上给出了 CaF_2 -空气表面极化声子的一个唯象的频散关系。实验上用特定设计制做的一个样品架对 CaF_2 样品测定了它与空气界面上的表面极化声子的频散关系,比较结果,理论与实验取得了比较令人满意的一致。

关键词:表面极化声子;喇曼散射;衰减全反射。

一、导 言

到目前为止,虽已有一些研究表面极化声子的方法,但大都有不少局限性。Otto^[1]1968年首次提出了衰减全反射法(即ATR—Attenuated total reflection),并对金属表面及界面上的等离子体激元做了一系列成功的实验。之后又有 Bryskin^[2]等人对氯化物系列做了一些工作。Agranovich 与 Mills 对衰减全反射法方面的工作作了系统的总结。1973年 Evans 又提出了喇曼散射法用以探测研究薄膜样品的表面极化声子,随后, Veldez 与 Ushioda 作了具体的实验研究,Chen 与 Burstein^[3]对表面极化声子的一般喇曼散射作了理论方面的工作。本文则是在这些工作的基础上,提出了用 Otto 配置的衰减全反射喇曼散射(Raman Scattering under Attenuated Total Reflection Conditions)法来研究表面极化声子的特性,着重研究了表面极化声子的频散关系,并以 CaF_2 单晶体为样品,付诸以实验,得到了比较满意的结果。理论上给出了唯象性的频散关系,以及可与衰减全反射相比较的理论关系。

二、理 论

1. 极化声子,剩余辐射带及表面极化声子

表面极化声子是极化声子在晶体表面的一种表现形态。极化声子的概念及其在晶体中的性质首先是由黄昆^[7]提出的,这是一种新的准粒子,是由电磁场量子——光子与晶格振动场量子——声子相耦合而成的量子。对于此种准粒子的行为,黄昆方程^[8]给出了很好的描述,

收稿日期:1987年3月20日;收到修改稿日期:1987年7月1日

* 上海交通大学科技发展基金资助课题。

** 现在地址:新疆大学物理系。

由黄昆方程在横波和纵波的特殊情形下可以分别导出介电函数及 LST (Lyddane-Sachs-Teller) 关系

$$\epsilon(\omega) = \frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\epsilon_0 \omega_{T0}^2 - \epsilon_\infty \omega^2}{\omega_{T0}^2 - \omega^2}, \quad (1)$$

$$\omega_{L0} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} \omega_{T0}, \quad (2)$$

式中 ω_{L0} , ω_{T0} 为光学声子纵波频率及光学声子横波频率。在 $[\omega_{T0}, \omega_{L0}]$ 波段中, 光几乎无透射, 此波段就是所谓剩余辐射带。可以证明表面极化声子的存在范围, 或所谓表面活性区域就位于此波段中。

格林函数可以系统而有效地描述多粒子体系的准粒子谱。Agranovich^[9] 利用双介质体系的格林函数给出了表面极化声子的一般频散关系

$$q_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}, \quad (3)$$

式中 q_x 为表面极化声子波矢在 x 方向上的分量。由此可以推出表面活性条件

$$\epsilon_1 \epsilon_2 \leq 0; \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 \leq 0. \quad (4)$$

此条件进一步可给出表面活性区域 $[\omega_{T0}, \omega_s]$, 而其中

$$\omega_s = \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_\infty} \right)^{1/2} \omega_{T0}. \quad (5)$$

显然, 由于 $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$, 所以 $[\omega_{T0}, \omega_s] \subset [\omega_{T0}, \omega_{L0}]$, 即表面极化声子的活性区域包含在活性介质的剩余辐射带中。

2. 频散关系

设如图 1 所示的坐标系 (Otto 配置)。入射光场 $E_i = E_i^0 \exp(iK_i \cdot r - \omega_i t)$, $K_i = (1/c) \omega_i n_1 k$, k 是 k_i 方向上的单位矢量。透过棱镜与晶体间空气隙的迅衰波场 $E_+ = E_+^0(z) \exp(ik_{11} \cdot r - i\omega_i t)$, $E_+^0(z) \cdot \exp(-K_{+z} z)$, 此场激发起表面极化声子, 并使入射光频率产生喇曼频移

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_{sp}, \quad (6)$$

其中 ω_i 是入射光频率, ω_{sp} 是表面极化声子频率, 正负号分别代表反斯托克斯及斯托克斯过程。因为一般着重研究斯托克斯过程, 所以除非特别声明以后皆取负号为准。

利用能量守恒及沿晶体表面的动量守恒条件, 可以

得到

$$q_{sp}'' = \frac{1}{c} \omega_i n_1 \sin \theta_i - \frac{1}{c} \omega_s n_1 \sin \theta_s \cos \alpha, \quad (7)$$

