

## 3.4 离子晶体的红外光学性质

- 一. 离子晶体长光学波的特点
- 二. 长光学声波的宏观运动方程
- 三. LST (Lyddane-Sachs-Teller)关系式
- 四. 极化对离子晶体红外光学性质的影响
- 五. 极化激元 (Polaritons)
- 六. 黄昆方程

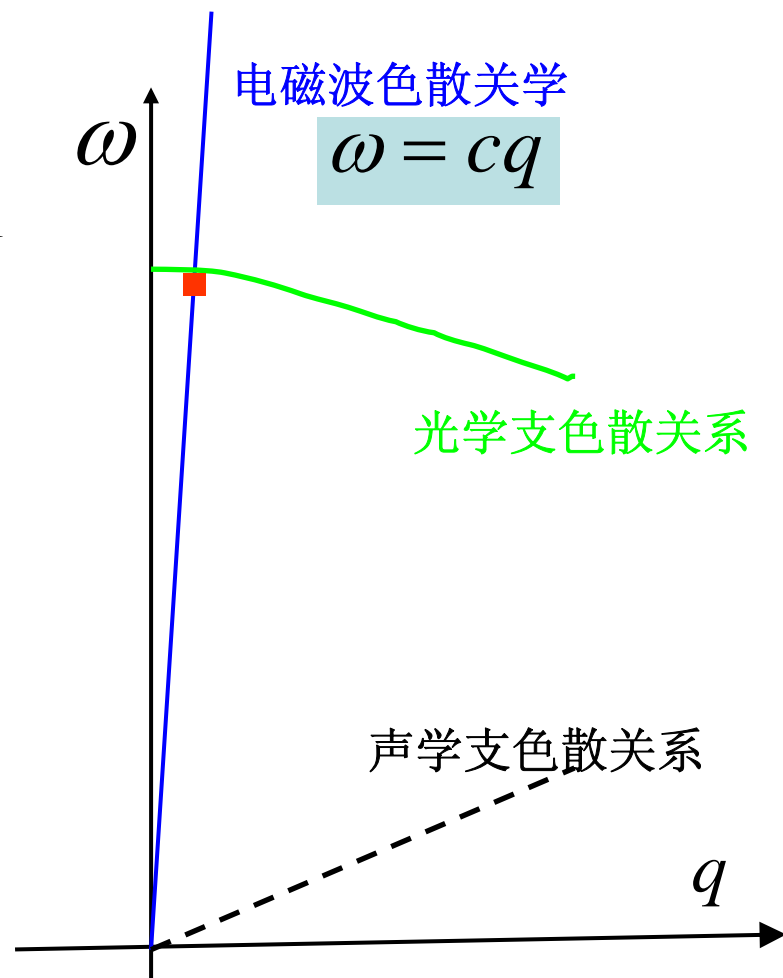
参考：  
黄昆书 3.5 节 (p103)  
Kittel 8版 (p280)

大多数离子晶体在可见光谱区域是透明的，但在光谱的红外区存在强烈的反射和吸收现象，这些红外光学性质是由离子晶体光学支声子决定的。和离子晶体光学声子典型频率值 $10^{13}\text{Hz}$ 相近的红外光对应的波长 ( $10^{-5}\text{m}$ ) 远比原子间距大得多，所以可能和红外光发生作用的只能是长波光学声子，即Brilouin区中心附近的光学声子。所以研究离子晶体的红外光学性质要从分析长光学波运动的特点，求解长光学波的宏观运动方程出发。

因为：

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \gg v_s \approx 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

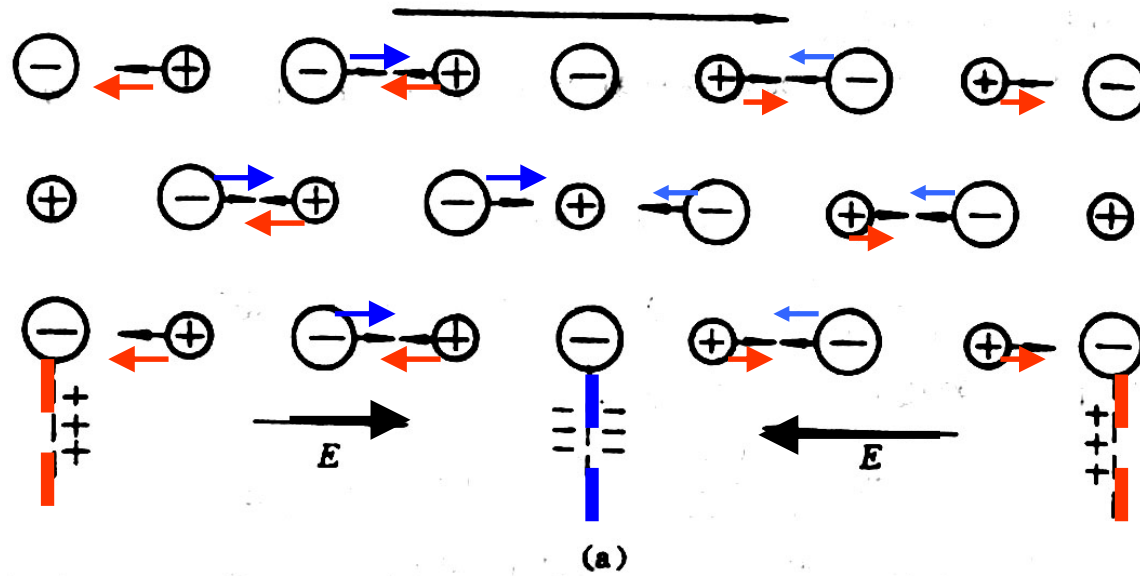
电磁波色散关系贴近纵轴，所以只会和  $q \rightarrow 0$  的光学支耦合。当电磁波垂直入射到离子晶体表面时。如果它的频率和横光声子频率相同，就能激发TO声子，因为二者都是横波，它们会耦合在一起。但横光子不与纵光学声子发生耦合作用，垂直入射不能激发LO声子。



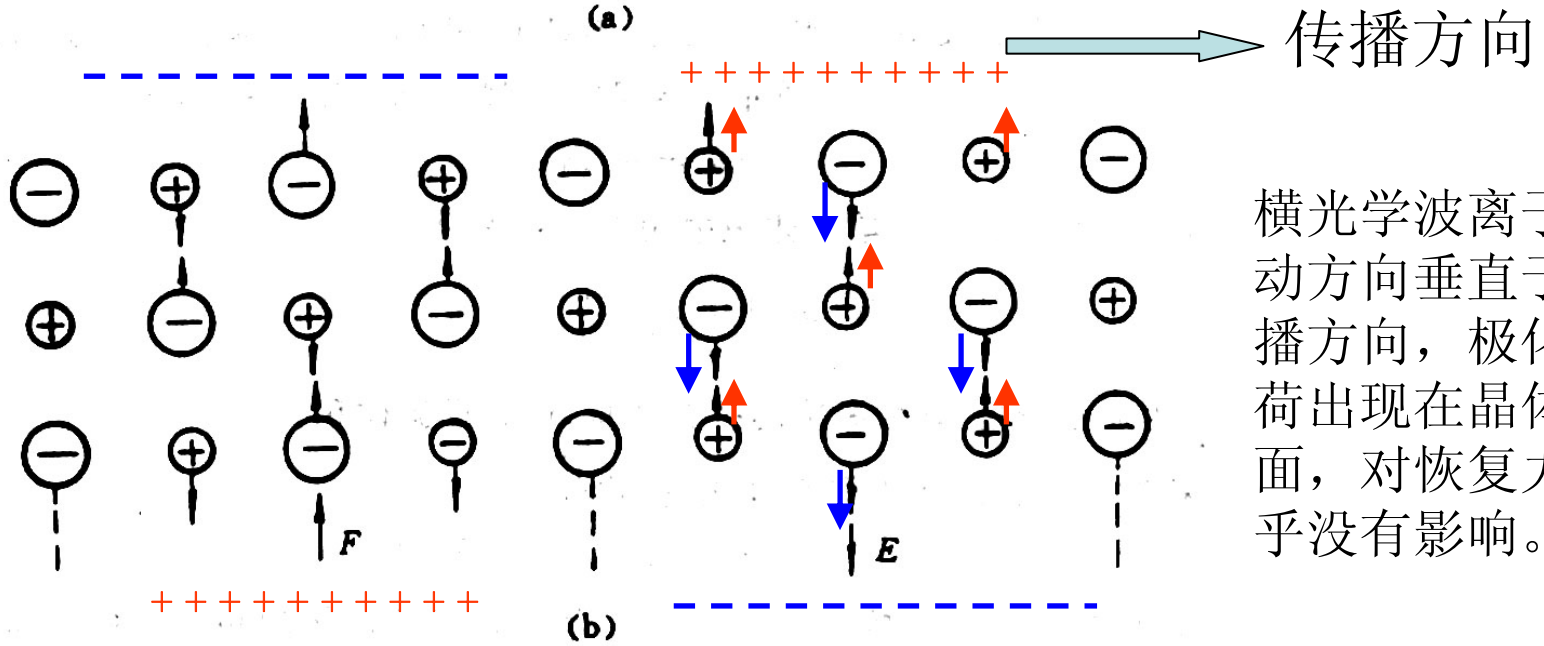
## 一. 离子晶体长光学波的特点:

