

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.375.54

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ

Ю. Н. Поливанов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	185
2. Дисперсия поляритонов	186
а) Кубические двухатомные кристаллы (187). б) Кубические многоатомные кристаллы (189). в) Одноосные двухатомные кристаллы (190). г) Двухосные многоатомные кристаллы (192).	
3. Частотно-угловой спектр комбинационного рассеяния света на поляритонах	192
а) Роль длины волны возбуждающего излучения (195). б) Частотно-угловые спектры анизотропных кристаллов (196). в) Частотно-угловой спектр при учете затухания поляритонов (202).	
4. Экспериментальная методика для исследования комбинационного рассеяния света на поляритонах	203
а) Фотографическая методика (204). б) Фотоэлектрическая методика (209).	
5. Интенсивность комбинационного рассеяния света на поляритонах	212
а) Интегральная интенсивность рассеяния (212). б) Форма линий комбинационного рассеяния света на поляритонах (215).	
6. Связь КР света на поляритонах с КР света на оптических фононах, генерацией второй гармоники и линейным электрооптическим эффектом	216
7. Некоторые особенности поляритонных спектров	219
а) Влияние свободных носителей (219). б) Влияние локализованных мод (220). в) Взаимодействие поляритонов с зонами двухчастичных состояний (221). г) Дисперсия поляритонов в гиротропных кристаллах (223).	
8. Когерентное антистоксово комбинационное рассеяние света на поляритонах	224
9. Заключение	227
Цитированная литература	228

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование лазеров в технике оптического эксперимента привело к бурному развитию исследований свойств элементарных возбуждений в кристаллах. При этом одним из основных методов исследования стал метод комбинационного рассеяния (КР) света. В течение последних лет интенсивно изучалось не только КР света на оптических фононах (что делалось и раньше), но и на поляритонах, наблюдение которых стало возможным лишь при использовании лазерных источников возбуждения.

В настоящее время КР света является эффективным методом исследования характеристик спектра поляритонных возбуждений и их изменений в результате взаимодействия поляритонов с другими элементарными возбуждениями и многочастичными состояниями в твердом теле. Исследование КР света на поляритонах дает информацию о важных параметрах твердого тела, таких, например, как дисперсия диэлектрической прони-

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1978.

цаемости и нелинейной восприимчивости, описывающей интенсивность рассеяния в широком спектральном диапазоне, включающем область решеточных резонансов. Кроме этого, исследование КР света на поляритонах интересно с точки зрения проблемы создания перестраиваемых по частоте источников вынужденного излучения среднего и далекого инфракрасного диапазонов на основе вынужденного КР света на поляритонах или на основе генерации разностных частот в поляритонной области спектра.

Впервые КР света на поляритонах экспериментально наблюдалось в 1965 г. Генри и Хопфилдом ¹ в кубическом кристалле GaP. К настоящему времени экспериментальное исследование КР света на поляритонах проведено уже для целого ряда кристаллов — кубических: фосфиде галлия (GaP) ^{1,3}, арсениде галлия (GaAs) ⁴, хлорате и бромате натрия (NaClO₃, NaBrO₃) ⁵, гексаметиленetetраамине ((CH₂)₆N₄) ⁶, хлористом аммония (NH₄Cl) ^{7,8}, включая также центросимметричные кубические кристаллы титаната стронция (SrTiO₃) ¹⁰ и танталата калия (KTaO₃) ¹⁰, в которых КР света инициировалось внешним электрическим полем; одноосных: окиси цинка (ZnO) ^{2,23}, кварце (α -SiO₂ ^{11,12} и β -SiO₂ ¹², ниобате лития LiNbO₃ ^{13–22}, титанате бария (BaTiO₃) ^{24–27, 103, 118, 119}, йодате лития LiIO₃ ^{28–40}, селениде цинка (ZnSe) ^{41,42}, танталате лития (LiTaO₃) ^{43–45, 113}, K₃Cu(CN)₄ ^{46, 47, 49}, сульфиде кадмия (CdS) ^{50, 51}, окиси бериллия (BeO) ⁵², нитрите бария (Ba(NO₂)₂·H₂O) ⁵³, парателлурите (TeO₂) ¹⁶³ и двuosных: йодноватой кислоте (α -HIO₃) ^{54–57}, барий-натриевом (Ba₂NaNb₅O₁₅) ⁵⁸, и калий-барий-натриевом (K_{1-x}Na_xBa₂Nb₅O₁₅) ⁵⁹ ниобатах, метадинитробензоле (C₆H₄(NO₂)₂) ⁶¹, метанитроанилине (NO₂—C₆H₄—NH₂) ⁶², ниобате калия (KNbO₃) ^{63–67}, титанате свинца (PbTiO₃) ⁶⁸, формиатах лития (LiCOOH·H₂O) ^{60, 80, 81} и бария Ba(COOH)₂ ⁷⁸.

В связи с рассмотрением КР света на поляритонах следует упомянуть также о параметрическом рассеянии (ПР) света, которое фактически представляет собой КР света на поляритонах «фотоноподобного» участка верхней поляритонной ветви. Впервые ПР света было обнаружено в 1967 г. независимо в трех университетах: в Московском ^{114, 115}, Стэнфордском ¹¹⁶ и Корнелльском ¹¹⁷. В этих первых экспериментах ПР света наблюдалось в кристаллах дигидрофосфата калия (KH₂PO₄) ¹¹⁴, ниобата лития LiNbO₃ ^{115, 116} и дигидрофосфата аммония (NH₄H₂PO₄) ¹¹⁷. Обзор некоторых работ по ПР света дан в ^{83, 139}.

В данном обзоре на основании экспериментальных и теоретических работ систематизированы основные сведения, необходимые для понимания особенностей и возможностей спектроскопии спонтанного КР света на поляритонах. Описаны также методы экспериментального исследования спонтанного КР света на поляритонах. Явление вынужденного КР света на поляритонах требует специального обзора и здесь не обсуждается.

2. ДИСПЕРСИЯ ПОЛЯРИТОНОВ

Некоторые типы оптических колебаний кристаллической решетки дают в кристаллах появление электрической поляризации. Такие колебания называются полярными. Полярные колебания ионов кристаллической решетки сопровождаются возникновением электромагнитных волн, взаимодействующих с механическими колебаниями. Уравнения для полярных колебаний поэтому должны описывать как смещение ионов относительно друг друга, так и компоненты электромагнит-

а) Кубические двухатомные кристаллы

Совместное решение таких уравнений впервые было проделано Борном и Куном⁶⁹ для двухатомной решетки кубического ионного кристалла. Уравнения движения для этого случая имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{\mathbf{w}} &= b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, & \mathbf{P} &= b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}, & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}}, \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

где $\mathbf{w} = \mathbf{u} \sqrt{m_1 m_2 / (m_1 + m_2)}$, \mathbf{u} — вектор относительного смещения двух подрешеток друг относительно друга, m_1, m_2 — массы атомов b_{11}, b_{12}, b_{21} и b_{22} — некоторые коэффициенты, а остальные обозначения имеют обычный смысл.

Уравнение для относительных смещений ионов и уравнения Максвелла описывают совместные (смешанные) оптические колебания ионного кристалла и колебания электромагнитного поля. Таким образом, указанная система уравнений позволяет учесть в простейшем варианте взаимодействие оптических фононов с фотонами.

Из электродинамики известно, что поле смещений \mathbf{w} может быть исключено из уравнений Максвелла путем введения диэлектрической проницаемости среды ε , связывающей временные фурье-компоненты вектора \mathbf{D} и \mathbf{E} :

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega). \quad (2.2)$$

Решение системы (2.1) будем искать в приближении плоских монохроматических волн, т. е. полагая $\mathbf{w}, \mathbf{P}, \mathbf{E}, \mathbf{H} \sim \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)]$. В этом случае из (2.1) получаем

$$\left. \begin{aligned} -\omega^2 \mathbf{w} &= b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, & \mathbf{P} &= b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}, \\ \mathbf{kD} &= \mathbf{k}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0, & \mathbf{kH} &= 0, \\ [\mathbf{kE}] &= \frac{\omega}{c} \mathbf{H}, & [\mathbf{kH}] &= -\frac{\omega}{c} (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = -\frac{\omega}{c} \mathbf{D}. \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

Отсюда с учетом (2.2) для \mathbf{w} , \mathbf{P} и \mathbf{D} можно записать

$$\mathbf{w} = -\frac{b_{12}}{b_{11} + \omega^2} \mathbf{E}, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{P} = \left(b_{22} - \frac{b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2} \right) \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{D} = \left(1 + 4\pi b_{22} - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2} \right) \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E}. \quad (2.6)$$

Из (2.6) следует, что

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2}. \quad (2.7)$$

Сравним это выражение с дисперсионной формулой для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{S\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} \omega_0^2, \quad (2.8)$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая постоянная, ε_∞ — диэлектрическая постоянная на частотах значительно больших, чем ω_0 , но меньших частот электронных переходов (с некоторой оговоркой: ε_∞ — квадрат оптического показателя преломления), ω_0 — собственная частота дипольно-активного колебания кристаллической решетки, S — сила осциллятора колебания. Из сравнения (2.7) с (2.8) получаем

$$\left. \begin{aligned} b_{11} &= -\omega_0^2, \\ b_{12} &= b_{21} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}} \omega_0, \\ b_{22} &= \frac{1}{4\pi} (\varepsilon_\infty - 1). \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

Решение уравнений (2.3) представляет собой совокупность продольных и поперечных волн. Действительно, используя (2.5), третье уравнение системы (2.3) можно переписать в виде

$$(\mathbf{kE}) \left(1 + 4\pi b_{22} - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2} \right) = 0. \quad (2.10)$$

Отсюда следуют две возможности:

$$а) \quad 1 + 4\pi b_{22} - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2} = 0, \quad (2.11)$$

$$б) \quad \mathbf{kE} = 0. \quad (2.12)$$

Рассмотрим вначале случай а). Условие (2.11) согласно (2.6) означает, что $\mathbf{D} = 0$. В этом случае, как следует из последнего уравнения системы (2.3), $[\mathbf{kH}] = 0$, что означает $\mathbf{H} = 0$, а это в свою очередь приводит к равенству $[\mathbf{kE}] = 0$. Поскольку $\mathbf{E} \neq 0$ (условие $\mathbf{E} = 0$ дает лишь тривиальное решение системы (2.3)), то можно заключить, что $\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$. В этом случае из (2.4) и (2.5) следует также, что $\mathbf{P} \parallel \mathbf{k}$ и $\mathbf{w} \parallel \mathbf{k}$. Таким образом, случай а) соответствует продольным оптическим (LO) колебаниям, частоты которых определяются решением уравнения (2.11), откуда, с учетом (2.9), получаем

$$\omega^2 = -b_{11} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_0^2 = \omega_L^2, \quad (2.13)$$

где ω_L — частота продольного оптического фонона.

Случай б) соответствует поперечным оптическим (TO) колебаниям ($\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$, $\mathbf{P} \perp \mathbf{k}$). Чтобы получить дисперсионное соотношение для поперечных колебаний, домножим векторно предпоследнее уравнение системы (2.3) на \mathbf{k} и воспользуемся тождеством

$$[\mathbf{k}][\mathbf{kE}] = \mathbf{k}(\mathbf{kE}) - k^2 \mathbf{E}.$$

В результате, исключая из полученного уравнения \mathbf{H} и учитывая (2.2), (2.8) и (2.12), получаем

$$\frac{k^2 c^2}{\omega} = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{S\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} \omega_0^2, \quad (2.14a)$$

которое с учетом (2.13) можно записать также в виде

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.14б)$$

Полученное соотношение определяет частоту поперечных оптических колебаний, которые зависят от волнового вектора \mathbf{k} .

Закон дисперсии (зависимость частоты ω от величины волнового вектора \mathbf{k}), описываемый выражениями (2.13) и (2.14), в области малых значений волновых векторов, соответствующей центру зоны Бриллюэна ($k \ll \pi/a$, где a — период кристаллической решетки), представлен на рис. 1. Горизонтальная сплошная линия 1 соответствует решению (2.13) для продольных колебаний (ω_L) и представляет собой ветвь продольного оптического фонона. Сплошные кривые 4 и 5 соответствуют решению (2.14) для поперечных колебаний. Штриховые линии 2 и 3 представляют собой дисперсию электромагнитной волны (фотонов) и поперечных оптических фононов ($\omega_0 \equiv \omega_T$) соответственно, при неучете взаимодействия между ними.

Интересной особенностью закона дисперсии фотонов и фононов является то, что их графики (пунктирные линии 2 и 3 на рис. 1) пересекаются. В точке пересечения ($\omega = \omega_0$ и $k = k_{рез}$) частоты и волновые векторы (длины волн) колебаний различной природы совпадают. Поэтому при включении даже малого взаимодействия между этими колебаниями должен наблюдаться некий резонанс, существенно влияющий как на электромагнитные, так и на механические процессы в изучаемой системе.

Действительно, взаимодействие между фотонами и фононами в кристалле приводит к возникновению двух ветвей (4), (5), представленных

на рис. 1 сплошными кривыми. Из рисунка видно, что при частотах $\omega \gg \omega_L$ верхняя дисперсионная ветвь переходит в дисперсионную ветвь фотонов в кристалле, описываемую выражением $\omega = kc/\sqrt{\epsilon_\infty}$. Возникающие в кристалле электромагнитные волны с такими частотами не могут вовлечь в движение решетку вследствие ее инертности. Энергия колебаний в этом случае носит электромагнитный характер. При $k \rightarrow 0$ частота поперечных колебаний решетки, описываемых верхней дисперсионной кривой (4), стремится к частоте продольного оптического фонона ($\omega \rightarrow \omega_L$) и энергия кванта в этом случае носит в основном механический характер.

При частотах $\omega \ll \omega_0$ нижняя ветвь (5) описывается законом дисперсии электромагнитных волн в среде с некоторой статической диэлектрической проницаемостью (см. рис. 1). При столь низкочастотных колебаниях решетка успевает полностью подстраиваться к электромагнитному полю, вызывая лишь уменьшение скорости электромагнитной волны. Но, поскольку частота далека от резонансной, механические смещения ионов малы и энергия возбуждений в основном носит электромагнитный характер. Наоборот, при $\omega \rightarrow \omega_0$, $k \gg k_{\text{рез}}$ смещения ионов велики и энергия квантов возбуждения носит механический характер*). Однако в области значений волновых векторов k , соответствующим промежуточному значению ($k \sim k_{\text{рез}}$), поперечные колебания решетки смешиваются с электромагнитными колебаниями. Энергия такого смешанного состояния имеет электромагнитно-механическую природу, и соответствующие кванты называются *поляритонами*.

Таким образом, фотоны и фононы в среде могут рассматриваться как предельные случаи поляритонов и, в общем случае, *поляритоны описывают дисперсию реальных фотонов в среде при наличии в ней полярных (дипольно-активных) колебаний*.

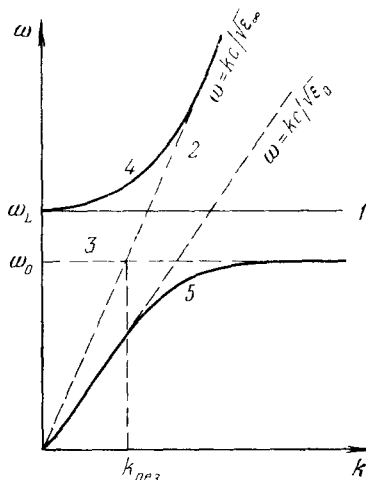


Рис. 1. Дисперсия продольных (1) и поперечных (4, 5) оптических колебаний для двухатомного кубического кристалла вблизи центра зоны Бриллюэна ($k \ll \pi/a$) при учете взаимодействия между фотонами и полярными оптическими фононами.

б) Кубические многоатомные кристаллы

Для кристалла, содержащего s атомов в элементарной ячейке, число оптических фононов равно $3s - 3$. Первое обобщение модели Хуана Куна на случай многоатомных кубических кристаллов было выполнено Баркером⁷¹ в 1964 г. Предположим, что из $3s - 3$ оптических фононов n фононов являются невырожденными полярными колебаниями. В этом случае согласно⁷¹ обобщение уравнений (2.8), (2.13) и (2.14) дает

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{f=1}^n \frac{S_f \omega_{Tf}^2}{\omega_{Tf}^2 - \omega^2} \quad (2.15)$$

*) Область частот между ω_0 и ω_L соответствует $\epsilon < 0$; электромагнитное излучение, частота которого попадает в данный интервал, не проходит через кристалл. В этой области наблюдается полоса сильного оптического отражения. Поверхностные волны, существующие в этой области, подробно обсуждаются в обзорах^{87, 88} и здесь не будут рассматриваться.

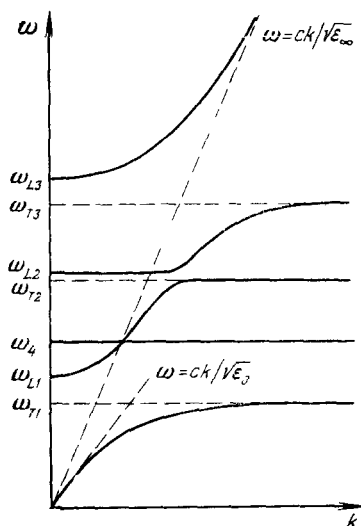
и

$$\prod_{f=1}^n \frac{\omega_{Lf}^2}{\omega_{Tf}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}, \quad (2.16)$$

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty + \sum_{f=1}^n \frac{S_f \omega_{Tf}^2}{\omega_{Tf}^2 - \omega^2}. \quad (2.17)$$

Соотношение (2.16) известно, как обобщенное соотношение Лиддана — Сакса — Теллера (LST).

В качестве иллюстрации на рис. 2 представлена дисперсия поляритонов для случая кубического кристалла с тремя полярными колебаниями (ω_{T1} , ω_{T2} и ω_{T3}) и одним неполярным колебанием ω_4 , которое не взаимодействует с фотонами.



в) Одноосные двухатомные кристаллы

При рассмотрении одноосных двухатомных кристаллов вектора \mathbf{w} , \mathbf{E} и \mathbf{P} в (2.1) необходимо разложить на две компоненты:

$$\mathbf{w} = (w_\perp, w_\parallel), \quad \mathbf{E} = (E_\perp, E_\parallel) \quad \text{и} \quad \mathbf{P} = (P_\perp, P_\parallel),$$

где символы \perp и \parallel определяют проекции соответствующих векторов на направления перпендикулярное и параллельное по отношению к оптической оси кристалла соответственно. В этом случае решение (2.14) разбивается на два:

1. Когда векторы \mathbf{w} , \mathbf{E} и \mathbf{P} перпендикулярны к оптической оси кристалла, для произвольного направления волнового вектора \mathbf{k} получаем

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\perp(\omega) = \varepsilon_\perp + \frac{\varepsilon_\perp 0 - \varepsilon_\perp \infty}{\omega_{T\perp}^2 - \omega^2} \omega_{T\perp}^2. \quad (2.18)$$

Рис. 2. Дисперсия поляритонов для кубического кристалла с тремя полярными и одним неполярным оптическими колебаниями решетки.

Соответствующие этому решению моды были названы Лауденом⁷² обыкновенными поляритами по аналогии с обыкновенными фотонами, для которых показатель преломления не зависит от направления распространения фотонов в одноосном кристалле.

2. Для второго решения уже не будет такого простого взаимного расположения векторов \mathbf{w} , \mathbf{E} и \mathbf{P} по отношению к оптической оси кристалла и волновому вектору \mathbf{k} . Дисперсионное соотношение для этого случая имеет следующий вид:

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_\parallel(\omega) \varepsilon_\perp(\omega)}{\varepsilon_\parallel(\omega) \cos^2 \alpha + \varepsilon_\perp(\omega) \sin^2 \alpha}, \quad (2.19)$$

где $\varepsilon_\perp(\omega)$ определяется выражением (2.18), а $\varepsilon_\parallel(\omega)$ — аналогичным выражением, если в нем заменить символ \perp на \parallel , α — угол между волновым вектором поляритона \mathbf{k} и оптической осью кристалла. В данном случае, как это следует из (2.19), частота поляритона зависит не только от величины волнового вектора, но и от его направления по отношению к оптической оси кристалла. Такие моды были названы в работе⁷² необыкновенными поляритами. Заметим, что при $\alpha = 0$ выражение (2.19) переходит в (2.18), и, следовательно, в этом случае дисперсия необыкновенных и обыкновенных поляритонов совпадает.

При анализе дисперсии поляритонов в одноосных кристаллах полезно выделить два предельных случая: 1) когда расщепление между частотами продольных ω_L и поперечных ω_T фононов ($LO - TO$ -расщепление), вызванное дальнедействующими электрическими полями, преобладает над вызванным анизотропией решеточного потенциала расщеплением между частотами фононов, поляризованных вдоль ($\omega_{T\parallel}$, $\omega_{L\parallel}$) и перпендикулярно к ($\omega_{T\perp}$, $\omega_{L\perp}$) к оптической оси кристалла; 2) обратная ситуация, когда расщепление, вызванное анизотропией, преобладает над $LO - TO$ -расщеплением. Эти предельные, а также промежуточные случаи подробно обсуждаются в рабо-

тах ^{72, 73}. Поэтому здесь приводятся лишь графические иллюстрации (рис. 3, 4) результатов, полученных для двух указанных предельных случаев.

Заметим, что дисперсионные кривые необыкновенных поляритонов пересекают горизонтальные линии, соответствующие продольным оптическим фононам (см.

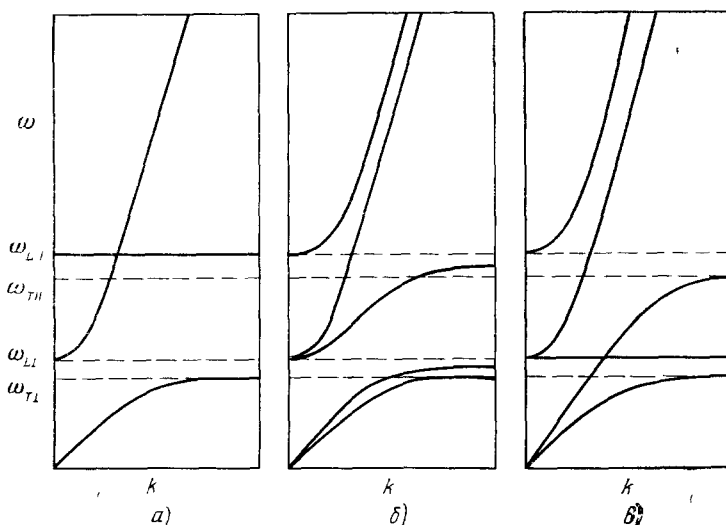


Рис. 3. Дисперсия поляритонов в двухатомном одноосном кристалле в случае преобладания эффектов анизотропии решеточного потенциала.