其中 q_{sp}'' 表示表面极化声子沿表面的波矢分量, ω_i , ω_s 分别代表入射及散射光频率, n_1 是耦合棱镜的折射率, θ_i , θ_s 是入射角及散射角, α 是散射径向角。利用表面极化声子的一般频散关系 (1) 式, 可以由 (3)、(7) 式推出

$$\omega_{sp} = \frac{1}{2} \left\{ \omega_{L0}^2 + \frac{\epsilon_\infty + 1}{\epsilon_\infty} F^2 - \left[\omega_{L0}^2 + \frac{\epsilon_\infty + 1}{\epsilon_\infty} F^2 - 4 \frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_0} \omega_{T0}^2 F \right]^{1/2} \right\}, \quad (8)$$

$$F = c q_{sp}'' = \omega_i n_1 \sin \theta_i - \omega_s n_1 \sin \theta_s \cos \alpha,$$

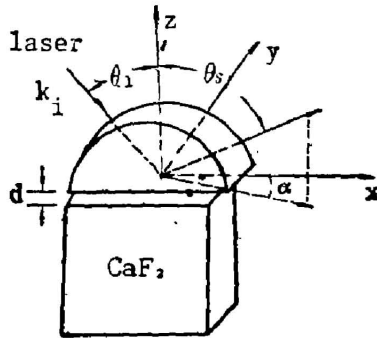


Fig. 1 RSATR in Otto configuration

三、实验和结果

衰减全反射喇曼散射法的实验光路布置如图 2 所示。样品室中的光路如前面图 1 所示 (Otto 配置)。我们特制了一个样品架用以保证在入射光线保持不变的条件下, 对散射光线进行扫描测量。实验采用的样品是 CaF_2 单晶体。从反射率与波长的关系可知它的 $\omega_{\text{TO}} = 257 \text{ cm}^{-1}$, 剩余辐射带在 $257 \text{ cm}^{-1} \sim 463 \text{ cm}^{-1}$ 之间^[13~14]。 CaF_2 的空间群为 $O_h^2(Fm\bar{3}m)$, 属于立方晶系。光学模为 F_{1u} 及 F_{2g} (皆为三重简并模), F_{1u} 是红外活性模, F_{2g} 是喇曼活性模。由于 CaF_2 晶体存在有反演中心, 所以 F_{1u} 与 F_{2g} 是相共轭的一对模。

在衰减全反射喇曼散射法实验中, 为减少入射光不必要的偏折, 耦合棱镜

(ZF_6) 加工成半柱形 ($\phi = 32 \text{ mm}$), ZF_6 材料的折射率为 1.755。光源为美国 Spectra-Physics 公司生产的 Ar^+ 激光器。分光及接收系统用美国 Spex 公司的 Spex-1403 双单色仪, 光电倍增管及 Spex PMIB 型微型计算机系统 (Lab. coordinator) 仪器分辨率可达到 0.05 cm^{-1} , 灵敏度可达 $> 40 \text{ c.p.s.}$ 。样品架能保证入射角误差在 $\pm 0.1^\circ$, 散射角误差在 $\pm 0.05^\circ$, 而且入、散射角均可在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 之间变化。但由于临界角 $\theta_c = 34.7^\circ$ 。频散曲线在此附近随入(散)射角变化很快, 所以测量只需在 $35^\circ \sim 40^\circ$ 之间进行。 CaF_2 单晶体沿 (001) 面切割, 并两面抛光, 将其与耦合棱镜相对固定在样品架上。入射光选择为 p 偏振 (平行于入射面)。实验中入射光的入射角选择为 35° 。 Ar^+ 激光波长为 514.5 nm , 功率为 $200 \text{ mW} \sim 300 \text{ mW}$ 。曲线光滑程度为 9~13, 扫描波长为 0.5 cm^{-1} , 积分时间为 $0.5 \text{ s} \sim 2 \text{ s}$ 。为了实验结果的可靠性, 我们特地采用了二块来源不同的 CaF_2 晶体重复了实验。表 1 给出了一组典型峰的数据及处理结果, 图 3 给出了对应的图谱。图中可以看到表面极化声子的喇曼峰随散射角的变化。根据前面导出的频散理论关系 (8) 式及实验得出的结果, 理论与实验的频散关系在图 4 中分别以“ Δ ”和实线标出*。显然, 实验结果与理论符合得比较好, 但也存在一些偏差。实验值与理论值的偏差采用衰减全反射法的定义 $\delta = (\omega_{\text{ep}}^{\text{exp}} - \omega_{\text{ep}}^{\text{th}}) / \Delta\omega$ ^[2] 来衡量, 其中 $\Delta\omega = \omega_{\text{TO}} [(\epsilon_0 + 1) / (\epsilon_\infty + 1) - 1]^{1/2}$ 是半无界 CaF_2 表面极化声子的带宽。计算结果表明 δ 平均在 6% 之内。实验温度均控制在 $28 \pm 2^\circ \text{C}$, 在此温度范围内, CaF_2 的喇曼峰随温度漂移可以忽略^[15]。

