*ЖЭТФ, 1998, том 114, вып. 4(10), стр. 1393–1406* 

# О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ СООТНОШЕНИЙ КРАМЕРСА–КРОНИГА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОЧНОЙ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ

*М. И. Страшникова, Е. В. Моздор**

***Институт физики Национальной академии наук Украины***
***252650, Киев, Украина***
***Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины***
***252650, Киев, Украина***

Поступила в редакцию 11 ноября 1997 г.

Проанализирована правомочность применения соотношений Крамерса–Кронига к средам, в которых существенна пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости и возникают пекаровские добавочные световые волны. Расчеты выполнены в широком диапазоне изменения значений константы затухания экситонов $\Gamma$ при наличии и отсутствии «мертвого слоя» на поверхности кристалла. Определены условия, при которых использование соотношений Крамерса–Кронига для вычисления оптических констант вещества дает правильные результаты.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В основополагающей работе [1] Пекар рассмотрел взаимодействие света со средами, в которых существенна пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, \mathbf{K})$ в экситонной области спектра. Он впервые предсказал добавочные световые волны и высказал новую точку зрения на экситонное поглощение света. Согласно [1, 2], это поглощение «обусловлено переходами системы из созданных светом экситонных состояний в какие-либо другие состояния, кроме исходного. Если эти переходы совершаются с высвечиванием, то имеет место комбинационное рассеяние первичного света. Если эти переходы совершаются термически с возбуждением тепловых колебаний, то имеет место обычное поглощение света.» Таким образом, поглощение связано с конечностью времени жизни экситона по отношению к безызлучательным переходам. Если таких переходов нет, то поглощения не будет, как бы ни была велика сила осциллятора.

Теория, следовательно, предсказывала, что возможны большая дисперсия показателя преломления при сильной связи экситонов с фотонами (при большой силе осциллятора перехода) и в то же время очень малое поглощение энергии, если связь экситонов с фононами слаба (при слабых безызлучательных переходах). Поэтому Пекар неоднократно подчеркивал, что если существенна пространственная дисперсия $\varepsilon$, то определять силу осциллятора экситонного перехода следует не по площади под кривой поглощения, а только по кривизне дисперсионной кривой показателя преломления. Такое положение фактически означает нарушение классических соотношений Крамерса–Кронига.

*E-mail: class@class.semicond.kiev.ua

Эти соотношения устанавливают интегральную связь между действительной и мнимой частями диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ [3]:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \fint_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(x)dx}{x - \omega}, \tag{1}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} \fint_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'(x) - 1}{x - \omega} dx. \tag{2}$$

Здесь интеграл от $-\infty$ до $+\infty$ понимается в смысле его главного значения. Соотношения Крамерса–Кронига были выведены на основании принципа причинности в случае локальной связи между возбуждающей электромагнитной волной и откликом кристалла. Это значит, что поляризация среды $\mathbf{P}$ в данной точке определяется значением напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ в данный момент времени и во все ему предшествующие моменты в той же точке пространства. Как показано в [3], во всей верхней полуплоскости комплексной переменной $\tilde{\omega}$ функция $\varepsilon(\tilde{\omega})$ является однозначной, нигде не обращающейся в бесконечность, т. е. не имеющей особых точек. Именно для такой функции Крамерс [4] и Крониг [5] получили соотношения (1), (2).

Если учесть, что $\varepsilon'(\omega)$ — четная, а $\varepsilon''(\omega)$ — нечетная функции $\omega$, то соотношения (1), (2) можно привести к виду, который удобен для сравнения эксперимента с теорией, т. е. для вещественных положительных $\omega$:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \fint_{0}^{\infty} \frac{x\varepsilon''(x)dx}{x^2 - \omega^2}, \tag{3}$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \fint_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon'(x)}{x^2 - \omega^2} dx. \tag{4}$$

Диэлектрическая проницаемость выражается, как известно, через квадрат комплексного показателя преломления $\tilde{n} = n + i\kappa$:

$$\varepsilon = \tilde{n}^2, \quad \varepsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon'' = 2n\kappa.$$

Действительная и мнимая части $\tilde{n}$, т. е. показатель преломления $n$ и коэффициент поглощения $\kappa$, также связаны интегральными соотношениями [6–8]:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \fint_{0}^{\infty} \frac{x\kappa(x)dx}{x^2 - \omega^2}, \tag{5}$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \fint_{0}^{\infty} \frac{n(x)}{x^2 - \omega^2} dx. \tag{6}$$

В принципе, если измерить спектр поглощения вещества, можно рассчитать дисперсию его показателя преломления, и наоборот.

На практике в спектроскопии очень широко используется, кроме того, интегральная связь между коэффициентом отражения $R(\omega)$ и изменением фазы световой волны при отражении $\theta(\omega)$ [6]:

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln\sqrt{R(x)}}{x^2-\omega^2} dx, \tag{7}$$

$$\ln\sqrt{R(\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x\theta(x)dx}{x^2-\omega^2}. \tag{8}$$

Здесь $R = \tilde{r}\tilde{r}^*$, где $\tilde{r} = |\tilde{r}|\exp(i\theta)$ — амплитудный коэффициент отражения. На основании этих соотношений и формул Френеля, выражающих $R$ и $\theta$ через оптические постоянные $n$ и $\kappa$, можно по измеренному спектру отражения рассчитать оптические константы вещества в случаях, когда их измерение затруднено. В простейшем случае нормального падения формулы Френеля имеют вид

$$R = \frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2+\kappa^2}, \tag{9}$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2\kappa}{n^2+\kappa^2-1}. \tag{10}$$

Когда существенна пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости, связь между возбуждением и откликом кристалла нелокальна, т. е. поляризация среды $\mathbf{P}$ в данной точке пространства определяется значением напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ не только в той же точке, но и во всем бесконечном пространстве. В этом случае строго можно говорить лишь о «ядре поляризуемости», которое определяется интегральной зависимостью между поляризацией среды и напряженностью электрического поля. При этом диэлектрическая проницаемость $\varepsilon$ оказывается зависящей не только от частоты, но и от волнового вектора $\mathbf{K} = \tilde{\mathbf{n}}\omega/c$ световой волны в кристалле. Как показал Пекар [1, 2], в этом случае появляются добавочные световые волны, или волны Пекара [9], и $\varepsilon(\omega, \mathbf{K}(\omega))$ становится неоднозначной функцией частоты, так как для каждого значения $\omega$ получаются два значения $\varepsilon(\omega, \mathbf{K}(\omega))$, соответствующие распространению в кристалле двух волн. В этом случае практическое применение соотношений (1), (2) становится невозможным даже с формальной точки зрения, поскольку неясно, какие именно значения $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, либо их комбинации, следует подставлять в эти соотношения.