а) $\alpha = 0^\circ$, б) $0^\circ < \alpha < 90^\circ$, в) $\alpha = 90^\circ$.

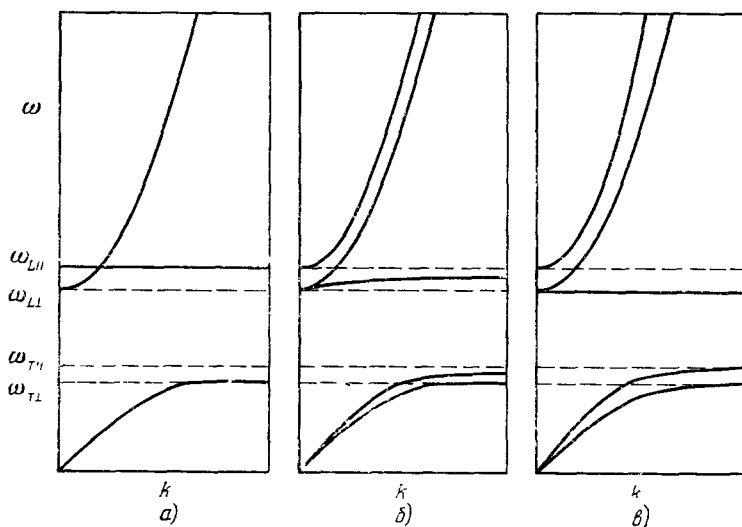


Рис. 4. Дисперсия поляритонов в двухатомном одноосном кристалле в случае преобладания дальнедействующих электростатических полей.

а) $\alpha = 0^\circ$, б) $0^\circ < \alpha < 90^\circ$, в) $\alpha = 90^\circ$.

рис. 3, а, в и рис. 4, а). Такие пересечения согласно работе ⁷⁴ могут возникать только в том случае, когда волновой вектор поляритонов направлен вдоль или перпендикулярно к оптической оси кристалла. В случае произвольного направления волнового вектора поляритона $\alpha \neq 0$ и $\alpha \neq 90^\circ$ такого пересечения не должно быть (антипересечение дисперсионных ветвей) (см. рис. 3, б, 4, б).

г) Двухосные многоатомные кристаллы

В работе ⁷⁵ было показано, что дисперсионное соотношение для многоатомного анизотропного кристалла определяется обобщенным уравнением Френеля

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\hat{k}_j^2}{[\varepsilon(\omega)]^{-1} - [\varepsilon_j(\omega)]^{-1}} = 1, \quad (2.20)$$

которое совместно с уравнением

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon(\omega) \quad (2.21)$$

определяет дисперсию поляритонов многоатомного анизотропного кристалла. Здесь \hat{k}_j — проекция единичного вектора \mathbf{k}/k на кристаллографическую ось x_j , $\varepsilon_j(\omega)$ — представляет собой дисперсионное соотношение для главных значений диэлектрической проницаемости, которое имеет вид

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{j\infty} + \sum_f^{m_j} \frac{S_{jf} \omega_{jf}^2}{\omega_{jf}^2 - \omega^2}, \quad (2.22)$$

где $j = 1, 2, 3$, m_j — число дипольно-активных колебаний решетки, для которых векторы \mathbf{w} , \mathbf{P} и \mathbf{E} направлены вдоль кристаллографической оси x_j , S_{jf} — сила осциллятора для перехода на частоте поперечного оптического фонона ω_{jf} . Используя обобщенное соотношение LST, последнее выражение можно записать также в виде

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{j\infty} \prod_{f=1}^{m_j} \frac{\omega_{L,jf}^2}{\omega_{jf}^2 - \omega^2}. \quad (2.23)$$

Заметим, что когда волновой вектор поляритона лежит в одной из кристаллографических плоскостей, например, (x_i, x_j) , кристалл по своим свойствам подобен одноосному кристаллу. В этом случае дисперсия обыкновенных поляритонов будет определяться выражением

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\gamma(\omega) \quad (\gamma \neq i \neq j), \quad (2.24)$$

а дисперсия необыкновенных поляритонов будет иметь вид

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_i(\omega) \varepsilon_j(\omega)}{\varepsilon_i(\omega) \cos^2 \alpha + \varepsilon_j(\omega) \sin^2 \alpha}, \quad (2.25)$$

где α — угол между волновым вектором поляритона \mathbf{k} и кристаллографической осью x_i .

Таким образом, чтобы построить дисперсию поляритонов кристалла, необходимо знание: а) главных значений диэлектрической проницаемости в области прозрачности кристалла $\varepsilon_{j\infty}$; б) частот поперечных оптических фононов ω_{jf} и в) сил осцилляторов S_{jf} на частотах ω_{jf} , либо частот продольных оптических фононов $\omega_{L,jf}$. Связь между набором параметров S_{jf} , ω_{jf} и $\omega_{L,jf}$ может быть описана, например, следующим выражением ⁸⁶:

$$S_{jf} = \varepsilon_{\infty j} \frac{\omega_{L,jf}^2 - \omega_{jf}^2}{\omega_{jf}^2} \prod_{\beta \neq f}^{m_j} \frac{\omega_{L,j\beta}^2 - \omega_{jf}^2}{\omega_{j\beta}^2 - \omega_{jf}^2}. \quad (2.26)$$

3. ЧАСТОТНО-УГЛОВОЙ СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ

Частотно-угловой спектр комбинационного рассеяния света на поляритонах, т. е. зависимость частоты рассеянного света ω_s от угла рассеяния φ , определяется законами сохранения энергии и импульса *):

$$\begin{aligned} \omega_l &= \omega_s + \omega, \\ \mathbf{k}_l &= \mathbf{k}_s + \mathbf{k}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

*) В этом разделе для простоты будет рассмотрено только стоксово рассеяние, т. е. $\omega_l > \omega_s$.

где k_l , k_s , k , ω_l , ω_s и ω — волновые векторы и частоты возбуждающего l и рассеянного s излучений и поляритона соответственно.

Прежде всего следует отметить, что для наблюдения КР света на поляритонах необходимо, чтобы в кристалле существовали фононы одновременно дипольно-активные (что необходимо для возникновения поляритонов в кристалле) и комбинационно-активные. Такими свойствами обладают оптические фононы в кристаллах без центра симметрии.

Рассмотрим теперь вопрос о геометрии рассеяния, при которой возможно наблюдение КР света на поляритонах. Из рис. 1 следует, что частота поляритона наиболее сильно зависит от величины волнового вектора поляритона при $k \sim k_{\text{рез}}$.

Обычно частота оптических фононов $\omega_T \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ и, следовательно,

$$k_{\text{рез}} = (\omega_T/c) \sqrt{\epsilon_\infty} \sim 10^3 \text{ см}^{-1}.$$

Величина же волнового вектора поляритона, наблюдаемого при «обычном» комбинационном рассеянии, т. е. когда рассеяние наблюдается под углом 90° по отношению к

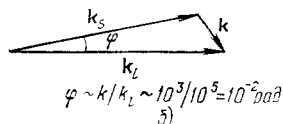
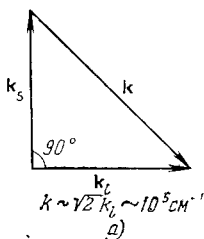


Рис. 5.

направлению возбуждающего излучения, по порядку величины равна волновому вектору возбуждающего фотона $k \sim \sqrt{2} k_l \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5). При таких значениях волнового вектора поляритона его частота слабо зависит от величины волнового вектора и фактически рассеяние происходит на фононах, т. е. в области, где слабо сказывается поляритонный характер дисперсии возбуждений. Следовательно, для наблюдения рассеяния света на поляритонах (т. е. на возбуждениях с $k \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) необходимо проводить наблюдение рассеяния под малыми углами $\varphi \sim k/k_l \sim 10^{-2} \text{ рад}$ (см. рис. 5).

Таким образом, исследование рассеяния света на поляритонах необходимо проводить под малыми углами φ по отношению к возбуждающему излучению. При этом при изменении угла рассеяния φ будет изменяться и величина волнового вектора k поляритона, участвующего в рассеянии, а следовательно, и частота рассеянного света.

Рассмотрим теперь частотно-угловой спектр КР света на поляритонах. Перепишем условие (3.1) в виде

$$k^2(\omega) = k_l^2(\omega_l) + k_s^2(\omega_l - \omega) - 2k_l(\omega_l)k_s(\omega_l - \omega)\cos\varphi, \quad (3.2)$$

где φ — угол между волновыми векторами возбуждающего k_l - и рассеянного k_s -излучений. Для наглядности будем проводить графическое рассмотрение частотно-углового спектра. Для этого необходимо построить дисперсию поляритонов $k(\omega)$, как описано в предыдущем разделе. Далее на этом же графике необходимо построить функцию

$$q(\omega) = \sqrt{|k_l^2(\omega_l) + k_s^2(\omega_l - \omega) - 2k_l(\omega_l)k_s(\omega_l - \omega)\cos\varphi|} = \\ = \sqrt{|[k_l(\omega_l) - k_s(\omega_l - \omega)]^2 + 4k_l(\omega_l)k_s(\omega_l - \omega)\sin^2\frac{\varphi}{2}|} \quad (3.3)$$

при различных фиксированных значениях угла φ . Наличие пересечений дисперсионных кривых $k(\omega)$ с кривыми $q(\omega)$ означает, что КР света на поляритонах существует, а ординаты точек пересечения определяют зависимость частоты стоксового сдвига рассеянного излучения от угла рассеяния φ .

При КР света обычно выполняется условие $\omega_l, \omega_s \gg \omega$. Если при этом частоты ω_l и ω_s попадают в область прозрачности кристалла, то k_s ($\omega_l - \omega$) можно разложить в ряд по ω и ограничиться учетом только линейных по ω членов. В этом случае для кубических кристаллов выражение (3.3) можно переписать в виде

$$q(\omega) = \sqrt{4k_l \left[k_l - \omega \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_l} \right] \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \left[\omega \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_l} \right]^2}. \quad (3.4)$$

На практике обычно пользуются не величинами $\partial k / \partial \omega$ и ω , а величинами $\partial n / \partial \nu$ и ν ($\nu = \omega / 2\pi c$). В этом случае (3.4) принимает вид

$$q(\nu) = 2\pi \times \sqrt{\left[n_l + \nu_l \left(\frac{\partial n}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} \right]^2 \nu^2 + 4\nu_l (\nu_l - \nu) n_l \left[n_l - \nu_l \left(\frac{\partial n}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} \right] \sin^2 \frac{\varphi}{2}}. \quad (3.5)$$

При рассеянии света под малыми углами можно также воспользоваться приближением $\sin^2(\varphi/2) \sim \varphi^2/4$.

Рис. 6 иллюстрирует графический метод определения частотно-углового спектра КР света на поляритонах на примере кубического двухатомного кристалла GaP. Сплошные кривые на рис. 6 представляют собой

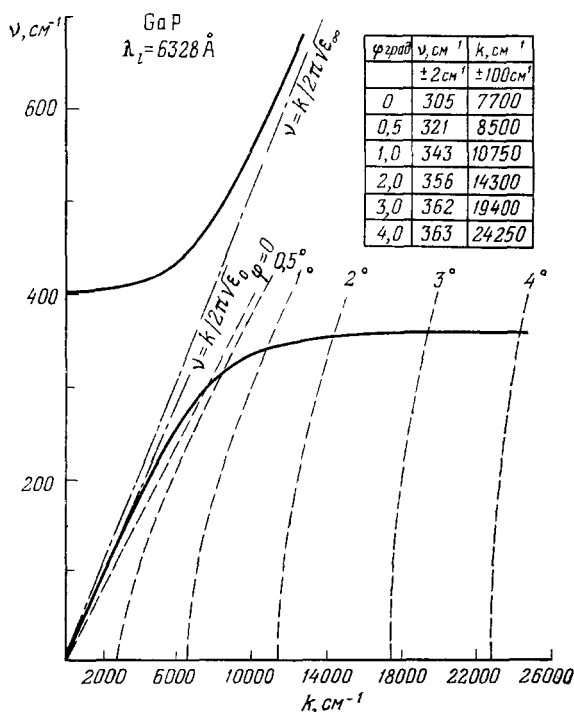


Рис. 6. Дисперсия поляритонов (сплошные кривые) кристалла GaP и графики функции $q(\nu) = |\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s|$, построенные при различных значениях угла рассеяния φ (штриховые кривые).

дисперсию поляритонов $k(\nu)$ для кристалла GaP, рассчитанную по формуле (2.146). Штриховые кривые представляют собой графики функции $q(\nu)$ при различных фиксированных значениях угла φ , рассчитанные по формулам (3.5). Точки пересечения сплошных кривых со штриховыми определяют частоты стоксовых сдвигов при заданных углах рассеяния φ .

Результаты графического определения частот и волновых векторов поляритонов, наблюдаемых при заданных углах рассеяния, представлены на рис. 6 в виде таблицы.

При расчетах были использованы следующие параметры кристалла GaP^{76,77}: $\nu_T = 367,3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_L = 403,0 \text{ см}^{-1}$, $n_i = 3,315$ ($\lambda_i = 0,6328 \text{ мкм}$, $\nu_i = 15803 \text{ см}^{-1}$), $(\partial n / \partial \nu)_{\nu=\nu_i} = 0,422 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $\varepsilon_\infty = 9,6$.

Из рис. 6 видно, что пунктирные линии не пересекают верхнюю дисперсионную ветвь поляритонов. Это означает, что рассеяние света в кристалле GaP невозможно на поляритонах верхней дисперсионной ветви. Это справедливо для любых кубических кристаллов^{*}). Действительно, наклон асимптоты верхней поляритонной ветви, определяемый выражением $dv/dk = 1/2\pi \sqrt{\varepsilon_\infty}$, меньше наклона прямой $q(\nu)$ при $\varphi = 0$, определяемого выражением $dv/dq = 1 / \left\{ 2\pi \left[n_i + \nu_i \left(\frac{\partial n}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_i} \right] \right\}$.

Первый эксперимент по наблюдению КР света на поляритонах был выполнен Генри и Хопфилдом⁴ на кристалле GaP с использованием He — Ne-лазера ($\lambda_i = 6328 \text{ Å}$). В эксперименте была четко продемонстрирована зависимость частоты рассеянного света от угла рассеяния, причем наблюдаемый частотно-угловой спектр находится в хорошем согласии с расчетным.

а) Роль длины волны возбуждающего излучения

Частоты поляритонов, участвующих в рассеянии, зависят не только от угла рассеяния, как это было показано выше, но и от длины волны возбуждающего излучения. Для иллюстрации этой возможности в качестве примера рассмотрим случай рассеяния точно вперед ($\varphi = 0$), и предположим, что длина волны (частота) возбуждающего излучения является переменной величиной. В этом случае выражение (3.5) может быть записано в виде

$$q(\nu, \nu_i) = 2\pi \nu \left[n_i(\nu_i) + \nu_i \left(\frac{\partial n}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_i} \right]. \quad (3.6)$$

Из этого выражения видно, что изменение длины волны (частоты) возбуждающего излучения меняет наклон прямой $q(\nu)$, а следовательно, и координаты пересечения этой прямой с дисперсионной ветвью поляритонов. Такой метод изменения частоты поляритонов, участвующих в рассеянии, может быть назван дисперсионным, причем изменение частоты наиболее сильно проявляется вблизи области поглощения кристалла, где имеет место сильное возрастание n_i и $(\partial n / \partial \nu)_{\nu=\nu_i}$ с величиной ν_i ^{**}).

Следует отметить, что наклон прямой $q(\nu)$ уменьшается с ростом длины волны возбуждающего излучения, что сопровождается уменьшением величины стокового сдвига при рассеянии вперед и, следовательно, приводит к увеличению области перестройки частоты КР света на поляритонах изменением угла рассеяния. При этом можно подобрать такое значение длины волны возбуждающего излучения $\lambda_i = \lambda'_i$ ($\nu_i = \nu'_i$), определяемое выражением

$$\sqrt{\varepsilon_0} = n_i(\nu'_i) + \nu'_i \left(\frac{\partial n}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu'_i}, \quad (3.7)$$

при котором $q(\nu)$ при $\varphi = 0$ будет совпадать с асимптотой нижней поляритонной ветви и при $\lambda_i \geq \lambda'_i$ в рассеянии под малыми углами можно наблюдать нижнюю поляритонную ветвь полностью. Кроме этого, при $\lambda_i = \lambda'_i$ условие (3.1) будет выполняться сразу для широкого диапазона частот поляритонов нижней дисперсионной ветви, что должно

^{*}) Этот вывод справедлив в случае, когда частоты ν_i и ν'_i расположены в области нормальной дисперсии кристалла. В принципе, по-видимому, возможно наблюдение КР света на поляритонах верхней ветви в кубических кристаллах, если частоты ν_i и ν_s попадают в область аномальной дисперсии кристалла, обусловленную, например, экситонными или примесными резонансами.

^{**}) Вблизи области поглощения кристалла не всегда достаточно учитывать линейные члены разложения $n_s(\nu_i - \nu)$ по степеням ν , как это делалось при выводе выражения (3.5).

привести к значительному уширению спектра КР света на поляритах при рассеянии вперед. Однако этот факт может оказаться весьма полезным для случая когерентного возбуждения поляритонов двумя лазерами, так как при коллинеарном возбуждении можно осуществлять перестройку частоты поляритонов, не изменяя геометрии рассеяния, т. е. в данном случае получается не критичный к частоте фазовый синхронизм для возбуждения поляритонов нижней дисперсионной ветви.

Впервые зависимость частотно-угловых спектров рассеяния света на поляритах от длины волны возбуждающего излучения экспериментально была продемонстрирована на примере кубического двухатомного кристалла ZnSe⁴¹. На рис. 7 представлена зависимость величины стоксового сдвига от угла рассеяния при возбуждении

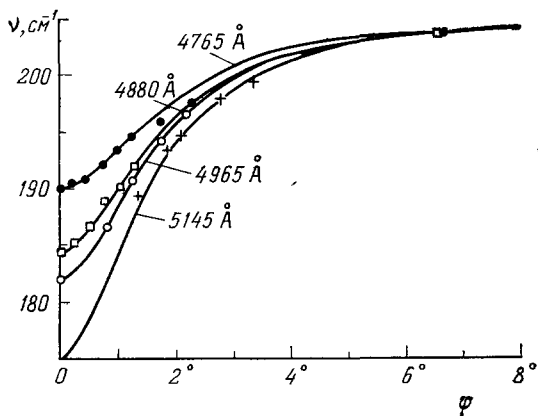


Рис. 7. Частотно-угловые зависимости рассеяния света на поляритах кубического двухатомного кристалла ZnSe при различных длинах волн возбуждающего излучения⁴².

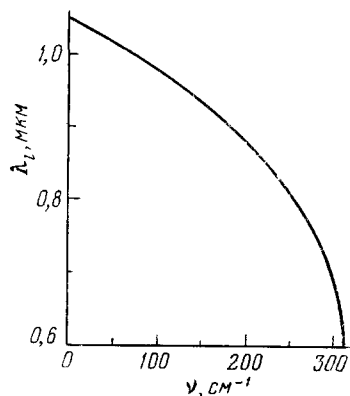


Рис. 8. Зависимость частоты поляритонов, проявляющихся в спектрах рассеяния точно вперед ($\varphi = 0$), от длины волны возбуждающего излучения для кристалла GaP.

излучением аргонового лазера с различными длинами волн⁴² (4765, 4880, 4965 и 5145 Å). Диапазон длин волн, используемых в эксперименте для возбуждения рассеяния, попадает в область, близкую к краю поглощения кристалла ZnSe, где имеет место сильная дисперсия, что и приводит согласно (3.6) к значительному изменению частотно-угловых спектров рассеяния с длиной волны возбуждающего излучения.

На рис. 8 в качестве примера представлена расчетная зависимость величины стоксового сдвига (или частоты поляритонов) рассеянного света на поляритах точно вперед от длины волны возбуждающего излучения для кристалла GaP. Эта зависимость согласно (2.14) и (3.6) определяется выражением

$$\pi_l(\nu_l) + \nu_l \left(\frac{\partial n}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} = \sqrt{\frac{\nu_0^2 \epsilon_0 - \nu^2 \epsilon_\infty}{\nu_0^2 - \nu^2}} = \sqrt{\epsilon_\infty} \sqrt{\frac{\nu_L^2 - \nu^2}{\nu_L^2 - \nu^2}}. \quad (3.8)$$

При расчете использовались следующие параметры кристалла GaP⁷⁶: $\nu_T = 367,3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_L = 403 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 9,2$, а данные по показателям преломления были взяты из⁷⁷.

Из рисунка видно, что частота поляритонов, участвующих в рассеянии, сильно зависит от длины волны возбуждающего излучения. При этом нижняя поляритонная ветвь может полностью проявиться в экспериментах по рассеянию света под малыми углами при $\lambda_l \gg 1,05 \text{ мкм}$, а при $\lambda_l = 1,05 \text{ мкм}$ выполняется условие (3.7).

б) Частотно-угловые спектры анизотропных кристаллов

Прежде всего рассмотрим частотно-угловые спектры рассеяния света на поляритах в одноосных кристаллах. Рассмотрение будем проводить на примере кристалла йодата лития (LiIO_3), а основные результаты будем сопоставлять также с экспериментальными данными, полученными для других кристаллов.

Кристалл LiIO_3 , содержащий две формульные единицы в элементарной ячейке, принадлежит к пространственной группе симметрии $P6_3 (C_6)$ ³¹. Следовательно, полное число колебаний кристаллической решетки иодата лития равно 30; они разлагаются на следующие неприводимые представления^{70,31}: $5A + 5B + 5E_1 + 5E_2$. Акустические фононы относятся к невырожденному колебанию типа A и двукратно вырожденному колебанию типа E_1 . Таким образом, оставшиеся 27 оптических колебаний разлагаются на следующие неприводимые представления: $4A + 5B + 4E_1 + 5E_2$. Тензор комбинационного рассеяния для кристаллов точечной группы симметрии C_6 , к которой относится кристалл LiIO_3 , имеет следующий вид:

$$A(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{pmatrix}, \quad E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{pmatrix},$$

$$E_2 = \begin{pmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E_2 = \begin{pmatrix} f & -e & 0 \\ -e & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Колебания типа B являются как комбинационно, так и инфракрасно неактивными; колебания типа E_2 являются комбинационно активными, но инфракрасно неактивными и, следовательно, не взаимодействуют с фотонами и не трансформируются в поляритоны. Колебания типа A и E_1 являются комбинационно и инфракрасно активными, поэтому они взаимодействуют с фотонами, трансформируясь в поляритоны, которые могут проявляться в спектрах комбинационного рассеяния света под малыми углами.