在衰减全反射喇曼散射实验中, 我们还发现, 无论对于体极化声子的喇曼峰观测还是对表面极化声子喇曼散射峰的观测, 含杂质相对较少的晶体效应较明显。杂质对表面极化声子峰究竟有何具体影响尚待进一步研究。

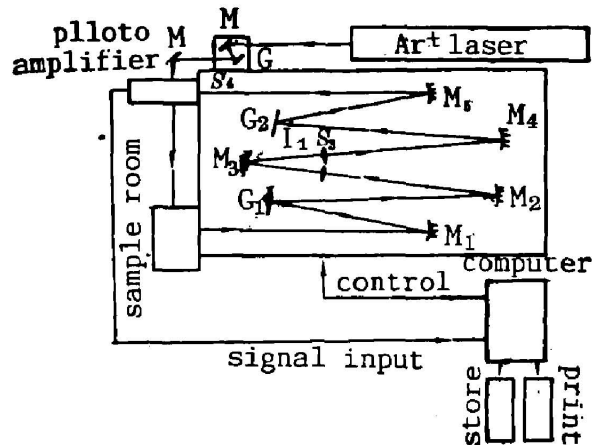


Fig. 2 RSATR experiment arrangement

* 其中理论计算的频散关系取径向角 $\alpha = 0^\circ$, 这也是实验所尽力满足的条件。

Table 1 Experimental data and treatment

CaF ₂	ω_{sp}^{ep}	ω_{sp}^{ai}	δ	ϵ_{∞}	c_0	ω_{T0}	ω_{L0}
$\theta_s=36.2^\circ$	273.0	288.28	-0.10	2.04	6.63	257	463
$\theta_s=36.5^\circ$	324.0	337.99	-0.09				
$\theta_s=36.7^\circ$	340.0	362.87	-0.15				
$\theta_s=36.9^\circ$	366.0	375.44	-0.06				
$\theta_s=37.0^\circ$	384.0	379.19	0.03				
$\theta_s=37.1^\circ$	371.5	380.75	-0.06				
$\theta_s=37.2^\circ$	387.0	387.68	-0.01				
$\theta_s=37.3^\circ$	391.0	388.96	0.01				
$\theta_s=37.5^\circ$	403.0	394.13	0.06				
$\theta_s=37.8^\circ$	402.0	397.66	0.03				
$\theta_s=38.3^\circ$	403.0	401.39	0.01				

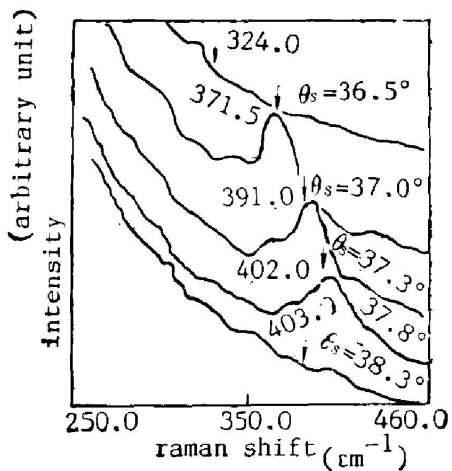


Fig. 3 Graphs of experimental results

另外还可以看出表面极化声子的喇曼峰较宽, 作者认为这是由于热效应、入射光的准平行性以及其它原因(如表面粗糙^[17~18]等)引起。

此外, 我们还做了 CaF₂ 的体极化声子喇曼散射实验, 证实了在 322 cm⁻¹ 处 CaF₂ 体喇曼活性模 F_{2g} 的存在^[19~21]。

四、结 论

实验证明, Otto 配置下的衰减全反射喇曼散射法可以用来比较方便地研究表面极化声子, 这为研究表面极化声子的特性提供了一个良好的方法。

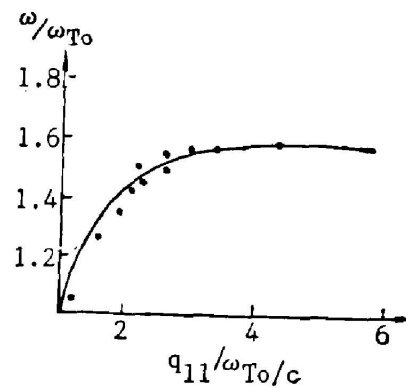


Fig. 4 Comparison of theoretical results (smooth curve) with that of experiments (small triangles)