При независимых переменных $\omega$ и $\mathbf{K}$ обобщение соотношений Крамерса–Кронига на среды с пространственной дисперсией впервые было дано Леонтовичем [10]. Далее вопрос рассматривался в работах Давыдова [11], Мида [12], Гинзбурга, Меймана и Аграновича [13, 14]. Очень важным этапом в этих исследованиях было появление цикла работ Соловьева с соавт. [15–19], в которых выведены дополненные дисперсионные соотношения (см. ниже).

Целью настоящей работы было установление границ применимости соотношений Крамерса–Кронига (3)–(8) к средам, в которых существенна пространственная дисперсия $\varepsilon$. Для этого показано, насколько ошибочны могут оказаться оптические постоянные, если они рассчитаны по соотношениям (3)–(8) для кристалла, в котором актуальны добавочные световые волны Пекара. Далее выяснено, какие же именно характеристики среды соответствуют величинам, рассчитанным по соотношениям Крамерса–Кронига. И, наконец, определены значения параметров теории и экспериментальные условия, при которых использование этих соотношений становится правомочным.

## 2. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЕННЫХ КРИВЫХ $n(\omega)$ И $\kappa(\omega)$ С РАССЧИТАННЫМИ ПО СООТНОШЕНИЯМ КРАМЕРСА–КРОНИГА

Невыполнимость соотношений Крамерса–Кронига в области экситонного поглощения при низких температурах была обнаружена на молекулярных кристаллах [20] и в кристалле CdS [21, 22]. В этих работах сравнивались размах кривой дисперсии показателя преломления $n(\omega)$ и максимальный коэффициент поглощения $\kappa^{max}$, которые, согласно соотношениям Крамерса–Кронига, должны быть примерно равны. Однако в эксперименте размах $n(\omega)$ всегда был больше, чем $\kappa^{max}$ (в работе [22] — примерно на порядок). Кроме того, согласно соотношениям Крамерса–Кронига, как показано в [23], внутри полосы поглощения обязателен участок аномальной дисперсии. В то же время прямые измерения дисперсии в области $1A$-экситона кристалла CdS при 4.2 K, впервые выполненные в работе [24], показали, что такого участка нет. В настоящей работе проведено более подробное и тщательное сравнение экспериментальных кривых с рассчитанными по соотношениям Крамерса–Кронига в максимально доступном для нас спектральном диапазоне.

Экспериментально измеренный спектр коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$ в области $1A$-, $1B$- и $2A$-экситонных состояний кристалла CdS при 4.2 K представлен на рис. 1*а* кривой *1*. Он был измерен на монокристалле CdS толщиной 0.18 мкм в работе [25]. На основании этого спектра по соотношению (5) была рассчитана дисперсия показателя преломления $n(\omega)$ в этом же спектральном интервале. При расчете в соотношении (5) единица была заменена фоновым показателем преломления $n_0$, учитывающим вклад в $n$ всех остальных резонансов, кроме рассматриваемого. Полученная зависимость изображена кривой *3*. На том же рисунке кривой *2* представлена дисперсия $n(\omega)$, измеренная экспериментально. Приведена усредненная кривая, полученная в разных ра-

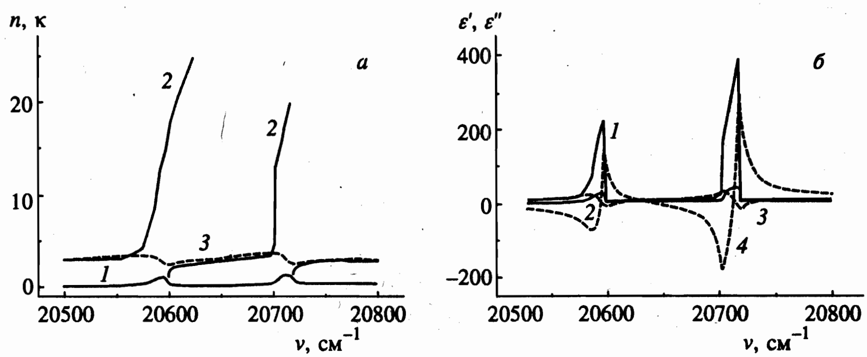


**Рис. 1.** *а* — Зависимость экспериментально измеренной дисперсии $n(\omega)$ (кривая *2*) и рассчитанной на основании спектра поглощения $\kappa(\omega)$ (кривая *1*) по соотношению (5) (кривая *3*). *б* — Зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$, полученные из экспериментально измеренных $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ (кривые *1* и *2*), и рассчитанные по соотношениям (3) и (4) (кривые *3* и *4*). По оси абсцисс отложено волновое число $\nu = 1/\lambda = \omega/2\pi c$

ботах разными экспериментальными методами: 1) с помощью интерферометра Жамена, скрещенного со спектрографом, и двулучепреломления [24, 26], 2) методом призмы на тончайшем клинообразном монокристалле [27–29], 3) на основании интерференции Фабри–Перо [30].

Как видно из рисунка, рассчитанные зависимости содержат участок аномального изменения $n(\omega)$ в интервале полуширин полос поглощения, и размах их примерно равен максимальному значению $\kappa^{max}$. В то же время экспериментально измеренные кривые не имеют аномального участка, а размах их существенно больше, чем $\kappa^{max}$. Кроме того, в эксперименте зафиксировано одновременное прохождение через кристалл двух волн с разными $n$, тогда как из соотношения (5) следует существование лишь одной волны. Таким образом, на рис. 1*а* продемонстрировано, насколько отличается дисперсия $n(\omega)$, рассчитанная по соотношениям Крамерса–Кронига, от измеренной экспериментально для случая, когда существенна пространственная дисперсия $\varepsilon(\omega, \mathbf{K})$.

По измеренным экспериментально значениям $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ можно вычислить действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости. Эти зависимости представлены на рис. 1*б* соответственно кривыми *1* и *2* (сплошные линии). При вычислении для каждой частоты мы брали лишь одно из измеренных значений $n(\omega)$, а именно, значение $n$ той волны, интенсивность которой была больше. Поэтому, начиная с продольной частоты $\omega_L = 20600$ см$^{-1}$, значения $n$ второй волны отбрасывались. В то же время на основании зависимости $\varepsilon''(\omega)$ по соотношению (3) можно рассчитать кривую $\varepsilon'(\omega)$, а по (4) на основании $\varepsilon'(\omega)$ — кривую $\varepsilon''(\omega)$. Результаты такого расчета изображены на том же рисунке соответственно кривыми *3* и *4*. Видно кардинальное расхождение кривых *1* и *3*, а также *2* и *4* между собой, которое и показывает ошибочность использования соотношений (3), (4) в случаях, когда существенна пространственная дисперсия $\varepsilon(\omega, \mathbf{K})$.