离子晶体由正负离子组成, 例如  $\text{NaCl}$ 。离子晶体的长光学波描述的是原胞内正负离子之间的相对运动, 因此在波长较大时, 半个波长范围内可以包含许多个原胞, **在两个波节之间同种电荷的离子位移方向相同, 异性电荷离子位移方向相反**, 因此波节面就将晶体分成许多薄层, 在每个薄层里由于异性电荷离子位移方向相反而**形成了退极化场  $E_d$** , 所以离子晶体的长光学波又称极化波。

由后面两张图可以清楚地看出: 离子晶体长光学波的极化对纵波和横波的影响是不同的, 纵波的极化场增大了原子位移的恢复力, 从而提高了振动频率, 而横波的极化场对频率基本没有影响, 所以离子晶体中,  $\omega_{LO}(0) > \omega_{TO}(0)$  如  $\text{NaI}$   
而在共价晶体中, 没有极化影响  $\omega_{LO}(0) = \omega_{TO}(0)$  如金刚石



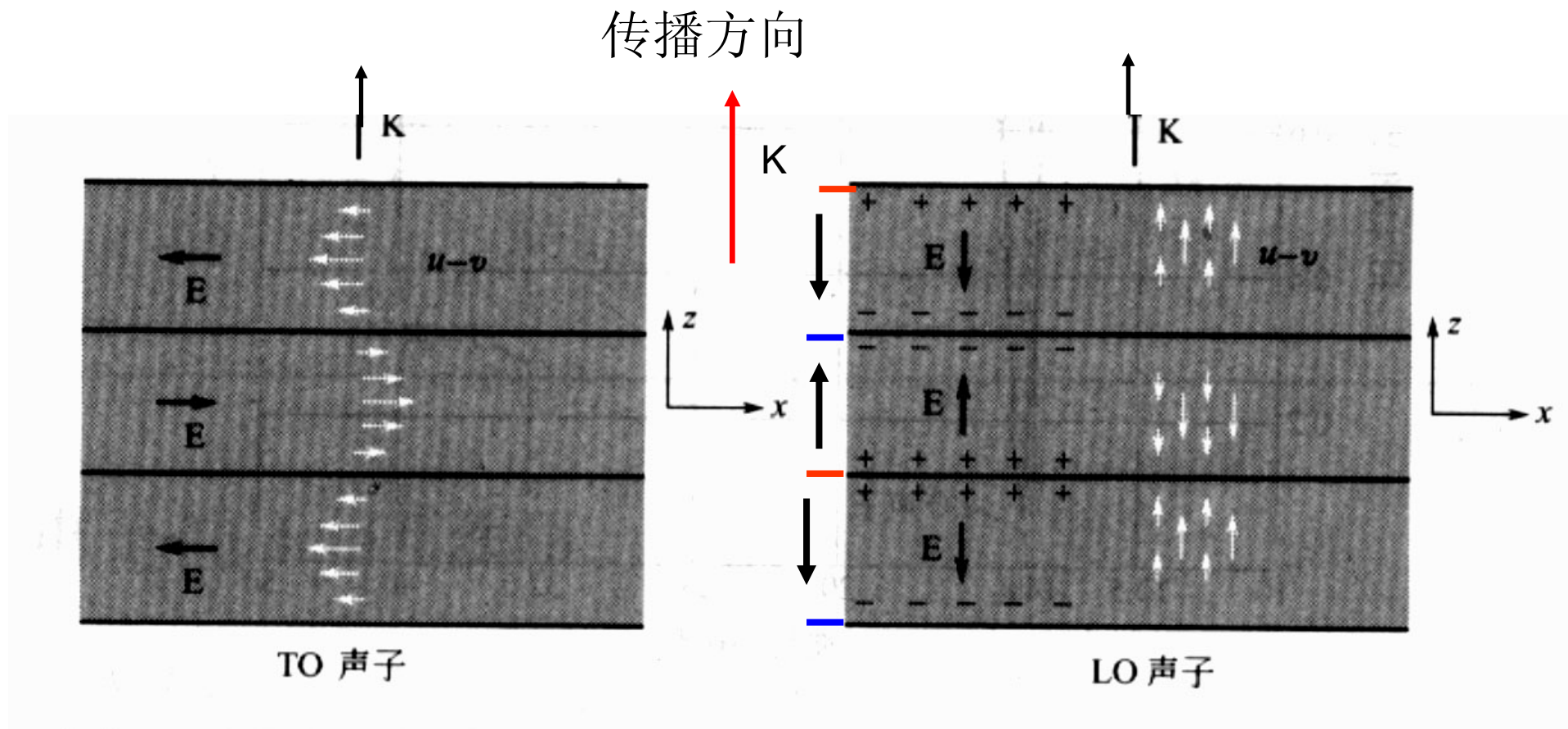
纵光学波离子振动方向与传播方向相同，退极化场加强了恢复力



横光学波离子振动方向垂直于传播方向，极化电荷出现在晶体表面，对恢复力几乎没有影响。

图 3.5-1 长光学波振动的特点

(a) 纵波 (b) 横波 离子上的箭头表示运动方向

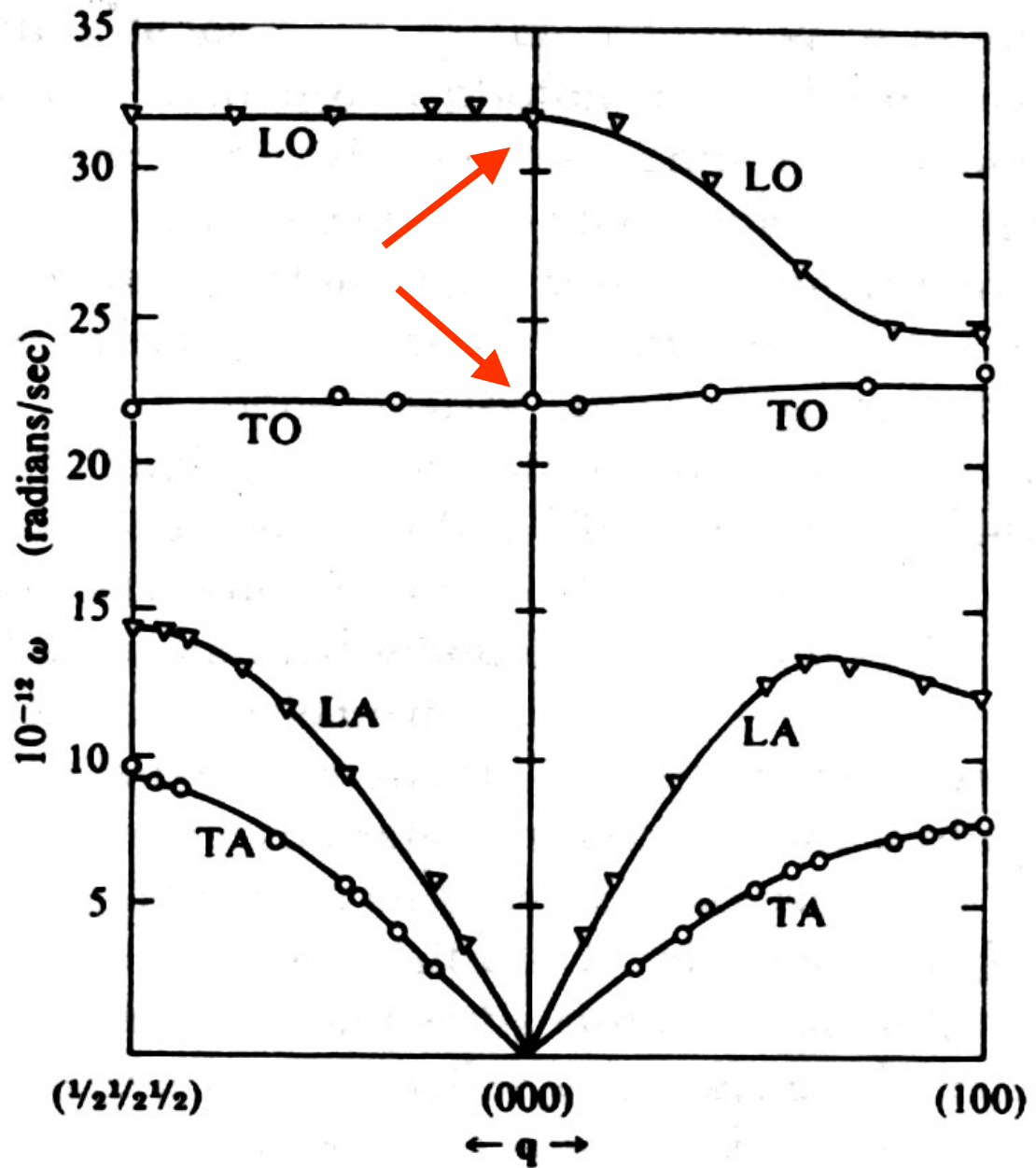