Дисперсия A - и E_1 -поляритонов, рассчитанная по формулам (2.21) и (2.22), при использовании следующих параметров кристалла LiIO_3 ³¹: $\nu_{T, \parallel f} = 148; 238; 358; 795 \text{ см}^{-1}$; $S_{\parallel f} = 0,0826; 0,0616; 2,30; 0,1406$; $\nu_{T, \perp f} = 180; 330; 370; 769 \text{ см}^{-1}$; $S_{\perp f} = 0,1026; 1,672; 1,889; 0,625$; $\varepsilon_{\parallel \infty} = n_{e\infty}^2 = 3,06$; $\varepsilon_{\perp \infty} = n_{o\infty}^2 = 3,61$, представлена сплошными кривыми на рис. 9 и 10 соответственно.

При рассеянии света на A -поляритонах согласно (3.9) поляризации возбуждающего и рассеянного излучений должны быть одинаковыми, следовательно, при рассеянии, например, точно вперед ($\varphi = 0$) выражение (3.3) будет иметь вид

$$q^{00}(\nu) = 2\pi\nu \left[n_{l0} + \nu_l \left(\frac{\partial n_0}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} \right] \quad (3.10a)$$

для случая, когда возбуждающее и рассеянное излучения поляризованы как обыкновенные (0) волны, и

$$q^{ee}(\nu) = 2\pi\nu \left[n_{le} + \nu_l \left(\frac{\partial n_e}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} \right], \quad (3.10b)$$

когда возбуждающее и рассеянное излучения поляризованы как необыкновенные (e) волны *). Здесь n_0 — обыкновенный и n_e — необыкновенный

*) В спектроскопии КР света часто используется следующее обозначение для геометрии рассеяния $\alpha (\beta, \gamma) \delta$, где α и δ обозначают кристаллографические оси, вдоль которых направлены волновые векторы возбуждающего и рассеянного света, β и γ обозначают кристаллографические оси, вдоль которых направлены поляризации возбуждающего и рассеянного излучения соответственно. При рассеянии света под малыми углами запись $\alpha (\beta, \gamma) \delta + \Delta \xi$ обозначает также, что при $\varphi \neq 0$ волновой вектор рассеянного излучения имеет проекцию на кристаллографическую ось ξ .

показатели преломления. Графики функций $q^{00}(\nu)$ и $q^{ee}(\nu)$ представлены на рис. 9 штриховыми линиями. Данные по показателям преломления, необходимые при расчете, были взяты из работы ⁷⁹.

Из этого рисунка видно, что поляритоны с меньшим волновым вектором будут наблюдаться, когда возбуждающее и рассеянное излучения

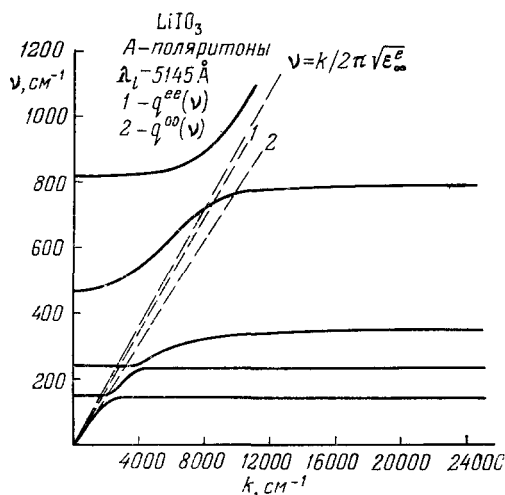


Рис. 9. Расчетные кривые дисперсии A -поляритонов (сплошные кривые) и графиков функций $q^{ee}(\nu)$ (1) и $q^{00}(\nu)$ (2) (штриховые кривые) для кристалла LiIO_3 .

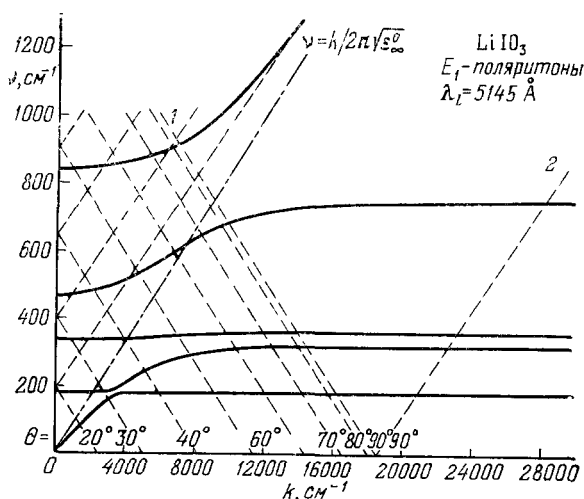


Рис. 10. Расчетные кривые дисперсии E_1 -поляритонов и графики функции $q^{e0}(\nu, \theta)$ при различных значениях угла θ (штриховые кривые) кристалла LiIO_3 : $q^{e0}(\nu, 90^\circ)$ (1) и $q^{0e}(\nu, 90^\circ)$ (2).

поляризованы как необыкновенные волны, т. е. волны с наименьшими показателями преломления (в LiIO_3 $n_0 > n_e$). В этом случае, следовательно, будет наблюдаться наибольшее изменение частоты рассеянного света при рассеянии на малые углы. Этот факт обсуждался и экспериментально был продемонстрирован в работе ²⁹.

Заметим, однако, что при рассмотренных геометриях в кристалле LiIO_3 невозможно рассеяние света на поляритонах верхней дисперсионной ветви. В общем же в некоторых случаях в анизотропных кристаллах

возможно наблюдение рассеяния света на поляритонах верхней ветви и при одинаковых поляризациях возбуждающего и рассеянного излучения. Для этого необходимо выполнение условия

$$\left[n_{l\alpha} + v_l \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial v} \right)_{v=v_l} \right] < \sqrt{\varepsilon_{\beta\infty}} \quad (\alpha \neq \beta), \quad (3.11)$$

где α и β определяют направление поляризации возбуждающего (а следовательно, и рассеянного) излучения и поляритонов соответственно. Это условие может быть выполнено в некоторых кристаллах с достаточно большим двулучепреломлением, как, например, в кристалле формиата лития, в котором наблюдалось рассеяние света на $A(z)$ поляритонах верхней дисперсионной ветви при геометрии рассеяния $y(x, x) y + \Delta x$ ⁸⁰.

Рассеяние света на E_1 -поляритонах согласно (3.9) описывается недиагональным тензором комбинационного рассеяния. Следовательно, при распространении возбуждающего излучения под 90° к оптической оси кристалла поляризации возбуждающего и рассеянного излучения должны быть различными. Возможны два случая: возбуждающее излучение поляризовано как обыкновенная волна, а рассеянное — как необыкновенная и наоборот. При рассеянии точно вперед ($\varphi = 0$) функция $q(v)$, соответствующая этим двум случаям, может быть записана в виде

$$q^{0e}(v) = \left| 2\pi v_l (n_{l0} - n_{le}) + 2\pi v \left[n_{le} + v_l \left(\frac{\partial n_e}{\partial v} \right)_{v=v_l} \right] \right|, \quad (3.12a)$$

$$q^{eo}(v) = \left| 2\pi v_l (n_{le} - n_{l0}) + 2\pi v \left[n_{l0} + v_l \left(\frac{\partial n_o}{\partial v} \right)_{v=v_l} \right] \right| \quad (3.12b)$$

соответственно. Графики этих функций представлены на рис. 10 пунктирными линиями. Из рисунка видно, что для кристалла LiIO_3 (у которого $n_o > n_e$, а следовательно, $n_{le} - n_{l0} < 0$) величина волнового вектора поляритона, участвующего в рассеянии вперед, будет меньше при геометрии рассеяния, соответствующей случаю (3.12b) по сравнению с (3.12a). Этим фактом воспользовались авторы работы ^{29,30} для получения информации о дисперсии E_1 -поляритонов кристалла LiIO_3 в более широком диапазоне значений частот и волновых векторов поляритонов. Следует отметить, что такие результаты были продемонстрированы уже в первых работах по наблюдению рассеяния света на поляритонах в одноосных кристаллах ^{2,11}. На рис. 11 в качестве примера представлены результаты экспериментального исследования КР света на поляритонах в кристалле ZnO ² (у которого $n_o < n_e$), полученные при двух различных геометриях рассеяния.

Обратим внимание на наличие пересечения штриховой линии 1 на рис. 10 с верхней дисперсионной кривой. Это означает возможность наблюдения рассеяния света на поляритонах верхней ветви. При этом пересечение графиков функции $q(v)$ с верхней поляритонной ветвью в общем случае возможно в двух точках, как это видно из рис. 15. Рассеяние света на

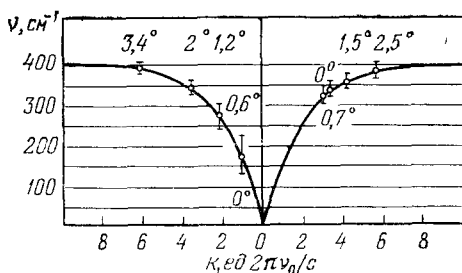


Рис. 11. Расчетные кривые дисперсии поляритонов нижней ветви двухатомного одноосного кристалла ZnO и экспериментальные значения (кружки), полученные по методу рассеяния света под малыми углами при геометриях рассеяния $x(y, z) x + \Delta z$ (а) и $x(z, y) x + \Delta z$ (б) ².

Над кружками указаны значения углов рассеяния φ .

высокочастотных поляритонах верхней ветви соответствует согласно установленной терминологии параметрическому рассеянию, о котором шла речь во введении.

Рассмотрим еще одну возможность использования двулучепреломления кристаллов при исследовании рассеяния света на поляритонах. В анизотропном кристалле величина волнового вектора для необыкновенной волны зависит от направления распространения или от угла θ между волновым вектором световой волны и оптической осью кристалла. Поэтому для произвольного направления возбуждающего излучения в кристалле, поляризованного как необыкновенная волна, выражение для $q^e(\nu)$ при $\varphi = 0$ может быть записано в виде

$$q^e(\nu) = \left| 2\nu l_i [n_{le}(\theta) - n_{l0}] + 2\nu \left[n_{l0} + \nu l_i \left(\frac{\partial n_0}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} \right] \right|, \quad (3.13)$$

где

$$n_{le}(\theta) = \frac{n_{l0} n_{le}}{\sqrt{n_{l0}^2 \sin^2 \theta + n_{le}^2 \cos^2 \theta}}.$$

Из выражения (3.13) видно, что функция $q^e(\nu, \theta)$ зависит от угла θ , а следовательно, и координаты пересечения графика этой функции с дисперсионными кривыми поляритонов также зависят от угла θ (см. рис. 10). Это означает, что частота рассеянного света на поляритонах может перестраиваться изменением направления возбуждающего излучения по отношению к оптической оси кристалла при фиксированном значении угла рассеяния. Впервые такая возможность была продемонстрирована в работе ³⁴.

Из рис. 10 видно также, что в кристалле LiIO_3 можно подобрать такое оптимальное значение угла $\theta = \theta_{\text{опт}}$, при котором волновой вектор поляритона определенной дисперсионной ветви, участвующего в рассеянии, будет равен нулю, т. е. пересечение дисперсионной кривой с штриховой линией произойдет при $k = 0$. В этом случае исследование КР света на поляритонах под малыми углами при $\theta = \theta_{\text{опт}}$ позволяет получить дисперсию поляритонов определенной ветви в области значений волновых векторов от $k \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ до $k = 0 \text{ см}^{-1}$. Значение $\theta_{\text{опт}}$ может быть рассчитано из условия

$$k(\theta_{j \text{ опт}}) = 2\nu l_i [n_{le}(\theta_{j \text{ опт}}) - n_{l0}] + 2\nu l_{j-1} \left[n_{l0} + \nu l_i \left(\frac{\partial n_0}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_l} \right] = 0, \quad (3.14)$$

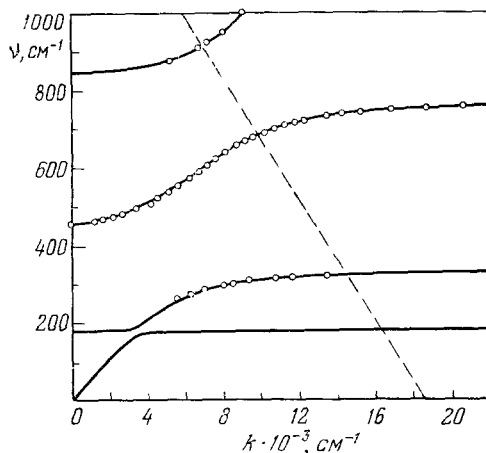
где $\nu_{L, j-1}$ — частота $(j-1)$ -го продольного оптического фонона. Решение уравнения (3.14) для $j = 1$ ($\nu_{L, 0} = 0 \text{ см}^{-1}$ и $\theta_{1 \text{ опт}} = 0^\circ$) справедливо при условии, что $[n_{l0} + \nu l_i (\partial n_0 / \partial \nu)_{\nu=\nu_l}] \leq \sqrt{\epsilon_\perp(0)}$. Расчет $\theta_{j \text{ опт}}$ для E_1 поляритонов кристалла LiIO_3 дает ³⁷ $\theta_{1 \text{ опт}} = 0^\circ$, $\theta_{2 \text{ опт}} = 19,5^\circ$, $\theta_{3 \text{ опт}} = 25^\circ$, $\theta_{4 \text{ опт}} = 32,5^\circ$ и $\theta_{5 \text{ опт}} = 48^\circ$, где $\theta_{5 \text{ опт}}$ соответствует оптимальному углу для верхней поляритонной ветви. Экспериментальное исследование рассеяния света под малыми углами на E_1 -поляритонах в кристалле LiIO_3 при $\theta_{4 \text{ опт}} = 32,5^\circ$ позволило, например, получить дисперсию поляритонов в области значений волновых векторов от $k = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ до $k = 0 \text{ см}^{-1}$ для ветви $460 \text{ см}^{-1} - 769 \text{ см}^{-1}$. Результаты этого исследования представлены на рис. 12. Рассеяние света при $\theta = 90^\circ$ возможно было лишь на поляритонах, расположенных по правую сторону от штриховой линии.

Выше была рассмотрена возможность перестройки частоты рассеянного света путем изменения направления распространения возбуждающего излучения (вращением кристалла) в анизотропном кристалле, когда возбуждающее излучение поляризовано, как необыкновенная волна,

а рассеянное излучение и поляритоны — как обыкновенные волны. Однако такой метод перестройки будет реализовываться всегда, когда хотя бы одна из трех участвующих в процессе рассеяния волн является необыкновенной. В работе ³², например, обсуждается случай перестройки частоты рассеянного света изменением направления волнового вектора необыкновенных поляритонов.

Следует отметить, что интенсивность рассеянного света на необыкновенных (наклонных или смешанных $E_1 + A$) поляритонах будет отличаться от нуля при необыкновенной поляризации волны накачки и обыкновенной рассеянной волны, если $\varphi \neq 0$ и плоскость рассеяния не совпадает с кристаллографической плоскостью x, y . В этом случае частота поляритонов будет зависеть не только от величины, но и от направления волнового вектора поляритонов. Когда плоскость рассеяния, например, расположена перпендикулярно к плоскости xz , направление волнового вектора поляритона определяется выражением

$$\cos \alpha = \frac{k_l - k_s \cos \varphi}{k} \cos \theta. \quad (3.15)$$



Из экспериментальных частотно-угловых спектров можно определить все величины правой части этого равенства. Далее, если нами определена дисперсия E_1 поляритонов, измеренная, например, при описанной выше геометрии рассеяния, то можно рассчитать и дисперсию A поляритонов, воспользовавшись соотношением

Рис. 12. Дисперсия E_1 -поляритонов кристалла LiIO_3 (экспериментальные данные (кружки) получены при $\theta_{\text{опт}} = 32,5^\circ$ ³⁷).

$$k_A^2(\nu) = \frac{[k(\nu)]^2 [k_E(\nu)]^2 \sin^2 \alpha(\nu)}{[k_E(\nu)]^2 - [k(\nu)]^2 \cos^2 \alpha(\nu)}. \quad (3.16)$$

Используя такую возможность для кристалла LiIO_3 , удалось получить дисперсию верхней ветви A поляритонов и существенно продвинуться в область малых значений волновых векторов поляритонов нижних ветвей ³⁷.

Кроме этого, если плоскость рассеяния лежит в плоскости xz , то при $\theta \neq 0$ и $\theta \neq 90^\circ$ частотно-угловой спектр рассеяния света на необыкновенных поляритонах в общем случае будет несимметричен по отношению к знаку угла φ . В этом случае дисперсия E_1 и A поляритонов может быть получена из асимметрии частотно-угловых спектров одновременно ³⁷.

Анализ частотно-угловых спектров рассеяния света на поляритонах без особого труда можно перенести и на случай двусосных кристаллов. При этом зависимость показателя преломления будет определяться уравнением Френеля ⁸², а зависимость частоты поляритонов от величины и направления волнового вектора — обобщенным уравнением Френеля (2.20).

Наряду с рассмотренными способами изменения частоты поляритонов следует также упомянуть и о влиянии температуры кристаллов и внешнего электрического поля, приложенного к кристаллу. Влияние изменения температуры кристалла на частотно-угловые спектры рассеяния света

может быть учтено путем введения температурной зависимости показателей преломления в соответствующее выражение типа (3.2). Такого рода влияние особенно широко исследовалось при изучении параметрического рассеяния света^{83,139} и в настоящее время температурная зависимость частоты рассеянного излучения успешно используется в некоторых параметрических генераторах света^{83,139}. Заметим, что дисперсия поляритонов, как правило, слабо зависит от температуры, за исключением поляритонов, связанных с мягкими модами⁸⁴ в сегнетоэлектрических кристаллах, частота которых стремится к нулю по мере приближения температуры кристалла к температуре фазового перехода.

При приложении к кристаллу внешнего электрического поля возникает изменение показателей преломления за счет электрооптического эффекта⁸⁵. Исходя из геометрии рассеяния и симметрии кристалла, можно получить явный вид зависимости показателя преломления от величины внешнего электрического поля и, таким образом, учесть влияние электрического поля на частотно-угловые спектры рассеяния. Использование электрооптического эффекта для изменения частоты рассеянного света было продемонстрировано при параметрической генерации света⁸³. Обычно этот эффект достаточно мал, но в сегнетоэлектрических кристаллах он может возрасти более чем на два порядка при приближении температуры кристалла к температуре Кюри^{85,89}. Именно этот факт и был использован для получения значительной электрооптической перестройки длин волн параметрического генератора света на кристалле КДП^{80,91}. Однако этот эффект для поляритонной области спектра рассеянного света не наблюдался.

В заключение перечислим методы изменения частоты рассеянного света на поляритонах: а) изменение угла рассеяния — наиболее распространенный, эффективный и универсальный метод; б) изменение длины волны возбуждающего излучения (дисперсионный метод); в) изменение направления возбуждающего излучения в кристалле (вращение кристалла) при фиксированной геометрии рассеяния; этот метод возможен лишь для анизотропных кристаллов, когда хотя бы одно из трех участвующих в рассеянии возбуждений является необыкновенной волной; г) изменение температуры кристалла и д) приложение к кристаллу внешнего электрического поля.

в) Частотно-угловой спектр при учете затухания поляритонов

Выше был рассмотрен частотно-угловой спектр рассеянного света при неучете затухания поляритонов. Возникает, однако, вопрос, что же происходит при учете затухания.

Если частоты возбуждающего и рассеянного света попадают в область прозрачности кристалла, то все величины в (3.1) являются вещественными. В связи с этим в¹³ была сделана попытка связать ω и k в максимуме линии КР света под данным углом рассеяния соотношением $c^2 k^2 / \omega^2 = n^2$, в работе⁹² обсуждается связь $c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon'$, где

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} \equiv (n + i\kappa)^2 = \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega). \quad (3.17)$$

В обоих случаях ω и k являются вещественными, в силу чего и делаются попытки заменить в (3.17) комплексную величину $\epsilon(\omega)$ на вещественные величины n^2 или ϵ' . Однако для таких замен нет никаких оснований и они не приводят к согласию с экспериментами. Действительно, в этом случае в дисперсионной кривой поляритонов возникает точка поворота (см. штриховую кривую на рис. 13) при некотором значении $k = k_{\text{кр}}$, что означает отсутствие КР в области больших углов рассеяния.

Дело в том, что дисперсионное соотношение (3.17) связывает ω с k только для решений однородных уравнений поля. При наличии поглощения соответствующая связь ω и k , естественно, является комплексной. При рассеянии света мы имеем дело с решением неоднородных уравнений поля, причем ω и k в (3.1) играют роль частоты и волнового вектора вынуждающей силы и, вообще говоря, никакого дисперсионного

уравнения, связывающего ω с k , не существует. При пренебрежении поглощением, однако, сечение для рассеяния имеет вид δ -функции, т. е. интенсивность рассеяния велика лишь при точном резонансе. Поэтому в линии рассеяния ω и k связаны так же, как для поляритонов без затухания. При наличии же поглощения и стационарном режиме падающее поле возбуждает рассеянное поле и вынужденные колебания в среде, причем частота и волновой вектор этих волн ω и k вместе взятые, вообще говоря, не совпадают с частотой и волновым вектором нормальных волн.

В связи с этим зависимость $\omega(k)$, проявляющаяся в частотно-угловом спектре рассеяния, определяется по центру линии рассеяния, полученному при вычислении сечения КР света при учете затухания в уравнениях движения кристаллической решетки. Результаты вычислений⁹²⁻⁹⁴ показывают, что зависимости $\omega(k)$ с хорошей точностью отвечают дисперсионным соотношениям при отсутствии поглощения, т. е. соотношениям, полученным в гл. 2. На рис. 13 в качестве примера представлена дисперсия поляритонов кристалла ZnSe⁹², полученная из соотношений $c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon'(\omega)$ при $\Gamma = 7,5 \text{ см}^{-1}$ — штриховая кривая, рассчитанная по формуле (2.14а) — сплошная кривая и из численного расчета по центру линии рассеяния — точки. Таким образом, даже при достаточно сильном поглощении нормальных волн, частотно-угловой спектр рассеяния света определяет (или определяется) дисперсионное соотношение для поляритонов, которые бы распространялись в данной среде при отсутствии поглощения.