Следует обратить внимание на то, что условие выполнимости соотношений Крамерса–Кронига, сформулированное в книге [14], при этом еще не нарушено. Согласно [14], особенность у тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K})$ в верхней полуплоскости комплексной $\tilde{\omega}$, «по всей вероятности, может появиться лишь в случае нарушения условия $Ka \ll 1$, где $a$ — постоянная решетки или другой характерный размер». (При $n = 10$ имеем $aK = 0.063$, при $n = 20$ $aK = 0.126$.) Следовательно, именно присутствие добавочной световой волны является причиной невыполнимости соотношений Крамерса–Кронига, а не нарушение вышеуказанного условия.

## 3. СРАВНЕНИЕ КРИВЫХ ДИСПЕРСИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕКАРОВСКОЙ ТЕОРИИ С РАССЧИТАННЫМИ ПО СООТНОШЕНИЯМ КРАМЕРСА–КРОНИГА

Мы провели проверку применимости соотношений (5) и (6), а следовательно, и (3) и (4), к рассчитанным по теории Пекара кривым дисперсии и поглощения в области $1A$-экситона кристалла CdS при разных значениях константы затухания Г. Остальные параметры теории были выбраны такими, чтобы получить наилучшее согласие рассчитанных и экспериментально измеренных кривых $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ в области $1A$-экситона при 4.2 K. Для наилучшей аппроксимации пришлось учесть в явном виде влияние ближайших $1B$- и $2A$-экситонов на частотную зависимость фоновой диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(\omega)$ в области $1A$-экситона. Эффекты пространственной дисперсии в области $1B$- и $2A$-экситонов не учитывались, и зависимость $\varepsilon(\omega)$ была записана в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(\omega) + \frac{\Delta_{LT}^{1A}\varepsilon_0}{\omega_0^{1A} + \hbar K^2/2M^{1A} - \omega - i\Gamma^{1A}}, \tag{11}$$

где

$$\varepsilon_0(\omega) = \varepsilon_0\left(1 + \frac{\Delta_{LT}^{1B}}{\omega_0^{1B} - \omega - i\Gamma^{1B}} + \frac{\Delta_{LT}^{2A}}{\omega_0^{2A} - \omega - i\Gamma^{2A}}\right). \tag{12}$$

Здесь $\varepsilon_0 = 7.74$, продольно-поперечное расщепление $\Delta_{LT}^{1A} = 16$ см$^{-1}$, резонансная частота $\omega_0^{1A} = 20584.0$ см$^{-1}$, $\Gamma^{1A} = 2$ см$^{-1}$, $M^{1A} = 0.8m_e$, $\Delta_{LT}^{1B} = 12$ см$^{-1}$, $\omega_0^{1B} = 20707$ см$^{-1}$, $\Gamma^{1B} = 6$ см$^{-1}$, $\Delta_{LT}^{2A} = 2$ см$^{-1}$, $\omega_0^{2A} = 20770$ см$^{-1}$, $\Gamma^{2A} = 8$ см$^{-1}$.

Решение дисперсионного уравнения с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon$, задаваемой (11), определяется формулой Пекара [1]:

$$\tilde{n}_\pm^2 = \frac{1}{2}\left[\mu + \varepsilon_0(\omega)\right] \pm \sqrt{\frac{1}{4}\left[\mu - \varepsilon_0(\omega)\right]^2 + b}, \tag{13}$$

где

$$\mu = \alpha(\omega - \omega_0^{1A} + i\Gamma^{1A}), \quad b = \alpha\Delta_{LT}^{1A}\varepsilon_0, \quad \alpha = \frac{2M^{1A}c^2}{\hbar(\omega_0^{1A})^2}.$$

Двухволновая кристаллооптика Пекара переходит в одноволновую классическую, начиная с некоторого критического значения константы затухания $\Gamma_{cr}$ [31, 32]. Заметим, что функция $\tilde{n}_\pm^2$ имеет точку ветвления в плоскости комплексной переменной $\tilde{\omega} = \omega' + i\omega''$, положение которой определяется, если подкоренное выражение в (13) приравнять нулю. Ниже приведен анализ движения точки ветвления в комплексной плоскости при возрастании $\Gamma$, проведенный Писковым (в работе [33] положение точки ветвления в плоскости $\tilde{\omega} = \omega' + i\omega''$ остается фиксированным):

$$\omega' = \omega_0 + \varepsilon_0/\alpha, \quad \omega'' = \sqrt{\Delta_{LT}\varepsilon_0/\alpha} - \Gamma. \tag{14}$$

При $\Gamma = \Gamma_{cr} = \sqrt{\Delta_{LT}\varepsilon_0/\alpha}$ $\omega'' = 0$, и точка ветвления находится на действительной оси на частоте $\omega' = \omega_{cr} = \omega_0 + \varepsilon_0/\alpha$. При этом $\tilde{n}_+(\omega_{cr}, \Gamma_{cr}) = \tilde{n}_-(\omega_{cr}, \Gamma_{cr})$, и дисперсионные кривые пересекаются для действительных значений $\tilde{\omega}$ (ниже для простоты $\omega'$ будем обозначать $\omega$ ). При $\Gamma < \Gamma_{cr}$ точка ветвления находится в верхней полуплоскости комплексной частоты $\tilde{\omega}$, а при $\Gamma > \Gamma_{cr}$ переходит в нижнюю полуплоскость. Поэтому при $\Gamma < \Gamma_{cr}$ контур интегрирования $C$, проходящий по действительной оси и замыкающийся на бесконечности, включает в себя особую точку, и обычные соотношения Крамерса–Кронига вида (3), (4) не могут быть применены. При $\Gamma > \Gamma_{cr}$ точка ветвления находится за пределами контура интегрирования, и соотношения Крамерса–Кронига могут быть справедливыми. Однако им теперь удовлетворяет лишь одна из волн, имеющая классические пределы и классическую форму, а другая, у которой при $\omega \to \infty$ величина $n$ тоже стремится к бесконечности, не удовлетворяет условию конечности функции, и для нее нельзя записать соотношения Крамерса–Кронига.