离子晶体的长光学波是极化波，纵波中存在的极化电场会提高其传播频率，横波不受影响。

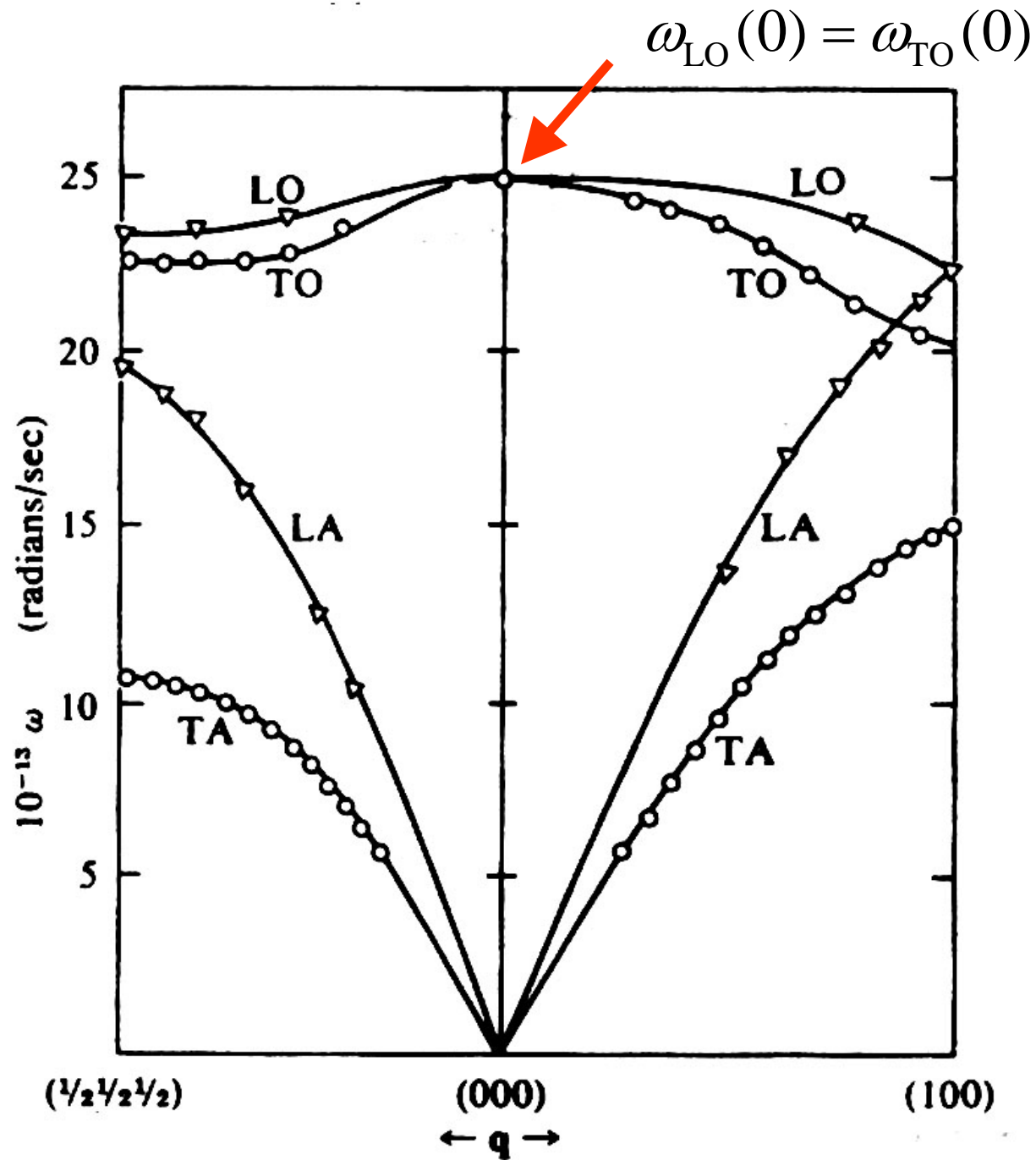
# NaI 的色散曲线

很明显看到:

$$\omega_{LO} > \omega_{TO}$$



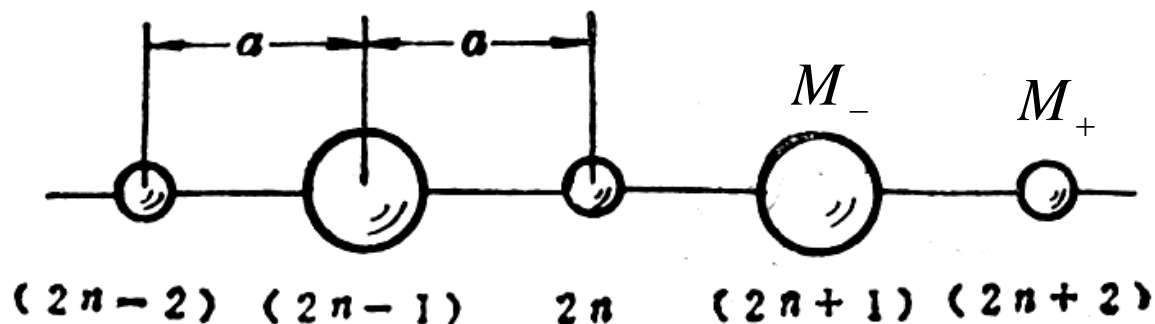
见 Blakemore: Solid State Physics P111



金刚石的振动谱

见 Blakemore: Solid State Physics P112

## 二. 长光学声波的宏观运动方程



仍以双原子链为例，讨论一维离子晶体的振动，考虑到正负离子受到极化场的作用，其运动方程写作：

$$\textcircled{1} \begin{cases} M_+ \ddot{u}_{2n} = -\beta(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) + e^* \vec{E}_{eff} \\ M_- \ddot{u}_{2n+1} = -\beta(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) - e^* \vec{E}_{eff} \end{cases}$$