В этой главе представлен анализ частотно-угловых спектров рассеяния, исходя из некоторых заданных видов дисперсии поляритонов. На практике же мы сталкиваемся обычно с обратной задачей — с необходимостью отыскания дисперсии поляритонов, исходя из экспериментально полученных частотно-угловых спектров рассеяния. Однако проведенный выше анализ основных особенностей возможных частотно-угловых спектров рассеяния света на поляритонах позволит наиболее удачно выбрать условия эксперимента для получения требуемой информации *).

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ

Как показано в предыдущем разделе, для исследования комбинационного рассеяния света на поляритонах необходимо наблюдение рассеяния света под малыми углами по отношению к направлению возбуждающего излучения. При этом наибольший интерес представляет исследование рассеяния света в интервале углов от 0° до 2° — 10° , в зависимости от конкретного кристалла. Это требует, чтобы возбуждающее излучение обладало малой расходимостью и достаточно высокой спектральной яркостью. Этим требованиям удовлетворяют оптические квантовые генераторы. Именно поэтому рассеяние света на поляритонах впервые удалось наблюдать лишь после создания оптических квантовых генераторов^{1,2}.

При исследовании рассеяния света под малыми углами обычно используют одну из двух методик: фотографическую или фотоэлектрическую. Фотографическая методика позволяет непосредственно получать зависимость частоты рассеянного света от угла рассеяния в широком спектральном диапазоне. Этот метод обладает большой информативностью и достаточно высокой точностью определения частот и углов рассеяния. Однако при проведении исследований, связанных с измерениями интенсивности

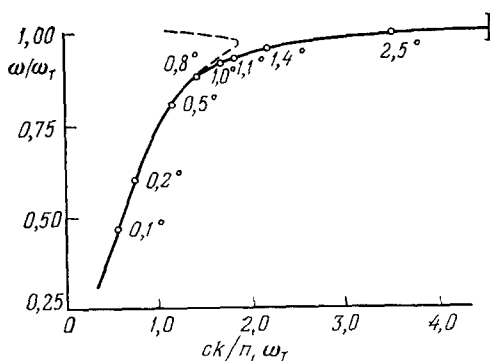


Рис. 13. Дисперсия поляритонов кристалла ZnSe.

Расчет проводился по формуле $c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon'(\omega)$ при константе затухания $\Gamma = 7,5 \text{ см}^{-1}$ (штриховая кривая), по формуле (2.14а) (сплошная кривая); кружки представляют результат численного расчета положения центра линии рассеяния при учете затухания и при различных значениях угла рассеяния φ ⁹².

*) Рассмотрение некоторых вопросов, затронутых в гл. 2 и 3, можно найти также в работах^{9, 161, 162}.

рассеянного света, более предпочтительным является использование фотоэлектрической методики. Оба метода, дополняя друг друга, позволяют получить полную информацию о процессе рассеяния света на поляритонах.

а) Фотографическая методика

Впервые фотографическая методика для регистрации рассеяния света под малыми углами была использована для исследования параметрического рассеяния света (или комбинационного рассеяния света на поляритонах «фотонной» части верхней дисперсионной кривой) при неколлинеарном распространении световых волн⁹⁵.

Позднее эта методика была усовершенствована^{14, 37} и в настоящее время позволяет проводить исследования рассеяния света на поляритонах, включая поляритоны самой низкочастотной дисперсионной кривой³⁹.

При фотографической методике щель спектрографа с высокой точностью устанавливается в фокальной плоскости линзы, расположенной после исследуемого кристалла соосно с лучом лазера. В этом случае по высоте щели спектрографа получается развертка по углу рассеяния, так как в определенной точке по высоте щели собирается рассеянный свет, распро-

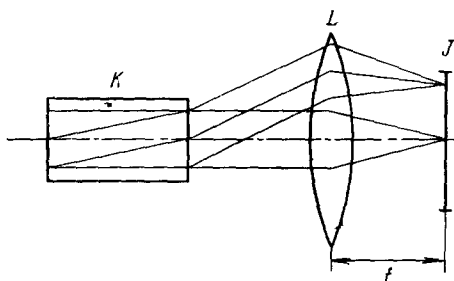


Рис. 14. Иллюстрация формирования углового спектра рассеянного света на щели спектрографа J .

K — исследуемый кристалл, L — объектив, расположенный на фокусном расстоянии f от щели спектрографа

страняющийся только под определенным углом по отношению к направлению возбуждающего излучения (рис. 14). Середина щели при этом соответствует рассеянию точно вперед. В результате на фотопленке, полученной со спектрографа при освещении его щели описанным способом, получается двумерная спектрограмма, представляющая собой зависимость частоты рассеянного света от угла рассеяния. При этом расстояние h от центра щели до некоторой точки по высоте щели однозначно связано с углом рассеяния φ' , измеряемом вне кристалла, соотношением, которое в приближении малых углов рассеяния имеет вид *)

$$\varphi' = \frac{h}{f}, \quad (4.1)$$

где f — фокусное расстояние линзы. Рис. 15, а иллюстрирует частотно-угловой спектр рассеяния, получающийся при фотографической методике для кристалла, дисперсия поляритонов которого представлена на рис. 15, б.

Для получения необходимых линейных размеров угловой развертки спектра и для того, чтобы избежать виньетирования излучения различными конструктивными элементами спектрографа, между исследуемым кристаллом и линзой дополнительно помещают телескоп. Если первая после исследуемого кристалла линза телескопа имеет фокусное расстояние f_1 , а вторая — f_2 , то соотношение (4.1) в этом случае приобретает следующий вид:

$$\varphi' = \frac{f_2}{f_1} \frac{h}{f}. \quad (4.2)$$

Таким образом, угловой масштаб спектра можно варьировать изменением фокусных расстояний линз телескопа. Следует отметить, что при определении углового масштаба спектра на фотопленке необходимо учитывать и увеличение спектрографа.

Калибровку углового масштаба можно проводить также по угловому спектру интерферометра Фабри — Перо, располагаемого на месте исследуемого кристалла

*) Угол φ , отсчитываемый внутри кристалла, в этом приближении связан с φ' соотношением $\varphi \approx \varphi'/n_s$, где n_s — показатель преломления для рассеянного света.

и освещенного, например, светом ртутной лампы. Излучение, соответствующее какому-либо порядку интерференции, выходит из интерферометра под определенным углом относительно оптической оси системы, так что на щели спектрографа образуется система колец, диаметр которых однозначно связан с углами, соответствующими различным порядкам интерференции. Таким образом, спектральные линии ртути после

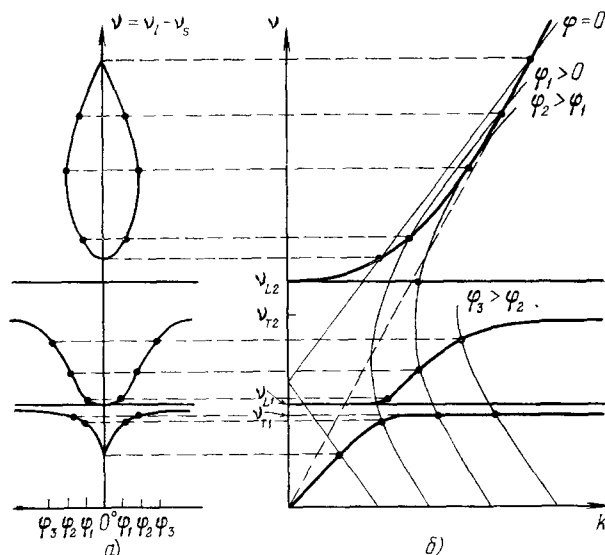


Рис. 15. Иллюстрация графического метода определения частотно-углового спектра рассеяния, получающегося при фотографической методике регистрации.

спектрографа будут «изрезаны» горизонтальными черточками, линейное расстояние между которыми однозначно связано с угловым расстоянием между порядками интерференции.

Для правильного освещения спектрографа необходимо выполнить следующие условия: а) излучение, рассеянное под максимально большим желаемым углом φ'_{\max} по крайней мере не должно выходить из апертуры луча возбуждающего света на протяжении всей длины кристалла l , т. е. $l\varphi'_{\max} \leq w$, где w — диаметр луча возбуждающего излучения; б) излучение, рассеянное под углом φ'_{\max} , не должно выходить за пределы «работающей» высоты щели спектрографа, т. е. $\varphi'_{\max} f \leq h_0$, где h_0 — полувысота «рабочей» части щели или с использованием телескопа $\varphi'_{\max} f f_1/f_2 \leq h_0$; в) рассеянное излучение не должно выходить за пределы угловой апертуры спектрографа, т. е. $2\varphi'_{\max} f \leq$ относительного отверстия спектрографа.

На рис. 16 в качестве примера представлена конкретная схема освещения щели спектрографа ИСП-51 для получения частотно-угловых

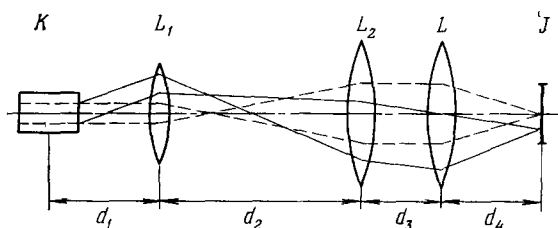


Рис. 16. Пример оптической схемы, используемой в экспериментах по фотографической регистрации частотно-угловых спектров рассеяния.

K — исследуемый кристалл, L_1 , L_2 , L — объективы с фокусным расстоянием 94, 300 и 50 мм; J — щель спектрографа, $d_1 \approx 110$ мм, $d_2 = f_1 + f_2 = 394$ мм, $d_3 \approx 50$ мм и $d_4 = 50$ мм.

спектров рассеяния света под малыми углами, которой пользовался автор. Эта схема позволяла регистрировать частотно-угловые спектры в интервале углов φ' от 0° до примерно $\pm 12^\circ$.

Наиболее подходящим из существующих в настоящее время непрерывных лазеров для возбуждения спектров рассеяния света при использовании фотографической методики является аргоновый ионный лазер, генерирующий в сине-зеленой области спектра. Мощность излучения на наиболее интенсивных линиях генерации 4880 \AA и 5145 \AA превышает 1 вт , а частотно-угловой спектр рассеянного света при использовании этих линий попадает в область достаточно высокой чувствительности фотоматериалов.

Основной трудностью при использовании фотографической методики является подбор светофильтра, ослабляющего излучения лазера на несколько порядков для устранения засветки фотопленки возбуждающим излучением и пропускающего рассеянный свет с минимально возможным стоксовым сдвигом. Требуемое ослабление может быть достигнуто при использовании призмы Глана с полированной боковой гранью для вывода возбуждающего излучения с длиной волны 4880 \AA , ОС-11 для 5145 \AA и ЖС-17 для 4765 \AA). Однако при этом рассеянное излучение должно быть поляризовано перпендикулярно к поляризации лазера^{14, 21, 22, 55}.

В некоторых экспериментах (см., например,^{7, 37, 54, 56}) для ослабления излучения лазера был подобран кристалл CdS с резким краем поглощения, у которого люминесценция возникала в инфракрасной области

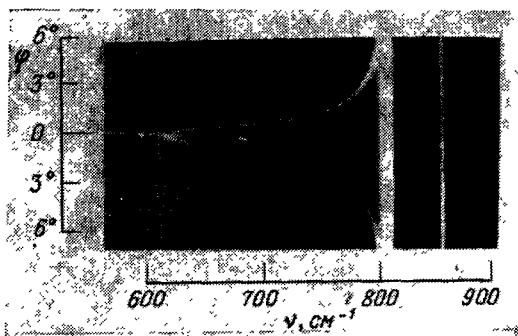


Рис. 17. Частотно-угловой спектр рассеяния света на поляритонах одной из дисперсионных ветвей кубического кристалла NaVO_3 .

Спектр получен на спектрографе СТЭ-1 при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны 5145 \AA ; угол φ отсчитывается внутри кристалла.

спектра, в которой фотопленка обладает очень малой чувствительностью. Использование кристаллов CdS при возбуждении рассеяния излучением аргонового лазера с длиной волны 5145 \AA позволило регистрировать спектры рассеяния со стоксовым сдвигом от 400 см^{-1} и более без применения призмы Глана. Охлаждение кристалла CdS до температуры порядка -30°C дает возможность продвинуться до 100 см^{-1} . На рис. 17, 18 в качестве иллюстрации фотографической методики представлены частотно-угловые спектры рассеяния света под малыми углами некоторых кристаллов, полученные при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны 5145 \AA и мощностью 1 вт с использованием кристалла CdS в качестве светофильтра.

Весьма перспективным для ослабления возбуждающего излучения является применение йодного фильтра. Пары йода обладают сильной линией поглощения на длине волны $5145,42 \text{ \AA}$, которая попадает в область

генерации аргонового лазера. Аргоновый лазер в многомодовом режиме генерирует спектр шириной около 8 ГГц с центром на длине волны $5145,36 \text{ \AA}$. Использование эталона Фабри — Перо позволяет получить одночастотный режим с шириной линии генерации порядка 8 МГц , которая может быть настроена, например, поворотом эталона на линию поглощения йода, ширина которой при температуре 80°C составляет порядка

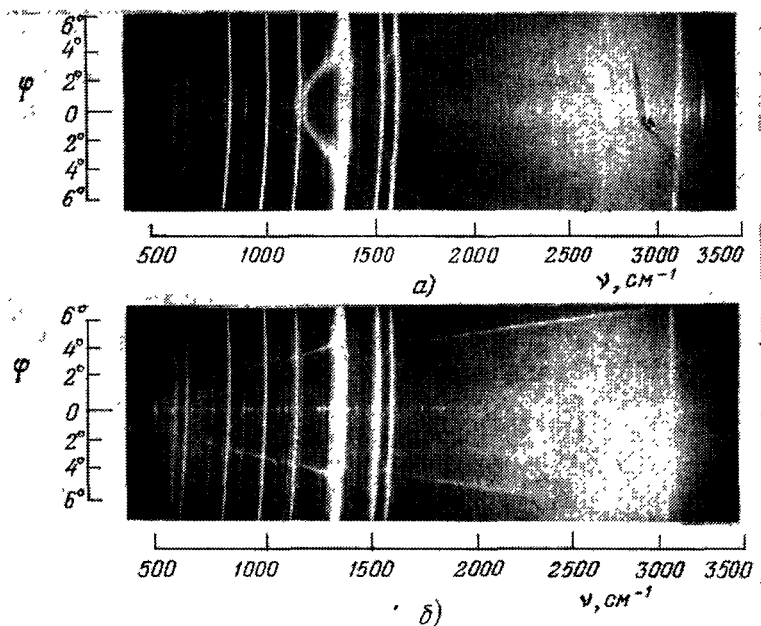


Рис. 18. Частотно-угловой спектр рассеяния в кристалле метадинитробензола, полученный на спектрографе ИСП-51⁶¹.

а) Геометрия рассеяния $x(z, z+y)x + \Delta z$; б) возбуждающее излучение распространялось и было поляризовано в плоскости x, z под 45° к осям x и z , плоскостью рассеяния являлась плоскость x, z .

300 МГц . Использование йодного фильтра при температуре ячейки с йодом $80\text{--}100^\circ \text{C}$ и длине ячейки 10 см позволило авторам работы³⁹ получить частотно-угловые спектры рассеяния света на поляритонах нижней дисперсионной ветви кристалла LiIO_3 как в стоксовой, так и в антистоксовой областях спектра со сдвигами до 15 см^{-1} , что не является предельно возможной величиной. Частотно-угловые спектры рассеяния кристаллов LiNbO_3 и LiIO_3 , полученные при использовании йодного фильтра, представлены на рис. 19 и 20.

Хорошим дополнением к фотографической методике является использование электронно-оптических усилителей яркости. Это позволяет использовать для возбуждения спектров рассеяния лазеры красного и ближнего инфракрасного диапазонов, что существенно расширяет возможности фотографической методики и ассортимент исследуемых кристаллов, включающий достаточно узкозонные полупроводники. В работе¹⁰⁵, например, продемонстрирована возможность регистрации спектров рассеяния, возбуждаемых излучением рубинового лазера (длина волны излучения 6943 \AA). Лазер работал в режиме свободной генерации с частотой повторения $12,5 \text{ Гц}$. Регистрация осуществлялась с помощью трехкаскадного электронно-оптического преобразователя с кислородно-цезиевым фотокатодом.

Ослабление возбуждающего излучения осуществлялось охлаждаемым кристаллом CdSe, что давало возможность регистрировать рассеянное

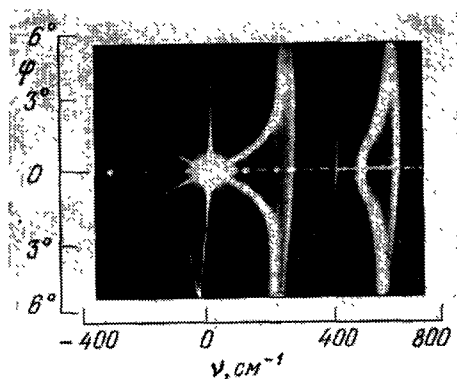


Рис. 19. Частотно-угловой спектр рассеяния света на поляритонах в кристалле LiNbO_3 . Спектр получен при использовании йодного фильтра для ослабления линии 5145 \AA возбуждающего излучения. Геометрия рассеяния $y(z, z+x)y + \Delta x$. Время экспозиции 2 мин.

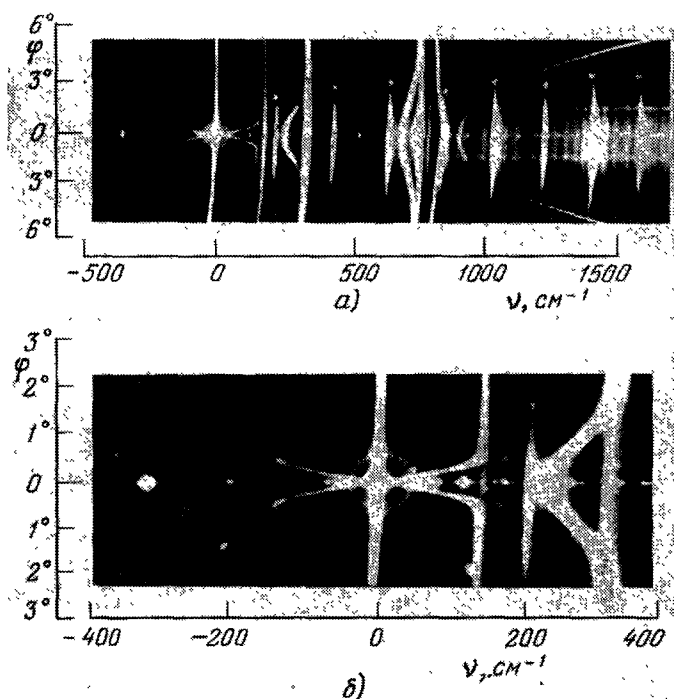


Рис. 20. Частотно-угловой спектр рассеяния света кристалла LiIO_3 . Получен при использовании йодного фильтра для ослабления возбуждающего излучения ⁹⁹. Геометрия рассеяния $x(z, z+y)x + \Delta z$ (а) и $x(z, z+y)x + \Delta y$ (б). Звездочками помечены линии люминесценции йодного фильтра. Время экспозиции около 10 мин.

излучением со стоксовым сдвигом от 90 см^{-1} и выше. Заметим, что стробирование электронно-оптического усилителя в такой схеме может существенно повысить отношение сигнала к шуму и позволяет в принципе регистрировать достаточно слабые сигналы вплоть до нескольких фотоэлектронов на элемент изображения.

б) Фотоэлектрическая методика

При фотоэлектрической методике обычно используются спектрометры с оптической системой, позволяющей собирать рассеянный свет в малом телесном угле, распространяющийся под определенным углом по отношению к возбуждающему излучению. Многократное прописывание спектра при различных фиксированных углах рассеяния позволяет воспроизвести зависимость частоты рассеянного света от угла рассеяния (частотно-угловой спектр рассеяния).

В случае кубических кристаллов, рассеянные фотоны, соответствующие различным поляритонам, излучаются в конусе, ось которого совпадает с направлением возбуждающего излучения. Следовательно, для наиболее эффективного собирания рассеянного света целесообразно использовать круговые экраны, расположенные вокруг направления падающего

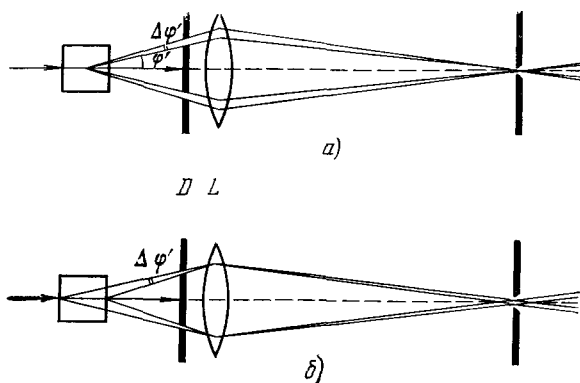


Рис. 21. Влияние конечности ширины щели (а) в экране D и конечной протяженности образца в направлении оптической оси системы (б) на величину $\Delta\varphi'$.

лазерного пучка, как показано на рис. 21¹⁰⁶. Это позволяет регистрировать рассеянный свет, выходящий из образца в направлениях, ограниченных двумя конусами с углами при вершинах $2\varphi'$ и $2(\varphi' + \Delta\varphi')$. Уменьшение величины $\Delta\varphi'$ приводит к более точному определению величины волнового вектора, участвующего в рассеянии поляритона, а увеличение $\Delta\varphi'$ позволяет повысить интенсивность. С учетом этого в каждом конкретном случае должна выбираться наиболее подходящая величина $\Delta\varphi'$ в зависимости от материала и размера образца, выходной мощности лазера и характеристик электронной системы регистрации. Конечность $\Delta\varphi'$, вследствие которой одновременно регистрируются поляритоны, соответствующие различным величинам волновых векторов, приводит к уширению наблюдаемых линий комбинационного рассеяния, которое наиболее сильно проявляется в той области k -пространства, где дисперсия велика. Конечность $\Delta\varphi'$ определяется двумя причинами — конечностью ширины щели в экране (см. рис. 21, а) и протяженностью кристалла в направлении оси возбуждающего излучения (рис. 21, б). Влияние последнего фактора можно уменьшить только путем увеличения фокусного расстояния объектива L или уменьшения толщины образца.