Это положение иллюстрируется результатами расчетов, представленными на следующих рисунках. На рис. 2*а, б* для сравнения приведены пекаровские кривые $n(\omega)$,

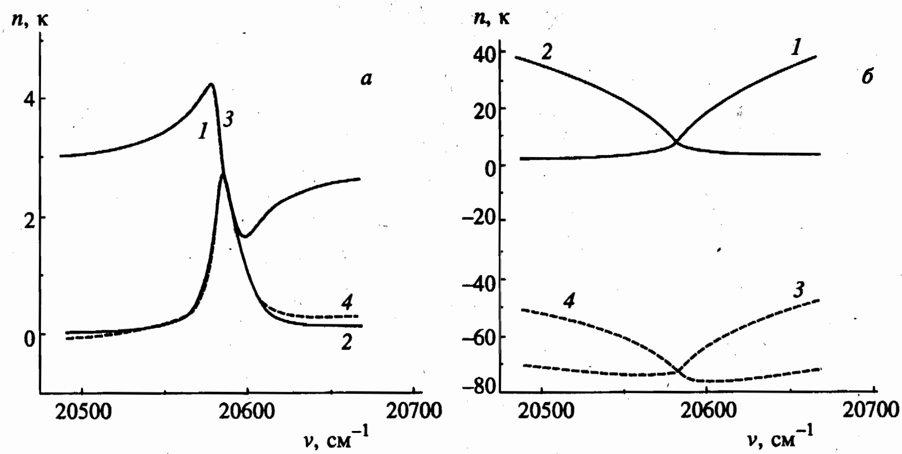


**Рис. 2.** Пекаровские зависимости $n(\omega)$ (кривые *1*), $\kappa(\omega)$ (кривые *2*) и рассчитанные на их основе по соотношениям (5) и (6) (кривые *3* и *4* соответственно) для волны «плюс-минус» (*а*) и «минус-плюс» (*б*); $\Gamma > \Gamma_{cr}$

$\kappa(\omega)$ и рассчитанные по соотношениям (5), (6) при значении $\Gamma = 8$ см$^{-1}$, которое больше, чем $\Gamma_{cr} = 5.64$ см$^{-1}$. На рис. 2*а* показаны результаты расчета, проведенного для классической волны, которая при $\omega < \omega_{cr}$ является пекаровской волной «плюс», соответствующей положительным значениям корня в (13), а при $\omega > \omega_{cr}$ — волной «минус», соответствующей отрицательным значениям корня. Мы будем ее в дальнейшем называть волной «плюс-минус». На рис. 2*б* аналогичное сравнение можно провести для неклассической волны, которая при $\omega < \omega_{cr}$ является пекаровской волной «минус», а при $\omega > \omega_{cr}$ — волной «плюс». В дальнейшем мы будем ее называть волной «минус-плюс». Сравнение показывает, что рассчитанные по соотношениям (5) и (6) зависимости $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, изображенные штриховыми линиями, хорошо согласуются с соответствующими исходными кривыми (сплошные линии) в случае классической волны и абсолютно не совпадают с соответствующими кривыми для волны неклассической. При возбуждении кристалла светом амплитуда неклассической волны стремится к нулю [32].

Как отмечалось в работе [11], если в среде могут распространяться два типа волн, различающихся значениями $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, то «каждой такой волне можно сопоставить свое значение $\varepsilon(\omega)$». Поэтому мы провели сравнение кривых $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ для каждой из волн с их частотной зависимостью, рассчитанной по соотношениям (3) и (4). Оказалось, что для классической волны эти соотношения выполняются, а для неклассической — нет.

В связи с этим уместно процитировать работу Давыдова [11]. «При наличии пространственной дисперсии показатель преломления и коэффициент поглощения обычных поперечных волн удовлетворяют обычным соотношениям Крамерса–Кронига. Для дополнительных поперечных волн в некоторых областях частот величины $n, \kappa$ и $\varepsilon$ принимают бесконечные значения, т. е. теряют физический смысл макроскопических характеристик среды. Следовательно, функция $\varepsilon(\omega)$ не является аналитической в верхней полуплоскости переменной $\tilde{\omega}$, включающей вещественную ось, и для нее нельзя написать интегральное соотношение типа Крамерса–Кронига.» Как видно из рис. 2, это утверждение действительно справедливо для $\Gamma > \Gamma_{cr}$, когда можно во всем частот-

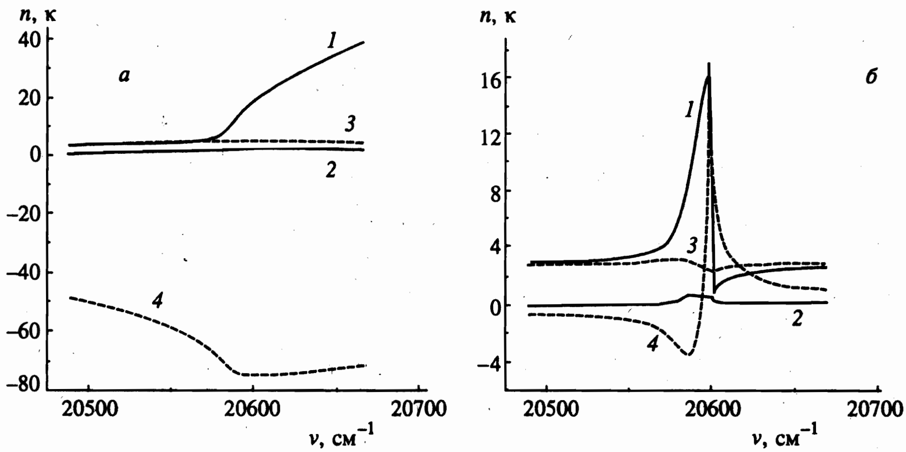


**Рис. 3.** То же, что на рис. 2, при $\Gamma < \Gamma_{cr}$ для волн «плюс» (*а*) и «плюс-минус» со стыковкой решений на $\omega_l$ (*б*)

ном диапазоне говорить об основной и дополнительной волнах. Еще раз подчеркнем, что при этом амплитуда добавочной волны стремится к нулю. Однако при значениях $\Gamma < \Gamma_{cr}$ ситуация сложнее, поскольку каждая из двух волн в зависимости от частотного интервала является или основной (с преобладающей амплитудой), или дополнительной (с меньшей амплитудой), либо амплитуды обеих волн равны, и нельзя сказать, какая из них основная, а какая дополнительная.