假定：  $\vec{E}_{eff} = E_0 e^{i\omega t}$  只考虑长波，令  $q=0$

和1.1节相比，这里考虑的是受迫振动。我们只考虑  $q=0$  解。



只考虑长波情形，即  $q \rightarrow 0$ ，所有原子都有相同位移时：

$$\textcircled{2} \quad \begin{cases} u_+ = u_{0+} e^{i\omega t} \\ u_- = u_{0-} e^{i\omega t} \end{cases}$$

代入运动方程求解：消去相同项并整理后有：

$$\textcircled{3} \quad \begin{cases} (2\beta - M_+ \omega^2) u_{0+} - 2\beta u_{0-} = eE_0 \\ -2\beta u_{0+} + (2\beta - M_- \omega^2) u_{0-} = -eE_0 \end{cases}$$

$$\textcircled{4} \quad \begin{cases} u_{0+} = \frac{e^* E_0}{M_+ \left[ 2\beta \left( \frac{M_- + M_+}{M_+ M_-} \right) - \omega^2 \right]} = \frac{e^* E_0}{M_+ (\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)} \\ u_{0-} = \frac{-e^* E_0}{M_- (\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)} \end{cases}$$

其中  $\omega_{\text{TO}}^2 = 2\beta \frac{M_- + M_+}{M_- M_+} = \frac{2\beta}{\mu}$  ⑤ 是光学支  $q=0$  时的频率。

### 三. LST (Lyddane-Sachs-Teller) 关系式:

从电磁学知道: 电位移

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_i + \vec{P}_e$$

$\vec{P}_e$  是电子极化强度

$\vec{P}_i$  是离子极化强度

相对介电常数: 
$$\epsilon_r(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\vec{D}}{\vec{E}} = (n + ik)^2$$

$n$  是折射率,

$k$  是消光系数

$\epsilon_0$  是真空介电常数

利用上面得到的结果②④, 可以给出离子极化率

$$P_i = \frac{N}{V} e^* (u_+ - u_-) = n_m e^* (u_+ - u_-)$$

$$= \frac{n_m e^{*2} E_0 e^{i\omega t}}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)} = \frac{n_m e^{*2} \vec{E}}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)}$$

$n_m$  单位体积的分子数 (原胞数)

代入相对介电常数表达式中，有：

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} + \frac{\vec{P}_i}{\varepsilon_0 \vec{E}} = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} + \frac{n_m e^{*2}}{\varepsilon_0 \mu \omega_T^2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)^2}$$

$$\omega = 0$$

$$\varepsilon_r(0) = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} + \frac{n_m e^{*2}}{\varepsilon_0 \mu \omega_{TO}^2} \quad \text{是静电介电常数}$$

$$\omega \rightarrow \infty$$

$$\varepsilon_r(\infty) = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} \quad \text{是高频介电常数，离子极化没有贡献。}$$

$$\therefore \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)^2}$$

相对介电常数表示为可  
测量： $\varepsilon_r(0)$ ,  $\varepsilon_r(\infty)$ ,  $\omega_T$

分析表明： $\varepsilon_r(\omega) = 0$  的条件是：

$$\omega = \omega_{LO} = \left( \frac{\varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(\infty)} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_{TO}$$

$\omega_{LO}$  是电磁波传播禁带的高截止频率，它和光学纵支频率相同。

或写作：

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(\infty)}$$

称作**LST** 关系式

$$\because \varepsilon_r(0) > \varepsilon_r(\infty),$$

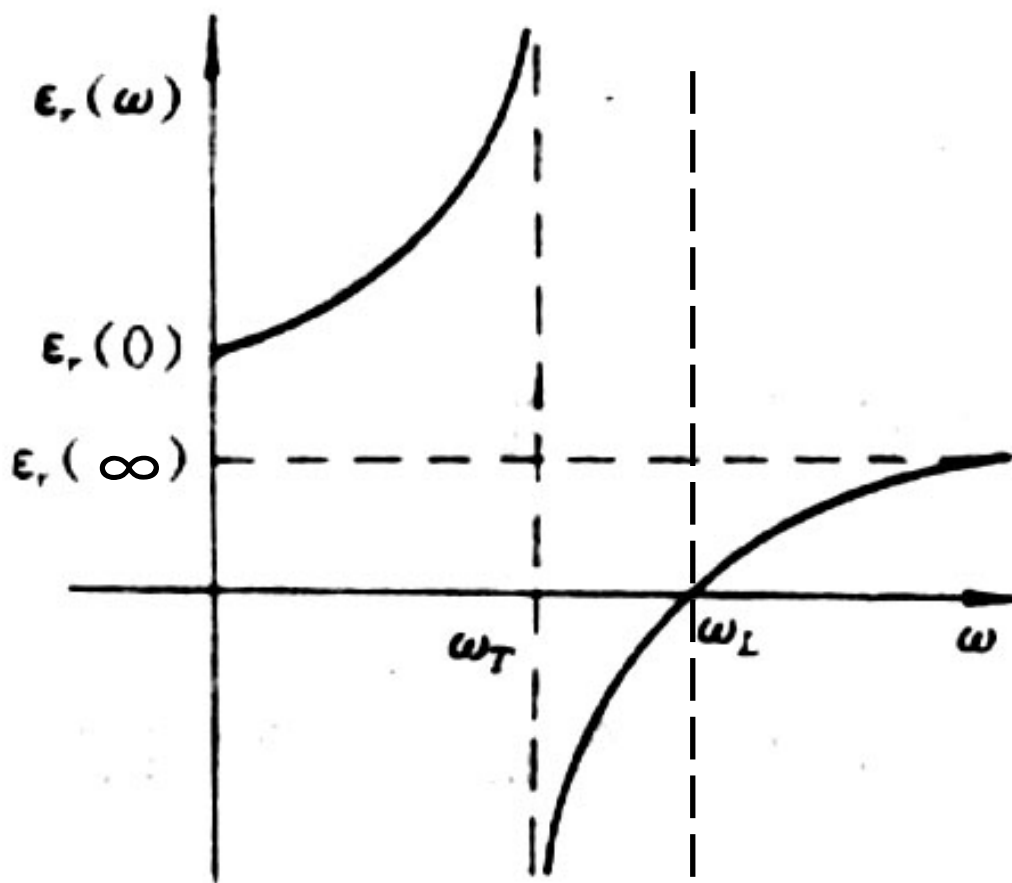
$$\therefore \omega_{LO} > \omega_{TO}$$