Описанный метод наблюдения представляется наиболее эффективным для случая кристаллов кубической симметрии, когда можно не учитывать влияния анизотропии. Единственный недостаток такой системы связан с тем, что геометрия освещения в спектрометре оказывается несколько различной для разных углов рассеяния. При малых углах φ' сильнее будет освещаться центральная часть дифракционной решетки, а при

больших — ее краевые области. Это следует учитывать при измерениях интенсивности рассеяния.

В одноосных кристаллах частота необыкновенных поляритонов зависит не только от величины волнового вектора поляритона, но и от угла между его направлением и оптической осью кристалла. Однако поскольку в области малых углов рассеяния направление волнового вектора поляритонов сильно зависит от величины φ , то описанная выше методика не может давать однозначно интерпретируемых спектров, хотя ее и можно использовать в некоторых случаях для исследования рассеяния света в одноосных кристаллах на обыкновенных поляритонах.

Оптическая схема устройства, позволяющего исследовать рассеяние света на необыкновенных поляритонах, показана на рис. 22¹⁰⁶. Параллельный пучок лазерного излучения входит в систему слева. Цилиндрическая линза L_1 с горизонтальной осью преобразует параллельный пучок в веер лучей, лежащий в вертикальной плоскости. Толстая стеклянная

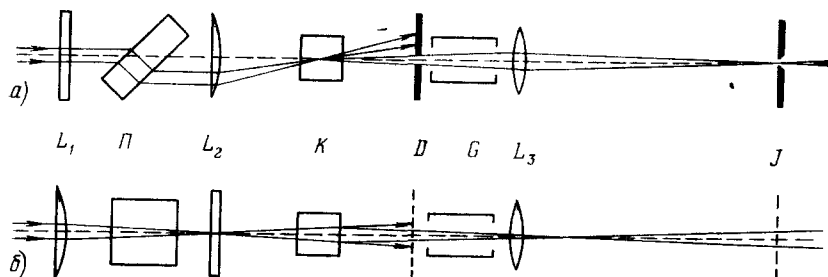


Рис. 22. Схема освещения щели спектрометра для наблюдения рассеяния света под малыми углами в анизотропных кристаллах.

а) Вертикальная проекция; б) горизонтальная проекция.

пластина Π служит для параллельного смещения веерообразного пучка в горизонтальной плоскости. Поворачивая пластину Π , можно менять величину этого смещения. Вторая цилиндрическая линза L_2 , ось которой вертикальна, отклоняет смещенный пучок к оптической оси системы, фокусируя ее в вертикальную полоску на этой оси. Положение точки пересечения пучка с оптической осью не зависит от величины горизонтального смещения пучка пластиной Π . В этой точке помещается рассеивающий кристалл K . Излучение, рассеянное под углом φ' , выделяется щелью D и попадает на объектив L_3 , который проецирует рассеивающий объем на входную щель J спектрометра, расположенную вертикально. Изображение рассеивающего объема имеет вид вертикальной полоски, которую легко совместить со щелью J . Вся система рассчитывается таким образом, чтобы высота пучка возбуждающего излучения не превышала высоты образца, а высота изображения рассеивающего объема в плоскости щели J была не больше высоты щели.

Угол φ' , под которым регистрируется рассеянное излучение, определяется горизонтальным смещением пучка на входе в линзу L_2 . При $\varphi' \neq 0$ возбуждающее излучение не может пройти через щель D , поэтому перед входной щелью J спектрометра можно установить любой поляризатор для анализа рассеянного излучения. Важно отметить, что в данной системе условия освещения монохроматора спектрометра не зависят от угла рассеяния φ' .

Ввиду конечности высоты щелей D и J одновременно регистрируется излучение, рассеянное на угол φ' в горизонтальной плоскости и на раз-

личные углы в вертикальной. Чтобы уменьшить связанное с этим уширение линий комбинационного рассеяния, в систему введен соллеровский коллиматор G , ход лучей в котором показан на рис. 23. Горизонтальные щели этого коллиматора ограничивают расходимость регистрируемого излучения в вертикальной плоскости углами $\pm \Delta\varphi/2$ с оптической осью системы.

Некоторые модификации описанной фотоэлектрической методики можно найти в работах ^{17, 118}, а теория аппаратных искажений при фотоэлектрических измерениях поляритонных линий рассеяния рассмотрена в ¹⁰⁷. Заметим, что освещение щели монохроматора при фотоэлектрической методике может быть осуществлено таким же образом, как и освещение щели спектрографа в случае фотографической методики. При этом, однако, необходима дополнительная диаф-



Рис. 23. Соллеровский коллиматор, ограничивающий расходимость регистрируемого излучения в вертикальной плоскости.

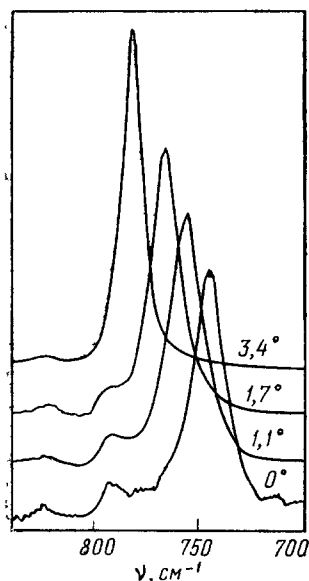


Рис. 24. Спектры рассеянного света на поляритонах, соответствующих A -фононам с $\nu_{TO} = 795 \text{ см}^{-1}$, в кристалле LiPO_3 полученные при различных углах рассеяния φ .

Длина волны возбуждающего излучения 5145 Å , $\Delta\varphi' = 0,5^\circ$, геометрия рассеяния $x(z, z)x + \Delta y$.

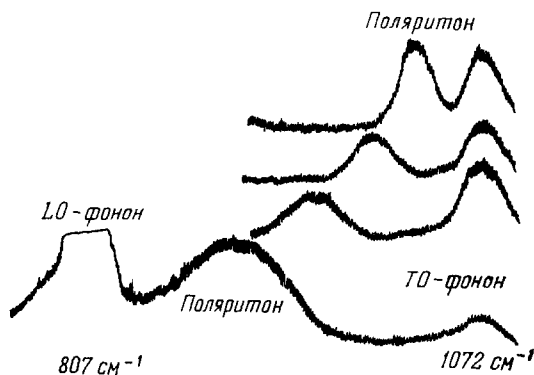


Рис. 25. Спектры рассеянного света на поляритонах в кристалле кварца, полученные при различных углах рассеяния ¹¹.

фрагма на входной (или выходной) щели монохроматора, выделяющей ограниченный участок по высоте щели. Размер диафрагмы будет определять угол $\Delta\varphi'$.

На рис. 24 и 25 в качестве примера представлены спектры рассеяния света на поляритонах в кристаллах LiPO_3 и SiO_2 , полученные при различных углах рассеяния φ с помощью фотоэлектрической методики.

5. ИНТЕНСИВНОСТЬ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ

Процесс спонтанного комбинационного рассеяния света на поляритонах с квантовой точки зрения можно рассматривать как «распад» кванта возбуждающего излучения $\hbar\omega_l$ на два кванта: стоксов $\hbar\omega_s$ и поляритон $\hbar\omega$. Поэтому его вероятность вычисляется в третьем порядке теории возмущений по $\hat{\mathcal{H}}' = - \int \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{E}} dv$, где $\hat{\mathbf{P}}$ — оператор удельной поляризации кристалла, $\hat{\mathbf{E}}$ — оператор вектора напряженности электрического поля электромагнитной волны в кристалле и определяется выражением

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{\mathcal{H}}_{fi}'^{(3)}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i).$$

Введем далее световой поток $P(\Omega)$, рассеянный в единичный телесный угол вблизи направления $\Omega = \mathbf{k}_s/k_s$, $P(\Omega) = \hbar\omega_s w(\Omega) N_l = \hbar\omega_s w(\Omega) VI_l/v_l\hbar\omega_l$, где N_l — число квантов возбуждающего излучения в объеме V , $I_l = (N_l/V) v_l\hbar\omega_l$ — интенсивность возбуждающего излучения, т. е. поток через единицу площади поверхности и v_l — групповая скорость. Результаты расчета в приближении плоской линейно-поляризованной монохроматической волны накладки с учетом законов сохранения (3.1) дают ⁴⁸

$$P(\Omega) = \frac{2\pi\hbar VI_l}{c^3 n_l \gamma_l} \frac{\omega_s^4 \omega_s v n_s |\chi|^2}{n \gamma \gamma_s |v_s \gamma_s - v \cos \psi|}; \quad (5.1)$$

здесь v — групповая скорость, γ — косинус угла между направлениями групповой и фазовой скоростей, $\cos \psi = (k_l \cos \varphi - k_s)/k$, φ — угол рассеяния, ψ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{k}_s , $\chi = e_i^s e_j^l \chi_{ijk}(-\omega, \omega_l)$, \mathbf{e} — орты поляризации соответствующих электрических полей, χ_{ijk} — тензор нелинейной восприимчивости ¹⁰⁸⁻¹¹², определяющий генерацию суммарной частоты $\omega_s = -\omega + \omega_l$ и фигурирующий в соотношении $P_i^s = \chi_{ijk} E_j^* E_k^l$, где P^s , \mathbf{E} и \mathbf{E}^l — комплексные амплитуды соответствующих волн, например,

$$\mathbf{E}^l(r, t) = \mathbf{E}^l \exp[i(k_l r - \omega_l t)] + \text{к. с.}, \quad \mathbf{E}^l = \mathbf{e}^l E^l.$$

В кубических, а также в одноосных кристаллах при распространении поляритонов вдоль оптической оси выражение для $P(\mathbf{E})$ следует просуммировать по двум поляризациям поляритона. При выводе формулы (5.1) были использованы следующие соотношения:

$$\delta[\omega_s(\mathbf{k}_s) + \omega(\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s) - \omega_l] = \sum_i \left| \left(\frac{\partial[\omega_s(\mathbf{k}_s) + \omega(\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s)]}{\partial k_s} \right)_{k_s=k_s'} \right|^{-1} \delta(k_s - k_s')$$

и

$$\frac{\partial[\omega_s(\mathbf{k}_s) + \omega(\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s)]}{\partial k_s} = v_s \gamma_s - v \cos \psi = \Omega(\mathbf{v}_s - \mathbf{v}),$$

где индекс i нумерует различные корни уравнений $\omega_s(\mathbf{k}_s) + \omega(\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s) - \omega_l = 0$ относительно k_s , а производная по k_s вычисляется при фиксированном Ω .

а) Интегральная интенсивность рассеяния

Соотношение (5.1) является общей формулой, описывающей параметрическое рассеяние. Для нахождения интегральной интенсивности комбинационного рассеяния света на поляритонах воспользуемся прежде всего известным квантовомеханическим выражением для тензора нелинейной

восприимчивости¹¹⁰⁻¹¹¹. Так как при комбинационном рассеянии обычно выполняется условие $\omega_{l,s} \gg \omega$, и если $\omega_{l,s}$ находятся в области прозрачности исследуемого кристалла, то тензор χ_{ijk} можно разбить на две части: нерезонансную (относительно ω) χ_{ijk}^E , определяемую вкладом уровней значительно удаленных от частоты поляритонов ω , и резонансную, содержащую энергетические знаменатели $\hbar(\omega_f \pm \omega)$. χ_{ijk}^E обычно соответствует чисто электронному вкладу в $\chi_{ijk}(-\omega, \omega_l)$, а резонансная часть — смешанному электронно-ионному вкладу.

Используя определение тензора «обычного» комбинационного рассеяния света в расчете на одну элементарную ячейку

$$\alpha_{ij}(\omega_l, \omega_s) = \frac{1}{2\hbar} \sum_n \left(\frac{d_{0n}^j d_{nf}^i}{\omega_n - \omega_l} + \frac{d_{0n}^i d_{nf}^j}{\omega_n + \omega_s} \right), \quad (5.2)$$

где d_{mn} — матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки, тензор нелинейной восприимчивости $\chi_{ijk}(-\omega, \omega_l)$ можно представить в виде

$$\chi_{ijk}(-\omega, \omega_l) = \chi_{ijk}^E + \frac{2\sqrt{N}}{\hbar} \sum_f \frac{\omega_f P_f^j \alpha_{ik}^j}{\omega_f^2 - \omega^2} = \chi_{ijk}^E + \frac{2\sqrt{N}}{\hbar} \sum_f \frac{\omega_f P_f^j \alpha_{ik}^j}{\omega_f^2 - \omega^2}; \quad (5.3)$$

здесь $P_f = P_{0f} = d_{0f}/V_0$, $P_f = e_f P_f$ ($e_f = 1$), M — число дипольно-активных колебаний, V_0 — объем элементарной ячейки, $\alpha_{ik}^j = e_{fj} \alpha_{ik}^j$, N — полное число элементарных ячеек в рассеивающем объеме. Далее, для свертки тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk} с соответствующими ортами поляризаций можно записать

$$\begin{aligned} \chi &= \chi_{ijk}(-\omega, \omega_l) e_i^s e_j^l e_k^l = \\ &= \frac{2\sqrt{N}}{\hbar} \sum_f \left[1 + A_f \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_f^2} \right) \right] \frac{\omega_f P_f}{\omega_f^2 - \omega^2} \alpha_{ik}^j e_i^s e_j^l e_k^l, \end{aligned} \quad (5.4)$$

где

$$A_f = \frac{\hbar \omega_f}{2P_f \sqrt{N}} \frac{\chi_{ijk}^E e_i^s e_j^l e_k^l}{\alpha_{ik}^j e_i^s e_j^l e_k^l}. \quad (5.5)$$

Подставляя (5.4) в (5.1), воспользовавшись выражением для светового потока КР света на поперечных оптических фононах

$$P_f(\Omega) = N \left(\frac{\omega_s}{c} \right)^4 \frac{n_s}{\gamma_s^2} \frac{I_l}{n_l \gamma_l} (\alpha_{ik}^j e_i^s e_j^l e_k^l)^2, \quad (5.6)$$

и учитывая также, что $n = \sqrt{\epsilon(\omega)}$, где $\epsilon(\omega)$ определяется соответствующими выражениями гл. 2 (причем сила осциллятора S_f может быть выражена через параметры, используемые в этой главе соотношением $S_f = 8\pi V |P_f|^2 / \hbar \omega_f$), для $P(\Omega)$ получаем^{96, 97}

$$P(\Omega) = \left| \sum_f \sqrt{P_f(\Omega) \Pi_f \left[1 + A_f \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_f^2} \right) \right]^2 \text{sign } Q_f} \right|^2; \quad (5.7)$$

здесь

$$Q_f = \left(A_f + \frac{\omega_f^2}{\omega_f^2 - \omega^2} \right) \alpha_{ik}^j e_i^* e_j e_k^l, \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} \Pi_f &= \frac{8\pi V \omega_f^2 \omega |P_f|^2}{c \hbar n (\omega_f^2 - \omega^2)^2 \gamma |v^{-1} - (v_s \gamma_s)^{-1} \cos \psi|} = \\ &= \frac{\omega_f \partial n / \partial \omega}{|n + \omega (\partial n / \partial \omega) - (c/v_s \gamma_s) \cos \psi|}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Рассмотрим физический смысл величин, входящих в формулу (5.7). Рассмотрение будем проводить на примере кристалла с одной фононной зоной. В этом случае выражение (5.7) принимает следующий вид:

$$P(\Omega) = P_f(\Omega) \Pi_f \left[1 + A_f \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_f^2} \right) \right]^2. \quad (5.10)$$

Величина Π_f называется поляритонным фактором^{96, 97} и описывает влияние процессов смешивания механических колебаний кристалла с поперечным электромагнитным полем на интенсивность рассеяния. Задача отыскания Π_f , как следует из (5.9), фактически сводится к нахождению зависимости $\omega(\varphi)$ и $\psi(\varphi)$ (см. гл. 3). Поляритонный фактор существует в области, где фонон переходит в поляритон. Действительно, при $\omega \rightarrow \omega_f$, $\Pi_f \rightarrow 1$ и формула (5.10) переходит в (5.6). Заметим, что в некоторых первых теоретических работах¹⁰¹⁻¹⁰⁴ не учитывался поляритонный фактор, т. е. влияние дисперсии поляритонов на плотность конечных состояний при «распаде» кванта возбуждающего излучения на стоксов квант и поляритон; этот фактор может существенно отличаться от единицы⁹⁶⁻⁹⁸, причем он тем больше, чем дальше отстоит ω от частоты фонона ω_f . Другими словами, интегральная интенсивность рассеяния зависит от угла между касательными к кривым $q(\omega)$ и $k(\omega)$ (см. гл. 3). Действительно, чем меньше угол между касательными, тем шире спектр будет проявляться в рассеянии, а следовательно, тем больше будет и интегральная интенсивность рассеяния. В области больших углов рассеяния этот угол будет порядка 90° и ширина линии рассеяния будет определяться лишь шириной фононной линии.

Величина A_f , как видно из (5.5), представляет собой отношение электронного к электронно-ионному вкладов в нелинейную восприимчивость и в⁹⁸ была названа электронно-деформационным параметром кристалла для колебания ω_f . Таким образом, сомножитель $\left[1 + A_f \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_f^2} \right) \right]$ описывает относительный вклад электронных процессов в поляризацию решетки в интенсивность КР света на поляритонах частоты ω . При приближении частоты ω к ω_f относительный вклад электронных процессов падает и

$$\left[1 + A_f \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_f^2} \right) \right] \rightarrow 1,$$

т. е. интенсивность рассеяния в этом случае определяется только тензором α_{ik}^j .

В общем случае произвольного числа фононных зон различные колебательные переходы интерферируют между собой и результат зависит от относительных знаков вкладов этих переходов, которые определяются знаками величин Q_f в (5.7).

Из (5.7) непосредственно можно получить также выражение для светового потока рассеянного излучения на продольных оптических фононах $P_{fL}(\Omega)$, если заменить e на орт поляризации LO фонона, ω на ω_L и положить $n = 0$.

б) Ф о р м а л и н и й к о м б и н а ц и о н н о г о р а с с е я н и я с в е т а
н а п о л я р и т о н а х

Исследование формы линий рассеяния удобно проводить в рамках флуктуационно-диссипативной методики⁹⁷, в которой возникновение рассеянного излучения рассматривается как результат смещения возбуждающего излучения с равновесным электромагнитным шумом в среде. Результаты расчета для изотропного случая дают следующее выражение для спектральной плотности светового потока рассеянного излучения $P(\Omega, \omega)$,

$$P(\Omega) = \int_0^{\infty} P(\Omega, \omega) d\omega, \quad (5.11)$$

$$P(\Omega, \omega) = \frac{P(\Omega)}{\pi} \frac{\varepsilon''(\omega)}{[|\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s| c/\omega - \varepsilon(\omega)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2},$$

где $\varepsilon(\omega)$ определяется соответствующим соотношением гл. 2, $\varepsilon''(\omega)$ — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости на частоте поляритонов. Выражение (5.11) справедливо, если поляритонная линия отстоит от фононной на расстояние $\omega_f - \omega$, существенно превышающее полуширину фононной линии. В этой области можно считать χ вещественным и не учитывать дисперсии $P(\Omega)$ в пределах ширины поляритонной линии, беря $P(\Omega)$ в центре линии. Ввиду малости в этой области $\varepsilon''(\omega)$, $P(\Omega, \omega)$ можно приближенно представить в виде

$$P(\Omega, \omega) = \frac{P(\Omega)}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\omega_l - \omega_s - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (5.12)$$

$$\gamma = \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{cn |v_s^{-1} \cos \psi - v^{-1}|}.$$

Таким образом, форма линий рассеяния является логенцевой с полушириной γ и значение светового потока рассеянного излучения в максимуме равно $2P(\Omega)(\pi\gamma)^{-1}$. Наличие множителя $(v_s^{-1} \cos \psi - v^{-1})$ в выражении (5.12) отражает тот факт, что ширина линии рассеянного излучения зависит не только от величины затухания поляритонов, но и, как указывалось выше, от кинематики законов сохранения при рассеянии. Заметим, что представление (5.12) теряет силу при наличии группового синхронизма, когда $v_s^{-1} \cos \psi - v^{-1} = (v_s v)^{-1} \Omega(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) = 0$. Это эквивалентно условию $d\varphi/d\omega = 0$, которое выполняется в том случае, когда график функции $q(\omega)$ проходит по касательной к графику функции $k(\omega)$. В этом случае вместо (5.12) необходимо пользоваться более общей формулой (5.11). Интегральная интенсивность рассеяния при этом резко возрастает (за счет резкого уширения линии рассеяния), но остается конечной. Однако согласно (5.9) поляритонный фактор обращается в бесконечность. Чтобы избежать этого, необходимо точнее провести переход от контура линии рассеяния к интегральной интенсивности⁹⁸.

В заключение раздела приведем также соответствующие выражения для рассеяния света на продольных оптических фононах в приближении, когда ω_L удалено от ω_f на значительное расстояние по сравнению с константой затухания фононов:

$$P_{fL}(\Omega) = \int_0^{\infty} P_{fL}(\Omega, \omega) d\omega,$$

$$P_{fL}(\Omega, \omega) = \frac{P_{fL}(\Omega)}{\pi} \frac{\gamma_{fL}/2}{(\omega_l - \omega_s - \omega)^2 + (\gamma_{fL}/2)^2},$$

$$\omega_l - \omega_s = \omega_{fL},$$

$$\gamma_{fL} = 2\varepsilon''(\omega_{fL}) \left(\frac{\partial \varepsilon(\omega)}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_{fL}}^{-1}.$$

В случае изолированной фононной зоны $\gamma_{fL} = \gamma_f$.

Выше повсюду пренебрегалось тепловыми флуктуациями и учитывались лишь квантовые. Учет тепловых флуктуаций в случае стоксового рассеяния приводит к возникновению в выражениях для $P(\Omega, \omega)$ $P_{fL}(\Omega, \omega)$ фактора $\text{cth}[\hbar(\omega_l - \omega_s)/2k_0 T]$, где k_0 — постоянная Больцмана.