Мы провели целую серию расчетов при $\Gamma = 1$ см$^{-1} < \Gamma_{cr}$. Сначала рассчитывались пекаровские кривые $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, затем к ним применялись соотношения Крамерса–Кронига (5) и (6) и полученные зависимости сравнивались с исходными. Такое сравнение было выполнено для волны «плюс», волны «минус», волны «минус-плюс» и волны «плюс-минус». Кроме того, был рассмотрен также случай составной волны, у которой переброс с ветви «плюс» на ветвь «минус» происходит на частоте $\omega_l$. Мы выбрали дополнительно последний вариант расчета исходя из результатов работы Ахмедиева [33], в которой получена хорошая аппроксимация контура интегрального поглощения $1A$-экситона CdS с помощью такой волны.

Оказалось, что ни в одном из рассмотренных случаев нет совпадения исходных и рассчитанных зависимостей. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведены результаты двух вариантов счета. Аналогичные результаты получены и для $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$.

Таким образом, соотношения Крамерса–Кронига хорошо выполняются, если добавочная волна становится несущественной. Однако, если амплитуды обеих волн сравнимы, эти соотношения не выполняются ни для каждой из волн в отдельности, ни для какой-либо их комбинации, в том числе «классической».

## 4. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ, РАССЧИТАННЫХ ПО ТЕОРИИ ПЕКАРА

Согласно теории Пекара [1, 2, 34–36], спектры отражения $R(\omega)$ и изменения фазы световой волны при отражении $\theta(\omega)$ описываются классическими формулами Френеля (9) и (10), если в них вместо $n$ и $\kappa$ подставить «эффективные» значения $n^{eff}$ и $\kappa^{eff}$, где

$$\tilde{n}^{eff} = n^{eff} + i\kappa^{eff} = \frac{\tilde{n}_+}{1-\tilde{q}} + \frac{\tilde{n}_-}{1-1/\tilde{q}} \equiv \frac{\varepsilon_0 + \tilde{n}_+\tilde{n}_-}{\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-},$$
$$\tilde{q} = |q|e^{i\Phi} = -\frac{E_-}{E_+} = \frac{\varepsilon_0 - \tilde{n}_+^2}{\varepsilon_0 - \tilde{n}_-^2}. \tag{15}$$

На рис. 4*а* представлены спектральные зависимости $n^{eff}(\omega)$ и $\kappa^{eff}(\omega)$ в области $1A$-экситона кристалла CdS (кривые *1, 2*). Они рассчитаны для тех же значений параметров теории, что в разд. 3. Затем по соотношениям (6) и (5) была рассчитана пара сопряженных им по соотношениям Крамерса–Кронига величин (кривые *3* и *4*). Видно, что согласие между зависимостями *1* и *3*, а также *2* и *4* очень хорошее. Таким образом, можно считать, что (5) и (6) выполняются, если их применять к «эффективным» значениям $n^{eff}$ и $\kappa^{eff}$.

Подчеркнем, что $n^{eff}$ и $\kappa^{eff}$ резко отличаются от показателей преломления волн «плюс» и «минус», актуальных для света, прошедшего через кристаллическую пластинку, что и подтверждается экспериментальными измерениями (сравните рис. 1 и рис. 4*а*). Поэтому такие фундаментальные оптические характеристики как $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, вычисленные по этим значениям, будут неверными. Если формально по аналогии с одноволновой теорией записать $(\varepsilon'')^{eff} = 2n^{eff}\kappa^{eff}$, то эта величина никоим образом не описывает энергетические потери в кристалле. Так, в предельном случае $\Gamma = 0$ поглощение света не происходит, а величина $(\varepsilon'')^{eff}$ отлична от нуля и довольно значительна. Тем не менее связь между $(\varepsilon')^{eff} = (n^{eff})^2 - (\kappa^{eff})^2$ и $(\varepsilon'')^{eff}$ описывается соотношениями (3) и (4).

Далее по теории Пекара на основании «эффективных» значений $n^{eff}$ и $\kappa^{eff}$ были рассчитаны спектры отражения $R^P(\omega)$ и фазы отраженной волны $\theta^P(\omega)$ (кривые *1* и *2* на рис. 4*б*). К этим спектрам были применены соотношения Крамерса–Кронига (8) и

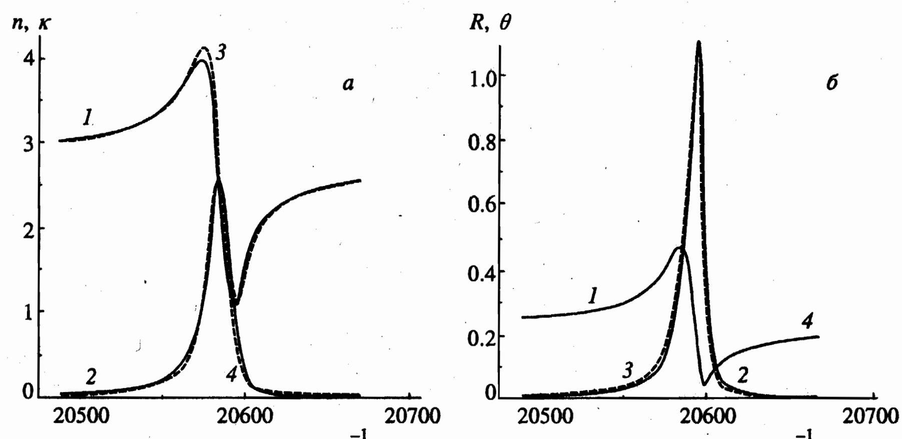


**Рис. 4.** *а* — Пекаровские зависимости $n^{eff}(\omega)$ (кривая *1*) и $\kappa^{eff}(\omega)$ (кривая *2*) и зависимости, рассчитанные на их основе по соотношениям (5) и (6) (кривые *3* и *4*). *б* — Пекаровские зависимости $R(\omega)$ (кривая *1*) и $\theta(\omega)$ (кривая *2*) и зависимости, рассчитанные на их основе по соотношениям (7) и (8) (кривые *3* и *4*). Без «мертвого слоя»