结果表明:

(1) 衰减全反射喇曼散射法所获得的结论不仅与散射角有关, 而且与入射角及散射光的径向角有关。

(2) 衰减全反射喇曼散射法由于其几何配置的特殊性, 更为突出了对表面极化声子的研究, 而且其优越性更表现于对非辐射性表面极化声子的研究。

参 考 文 献

- [1] A. Otto; *Z. Phys.*, 1968, **216**, 398.
- [2] V. V. Bryskin, Yu. M. Gerbstein *et al.*; *Phys. States Solids*, 1972, **B51**, 901~911.
- [3] V. M. Agranovich, D. L. Mills; *Surface Polaritons*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1982), 1~701.
- [4] D. J. Evans, S. Ushioda *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1973, **31**, No. 6 (Aug), 369~372.
- [5] J. B. Valdez, S. Ushioda; *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **38**, No. 19 (May), 1098~1102.
- [6] Y. J. Chen, E. Burstein *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1973, **34**, No. 24 (Jun), 1516~1519.
- [7] K. Huang; *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A208**, 352~380.
- [8] J. N. Koma, R. Loudon *et al.*; *J. Phys. (C)*, 1974, **7**, No. 10 (Oct), 3547~3559.
- [9] S. Ushioda, R. Loudon; *Surface Polaritons*, (Eds. V. M. Agranovich, D. L. Mills, North-Holland Publish Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1982), 528~542.
- [10] N. I. Likholt, V. L. Strizhevskii *et al.*; *Zh. Eksp. & Teor. Fiz. Pisma Vred (USSR)*, 1977, **25**, No. 5, 269~272.
- [11] S. Ushioda, Y. Sasaki; *Phys. Rev. (B)*, 1983, **15B**, 1401~1404.
- [12] K. Kurosawa, R. M. Pierce *et al.*; *Phys. Rev.*, 1986, **B33**, No. 2 (Jan), 789~798.
- [13] W. Kaiser, W. G. Spitzer *et al.*; *Phys. Rev.*, 1962, **B27**, No. 6 (Sep), 1950~1954.
- [14] C. M. Randall, R. M. Fuller *et al.*; *Solid State Commun.*, 1964, **2**, No. 8 (Aug), 273~275.
- [15] W. Wonnoborger; *J. Phys. (C): Solid State Phys.*, 1977, **10**, No. 4 (Apr), 1073~1078.
- [16] W. G. Driscoll; *Handbook of Optics*, (Eds W. G. Vaughan, McGraw-Hill Book Company, 1978), 7~108.
- [17] D. Hornauer, H. Kapitsa *et al.*; *J. Phys. (D): Appl. Phys.*, 1974, **7**, No. 6 (Jun), L100~L102.
- [18] E. T. Arakawa, M. W. Williams *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1973, **31**, No. 18 (Oct), 1127~1129.
- [19] R. Loudon; *Adv. Phys.*, 1984, **13**, No. 10 (Oct), 423~482.
- [20] V. Aranthanarayanan; *Z. Physik*, 1962, **167**, No. 1, 39~45.

Raman scattering by surface photon-polaritons

GU ZHENGONG*, CHANG YUQIN, LAI ZHUYOU AND ZHUANG ZHICHEN

(*Department of Applied Physics, Shanghai Jiao-Tong University*)

(Received 20 March 1987, revised 1 July 1987)

Abstract

In this paper, we present the study of Raman Scattering by Surface Polaritons (SPs). Based on the Attenuated Total Reflection method (ATR method) and Raman Scattering method and referred to the method of Raman Scattering under ATR conditions (RSATR) in Kretschmann configuration, we have suggested a method of RSATR with Otto configuration and have made a series of experiments on the sample of single crystal CaF_2 . Theoretically we have got a phenomenological dispersion relation of SPs on the boundary between CaF_2 and air using the law of energy conservation and the law of momentum conservation parallel to the sample surface as well as general dispersion relation of SPs derived from surface Green function or surface response function. With the help of sample carrier specially designed, the experiment was carried out to measure the dispersion relation of SPs. Comparison indicates that the experimental results are in good agreement with that of theory.

Key words: surface phonon-polaritons; Raman scattering; attenuated total reflection.

* Physics Department, Xinjiang University.