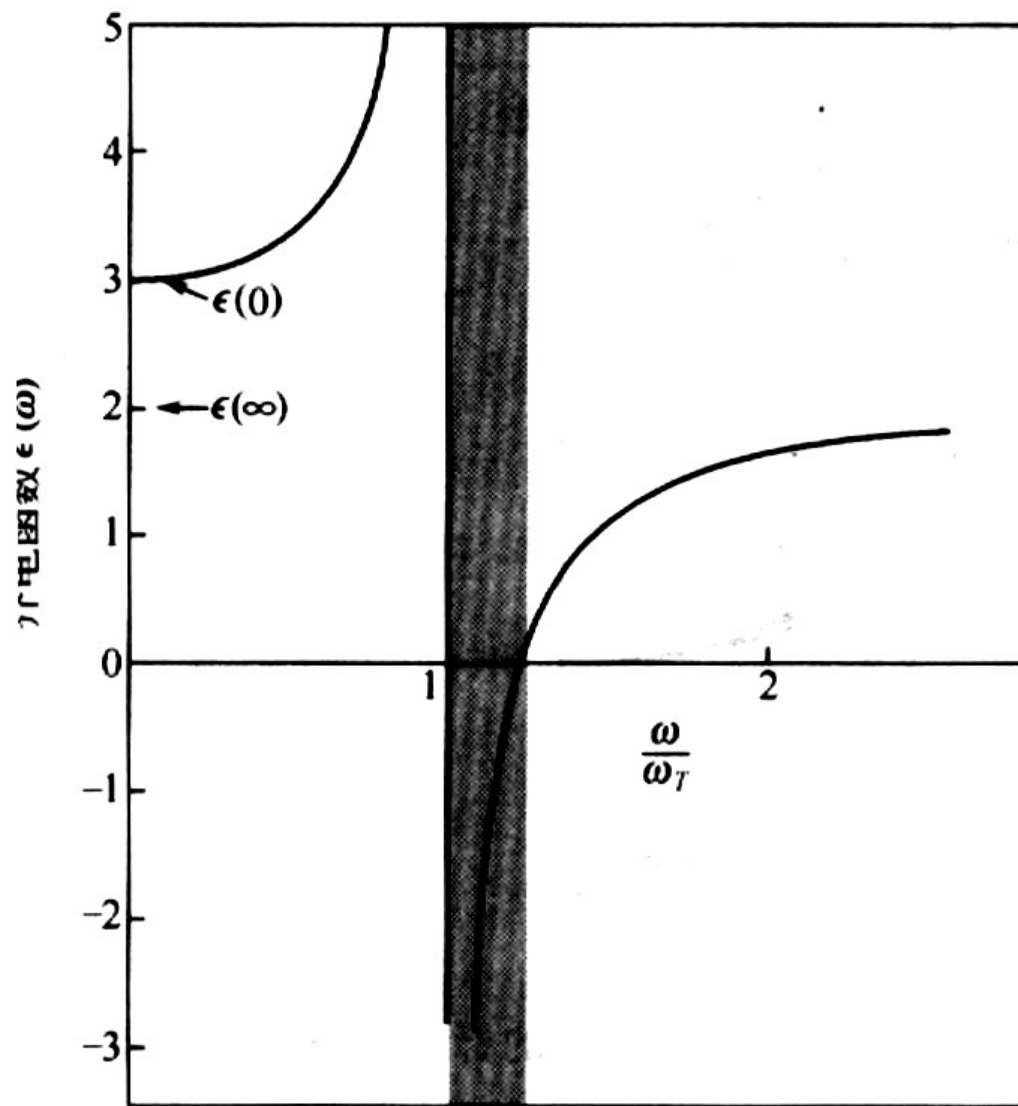
而从上页表达式中可以看出：

$$\omega = \omega_{TO}$$

$$\varepsilon_r(\omega) = \infty$$

相对介电函数  $\epsilon_r(\omega)$  与频率的关系，在  $\omega_T$  处  $\epsilon_r(\omega)$  趋于无穷大， $\omega_T < \omega < \omega_L$  时，介电函数为负，折射率  $n=0$ ，频率在此范围的电磁波不能在晶体中传播。入射波受到全反射。





(a)

取  $\epsilon_r(\infty) = 2$  ,  $\epsilon_r(0) = 3$

绘出的  $\epsilon_r(\omega) - \omega$  图

$\omega_T < \omega < \omega_L$  时

介电函数为负，频率  
在此范围的电磁波不能  
在介质中传播。

见 Kittel p283 图13

#### 四. 极化对离子晶体红外光学性质的影响:

知道了晶体的介电常数, 可以分析离子晶体的光学性质。

介质的反射率:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

离子晶体在红外区域有强烈的光反射并伴有强吸收。

吸收系数:

$$\alpha = 2kq$$

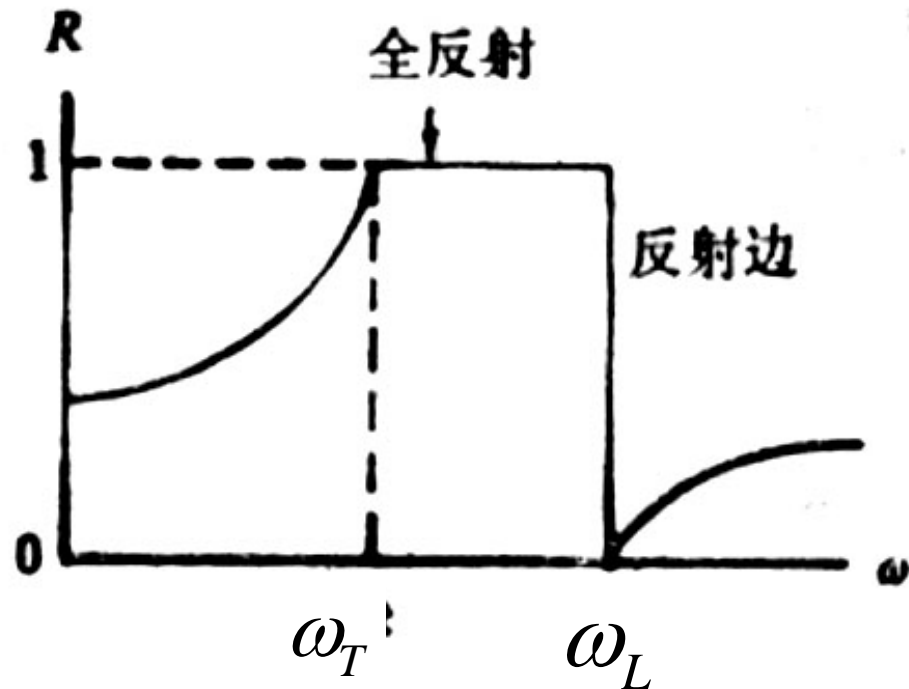
在:

$$\omega_T < \omega < \omega_L$$

$$\varepsilon_r(\omega) < 0$$

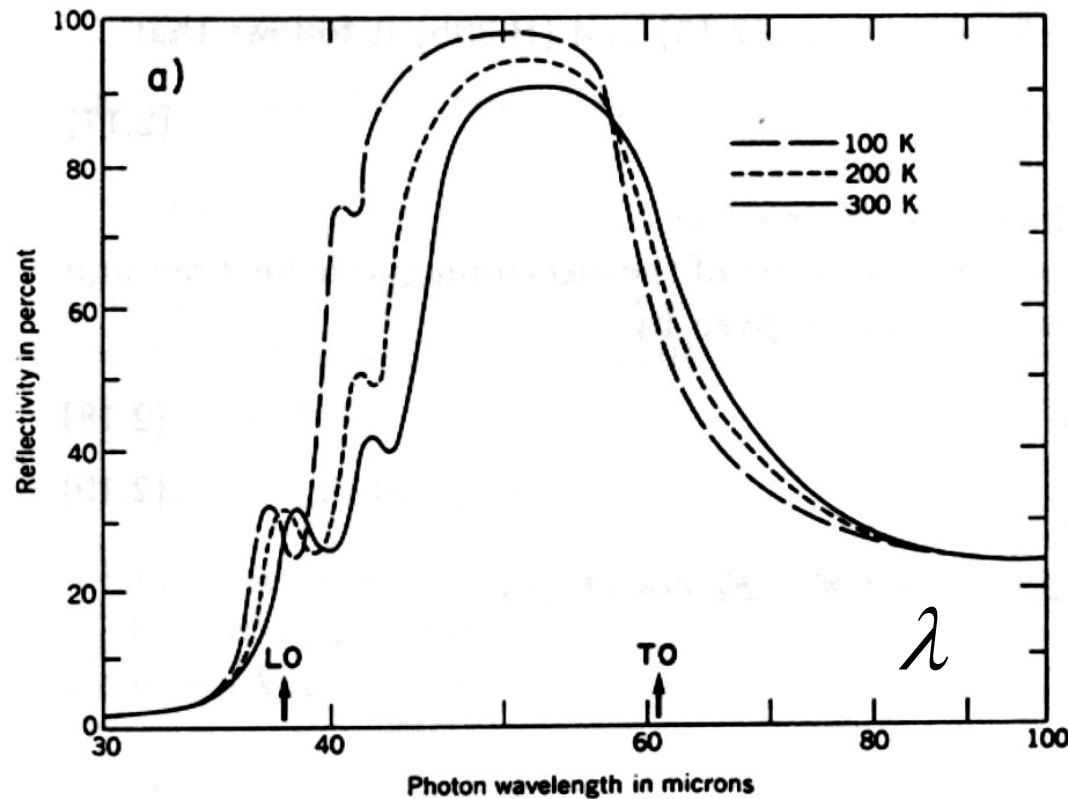
$$n = 0, k \neq 0$$

$$R = 1$$



理想晶体的反射率和频率的关系

大块NaCl 晶体的反射率和波长关系：在频率禁区内的电磁波不能在晶体中传播，在这个频率区间内反射率最大。



相应于  $\omega_L, \omega_T$  的波长分别为：

$$38 \times 10^{-4} \text{ cm,}$$

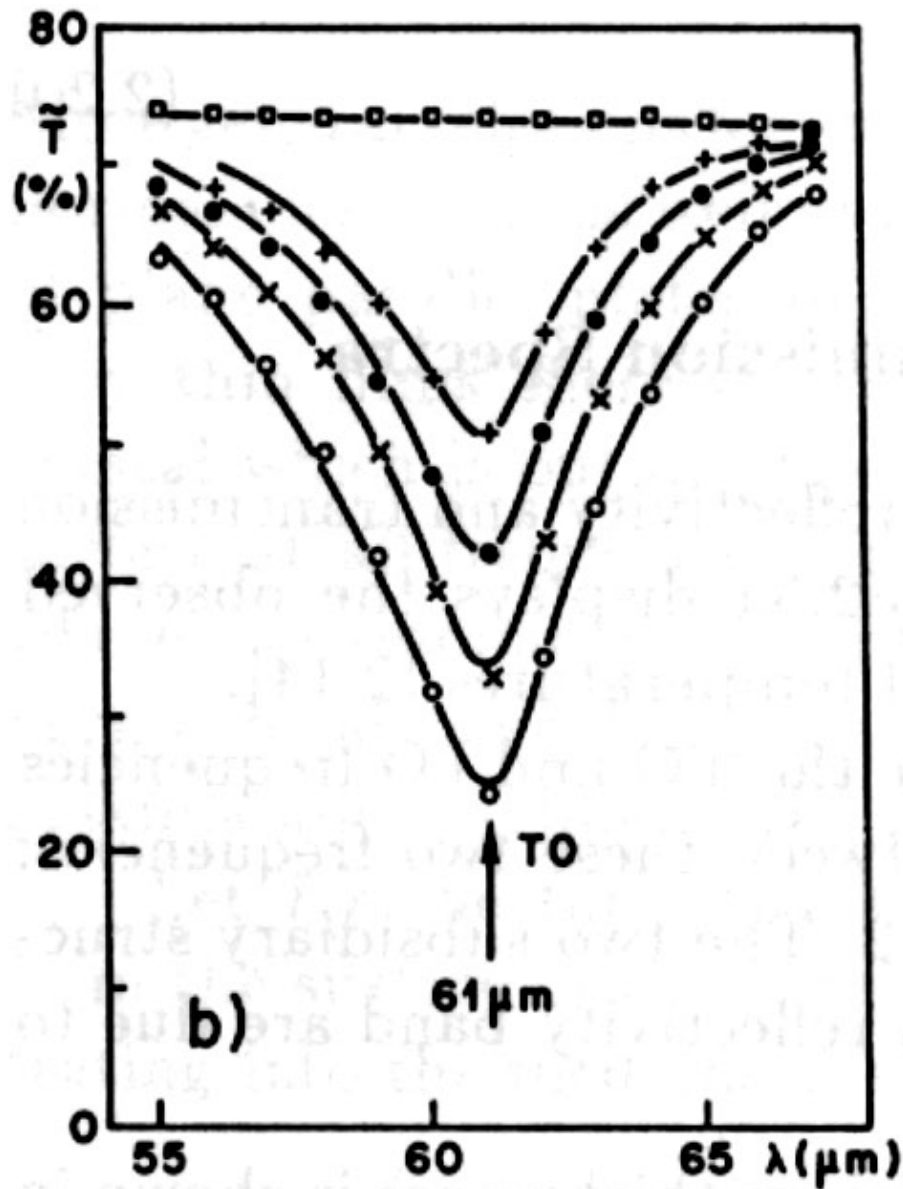
$$61 \times 10^{-4} \text{ cm,}$$

实验曲线在边缘区变圆滑了，是因为运动方程没有考虑阻尼项的缘故，非简谐声子—声子碰撞可以说明反射曲线依赖于温度，

Phonons p16 Kittel 8版 p284 图15,

黄昆书p112 有一类似图





## 不同厚度的NaCl 薄膜的 红外透射谱

- 只有衬底
- + 膜厚 $0.07\ \mu\text{m}$
- 膜厚 $0.11\ \mu\text{m}$
- × 膜厚 $0.17\ \mu\text{m}$
- 膜厚 $0.26\ \mu\text{m}$

见 Phonons II p16

吸收极大发生在横向频率

$\omega_T$  处，介电函数  $\epsilon_r(\omega) \rightarrow \infty$

因而， $k, \alpha$  具有极大值。

**表 几种离子晶体的最大吸收和最大反射波长**

晶 体	最大吸收波长 ( $\mu\text{m}$ )	最大反射波长 ( $\mu\text{m}$ )
NaCl	61.1	52
KCl	70.7	63.4
CsCl	102.0	~
TiCl	117.0	91.9

下面是介电常数测量值和非弹性中子散射给出的频率值，表明与LST关系符合很好。

	NaI	KBr	GaAs
$\omega_L / \omega_T$	$1.44 \pm 0.05$	$1.39 \pm 0.02$	$1.07 \pm 0.02$
$[\epsilon(0)/\epsilon(\infty)]^{1/2}$	$1.45 \pm 0.03$	$1.38 \pm 0.03$	1.08

## 五. 极化激元 (Polaritons) (电磁激元)

由于光子是横向电磁场量子，它和离子晶体中光频支横波振动有相互作用，特别是当光子频率  $\omega = cq$  和横波光学支声子的频率  $\omega_T$  相近时，两者的耦合很强，其结果将使光子与 TO 声子的色散曲线都发生很大的变化，形成光子—横光声子的耦合模式，其量子称作极化激元。它是离子晶体中的一种元激发。由于  $\omega = \omega_T$  时，对应的光子波数与 Brillouin 区的尺寸相比为小量，因此极化激元是长波横向光学声子与电磁场的耦合量子。