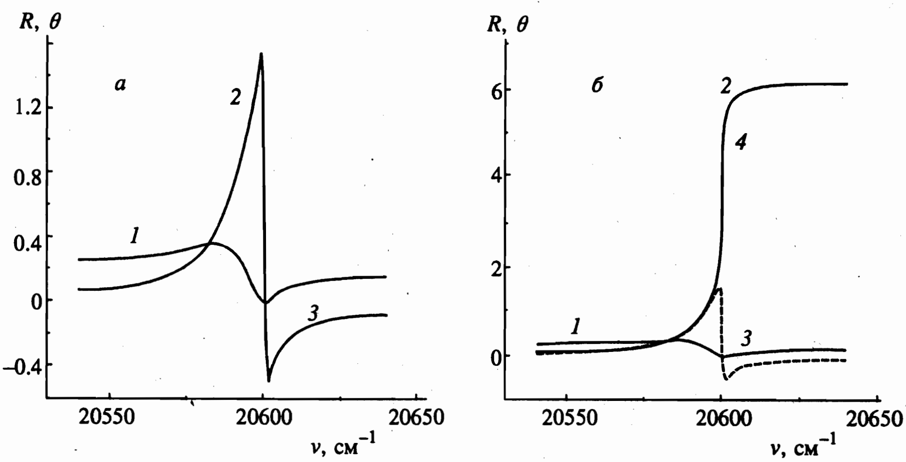


**Рис. 5.** Зависимости $\theta^P(\omega)$ (кривые *2*) и фазовые спектры $\theta^K(\omega)$, рассчитанные на основании $R^P(\omega)$ (кривые *1*) по соотношению (7) (кривые *3*), либо по дополненному дисперсионному соотношению (16) (кривая *4*): *а* — $\Gamma > \Gamma^{lim}$, *б* — $\Gamma < \Gamma^{lim}$. Мертвый слой на поверхности

(7) и рассчитаны соответственно зависимости $R^K(\omega)$ и $\theta^K(\omega)$ (кривые *4* и *3*). Хорошее совпадение обеих пар кривых, представленных на рис. 4*б*, показывает, что соотношения (7) и (8) полностью выполняются, если их применить к спектрам отражения $R$ и $\theta$, вычисленным по $n^{eff}$ и $\kappa^{eff}$.

Однако, как было обнаружено еще в работах [37–39], экспериментальные фазовые кривые отражения $\theta(\omega)$ выглядят иначе, чем на рис. 4*б*. Это объясняется наличием безэкситонного «мертвого слоя» на поверхности кристалла. В этом случае в зависимости от Г функция $\theta(\omega)$ имеет либо $S$-образную, либо $N$-образную форму (ср. кривые на рис. 5*б* и 5*а*). Подробно вопрос о применимости соотношений Крамерса–Кронига (7) и (8) к спектрам отражения был проанализирован в работах [15–19]. Авторы показали, что при малых значениях Г (низкие температуры) справедливыми являются не обычные, а дополненные дисперсионные соотношения:

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln[R_0/R(x)]}{x^2-\omega^2}dx + 2\,\mathrm{arctg}\,\frac{\Gamma^{lim}-\Gamma}{\omega^{lim}-\omega} + a, \tag{16}$$

$$\ln\frac{R(\omega)}{R_0} = \frac{4}{\pi}\int_0^\infty \frac{x[\theta(x)-a]}{x^2-\omega^2}dx + 2\ln\left[1+\left(\frac{\Gamma^{lim}-\Gamma}{\omega^{lim}-\omega}\right)^2\right]. \tag{17}$$

Здесь $R_0$ — коэффициент отражения вдали от резонанса; $\Gamma^{lim}$ — так называемая граничная константа затухания, при которой с увеличением Г происходит переход от $S$-образной формы фазовой кривой к $N$-образной; $\omega^{lim}$ — частота, на которой добавочное слагаемое в формуле (16) становится равным $\pm\pi$; $a = 0$ при $\omega < \omega^{lim}$, $a = 2\pi$ при $\omega > \omega^{lim}$. При $\Gamma > \Gamma^{lim}$ добавочные члены в выражениях (16) и (17) надо отбросить, что автоматически переводит их в (7) и (8).

Как и в предыдущем случае (см. рис. 4*б*), мы провели сравнительные расчеты фазовых спектров в области $1A$-экситона кристалла CdS с учетом мертвого слоя (рис. 5).

Толщина мертвого слоя принималась равной 70 Å, что близко к теоретически ожидаемой величине и определенным в работах [37–39] значениям. Путем изменения $\Gamma$ определялись $\Gamma^{lim}$ и $\omega^{lim}$ по переходу от $S$- к $N$-образным кривым. Остальные параметры теории те же, что для рис. 4. Сначала рассчитывались спектры $R^P(\omega)$ и $\theta^P(\omega)$ по теории Пекара с учетом мертвого слоя. Затем на основании спектра отражения $R^P(\omega)$ рассчитывалась соответствующая фазовая кривая $\theta^K(\omega)$ либо по соотношению (7), либо по соотношению (16) и сравнивалась с пекаровской фазовой кривой $\theta^P(\omega)$.

Результаты сравнения для двух значений $\Gamma$, бóльших и меньших граничного значения $\Gamma^{lim} = 1.21$ см$^{-1}$, представлены соответственно на рис. *5а* и *5б*. Из рисунка видно, что при наличии мертвого слоя и при $\Gamma > \Gamma^{lim}$ связь между фазовой и амплитудной кривыми отражения хорошо описывается обычными соотношениями Крамерса–Кронига (7). Однако при этом $N$-образная зависимость имеет отрицательный участок, обусловленный интерференцией волн, отраженных от поверхности кристалла и границы мертвого слоя, и поэтому оптические константы $n$ и $\kappa$, определенные обычным способом из формул (9), (10), оказываются неверными. Во-первых, в кривой $\kappa(\omega)$ в этом случае автоматически тоже появляется область отрицательных значений, что не имеет физического смысла. Во-вторых, абсолютные значения получаются ошибочными.

При $\Gamma < \Gamma^{lim}$ хорошо выполняются дисперсионные соотношения, выведенные Московским и Соловьевым, так как практически совпадают фазовые кривые *2* и *4*, имеющие $S$-образную форму. Однако определение оптических констант и спектра фазы отраженной волны в этом случае таит еще больше опасностей. Ведь если применять соотношение (7) к спектру отражения неизвестного вещества с целью определения его оптических констант, что широко практикуется в современной физике, то не только значения $n$ и $\kappa$, $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ получатся неверными, но и фазовая кривая *3* будет существенно отличаться от истинной кривой *2*.

Особенно хотелось бы обратить внимание на то, что фазовая кривая, рассчитанная на основании спектра отражения по соотношению (7) (рис. *5б*, кривая *3*), имеет $N$-образную форму с отрицательным участком. В эксперименте в расчетах зависимости $\theta(\omega)$ по $R(\omega)$ также иногда получаются участки с отрицательными значениями фазовой кривой. Нам кажется, что это свидетельствует о том, что на исследуемой поверхности кристалла имеется либо мертвый слой, либо просто слой с измененными оптическими константами. Нельзя, как это иногда делают, произвольно «приподнимать» фазовую кривую, чтобы ликвидировать область отрицательных значений.