6. СВЯЗЬ КР СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ С КР СВЕТА НА ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНАХ, ГЕНЕРАЦИЕЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ И ЛИНЕЙНЫМ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Тензор нелинейной восприимчивости, описывающий КР света на поляритонах, согласно (5.3) состоит из резонансной и нерезонансной частей. Если частота поляритона ω достаточно удалена от частот решеточных резонансов ω_f ($\omega \gg \omega_f$), то процесс рассеяния в хорошем приближении описывается нерезонансной частью тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk}^E . При $\omega \rightarrow \omega_s$ тензор $\chi_{ijk}^E(-\omega, \omega_l)$ можно отождествить с тензором $\chi_{ijk}^E(\omega, \omega) \equiv \chi_{ijk}^{2\omega}$, ответственным за генерацию второй гармоники¹⁰⁸⁻¹¹². Действительно, если учесть перестановочные соотношения для частот и индексов i, j и k , то получаем

$$e_i^s e_j^l \chi_{ijk}^E(-\omega, \omega_l) = e_k^l e_i^s \chi_{kij}^E(\omega, \omega_s) = e_k^l e_i^s e_j \chi_{kij}^{2\omega}. \quad (6.1)$$

Тензор $\chi_{kij}^{2\omega}$ симметричен по двум последним индексам.

Кроме этого, при $\omega \rightarrow 0$ тензор $\chi_{ijk}(0, \omega_l)$ наряду с процессом КР света на низкочастотных поляритонах, описывает также линейный электрооптический эффект. При этом тензор $\chi_{ijk}(0, \omega_l)$ связан с электрооптическим тензором $r_{ijk}(0, \omega_l)$ следующим соотношением¹¹²:

$$\chi_{ijk}(0, \omega_l) = -\frac{\varepsilon_i(\omega_l) \varepsilon_k(\omega_l)}{4\pi} r_{ikj}(0, \omega_l). \quad (6.2)$$

Тензор r_{ikj} симметричен по первым двум индексам, а его величина должна определяться из измерений на «зажатых» кристаллах, т. е. из измерений, проводимых на частотах внешних электрических полей превышающих собственные частоты пьезорезонансов кристаллов. Этому требованию обычно удовлетворяют частоты $\gtrsim 1$ Мгц. Из (5.3) с учетом (6.1) и (6.2) получаем

$$-\frac{\varepsilon_i(\omega_l) \varepsilon_k(\omega_l)}{4\pi} r_{ikj} = \chi_{kij}^{2\omega} + \frac{2V\bar{N}}{\hbar} \sum_f \frac{P_f}{\omega_f} \alpha_{ik}^j. \quad (6.3)$$

Используя определение электронно-деформационного потенциала, (6.3) можно представить также в виде

$$\begin{aligned} & -\frac{\varepsilon_i(\omega_l) \varepsilon_k(\omega_l)}{4\pi} r_{ikj} e_i^s e_k^l e_j = \\ & = \sum_f \frac{2V\bar{N}}{\hbar} (1 + A_f) \frac{P_f}{\omega_f} \alpha_{ik}^j e_i^s e_k^l e_j = \left(1 + \frac{1}{M} \sum_f \frac{1}{A_f}\right) \chi_{kij}^{2\omega} e_k^l e_i^s e_j. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Далее для простоты ограничимся рассмотрением двухатомных кристаллов. На основании результатов раздела 5 можно получить выражение для отношения интенсивностей рассеяния света на продольных и поперечных оптических фононах. Если геометрия рассеяния такова, что соответствующие свертки в выражениях для $P_f(\Omega)$ и $P_{fL}(\Omega)$ одинаковы, то $A_{fL} = A_f$ и

$$\frac{P_{fL}(\Omega)}{P_f(\Omega)} = \left(\frac{\omega_l - \omega_{fL}}{\omega_l - \omega_f}\right)^4 \left[1 + A_f \left(1 - \frac{\omega_{fL}^2}{\omega_f^2}\right)\right]^2 \frac{\omega_f}{\omega_{fL}} \frac{\tilde{n}_{fL} + 1}{\tilde{n}_f + 1}, \quad (6.5)$$

где $\tilde{n}_{fL} = [\exp(\hbar\omega_{fL}/k_0T) - 1]^{-1}$ и $\tilde{n}_f = [\exp(\hbar\omega_f/k_0T) - 1]^{-1}$. Полученные соотношения устанавливают связь между тензорами, описывающими генерацию оптических гармоник, линейный электрооптический эффект и КР света на оптических фононах. Комбинируя эти соотношения, можно, например, выразить нелинейные коэффициенты r_{ikj} и $\chi_{kij}^{2\omega}$ через величины,

измеряемые с помощью КР света на оптических фононах:

$$A_f = \left(1 \pm \sqrt{\frac{P_{fL}(\Omega) \omega_{fL}}{P_f(\Omega) \omega_f}}\right) \frac{\omega_l - \omega_f}{\omega_l - \omega_{fL}} \sqrt{\frac{\tilde{n}_f + 1}{\tilde{n}_{fL} + 1}} \frac{\omega_f^2}{\omega_{fL}^2 - \omega_f^2}, \quad (6.6)$$

$$\chi_{kij}^{2\omega} = -\frac{\varepsilon_i(\omega_l) \varepsilon_k(\omega_l)}{4\pi} r_{ikj} (1 + A_f^{-1})^{-1}, \quad (6.7)$$

$$r_{ikj} = -\frac{4\pi(1 + A_f)}{\varepsilon_i(\omega_l) \varepsilon_k(\omega_l)} \sqrt{\frac{S_f}{2\pi V_0 \hbar \omega_f}} \alpha_{ik}^j. \quad (6.8)$$

Заметим, что измерение отношения интенсивностей рассеяния света на продольных и поперечных оптических фононах неоднозначно определяет величину A_f . Вопрос о выборе знака корня может быть однозначно решен, например, путем сопоставления величин $\chi_{kij}^{2\omega}$ и r_{ikj} , полученных из (6.7) и (6.8), с данными непосредственного измерения этих величин¹²¹.

Интересной особенностью выражения (5.4) является то, что нелинейная восприимчивость, а следовательно, и интенсивность рассеяния, обращается в нуль на частоте поляритона $\omega = \omega_{\min}$, определяемой выражением

$$\omega_{\min}^2 = (1 + A_f^{-1}) \omega_f^2. \quad (6.9)$$

Обращение в нуль интенсивности рассеяния света на поляритонах является следствием эффекта компенсации электронного и решеточного вкладов в нелинейную восприимчивость. Впервые этот эффект экспериментально был продемонстрирован в работе¹²³ при исследовании процессов оптического смещения в кристалле GaP. Несколько позднее эффект компенсации был обнаружен также при исследовании КР света на поляритонах верхней дисперсионной ветви многоатомного кристалла ниобата лития¹⁴. Эта работа сыграла важную роль для понимания влияния поглощения холодной волны на интенсивность параметрического рассеяния света¹²⁶. Отметим также, что в случае двухатомного кристалла измерение частоты ω_{\min} , при которой интенсивность рассеянного света обращается в нуль, дает возможность непосредственно определить как величину, так и знак электронно-деформационного параметра A_f .

В настоящее время выполнен ряд работ, в которых из экспериментов по КР света определены величины и знаки электронно-деформационных параметров A_f для некоторых двухатомных кристаллов. Значения A_f и некоторые параметры этих кристаллов приведены в табл. I и II. Обратим внимание на то, что $4d_{14} = \chi_{123}^{2\omega}$ ¹²¹; кроме этого, в некоторых работах вместо A_f используются параметры, которые следующим образом связаны с A_f :

$$A_f = \frac{1}{C} \quad ^{123}, \quad A_f = \gamma \quad ^{51}, \quad A_f = \frac{4\pi N}{\varepsilon_0} \frac{e_T^* b}{a} \frac{\omega_f^2}{\omega_{fL}^2 - \omega_f^2} \quad ^{104}.$$

Дело усложняется при рассмотрении многоатомных кристаллов. При этом необходимо пользоваться выражениями (6.3) и (6.4). Поскольку величины A_f для различных фононных ветвей могут быть определены из абсолютных измерений интенсивностей рассеяния света на поперечных оптических фононах и из данных по измерению $\chi_{ijk}^{2\omega}$, то основная сложность заключается в выборе знака A_f . Один из способов определения знаков A_f заключается в подборе комбинации знаков A_f таким образом, чтобы получить из (6.4) наилучшее приближение для величины r_{ikj} , взятой из независимых измерений. При этом получается 2^M возможных комбинаций и поэтому в случае большого числа (M) фононных зон отыскание искомой комбинации не всегда может оказаться однозначным. Полезным дополне-

нием при решении вопроса о правильном выборе комбинации знаков может оказаться экспериментальное установление факта существования эффекта компенсации при рассеянии света на поляритонах верхней дисперсионной

Таблица I

Значения некоторых параметров двухатомных кубических кристаллов точечной группы симметрии $\bar{4}3m$, полученные из экспериментов по КР света

Кристалл	$\nu_{TO},$ см ⁻¹	$\nu_{LO},$ см ⁻¹	$r_{41},$ 10 ⁻¹² м/с	$d_{14},$ 10 ⁻¹² м/с	A_f	$\frac{P_{fL}}{P_f}$	$\lambda_l,$ нм	Литера- тура
CuCl *)	147	211	-0,4	6,8	-1,3		514,5	120
	159	211	0,4	-4,9	-0,8		514,5	120
CuBr *)	134	167	-0,6	-15,8	-0,8		514,5	120
CuI *)	131	149	$\pm 5,3$	19,4	0,9		514,5	120
GaAs	269	292	1,5	140	-1,7		1060	121
	269	292	1,5	100	-2,2		1060	122
GaP	365	403			-1,9	1,73	632,8	123
ZnSe	204	251			-4,8	8,5	632,8	104
					-4		568,2	41
					-8		488	41
						100	632,8	104
ZnS	274	349			-5,6 или 8,9	15	514,5	124

*) Измерения проводились при температуре образцов 60 °К.

ветви. Грубую оценку положения минимума ω_{min} интенсивности рассеяния можно получить, считая, что $\omega_{min} \gg \omega_f$:

$$\omega_{min}^2 = \frac{1}{M} \sum_f^M \frac{\omega_f^2}{A_f}. \quad (6.10)$$

Используя данные для ниобата лития по КР света на оптических фоновых, генерации второй гармоники, линейному электрооптическому эффекту и тот факт, что эффект компенсации наблюдается при $\nu_{min} \approx 1500$ см⁻¹,

Таблица II

Значения некоторых параметров двухатомных одноосных кристаллов точечной группы симметрии $6mm$, полученные из экспериментов по КР света

Кристалл	Симметрия колебания	$\nu_{TO},$ см ⁻¹	$\nu_{LO},$ см ⁻¹	A_f	$\frac{P_{fL}}{P_f}$	$\lambda_l,$ нм	Литера- тура
ZnO	$A_1(zz)$	381	574	1,7	0,83	632,8	104
	E_1	407	583	1,4	0,18	632,8	104
	E_1			1,8	0,5	514,5	125
CdS	$A_1(xx)$	228	305	2,0		514,5	51
	$A_1(zz)$			2,0		514,5	51
	E_1	235	305	4,3		514,5	51

авторам работы ⁹⁹ удалось подобрать комбинацию знаков и величин A_f для этого кристалла. На основании этих данных была рассчитана зависимость интенсивности рассеяния света на поляритонах от частоты для различных

геометрий рассеяния⁹⁹ *). Заметим, однако, что правильность выбора используемых параметров может быть проверена путем непосредственных измерений этой зависимости. К сожалению, такого рода исследования для многоатомных кристаллов фактически отсутствуют.

7. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИТОННЫХ СПЕКТРОВ

В этой главе мы кратко остановимся на некоторых особенностях поляритонных спектров, которые не могут быть описаны в рамках рассмотренной выше модели. Такого типа особенности возникают, например, при наличии в кристалле свободных носителей, локализованных мод, зон двухчастичных состояний и т. д.

а) Влияние свободных носителей

Характер распространения фотонов в среде существенным образом изменяется при наличии в ней свободных носителей — электронной (или дырочной) плазмы. Распространение фотонов невозможно, например, на частотах ниже плазменных, так как диэлектрическая проницаемость в этой области является чисто мнимой. Однако на более

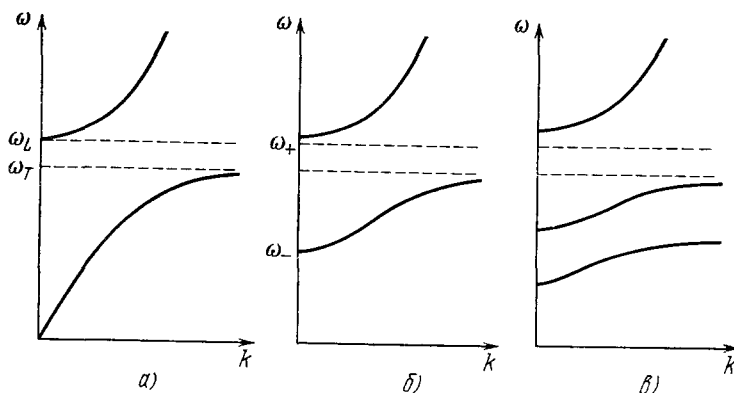


Рис. 26. Дисперсия поляритонов в двухатомном кубическом кристалле в отсутствие свободных носителей (а), при наличии свободных носителей (б) и при наличии свободных носителей и приложении к кристаллу поперечного магнитного поля $\mathbf{B} (\mathbf{k} \perp \mathbf{B})$ (в).

высоких частотах возможно распространение смешанных фотон-фонон-плазменных возбуждений или фонон-плазменных поляритонов (плазмарионов). Дисперсия фонон-плазменных поляритонов в случае кубического двухатомного кристалла **) имеет следующий вид¹²⁷:

$$\frac{k^2 c^2}{\omega} = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})}{\omega_T^2 - \omega^2} \omega_T^2, \quad (7.1)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m^* \varepsilon_{\infty}}$ — плазменная частота, а N , e и m^* — концентрация, заряд и эффективная масса свободных носителей соответственно. Влияние свободных носителей на дисперсию поляритонов иллюстрируется на рис. 26, а, б. Значения частот ω_+ и ω_- определяются согласно (7.1) следующим выражением:

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (\omega_L^2 + \omega_p^2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_L^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_T^2 \omega_p^2}.$$

Обратим внимание (см. рис. 26, б), что при частотах ниже ω_- распространение невозможно. Однако включение внешнего магнитного поля \mathbf{B} добавляет моды, способные распространяться в области частот ниже ω_- . При этом в кристалле могут возникать смешанные фотон-фонон-плазмон-циклотронные возбуждения или фотон-магнитоплазменные поляритоны (магнитоплазмарионы). Дисперсия поляритонов в этом случае

*) Выполненные недавно новые отнесения оптических колебаний по типам симметрии для кристалла LiNbO_3 ¹³² требуют некоторых коррекций этих расчетов.

**) Дисперсия фонон-плазменных поляритонов в одноосных кристаллах рассматривается в работе¹²⁸.

(при $k \perp B$) имеет вид, как показано на рис. 26, в. Теория КР света на поляритонах при наличии свободных носителей в кристалле рассматривается в работе ¹²⁹.

К настоящему времени уже проведены успешные эксперименты по наблюдению влияния свободных носителей на дисперсию поляритонов. Исследования проводились на полупроводниковых двухатомных кубических кристаллах GaAs ⁴ и CdS ⁵⁰ методом КР света под малыми углами. Измерения дисперсии поляритонов в этих кристаллах при различных концентрациях носителей ($N = 6,7 \cdot 10^{16}$, $1,4 \cdot 10^{17}$ и $2,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для кристалла GaAs ⁴ и $N = 10^{15}$, $4 \cdot 10^{18}$ и $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для кристалла CdS ⁵⁰) дают хорошее согласие с расчетными данными, полученными по формуле (7.1). Кроме этого, в работе ⁴ наблюдалось также изменение дисперсии поляритонов при приложении к кристаллу внешнего поперечного ($B \perp k$) магнитного поля ($B = 100 \text{ кэ}$ при $N = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Это свидетельствует об обнаружении фонон-магнитоплазменных поляритонов (магнитоплазмритонов). Следует отметить, однако, что автором этой работы не удалось обнаружить магнитоплазмритоны, соответствующие самой нижней дисперсионной ветви рис. 26, в, что, по-видимому, обусловлено достаточно малым сечением рассеяния на возбуждениях этой ветви ¹²⁹.

б) Влияние локализованных мод

Выше рассматривались поляритонные спектры идеальных кристаллов. Однако наличие дефектов в кристалле может приводить к появлению дополнительных оптических мод и их взаимодействию с поляритонами. Рассмотрим кристалл с дефектом, причем в качестве простейшего дефекта возьмем атом с массой, отличной от массы атомов решетки. Распространенным примером возникновения таких дефектов являются кристаллы, полученные из вещества с естественным содержанием изотопов. При малой концентрации дефектов (в данном случае изотопов) колебания примесных атомов можно рассматривать локализованными. Для строго локализованной моды амплитуда убывает экспоненциально с расстоянием от положения примеси.

Если примесные моды являются дипольно-активными, то в области малых k они будут взаимодействовать с электромагнитными волнами, приводя к образованию так называемых локализованных поляритонных мод. В результате в окрестности локализованных мод в дисперсии поляритонов будут возникать значительные отклонения от дисперсии, рассчитанной при использовании параметров идеального кристалла.

Дисперсия поляритонов для двухатомных кубических кристаллов при наличии в них локализованной моды согласно ¹³⁰ имеет следующий вид:

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \epsilon_\infty + \frac{S \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} + \frac{S_g \omega_{Tg}^2 \xi(\omega_{Tg})}{\omega_{Tg}^2 - \omega^2}, \quad (7.2)$$

где ω_{Tg} — частота поперечной локализованной моды, $\xi(\omega_{Tg}) = | \chi_g |^2 M' - \left(1 - \frac{M_-}{M_-'}\right)^2 \times \left(1 - \frac{\omega_T^2}{\omega_{Tg}^2}\right)$, M_- и M_-' — массы отрицательных ионов решетки и примеси. Первые

два члена правой части выражения (7.2) описывают дисперсию поляритонов идеального кристалла, а третий член обусловлен локализованной модой.

О первом успешном наблюдении локализованных поляритонных мод сообщается в работе ¹³¹, в которой проводились исследования КР света под малыми углами в кристалле $K_3Cu(CN)_4$. Авторы этой работы обнаружили четыре локализованные поляритонные моды колебаний $C \equiv N$ -связи, обусловленные естественным содержанием изотопов C^{13} и N^{15} в исходном веществе; концентрация этих изотопов составляет 1,12 и 0,36% соответственно.

На рис. 27 в качестве примера представлены спектры КР света под малыми углами кристалла $K_3Cu(CN)_4$, иллюстрирующие взаимодействие E -поляритонов с двумя локализованными модами ⁴⁹, ¹³¹. Точки на рис. 28 представляют собой дисперсию поляритонов, полученную из спектров рис. 27. Штриховая кривая — результат расчета при неучете локализованных мод, а сплошные кривые — результат расчета по формуле типа (7.2), но обобщенной на случай многоатомного кристалла ¹³⁶ и при использовании значений параметра $M_- | \chi_g |^2 = 0,3; 0,6$ и $1,0$.

Таким образом, дисперсия поляритонов претерпевает существенные изменения при наличии примесей в кристалле. Дисперсия в этом случае может быть описана в рамках теории, развитой в работах ¹³⁰, ¹³⁸. Следует отметить, что авторам работ ⁴⁹, ¹³¹ не удалось получить удовлетворительное описание экспериментальных данных при использовании результатов более ранней теории ¹³⁷.

Интересной особенностью спектров, представленных на рис. 27, является передача возбуждения в спектрах рассеяния от поляритонов к локализованным модам

по мере приближения частоты поляритонов к частоте локализованной моды. Эффект увеличения интенсивности рассеяния света на локализованных модах за счет взаимодействия с поляритами может играть существенную роль с точки зрения обнару-

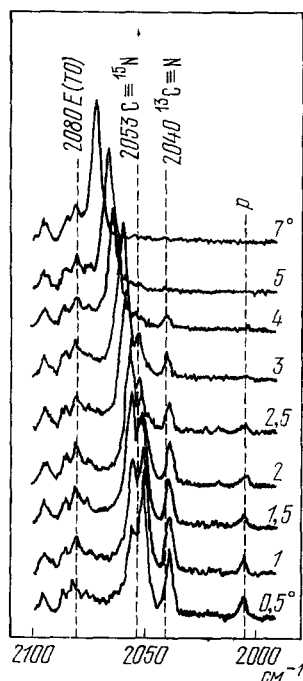


Рис. 27. Спектры КР света на E -поляритах кристалла $K_3Cu(CN)_4$, полученные при различных углах рассеяния. p — линия плазмы газовой разряда лазера.

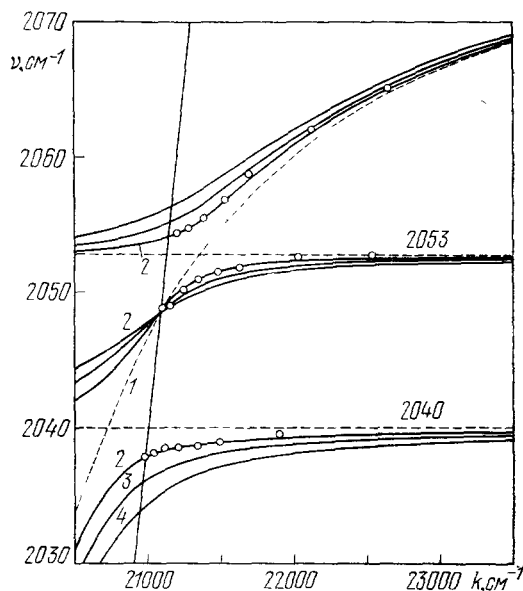


Рис. 28. Дисперсия E -поляритонов в области взаимодействия с локализованными модами.

Кружки — экспериментальные данные, штриховая кривая 1 — рассчитанная при неучете локализованных мод, сплошные кривые — расчетные при учете локализованных мод с использованием следующих значений параметра $M' |\chi_g|^2$: 0,3 (2), 0,6 (3) и 1,0 (4).

жения локализованных мод, поскольку обычно интенсивность рассеяния света на этих возбуждениях достаточно мала.

Отметим, что взаимодействие поляритонов с локализованными модами наблюдалось также в кристалле $NaClO_3$ ¹³⁸. Локализованные моды в этом кристалле обусловлены наличием примесей изотопов ³⁵Cl и ³⁷Cl.

в) Взаимодействие поляритонов с зонами двухчастичных состояний

В спектрах КР света в области обертонов и составных тонов колебаний кристаллической решетки в общем случае наблюдаются не отдельные достаточно узкие линии, как это имеет место в случае изолированных молекул, а широкие полосы — зоны двухчастичных состояний, что является следствием дисперсии фононов в зоне Бриллюэна. Если двухчастичные возбуждения являются дипольно-активными, то в области «пересечения» поляритонной ветви с зоной двухчастичных состояний возникает взаимодействие между указанными возбуждениями, что приводит к существенным изменениям их спектров. Возникающее при этом явление называется поляритонным ферми-резонансом. Теория этого явления наиболее полно отражена в работе¹⁴⁰ и поэтому здесь будут упомянуты лишь некоторые выводы из теории, и мы остановимся главным образом на обсуждении некоторых экспериментальных данных.