基于极化激元特点：它是两种模式耦合的结果，又是晶体中一种特有的集体运动模式。因而受到更多的关注。

电磁波在晶体  
中传播时：

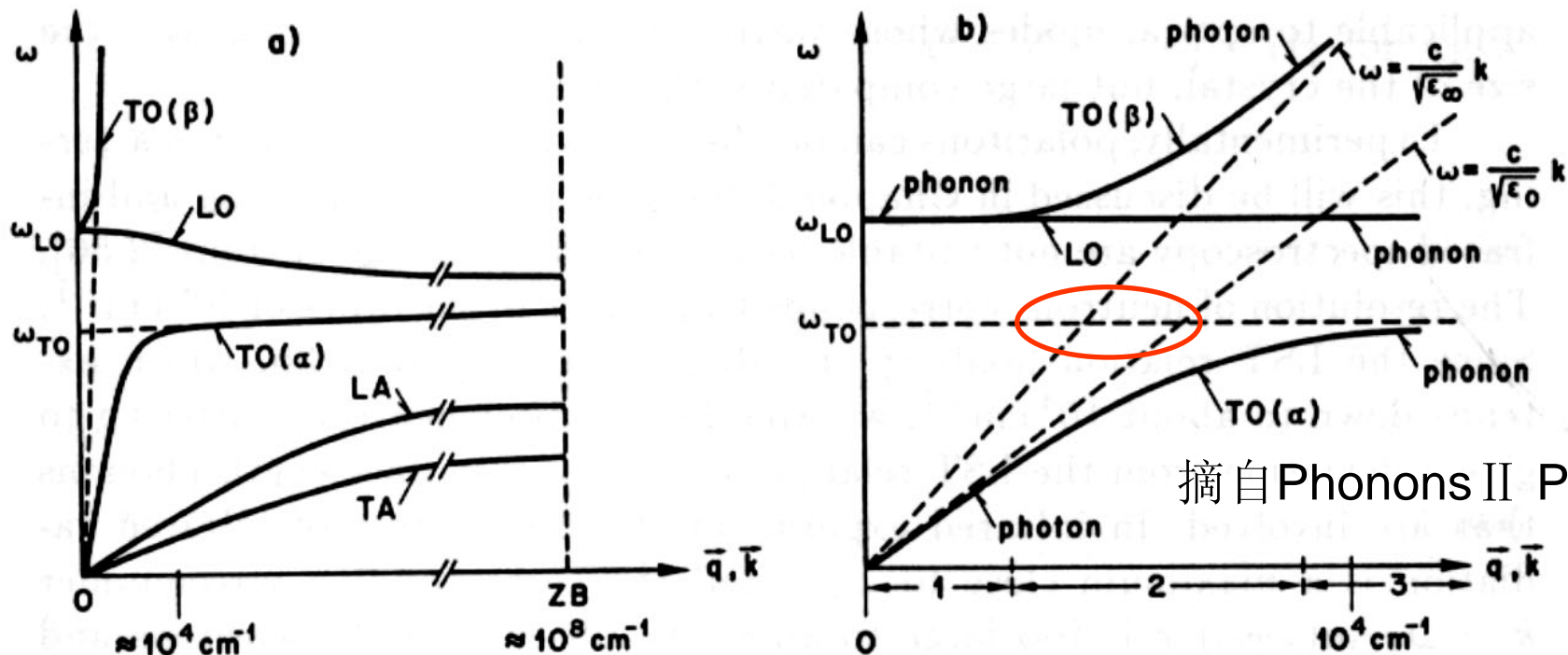
$$\omega = cq \Rightarrow \omega = \frac{cq}{n} = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_r(\omega)}}$$

$$\therefore \omega^2 \left[ \epsilon_r(\infty) + \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)}{1 - \omega^2/\omega_T^2} \right] = c^2 q^2$$

该方程代表两支色散关系，对于给定的  $q$  值，频率  $\omega$  的根有两个，所以改变  $q$  值时，**两个根给出两支分离的色散曲线**。它们既不和纯光子的色散曲线相符，也不和声子色散曲线相符，事实上，**这里描述的模式既不是纯光子，也不是纯声子，而是光子-声子混合物：取名叫极化激元，或称电磁激元**。这一切都来自离子晶体的极化，使两种纯模式之间产生强耦合的结果。在  $\omega = \omega_T$  附近耦合最强，远离该区，两个混合模式实际上化为纯模：例如较低一支极化激元曲线，

在  $q \approx 0$  处，色散关系是： $\omega = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_r(0)}}$  实质上是纯光子模

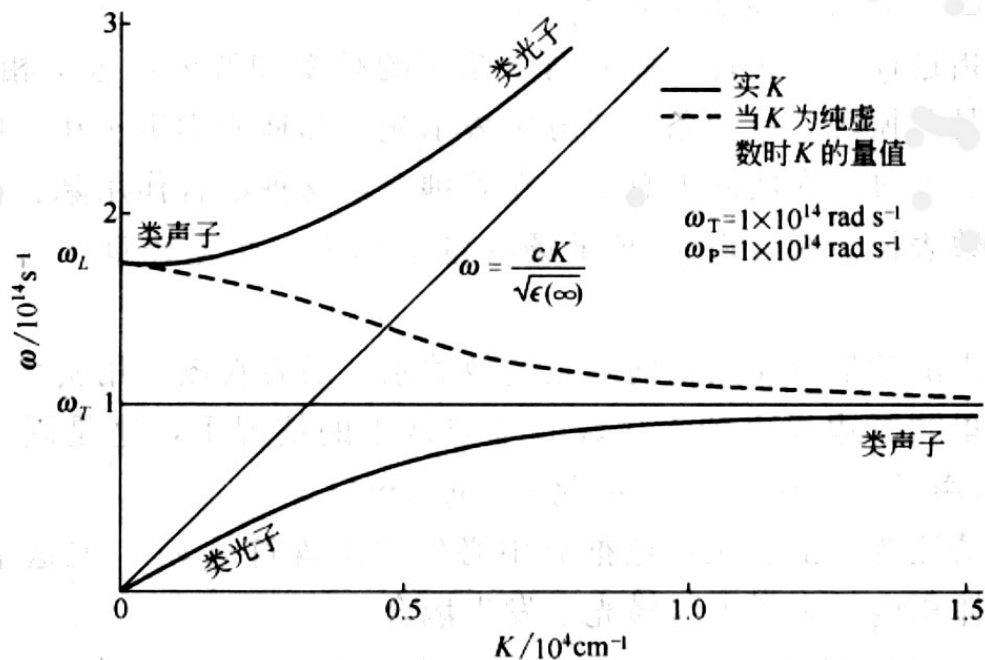
这是因为  $\omega \ll \omega_T$ ，晶格振动并不明显，晶体仅起着刚性介质的作用；相反的极限处，那里  $q$  值很大，且  $\omega \approx \omega_T$ ，极化激元模式几乎变成纯横向声子。而在中等的  $q$  值区，极化激元是电磁场和机械场两者的混合，并具有中间行为。频率较高的一支也可做类似的讨论。