## 5. АНАЛИЗ СПЕКТРА ОТРАЖЕНИЯ В ОСЦИЛЛЯТОРНОЙ МОДЕЛИ

Поскольку частотные зависимости эффективных оптических характеристик, фигурирующих в теории Пекара для вычисления спектров $R(\omega)$ и $\theta(\omega)$, похожи на соответствующие зависимости классического осциллятора, мы провели расчеты и для этого случая. Параметры счета были такими же, как в разделах 3 и 4, только эффективная масса экситона принималась равной бесконечности. При этом оказалось, что $\Gamma^{lim} = 3.21$ см$^{-1}$. Были рассчитаны энергетические и фазовые спектры отражения для случаев отсутствия и наличия мертвого слоя на поверхности гипотетического кристалла. Оказалось, что фазовые кривые $S$-образной и $N$-образной формы получаются и для обычного осциллятора в случае, если на поверхности имеется мертвый слой. Таким образом, не эффекты пространственной дисперсии, а мертвый слой ответствен за такую форму кривых $\theta(\omega)$.

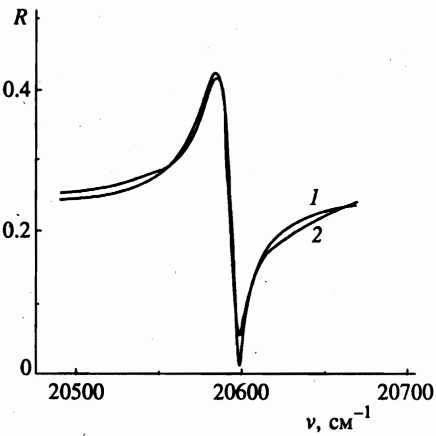


**Рис. 6.** Экспериментально измеренный спектр отражения (кривая *1*) и рассчитанный по теории Пекара с мертвым слоем на поверхности кристалла (кривая *2*)

Как показано в [15], причиной перехода от $N$-образного типа фазовых кривых к $S$-образному является наличие нулевой точки в спектре $R(\omega)$. В плоскости комплексной переменной $\tilde{\omega} = \omega' + i\omega''$ это особая точка, и при интегрировании по контуру $C$ при $\Gamma < \Gamma^{lim}$ ее надо обойти, что приводит к появлению добавочного члена в (7) и необходимости добавить $2\pi$ при частотах $\omega > \omega^{lim}$. Таким образом, соотношение Крамерса–Кронига (7) переходит в дополненное дисперсионное соотношение (16). Именно на частоте $\omega^{lim}$ при $\Gamma = \Gamma^{lim}$ зависимость $R(\omega)$ проходит через нуль.

При наличии поглощения в среде причиной обращения в нуль зависимости $R(\omega)$ может быть только интерференционный эффект. А он возможен как при существенности пространственной дисперсии в среде, так и если пространственная дисперсия не существенна, т. е. для осциллятора. Поэтому $N$-образные фазовые кривые с отрицательным участком возможны и без пространственной дисперсии, но обязательно в присутствии мертвого слоя, т. е. и при высоких температурах, и в средах, в которых заведомо несущественны эффекты пространственной дисперсии. $S$-образные кривые возможны только при низких температурах и малых $\Gamma < \Gamma^{lim}$, но наличие пространственной дисперсии $\varepsilon$ не обязательно.

## 6. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЕННОГО СПЕКТРА ОТРАЖЕНИЯ

В заключение с учетом проведенного выше анализа мы применили соотношения Крамерса–Кронига к экспериментально измеренному спектру $R^e(\omega)$ в области $1A$-экситона кристалла CdS при 4.2 K. Имеется обширная литература по этим спектрам, обобщенная в книге [40]. Разные кристаллические образцы одного и того же вещества в одинаковых условиях могут иметь разные спектры отражения, отличающиеся как дополнительной структурой (пички-«спайки»), так и величиной размаха кривой $R(\omega)$. Мы выбрали один из типичных бесструктурных спектров, который использовался в работе [23] для сравнения со спектром отражения, рассчитанным по формуле Френеля. В [23] его удалось неплохо аппроксимировать зависимостью, рассчитанной по теории Пекара без мертвого слоя на поверхности кристалла. В настоящей работе мы для лучшей аппроксимации использовали соотношение (7). Оказалось, что фазовая кривая имеет отрицательный участок. Это свидетельствует о наличии мертвого слоя на поверхности этого кристалла. Положив его толщину равной 70 Å и варьируя константу затухания, мы добились наилучшего согласия рассчитанной и экспериментальной кривых $R(\omega)$ (рис. 6).

При аппроксимации очень существенным оказался учет $1B$-экситона, который резко изменяет коротковолновое предельное поведение дисперсии $n(\omega)$. Одним из этапов подгонки был поиск наилучшего согласия фазовых кривых, рассчитанных по соотношению (7) из $R^e(\omega)$ и из $R^P(\omega)$. Мы добивались согласования размахов отрицательного участка на фазовых кривых, которое было получено при значении $\Gamma = 0.7$ см$^{-1}$. Важно подчеркнуть, что обе теоретически рассчитанные кривые не соответствуют реальному изменению фазы при отражении, так как при этом значении $\Gamma$, значительно меньшем граничного значения $\Gamma^{lim}$, фазовая кривая должна рассчитываться по дополненному соотношению (16), и иметь $S$-образную форму, которая и наблюдалась для образцов, использованных в [37, 39].

Таким образом, важная информация, которая может быть получена от применения соотношения (7) к спектру отражения, — это указание на наличие мертвого слоя на поверхности. Однако истинная фазовая кривая не может быть получена без дополнительного исследования. Напомним, что определение параметров теории из одного только спектра $R(\omega)$ является неоднозначным, так как очень близкие кривые могут быть получены при разной комбинации параметров (см. также [40]). Только определив из других данных значение $\Gamma$ и сравнив его с $\Gamma^{lim}$ и $\Gamma_{cr}$, можно быть уверенным в правильности полученной фазовой кривой и оптических констант вещества.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено сравнение экспериментально измеренных кривых $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ кристалла CdS в области основных экситонных состояний при 4.2 K с рассчитанными на их основе по соотношениям Крамерса–Кронига соответствующими сопряженными величинами. Показано резкое их несоответствие друг другу.