Поскольку КР света на поляритах обычно более интенсивно, чем КР света на двухчастичных возбуждениях, то при взаимодействии «пересечении» поляритонной ветви с зоной двухчастичных состояний приводит прежде всего к «перекачке» интенсивности КР света от поляритонов к двухчастичным состояниям. Внутри зоны двухчастичных состояний возможны, вообще говоря, немонотонные изменения частоты поляр-

тонов, в зависимости от величины волнового вектора k , сопровождаемые уширением линий КР света. Это уширение обусловлено возможностью распада поляритона на два свободных фонона.

Впервые об экспериментальном наблюдении поляритонного ферми-резонанса сообщалось в работе ⁴⁷, однако последующие более детальные исследования показали, что наблюдаемое явление было следствием взаимодействия поляритонов с локализованными модами ¹³¹. Результаты работы ⁵⁴ могут иметь неоднозначную интерпретацию из-за присутствия в исследуемой области спектра слабой линии КР первого порядка с симметрией, отличной от симметрии поляритонов. Поэтому, исходя из геометрии рассеяния, используемой в работе ⁵⁴, наблюдаемые особенности спектров рассеяния могут быть объяснены также и антипересечением поляритонных ветвей ⁷⁴ (см. также раздел в) гл. 2). В связи с этим первые наиболее убедительные эксперименты по наблюдению поляритонного ферми-резонанса были выполнены, по-видимому, на кристаллах LiNbO_3 , ¹⁶, ²⁰ и LiIO_3 ³⁵⁻³⁷, для которых проведено детальное отнесение фононного спектра первого порядка. В работе ²⁰ наблюдалась энергетическая щель в поляритонном спектре рассеяния в условиях ферми-резонанса, что связывалось с существованием связанных состояний двух фононов — бифононов ^{140 *}). Однако эксперименты, выполненные на кристалле NH_4Cl ⁷, показали, что возникновение энергетической щели в поляритонной ветви в условиях поляритонного ферми-резонанса не обязательно должно быть следствием существования бифононов. Кроме этого, дисперсия поляритонов в области фононного спектра второго порядка кристалла LiNbO_3 не может быть описана путем

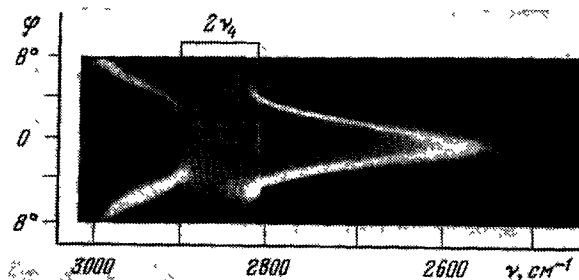


Рис. 29. Фрагмент частотно-углового спектра рассеяния света на поляритонах кристалла NH_4Cl ($T = 80^\circ \text{K}$), иллюстрирующий проявление ферми-резонанса поляритонов с зоной двухчастичных состояний $2\nu_4$.

φ — угол рассеяния внутри кристалла; спектр получен с помощью спектрографа СТЭ-1.

введения силы осциллятора и предельной частоты ¹⁸, как это должно было бы быть в случае существования бифононов ¹⁴⁰. В кристалле LiIO_3 наблюдалось несколько «разрывов» поляритонной ветви в условиях поляритонного ферми-резонанса в области $\sim 1500-1650 \text{ см}^{-1}$ ³⁵⁻³⁷. Целый ряд особенностей в спектрах КР света на поляритонах наблюдался также и в более сложных кристаллах ⁵³, ⁵⁵⁻⁵⁷, ⁸⁰, ⁸¹, для которых нет полного отнесения фононного спектра первого порядка. Тем не менее некоторые особенности этих спектров определенно могут быть отнесены к поляритонному ферми-резонансу.

Интересными с точки зрения выяснения общих свойств поляритонного ферми-резонанса представляются исследования поведения поляритонных спектров рассеяния внутри зоны двухчастичных состояний. С этой точки зрения кристалл NH_4Cl является одним из наиболее интересных из исследованных объектов. Для этого кристалла выполнено детальное отнесение оптических колебаний по типам симметрии для спектров КР света первого и второго порядков ¹³³, ¹³⁴. В частности, была идентифицирована широкая ($\sim 110 \text{ см}^{-1}$) изолированная зона двухчастичных состояний $2\nu_4$ (F_2) ¹³⁴. Заметим, что наблюдаемые в цитируемых выше работах особенности поляритонных спектров рассеяния внутри зоны двухчастичных состояний в условиях поляритонного ферми-резонанса нельзя отнести к изолированной зоне. Это обусловлено тем, что из-за сложного вида фононного спектра первого порядка исследуемых кристаллов происходит переналожение зон в спектре высших порядков. Кроме этого, в некоторых случаях двухчастичные состояния в кристаллах проявляются в спектрах КР в виде достаточно узких полос, что не позволяет выявить особенности поляритонных спектров рассеяния внутри зоны.

В связи с этим были проведены исследования КР света на поляритонах в кристалле NH_4Cl в области зоны двухчастичных состояний $2\nu_4$. На рис. 29 представлен

*) Теоретическое рассмотрение вопроса об образовании бифононов можно найти также в работе ¹⁴¹.

частотно-угловой спектр рассеяния света кристалла NH_4Cl в указанной области спектра. Спектрограмма была получена на спектрографе СТЭ-1 при спектральной ширине щели $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ и температуре образца $\sim 80^\circ \text{K}$. Возбуждающее излучение аргонового лазера распространялось в направлении $[110]$ и было поляризовано вдоль $[\bar{1}10]$. Рассеянное излучение распространялось в плоскости $[\bar{1}10]$. На основании полученного частотно-углового спектра рассеяния была построена дисперсия поляритонов, представленная на рис. 30. Сплошные кривые представляют экспериментальные данные, соответствующие максимумам интенсивности рассеяния в частотно-угловом спектре рис. 29, штриховые кривые — дисперсию поляритонов, рассчитанную без учета взаимодействия поляритонов с двухчастичными возбуждениями.

Наиболее интересной и новой особенностью является тот факт, что внутри изолированной зоны двухчастичных состояний наблюдаются несколько поляритонных участков, проявляющихся лишь в ограниченном интервале углов рассеяния (или импульсов поляритонов). Вне этих участков внутри зоны поляритонные ветви расплываются и сливаются с зоной. Заштрихованные часто области внутри зоны на рис. 30 указывают также области, где интенсивность немного превышает фоновое рассеяние внутри зоны. В правой части рисунка приведен также спектр обычного КР света на двухчастичных состояниях. Заметим, что наблюдается некоторая корреляция между положениями поляритонных участков внутри зоны и «изломы» в спектре обычного КР на двухчастичных возбуждениях. Эти изломы обусловлены максимумами в плотности состояний.

Теоретические исследования ¹³⁵ дисперсии поляритонов внутри зоны двухчастичных состояний указывают на возможность сильного влияния критических точек (точек Ван-Хофа) на дисперсию поляритонов внутри зоны. Между результатами теории ¹³⁵ и наблюдаемыми особенностями в поведении дисперсии поляритонов внутри зоны двухчастичных состояний описываемых спектров имеется качественное согласие. Однако согласно теории ¹³⁵ внутри зоны дисперсия поляритонов должна быть непрерывной функцией, но экспериментально не удалось наблюдать «обратный ход» дисперсии (соединяющий отдельные участки поляритонов). Возможно, что интенсивность рассеяния на поляритонах в этой области существенно меньше, чем вблизи критических точек. Более того, наблюдение поляритонных участков вблизи критических точек, по-видимому, свидетельствует об уменьшении вероятности распада поляритонов (что сопровождается возникновением и сужением поляритонных участков внутри зоны) на два фотона. К сожалению, мы не располагаем достаточно полным знанием параметров кристалла, необходимых для проведения количественных сравнений между теорией и экспериментом.

г) Дисперсия поляритонов в гиротропных кристаллах

Выше при использовании выражения $\varepsilon(\omega)$ не принималась во внимание пространственная дисперсия. Вопрос о влиянии пространственной дисперсии и в первую очередь гиротропии кристаллов на дисперсию поляритонов представляет определенный интерес, поскольку эти эффекты могут приводить к образованию «новых» волн ³³ и, следовательно, к дополнительным линиям в спектрах КР света на поляритонах.

Рассмотрим для простоты кубический гиротропный кристалл. Тогда, с учетом пространственной дисперсии, вместо выражения

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{S\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (7.3)$$

нужно писать ⁹³

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, k) = \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) \delta_{ij} + i\Delta(\omega) \varepsilon_{ijkl} k_l, \quad (7.4)$$

где $\varepsilon(\omega)$ определяется выражением (7.3), а $\Delta(\omega)$ — некоторая функция ω , пропорциональная оптическому вращению. При отсутствии поглощения дисперсия поляритонов

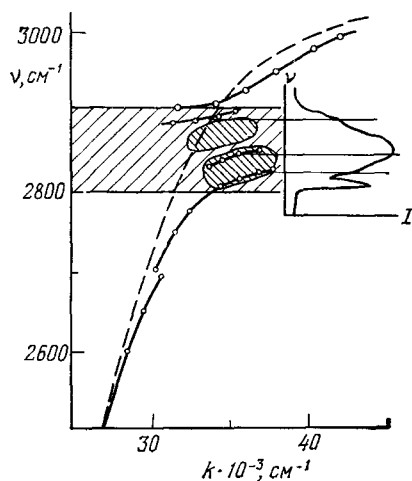


Рис. 30. Дисперсия поляритонов кристалла NH_4Cl в области 2500—3000 см^{-1} .

Штриховая кривая — результат расчета при неучете взаимодействия поляритонов с зоной двухчастичных состояний. Сплошные кривые — получены из спектрограммы рис. 29. В правой части приведен спектр КР света при рассеянии под 90° .

в рассматриваемом случае будет иметь следующий вид ⁹³:

$$\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} - \frac{\omega^2}{c^2 k^2} \right)^2 = \Delta^2 k^2. \quad (7.5)$$

Зависимость $\omega(k)$ согласно (7.5) схематически изображена на рис. 31. Оптические фононы формально отвечают пределу $c \rightarrow \infty$ и для них, следовательно,

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \pm |\Delta|/k, \quad \omega_{\pm}(k) \approx \omega_0 \pm \alpha k, \quad \alpha = \frac{S\omega_0}{2} |\Delta|. \quad (7.6)$$

Ветви ω_{\pm} показаны на рис. 31 штриховыми линиями. Впервые расщепление дисперсионной ветви оптических фононов, обусловленное гиротропией, наблюдалось для E -моды (128 см⁻¹) кристалла кварца ¹⁴². При этом получена линейная зависимость обеих частот ω_{\pm} от k , что находится в согласии с (7.6), причем $\alpha = (0,86 \pm 0,05) \cdot 10^8$ см/сек.

Интересной особенностью дисперсионных кривых, представленных на рис. 31, является то, что ряду частот (например, указанной на рисунке частоте ω') отвечают три значения k . Это эквивалентно существованию трех решений (1—3) для $\varepsilon(\omega')$ при данном ω' , в отличие от негиротропных кристаллов, когда получается лишь одно решение (ср. рис. 31 и рис. 4). Обнаружить такую особенность поляритонных спектров гиротропных кристаллов экспериментально пока не удавалось.

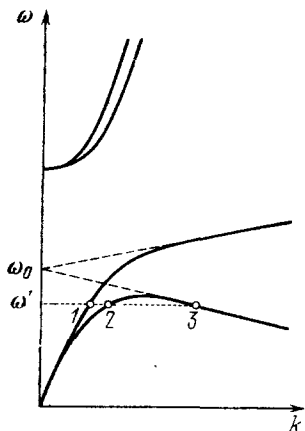


Рис. 31. Дисперсия поляритонов в кубическом двухатомном гиротропном кристалле.

Штриховые линии представляют дисперсию оптических фононов.

8. КОГЕРЕНТНОЕ АНТИСТОКСОВО КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ

Достигнутый в последнее время прогресс в создании перестраиваемых лазеров позволил широко использовать метод когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света (КАРС) *) для изучения различных возбуждений в газах, жидкостях и твердых телах. Впервые возможность использования этого метода для исследования поляритонов была продемонстрирована в работе ¹⁴³ на примере кристалла GaP.

Метод КАРС-спектроскопии на поляритонах основан на раскачке поляритонных возбуждений в поле двух достаточно интенсивных лазерных лучей с частотами ω_1 и ω_2 , разность которых равна частоте поляритонов ω_{Π} . Если теперь на среду направить пробное поле частоты ω (в качестве пробной волны можно использовать одну из волн, участвующих в когерентной раскачке поляритонов; пусть $\omega_1 > \omega_2$ и $\omega = \omega_1$), то в среде будет происходить рассеяние пробной волны на сфазированных по объему поляритонах на частоте $\omega_a = \omega_1 + \omega_{\Pi} = 2\omega_1 - \omega_2$. Поскольку поляритоны обладают значительной дисперсией, эффективность их раскачки, а следовательно, и интенсивность КАРС сигнала зависят не только от разности частот возбуждающих полей $\omega_1 - \omega_2$, но и от разности волновых векторов этих полей $k_1 - k_2$. Наблюдение зависимости интенсивности КАРС-сигнала от величины фазовой расстройки $\Delta k_{\Pi} = k_1 - k_2 - k_{\Pi}$ в работе ¹⁴³ было названо спектроскопией в k -пространстве или k -спектроскопией. Эта зависимость была получена путем изменения направления одного из волновых векторов k_1 или k_2 при фиксированном значении величины $\omega_1 - \omega_2$. Авторы работы ¹⁴³ продемонстрировали возможность измерения затухания поляритонов из спектров в k -пространстве. Следует отметить, что формы

*) В отечественной литературе часто используется также термин когерентная активная спектроскопия комбинационного рассеяния (КАСКР) света (см., например, ¹⁵³).

линий поляритонных спектров как в ω -, так и в k -пространствах могут быть найдены и из двумерных спектрограмм КР света на поляритонах, полученных с помощью фотографической методики, описанной в гл. 4. Это осуществляется путем фотометрирования частотно-углового спектра при фиксированных длине волны рассеянного света (k -спектры) или угле рассеяния (ω -спектры). Некоторая модификация фотоэлектрической методики позволяет наряду с ω -спектрами получать и спектры в k -пространстве ¹⁵⁴.

Выражение для интенсивности КАРС-сигнала в случае поляритонов имеет следующий вид (см., например, ¹⁴⁵):

$$I_{as}(\omega_a) \sim I_1^2(\omega_1) I_2(\omega_2) |\chi|^2 l^2 \left[\frac{\sin(\Delta k \cdot l/2)}{\Delta k \cdot l/2} \right]^2. \quad (8.1)$$

где $I_i(\omega_i)$ — интенсивность излучения на частоте ω_i , $\Delta k_a = k_1 + k_1 - k_2 - k_a$, l — длина взаимодействия световых волн, а тензор нелинейной восприимчивости χ в случае сильного поглощения поляритонной волны может быть представлен в виде ¹⁴⁵

$$\chi = \chi^{(3)} + \frac{4\pi}{(\Delta k_{\text{п}} c / \omega_1 - \omega_2)^2 - \varepsilon(\omega_{\text{п}})} [\chi^{(2)}]^2, \quad (8.2)$$

где $\varepsilon(\omega_{\text{п}})$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, которая, например, для кубического многоатомного кристалла имеет следующий вид:

$$\varepsilon(\omega_{\text{п}}) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega_{\text{п}}^2 - i\omega_{\text{п}} \Gamma_j}.$$

Нелинейные восприимчивости второго, $\chi^{(2)}$, и третьего, $\chi^{(3)}$, порядков обладают значительной дисперсией в поляритонной области спектра. Дисперсия $\chi^{(2)}$ обсуждалась нами в разделе а) гл. 5, а информацию о дисперсии $\chi^{(3)}$ применительно к данному случаю читатель может получить, например, в работах ¹⁴⁴, ¹⁴⁵, ¹⁴⁷. Нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}$ определяет вклад прямых четырехфотонных процессов в интенсивность КАРС-сигнала, в то время как $\chi^{(2)}$ определяет вклад каскадных или двухступенчатых процессов. Прямой четырехфотонный процесс представляет собой смещение полей излучения трех лазеров так, что $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ и максимальная интенсивность этого процесса согласно (8.1) и (8.2) достигается при выполнении условия фазового синхронизма $\Delta k_a = 0$. Заметим, что в этом процессе поляритонные возбуждения не проявляются. Каскадные процессы представляют собой два последовательных трехфотонных процесса: а) рождение поляритона частоты $\omega_{\text{п}} = \omega_1 - \omega_2$ и б) рождение антистоксового фотона ω_a , сопровождаемое уничтожением поляритона: $\omega_a = \omega_1 + \omega_{\text{п}} = 2\omega_1 - \omega_2$. Наибольшая эффективность этого процесса согласно (8.1) и (8.2) достигается при выполнении условий синхронизма $\Delta k_{\text{п}} = 0$ и $\Delta k_a = 0$. В данном случае интенсивность КАРС-сигнала уже определяется параметрами поляритонов, так как $\Delta k_{\text{п}} = k_1 - k_2 - k_{\text{п}}$. Поскольку максимальная интенсивность рассеяния для каскадных и прямых процессов достигается при выполнении различных условий синхронизма, это дает возможность экспериментального разделения двух указанных процессов ¹⁴⁸.

Интересно отметить, что из-за когерентности рассеяния различные вклады, т. е. прямых и каскадных процессов, не суммируются, а интерферируют, приводя, вообще говоря, к значительной деформации КАРС-спектров как в ω -, так и в k -пространствах. Влияние эффектов интерференции на КАРС-спектры рассматривалось в работе ¹⁴⁶ и экспериментально было продемонстрировано в работе ¹⁴⁹ на примере кристалла LiIO_3 .

На рис. 32 в качестве примера, иллюстрирующего влияние интерференции, представлен КАРС-спектр на поляритах, полученный в кристалле LiIO_3 в k -пространстве при $\nu_1 - \nu_2 = 2300 \text{ см}^{-1}$ ¹⁴⁹. k -спектр был получен изменением направления волновых векторов излучения лазеров по отношению к оптической оси кристалла, что осуществлялось вращением исследуемого образца при неизменной геометрии рассеяния.

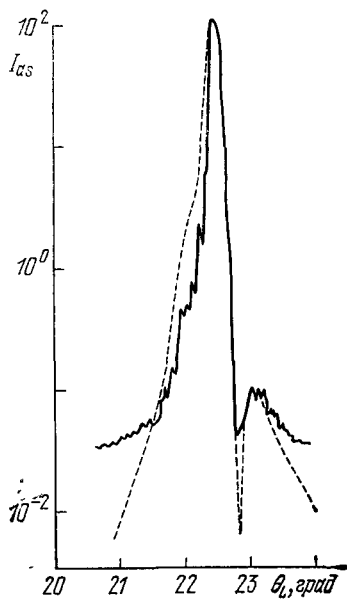


Рис. 32. КАРС-спектр в k -пространстве.

Сплошная кривая — экспериментальная, штриховая — результат расчета. θ_L — угол между волновым вектором k_L и оптической осью кристалла, I_{as} — интенсивность КАРС-сигнала в отн. ед.

Значительная асимметрия и наличие «провала» в спектре, представленном на рис. 32, свидетельствует о проявлении эффектов интерференции в КАРС-спектрах на поляритах. На этом же рисунке штриховой кривой показан расчетный спектр, полученный на основе теории¹⁴⁶. При расчете использовались выражения, соответствующие случаю слабой накачки и слабого поляритонного поглощения, который реализовывался в эксперименте. Заметим, что вид спектра существенным образом зависит от относительных вкладов прямых и каскадных процессов, определяемых отношением $\chi^{(3)}/[\chi^{(2)}]^2$. Очевидно, например, что интерференция исчезает, если исключить один из механизмов рассеяния. Поэтому величина отношения $\chi^{(3)}/[\chi^{(2)}]^2$ подбиралась таким образом, чтобы получить наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными данными.

Таким образом, для правильной интерпретации КАРС-спектров на поляритах необходимо учитывать возможность появления нескольких максимумов или возникновения асимметрии формы линии за счет интерференции прямых и каскадных процессов. Кроме этого, из формы линии КАРС спектров

можно определять абсолютный знак и относительную величину $\chi^{(3)}/[\chi^{(2)}]^2$.

Важным применением КАРС-спектроскопии является исследование поверхностных поляритонов. Дело в том, что исследование поверхностных поляритонов методом КР света связано с рядом трудностей, обусловленных тем, что рассеяние света на объемных поляритах «забивает» более слабое рассеяние на поверхностных поляритах⁸⁸. Поэтому КР света на поверхностных поляритах в объемных образцах получить не удастся. К настоящему времени известен лишь один эксперимент, в котором наблюдалось КР света на поверхностных поляритах, но не в объемном образце¹⁵⁰. В этом эксперименте для уменьшения интенсивности рассеяния света на объемных поляритах использовались тонкие монокристаллические пленки ($\sim 2500 \text{ \AA}$) кристалла GaAs, эпитаксиально выращенные на подложке из сапфира. Использование же тонких монокристаллических пленок наталкивается на технологические трудности, связанные с их изготовлением. При этом необходимо также учитывать, чтобы фононный спектр подложки был достаточно удален от области спектра поверхностных поляритонов исследуемой пленки.

При КАРС-спектроскопии происходит селективное когерентное возбуждение поверхностных поляритонов и поэтому интенсивность сигнала может существенно превышать интенсивность спонтанного КР света на

объемных поляритонах^{151, 152}, что позволяет проводить исследование поверхностных поляритонов в объемных образцах. В настоящее время уже проведен первый успешный эксперимент по наблюдению поверхностных поляритонов в объемном кристалле (GaP) методом КАРС-спектроскопии¹⁵². Таким образом, КАРС-спектроскопия, бесспорно, может оказаться весьма эффективным методом исследования поверхностных состояний *).