摘自Phonons II P31

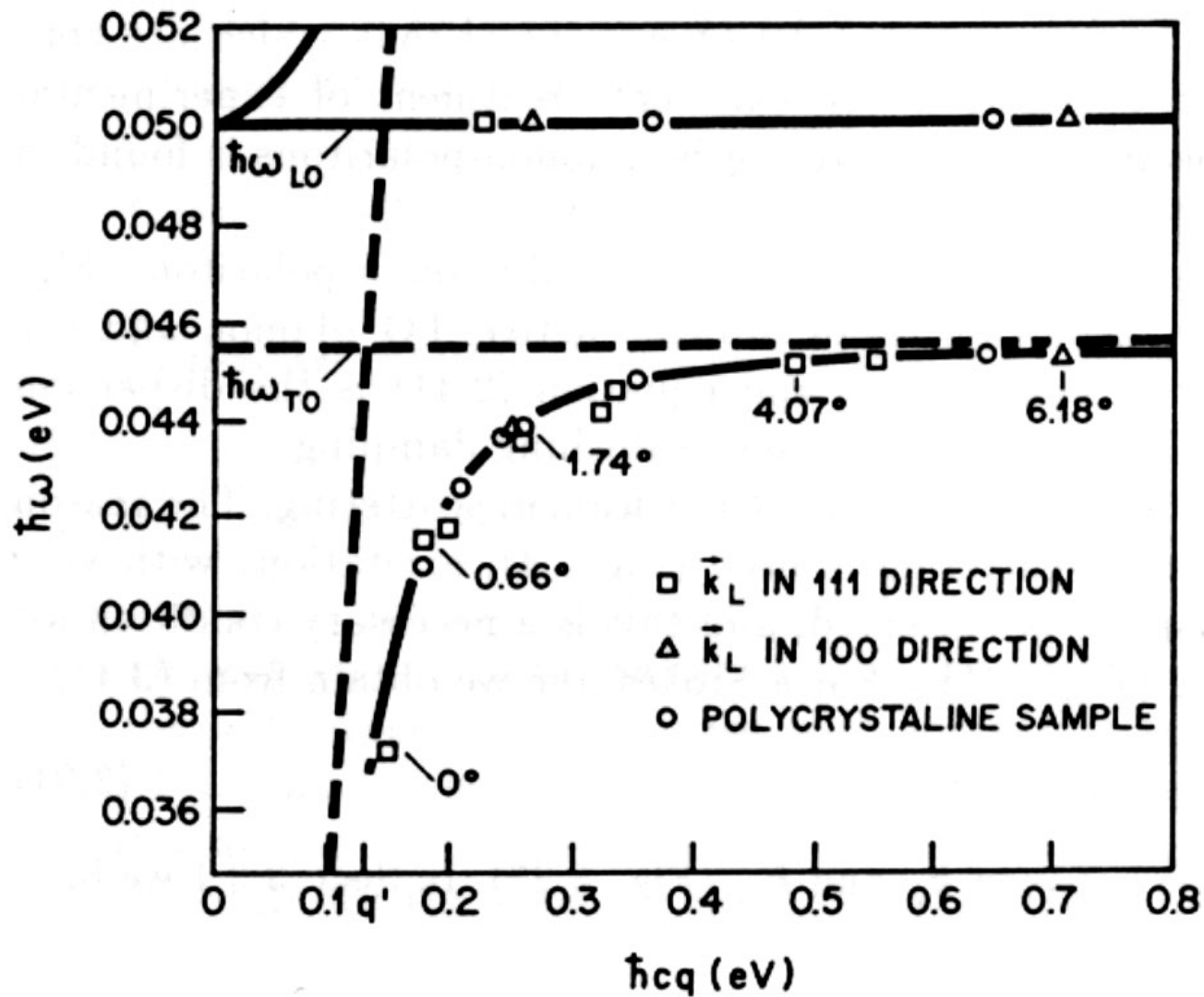
Fig. 2.13a,b. Dispersion curves for TO and LO polaritons in diatomic cubic crystals

离子晶体中光子与TO声子的耦合模：Kittel p282 之解释：频率为  $\omega_T$  的振子与电磁场耦合，一是产生了  $\omega_T$  和  $\omega_L$  间的频率空隙，在此隙中波矢是纯虚量（虚线表示），电磁波按指数规律衰减；二是在耦合点附近出现一个电学—力学混合特性的区域，从中我们还可以直观地看出，介质中光的群速度小于光速。



虽说共振是指两个粒子的频率和波数均近似相同，但在实际上总是存在耦合的，耦合作用暗含在 Maxwell 方程中，并由介电函数表征。耦合声子—光子场的量子叫电磁耦子，或电磁激元，俗称极化激元：

**( Polariton )**



GaP中电磁激元和LO声子能量观测值与波矢关系图。

Kittel p281图11

Phonons II p102

**Fig. 3.28.** A plot of the observed energies and wave vectors of the polaritons and the LO phonons of GaP; the theoretical dispersion curves are shown by (—). The dispersion curves for the uncoupled photons and phonons are shown by (- - -). Some of the experimental angles  $2\theta$  are indicated next to the data points [3.27]

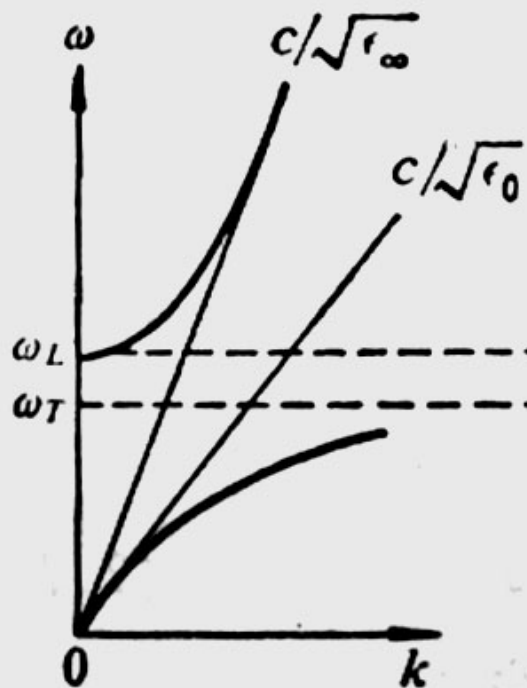


图 2.8 极化激元的色散曲线

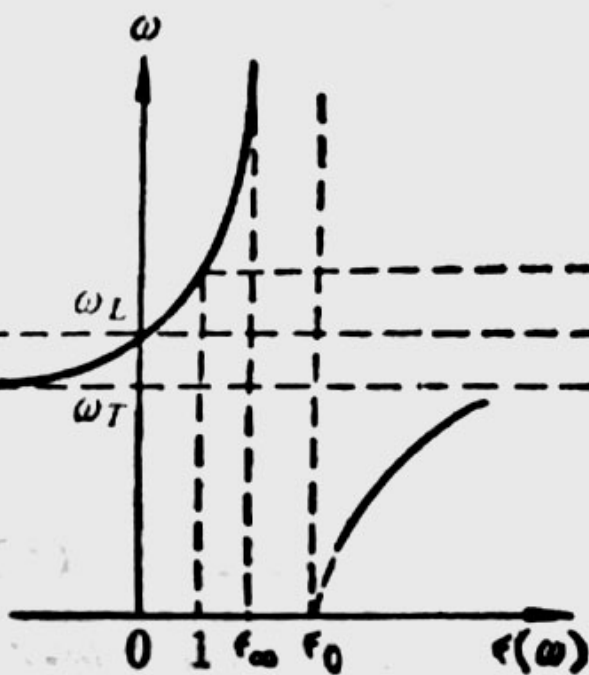


图 2.9 极化激元的介电函数

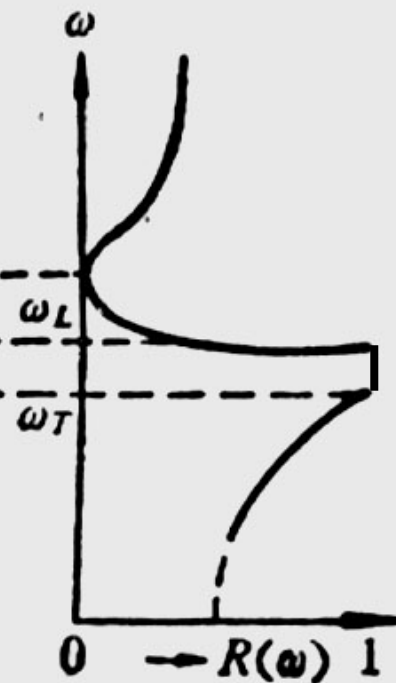


图 2.10 反射比曲线

李正中书 p57 关于极化激元的图解说明