2. Показано, что соотношения (5), (6) и (3), (4) выполняются только при $\Gamma > \Gamma_{cr}$ и только для классической волны («плюс-минус»). Во всех других случаях эти соотношения не выполняются, а именно: при $\Gamma > \Gamma_{cr}$ для неклассической волны («минус-плюс»); при $\Gamma < \Gamma_{cr}$ для волн «плюс» и «минус» в отдельности и для составных их комбинаций, включая классическую.

3. Все соотношения Крамерса–Кронига — (3), (4), (5), (6) и (7), (8) — выполняются, если их применить к эффективным величинам $n^{eff}$ и $\kappa^{eff}$, которые являются параметрами теории Пекара и сложным образом выражаются через $n_\pm(\omega)$ и $\kappa_\pm(\omega)$ истинных волн в кристалле. При этом формально записанная величина $(\varepsilon'')^{eff} = 2n^{eff}\kappa^{eff}$ не отражает настоящие энергетические потери в среде.

4. При наличии мертвого слоя на поверхности кристалла связь между фазовой и энергетической кривыми отражения хорошо описывается либо обычным соотношением (7), когда фазовая кривая имеет $N$-образную форму ($\Gamma > \Gamma^{lim}$), либо дополненным дисперсионным соотношением (16), когда фазовая кривая имеет $S$-образную форму ($\Gamma < \Gamma^{lim}$). Однако оптические постоянные вещества, полученные на основании спектров $R(\omega)$ и $\theta(\omega)$ обычным пересчетом (без учета мертвого слоя и пространственной дисперсии), будут неверными.

5. Показано, что фазовые кривые $S$-образной и $N$-образной формы могут быть получены и в случае отсутствия пространственной дисперсии $\varepsilon$, а именно, для классического осциллятора, если на поверхности имеется мертвый слой.

6. С помощью соотношения Крамерса–Кронига (7) на основании теории Пекара аппроксимирован экспериментально измеренный спектр отражения $R(\omega)$ в области $1A$-экситона кристалла CdS при 4.2 K.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Писковому и В. И. Шеке за многочисленные и плодотворные обсуждения полученных результатов.

## Литература

1. С. И. Пекар, ЖЭТФ **33**, 1022 (1957).
2. С. И. Пекар, ЖЭТФ **34**, 1176 (1958).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1984).
4. H. A. Kramers, Atti Congr. Int. Fis. Como **2**, 545 (1927).
5. R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. Rev. Sci. Instrum. **12**, 547 (1926).
6. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис, *Полупроводниковая оптоэлектроника*, Мир, Москва (1976).
7. Г. М. Нуссенцвейг, *Причинность и дисперсионные соотношения*, Мир, Москва (1976).
8. В. В. Соболев, В. В. Немошкаленко, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела*, Наукова думка, Киев (1988).
9. Диплом на открытие 323. *Явление распространения добавочных световых волн (волн Пекара) в кристаллах*, С. И. Пекар. — ОТ-11003; заявл. 27.09.84; опубл. 30.08.87. Открытия. Изобрет. № 32, 3 (1987).
10. М. А. Леонтович, ЖЭТФ **40**, 907 (1961).
11. А. С. Дывыдов, ЖЭТФ **43**, 1832 (1962).
12. C. Alden Mead, Radiation Research **20**, 101 (1963).
13. В. Л. Гинзбург, Н. Н. Мейман, ЖЭТФ **46**, 243 (1964).
14. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Наука, Москва (1979).
15. С. Б. Московский, Л. Е. Соловьев, ЖЭТФ **86**, 1419 (1984).
16. С. Б. Московский, А. Б. Новиков, Л. Е. Соловьев, ФТТ **30**, 1431 (1988).
17. T. Musienko, V. Rudakov, and L. Solov'ev, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 6745 (1989).
18. С. Б. Московский, А. Б. Новиков, О. С. Омегов и др., ФТТ **33**, 657 (1991).
19. С. Б. Московский, А. Б. Новиков, Л. Е. Соловьев, ЖЭТФ **105**, 994 (1994).
20. М. С. Бродин, А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин, Опт. и спектр. **6**, 28 (1959).
21. М. С. Бродин, М. И. Страшникова, ФТТ **4**, 2454 (1962).
22. М. И. Страшникова, ФТТ **17**, 729 (1975).
23. С. И. Пекар, М. И. Страшникова, ЖЭТФ **68**, 2047 (1975).
24. М. С. Бродин, Н. А. Давыдова, М. И. Страшникова, Письма в ЖЭТФ **19**, 567 (1974).
25. М. И. Страшникова, А. Т. Рудчик, ФТТ **14**, 984 (1972).
26. V. Ya. Reznichenko, M. I. Strashnikova, and V. V. Cherny, Phys. Stat. Sol. B **152**, 675 (1989).
27. М. В. Лебедев, М. И. Страшникова, В. В. Тимофеев и др., Письма в ЖЭТФ **39**, 366 (1984).
28. А. А. Демиденко, М. В. Лебедев, С. И. Пекар и др., ЖЭТФ **89**, 330 (1985).
29. М. И. Страшникова, В. В. Черный, ФТТ **32**, 1090 (1990).
30. I. V. Makarenko, I. N. Uraltsev, and V. A. Kiselev, Phys. Stat. Sol. B **72**, 161 (1975).
31. A. S. Davydov and E. N. Myasnikov, Phys. Stat. Sol. B **68**, 325 (1974).
32. М. И. Страшникова, Е. В. Бессонов, ЖЭТФ **74**, 2206 (1978).
33. Н. Н. Ахмедиев, ЖЭТФ **79**, 1534 (1980).
34. С. И. Пекар, ЖЭТФ **36**, 451 (1959).
35. С. И. Пекар, ЖЭТФ **38**, 1786 (1960).
36. С. И. Пекар, *Кристаллооптика и добавочные световые волны*, Наукова думка, Киев (1982).
37. Л. Е. Соловьев, А. Б. Бабинский, Письма в ЖЭТФ **23**, 291 (1976).
38. А. В. Комаров, С. М. Рябченко, М. И. Страшникова, ЖЭТФ **74**, 251 (1978).
39. А. Б. Певцов, С. А. Пермогоров, Ш. Р. Сайфуллаев и др., ФТТ **22**, 2400 (1980).
40. В. А. Киселев, Б. В. Новиков, А. Е. Чередниченко, *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников*, Изд. Ленинградского университета, Ленинград (1987).