Интересно отметить также о возможности непосредственного измерения времен расфазировки поляритонных возбуждений методом КАРС-спектроскопии. Если, например, возбуждающие поля ω_1 и ω_2 внезапно выключить, то КАРС-сигнал будет затухать за время T_2 расфазировки поляритонов, сфазированных полями ω_1 и ω_2 . Таким образом, за КАРС ответственна поляризация среды на частоте ω_n , а не населенность уровня, что имеет место при обычном КР света. Для измерения времен релаксации и расфазировки возбуждений требуется применение лазеров сверхкоротких импульсов¹⁵⁵. При этом осуществляется возбуждение поляритонов двумя лазерами сверхкоротких импульсов, а пробный луч посылается на кристалл с некоторой задержкой. Из зависимости интенсивности КАРС-сигнала от задержки импульса пробного луча и определяют время расфазировки T_2 . При измерении аналогичной зависимости интенсивности некогерентного КР света можно определить также и время продольной релаксации T_1 . В работе¹⁵⁶ сообщается о первом успешном эксперименте по измерению времени жизни поляритонной моды в GaP вблизи частоты поперечного оптического фонона, которое составляет $5,5 \pm 0,5$ псек.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод КР света на поляритонах позволяет непосредственно измерять дисперсию диэлектрической проницаемости в широком спектральном диапазоне (от нескольких единиц до нескольких тысяч см^{-1}) и является весьма полезным при отнесении фундаментальных колебаний кристаллической решетки **). Следует отметить, что спектроскопия КР света на оптических фононах позволяет получать данные о дисперсии диэлектрической проницаемости лишь при использовании модели гармонического осциллятора. Однако исследования поляритонных спектров рассеяния в условиях ферми-резонанса показывают, например, что эффекты ангармонизма могут оказывать существенное влияние на дисперсию диэлектрической проницаемости, по крайней мере в области обертонов и составных тонов колебаний кристаллической решетки. Экспериментальные исследования поляритонного ферми-резонанса в настоящее время находятся в начальной стадии и носят в основном описательный характер. Для более полного понимания этого интересного явления необходимо довести исследования до такого уровня, чтобы можно было проводить количественные сравнения теоретических и экспериментальных данных.

Спектроскопия КР света под малыми углами позволяет исследовать спектры элементарных возбуждений и выявлять изменения, возникающие при взаимодействии между различными возбуждениями. При этом эффект увеличения интенсивности рассеяния света на возбуждениях, обладающих малым сечением рассеяния в области «пересечения» поляритонных ветвей, может играть важную роль с точки зрения обнаружения «слабых» в КР возбуждений. Нет принципиальных ограничений на возможность регистрации поляритонов с образованием «новых» волн в оптически активных

*) При таких исследованиях полезным может оказаться метод компенсации перезонансного фона в КАРС-спектрах, предложенный в работе¹⁶⁵.

**) Именно применительно к изучению этих вопросов и посвящено большинство из опубликованных к настоящему времени экспериментальных работ.

кристаллах⁹³ и магнанных поляритонов¹⁵⁷. Поляритонные спектры рассеяния в сегнетоэлектриках позволяют получать ценную информацию о фазовых переходах в кристаллах^{10, 17, 27, 44, 118, 119, 158, 166}. В частности, метод КР света под малыми углами представляется перспективным для выявления релаксационных процессов вблизи фазовых переходов¹⁵⁹. Когерентное антистоксово комбинационное рассеяние света, по-видимому, станет эффективным методом исследования поверхностных возбуждений.

С практической точки зрения спонтанное КР света под малыми углами является эффективным инструментом для поиска подходящих материалов для генераторов вынужденного КР света на поляритонах. Результаты недавних работ показывают¹⁶⁰, что перестраиваемые по частоте источники далекого инфракрасного диапазона на основе вынужденного КР света на поляритонах могут обладать параметрами, необходимыми для их успешного использования в экспериментальных исследованиях.

Таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния света под малыми углами, несомненно, является чрезвычайно перспективным методом^{9, 100, 161, 162, 164} для решения широкого круга задач физики твердого тела.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Henry C. H., Hopfield J. J.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 964.
2. Porto S. P. S., Tell B., Damen T. C.— Ibid., 1966, v. 16, p. 450.
3. Ushioda S., McMullen J. D.— Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 299.
4. Patel C. K. N., Slusher R. E.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 282.
5. D'Andres A., Fornari B., Mattei G., Paganone M., Scrocco M.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1972, v. 54, p. K131.
6. Bobrov A. V., Krauzman M.— J. Raman Spectr., 1973, v. 1, p. 365.
7. Митин Г. Г., Горелик В. С., Кулевский Л. А., Поливанов Ю. Н., Сущинский М. М.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1757.
8. Горелик В. С., Митин Г. Г., Сущинский М. М.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 823.
9. Claus R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1972, p. 50, p. 11.
10. Scott J. F., Fleury P. A., Worlock J. M.— Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 1288.
11. Scott J. F., Cheesman L. E., Porto S. P. S.— Ibid., 1967, v. 162, p. 834.
12. Fries J., Claus R.— J. Raman Spectr., 1973, v. 1, p. 71.
13. Puthoff H. E., Pantell R. H., Huth B. G., Chason M. A.— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 2144.
14. Клышко Д. Н., Пенин А. Н., Полковников Б. Ф.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 11, с. 11.
15. Claus R., Borstel G., Merten L.— Optics Comm., 1971, v. 3, p. 17.
16. Winter F. X., Claus R.— Ibid., 1972, v. 6, p. 22.
17. Rokni M., Wall L. S., Amzallag E., Chang T. S.— Sol. State Comm., 1972, v. 10, p. 103.
18. Posledovich M., Winter F. X., Borstel G., Claus R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, v. 55, p. 711.
19. Маврин Б. Н., Абрамович Т. Е., Стерин Х. Е.— ФТТ, 1972, т. 14, 1810, 3054.
20. Маврин Б. Н., Стерин Х. Е.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 16, p. 265.
21. Георгиев Г. М., Китаева Г. Х., Михайловский А. Г., Пенин А. Н., Рубинина Н. М.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 3524.
22. Акипетров О. А., Георгиев Г. М., Михайловский А. Г., Пенин А. Н.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 665.
23. Nicola J. H., Freetas J. A., Jr., Leite R. C. C.— Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 1379.
24. Pinczuk A., Burstein E., Ushioda S.— Ibid., 1969, v. 7, p. 139.
25. Burns G.— Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 43, p. 271.
26. Laughman L., Davis L. W., Nakamura T.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 3322.

27. Heiman D., Ushioda S.— Ibid., 1974, v. 9, p. 2122.
28. Claus R., Schrotter H. W., Hacker H. H.— Zs. Naturforsch., 1969, Bd. 24a, S. 1733.
29. Claus R.— Ibid., 1970, Bd. 25a, S. 306.
30. Asawa C. K., Barnoski M. K.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2682.
31. Otaguro W. S., Wiener-Avneer E., Arguello C. A., Porto S. P. S.— Ibid., 1971, v. 4, p. 4542.
32. Otaguro W. S., Wiener-Avneer E., Porto S. P. S., Smit J.— Ibid., 1972, v. 6, p. 3100.
33. Winter F. X., Phys. Lett. Ser. A, 1972, v. 40, p. 425.
34. Добржанский Г. Ф., Китаева В. Ф., Криндач Н. И., Кулевский Л. А., Поливанов Ю. Н., Полуэктов С. Н.— Квант. электрон., 1973, № 3, с. 65.
Dobrzhansky G. F., Kitaeva V. F., Krindach N. I., Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. N.— In Polaritons: Proc. of 1st. Taormina Research Conference on the Structure of Matter/Ed. E. Burstein, F. De Martini.— Taormina: 1972. — P. 65.
35. Кнейп К. Д., Понат Г. Э., Стрижевский В. Л., Яшкир Ю. Н.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 18, с. 89.
36. Kneipp K. D., Kuhmstedt R., Ponath H. E.— Exper. Techn. Phys. 1973, Bd. 21, S. 403.
37. Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. N.— J. Raman Spectr., 1975, v. 3, p. 239; In: Light Scattering in Solids: Proc. of Intern. Conference/Ed. M. Balkanski, R.C.C. Leite, S.P.S. Porto.— Brazil: 1975. — P. 462.
38. Понат Г. Э., Кнейп К. Д.— Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 696.
39. Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. N.— J. Raman Spectr., 1976, v. 5, p. 269.
40. Kneipp K., Warncke W., Ponath H. E., Klein J., Lau A., Chu Dinh Thu.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1974, v. 64, p. 589.
41. Leite R. C. C., Damen T. C., Scott J. F.— In: Light Scattering Spectra of Solids: Proc. of Intern. Conference/Ed. G.B.Wright.— N.Y.: Springer-Verlag, 1969.— P. 359.
42. Nicola J. H., Leite R. C. C.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 798.
43. Хашхожев З. М., Леманов В. В., Писарев Р. В.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 1208.
44. Chang T. C., Johnson B. C., Amzallag E., Pantell R. H., Rokhi M., Wall L. S.— Optics Comm., 1971, v. 4, p. 72.
45. Акципетров О. А., Георгиев Г. М., Митюшева И. В., Михайловский А. Г., Пенин А. Н.— ФТТ, 1975, т. 17, p. 1508.
46. Claus R.— Phys. Lett. Ser. A, 1970, v. 31, p. 299.
47. Claus R., Schrotter H. W.— Optics Comm., 1970, v. 2, p. 105.
48. Обуховский В. В., Стрижевский В. Л.— УФЖ, 1969, т. 14, с. 1463; ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 520.
49. Claus R., Nitsh W., Brandmuller J.— Цитир. в ³⁷ сб.— P. 571.
50. Shah J., Damen T. C., Scott J. F., Leite R. C. C.— Phys. Rev., 1971, v. 3, p. 4238.
51. Scott J. F., Damen T. C., Shah J.— Optics Comm., 1971, v. 3, p. 384.
52. Laughman L., Davis L. W.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 2590.
53. Абдуллаев А. А., Васильева А. В., Добржанский Г. Ф., Поливанов Ю. Н.— Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 108.
54. Китаева В. Ф., Кулевский Л. А., Поливанов Ю. Н., Полуэктов С. Н.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 23.
Kitaeva V. F., Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. N.— Цитир. в ³⁴ сб.— P. 69.
55. Клышко Д. Н., Кудов В. Ф., Пенин А. Н., Полковников Б. Ф.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 1846.
56. Китаева В. Ф., Кулевский Л. А., Поливанов Ю. Н., Полуэктов С. Н.— ДАН СССР, 1972, т. 107, 1322.
57. Георгиев Г. М., Михайловский А. Г., Пенин А. Н., Чумаш В. Н.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 2907.
58. Маврин Б. Н., Стерин Х. Е.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2774.
59. Burns G.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, с. 230.
60. Yamamoto M., Ito H., Inaba H.— Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 55, p. 303.
61. Belikova G. S., Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. N., Prokhorov K. A., Shigorin V. D., Shipulo G. P.— J. Raman Spectr., 1974, v. 2, p. 493.
62. Золин В. Ф., Самохин М. А.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2774.

63. Winter F. X., Wiesendanger E., Claus R.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1974, v. 64, p. 95.
64. Fukumoto T., Okamoto A., Hattori T., Mitsuishi A., Fukuda T.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 17, p. 427.
65. Winter F. X., Wiesendanger E., Claus R.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1975, v. 72, p. 189.
66. Bozinis D. G., Scalabrin A.— *Цитир. в*³⁷ *сб.*— P. 457.
67. Claus R., Winter F. X.— *Ibid.*— P. 485.
68. Ushioda S., Heiman D., Remeika J. P.— *Ibid.*— P. 457.
69. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.
70. Пуле А., Матъе Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов.— М.: Мир, 1973.
71. Barker A. S.— *Phys. Rev.*, 1964, v. 136, p. 1290.
72. Loudon R.— *Adv. Phys.*, 1964, v. 13, p. 423.
73. Merten L.— *Zs. Naturforsch.*, 1961, Bd. 16a, S. 447.
74. Lamprecht G., Merten L.— *Phys. Stat. Sol.*, 1969, v. 35, p. 353.
75. Merten L.— *Ibid.*, 1968, v. 30, p. 449.
76. Fray S., Johnson F. A., Jones R., Kay S., Oliver C. J., Pike E. P., Russell J., Sennet C., O'Shaughnessy J., Smith C.— *Цитир. в*⁴¹ *сб.*— P. 139.
77. Bond W. L.— *J. Appl. Phys.*, 1965, v. 36, p. 1674.
78. Добржанский Г. Ф., Кулевский Л. А., Поливанов Ю. Н., Прохоров К. А. Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1977, № 11, с. 27.
79. Umeagaki S., Tanaka S. L., Uchiyama T., Yabumoto S. Y.— *Opt. Comm.*, 1971, v. 3, p. 244.
80. Кузнецова Л. И., Кулевский Л. А., Поливанов Ю. Н., Прохоров К. А. Квант. электрон., 1975, т. 9, с. 2095.
Kuznetsova L. I., Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Prokhorov K. A.— *Цитир. в*³⁷ *сб.*— P. 494.
81. Акципетров О. А., Георгиев Г. М., Митюшева И. В., Михайловский А. Г., Пенин А. Н.— *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 2027.
82. Борн М., Вольф Э. Основы оптики.— М.: Наука, 1970.
83. Harris S. E.— *Proc. IEEE*, 1969, v. 57, p. 2096.
84. Scott J. F.— *Rev. Modern. Phys.*, 1974, v. 46, p. 83.
85. Мустель Е. Р., Парыгин В. Н. Методы модуляции и сканирования света.— М.: Наука, 1970.
86. Белоусов М. В.— *ФТТ*, 1973, т. 15, с. 1206.
87. Брыксин В. В., Мирлин Д. Н., Фирсов Ю. А.— *УФН*, 1974, т. 113, с. 29.
88. Агранович В. М.— *УФН*, 1975, т. 115, с. 199.
89. Сонин А. С., Васильева А. С. Электрооптические кристаллы.— М.: Атомиздат, 1971.
90. Кривошеков Г. В., Круглов С. В., Маренников С. И., Поливанов Ю. Н.— *Письма ЖЭТФ*, 1968, т. 7, с. 84.
91. Кривошеков Г. В., Круглов С. В., Маренников С. И., Поливанов Ю. Н.— *ЖЭТФ*, 1968, т. 55, с. 802.
92. Benson H. J., Mills D. L.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 1, p. 4835.
93. Агранович В. М., Гинзбург В. Л.— *ЖЭТФ*, 1971, т. 61, с. 1243.
94. Henry C. H., Garrett C. G. B.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 171, p. 1058.
95. Budin J. P., Goddard B., Duscuing J.— *IEEE J. Quantum Electron.*, 1968, v. QE-4, p. 831.
96. Стрижевский В. Л., Обуховский В. В.— *ЖЭТФ*, 1970, т. 58, с. 929.
97. Obukhovskii V. V., Ponath H., Strizhevskii V. L.— *Phys. Stat. Sol.*, 1970, v. 41, p. 837.
98. Strizhevskii V. L., Yashkir Yu. N., Ponath H. E.— *Ibid. Ser. B*, 1975, v. 69, p. 673.
99. Obukhovskii V. V., Ponath H., Strizhevskii V. L.— *Ibid.*, 1970, v. 41, p. 847.
100. Barker A. S., Loudon R.— *Rev. Mod. Phys.*, 1972, v. 44, p. 18.
101. Loudon R.— *Цитир. в*⁴¹ *сб.*— P. 25.
102. Burstein E., Ushioda S., Pinczuk A.— *Sol. Stat. Comm.*, 1968, v. 6, p. 407.
103. Burstein E., Ushioda S., Pinczuk A., Scott J. F.— *Цитир. в*⁴¹ *сб.*— P. 43.
104. Ushioda S., Pinczuk A., Burstein E., Mills D. L.— *Ibid.*— P. 347.

105. Кривошеков Г. В., Маренников С. И., Орлов В. А.— В кн. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике.— Ташкент: 1974.— С. 261.
106. Claus R.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1971, v. 42, p. 341.
107. Стрижевский В. Л.— *Вестник АН УРСР*, 1971, № 5, с. 22.
108. Strizhevskii V. L., Ronath H., Obukhovskii V. V. *Laser und ihre Anwendungen: Materialien Международной конференции.*— Дрезден: 1970.— С. 1081.
109. Ахманов С. А., Хохлов Р. В. Проблемы нелинейной оптики.— М.: Изд-во АН СССР, 1964.
110. Файн В. М. Квантовая радиофизика.— М.: Сов. радио, 1973.— Т. 1. Фотоны и нелинейные среды.
111. Бломберген Н. Нелинейная оптика.— М.: Мир, 1965.
112. Ярив А. Квантовая электроника и нелинейная оптика.— М.: Сов. радио, 1973.
113. Чернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика.— М.: Мир, 1976.
114. Ренна А. F., Chaves A., Da R. Andrade P., Porto S. P. S.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 13, p. 4907.
115. Ахманов С. А., Фадеев В. В., Хохлов Р. В., Чунаев О. Н.— *Письма ЖЭТФ*, 1967, т. 6, с. 575.
116. Клышко Д. Н., Криндач Д. П.— *ЖЭТФ*, 1968, т. 54, с. 697.
117. Harris S. E., Oshman M. K., Byer R. L.— *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 18, p. 732.
118. Magde D., Mahr H.— *Ibid.*, p. 905.
119. Tominaga Y., Nakamura T.— *Sol. State Comm.*, 1974, v. 15, p. 1193.
120. Tominaga Y., Nakamura T.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1975, v. 39, p. 746.
121. Ben-Amar A., Wiener-Avneer E.— *Appl. Phys. Lett.*, 1975, v. 27, p. 410.
122. Johnson W. D., Jr., Kaminow I. P.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 188, p. 1209.
123. Mooradian A., McWhorter A. L.— *Цитир. в* ⁴¹ сб.— P. 297.
124. Faust W. L., Henry C. H.— *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 17, p. 1265.
125. Faust W. L., Henry C. H., Eick R. H.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 173, p. 781.
126. Braffman O., Mitra S. S.— *Ibid.*, 1968, v. 171, p. 931.
127. Damen T. C., Porto S. P. S., Tell B.— *Ibid.*, 1966, p. 142, p. 570.
128. Montgomery G. P. Jr., Giallorenzi T. C.— *Ibid. Ser. B*, v. 8, p. 808.
129. Varga B. B.— *Ibid. Ser. A*, 1965, v. 137, p. 1896.
130. Гуревич Л. Э., Тарханян Р. Г.— *ФТП*, 1972, т. 6, с. 1895.
131. Wolff P. A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 1, p. 950.
132. Blum F. A.— *Ibid.*, p. 1125.
133. Ohtaka K.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1973, v. 57, p. 51.
134. Nitsch W., Claus R.— *Zs. Naturforsch.*, 1974, Bd. 29a, S. 1017.
135. Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L. S.— *Ibid.*, 1972, Bd. 27a, S. 1187.
136. Harvey K. B., McQuaker N. R.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 55, p. 4390.
137. Митин Г. Г., Горелик В. С., Сущинский М. М.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 2956.
138. Agranovitch V. M., Lalov I. I.— *Sol. State Comm.*, 1976, v. 19, p. 503.
139. Nitsch W.— *Zs. Naturforsch.*, 1975, Bd. 30a, S. 537.
140. Mills D. L., Maradudin A. A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 1, p. 903.
141. Mills D. L., Oitman J.— *Sol. State Comm.*, 1969, v. 7, p. 1143.
142. Andrea A. D., Fornari B., Mattei G., Mattioli L., Paganou M.— *Ibid.*, 1976, v. 18, p. 949.
143. Фишер Р., Кулевский Л. А.— *Квант. электрон.*, 1977, т. 4, с. 245.
144. Агранович В. М. Дополнение к кн.: Пуле А., Матье Ж.-П.— *Колебательные спектры и симметрия кристаллов.*— М.: Мир, 1973.— С. 408.
145. Cohen M. H., Ruvalds J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1969, v. 23, p. 1378.
146. Ruvalds J., Zawadowski A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 2, p. 1172.
147. Ngai K. L., Ganguly A. K., Ruvalds J.— *Ibid.*, 1974, v. 10, p. 3280.
148. Pine A. S., Dresselhaus G.— *Ibid.*, 1969, v. 188, p. 1489.
149. Coffinet J. P., De Martini F.— *Phys. Rev. Lett.*, 1969, v. 22, p. 60.
150. De Martini F., Lerfo J.— *Sol. State Comm.*, 1971, v. 9, p. 1779.
151. Wynne J. J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 29, p. 650.
152. Wynne J. J.— *Comm. Sol. State Phys.*, 1975, v. 7, p. 71.
153. Стрижевский В. Л., Яшкир Ю. Н.— *Квант. электрон.*, 1975, т. 2, с. 995.
154. Клышко Д. Н.— *Ibid.*, с. 265.
155. Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш., Суходольский А. Т.— *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, 1976, № 12, с. 16.

149. Поливанов Ю. Н., Суходольский А. Т.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 240.
150. Evans D. J., Ushioda S., McMullen J. D.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 369.
Prieur J. Y., Ushioda S.— Ibid., 1975, v. 34, p. 1012.
151. Лихолит Н. И., Стрижевский В. Л., Яшкир Ю. Н.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 457.
Ахмедиев Н. И.— Ibid., с. 1354.
De Martini F., Shen Y. R.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 216.
152. De Martini F., Giuliani G., Mataloni P., Palange E., Shen Y. R.— Ibid., v. 37, p. 440.
153. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1306.
154. Лескова Т. А., Маврин Б. Н., Стерин Х. Е.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 3656.
155. Laubereau A., Kaiser W.— Optoelectronics, 1974, v. 6, p. 1.
156. Laubereau A., Von der Linde D., Kaiser W.— Optics Comm., 1973, v. 7, p. 173.
157. Manohar C., Venkataraman G.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1993.
Sarmiento E. F., Tilley D. R.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 2943.
158. Акципетров О. А., Китаева Г. Х., Пеннин А. Н.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1001.
159. Merten L., Andrade P. R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1974, Bd. 62, S. 641.
160. Piestrup M. A., Fleming R. N., Pantell R. H.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 26, p. 418.
161. Scott J. F.— Amer. J. Phys., 1971, v. 39, p. 1360.
162. Claus R., Merten L., Brandmuller J. Light Scattering by Phonon — Polaritons.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1975.— (Springer Tracts in Modern Physics).
163. Винокуров В. А., Кляго С. С., Поливанов Ю. Н., Прохоров К. А.— Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 1602.
164. Claus R.— Spectrosc. Lett., 1976, v. 9, p. 575.
165. Поливанов Ю. Н., Суходольский А. Т.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 164.
166. Penna A. F., Chaves A., Porto S. P. S.— Solid State Comm., 1976, v. 19, p. 491.