

СПЕКТР ФОНА В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА ОТ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Э. И. Ибрагимов, А. Г. Мальшиков

Рассмотрен спектр неупругого фона при комбинационном рассеянии света (КРС) на флуктуациях плотности электронов проводимости металла. В модели желе с бесконечным потенциальным барьером на плоской поверхности металла и в приближении хаотических фаз показано, что интенсивность фона монотонно (почти линейно) возрастает с увеличением частоты стоксова сдвига вплоть до электронной плазменной частоты. Делается вывод о том, что фон, наблюдающийся при гигантском комбинационном рассеянии света на островковых металлических пленках, не может быть обусловлен рассеянием света на объемных флуктуациях плотности заряда.

Обычно в спектрах гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) помимо линий, соответствующих колебательным состояниям адсорбатов, наблюдается широкий бесструктурный фон. Этот фон наблюдается и в отсутствие адсорбированных молекул. Естественно связать его с возбуждениями электронно-дырочных пар в подложке [1]. Однако интенсивный фон присутствует лишь в тех условиях, когда наблюдается эффект ГКР, т. е. для этого требуются особым образом приготовленные подложки. В связи с этим возникает вопрос о том, каким образом механизмы, приводящие к усилению интенсивности комбинационного рассеяния, связаны с усилением неупругого рассеяния света на электронно-дырочных возбуждениях. Простейшее объяснение основано на модели так называемого электромагнитного усиления ГКР [2, 3]. В этой модели благодаря резонансу падающего или рассеянного электромагнитного поля с собственными плазменными колебаниями, локализованными на шероховатой поверхности подложки, возрастает взаимодействие электронов проводимости с внешним электромагнитным полем, в результате чего возрастает наблюдаемое сечение рассеяния. Однако, как обсуждалось в [4], некоторые из экспериментов на холодно осажденных серебряных пленках трудно объяснить в рамках этой простой картины. В [4] была предложена модель, где фон в ГКР связывался с неупругим рассеянием света на флуктуациях заряда, локализованного на особом рода активных центрах, присутствующих на холодноосажденных пленках. Эта модель позволила хорошо объяснить форму спектра фона [5]. С другой стороны, частотная зависимость фона при КР на холодноосажденных пленках иная, чем, например, на островковых пленках. В случае островковых пленок наблюдается более или менее монотонное убывание интенсивности с ростом частоты стоксова сдвига. В работе [6] такое поведение фона было интерпретировано как рассеяние света на электронах проводимости. При этом убывание интенсивности рассеяния при достаточно больших величинах стоксова сдвига объяснялось тем, что характерный передаваемый электрону импульс ΔP определяется масштабом L изменения электромагнитного поля в металле, т. е. глубиной скин-слоя или размером частиц в островковых пленках (меньшим из этих масштабов). Тогда передаваемая электрону энергия $\Delta E \sim v_F \Delta p \sim v_F \hbar / L$ ограничена областью нескольких сотен обратных сантиметров при $L \sim 100 \text{ \AA}$, с чем и связано убывание фона при $\omega > \Delta E / \hbar$. Однако в расчет не принималось электрон-электронное взаимодействие,

приводящие к экранированию длинноволновых флуктуаций электронной плотности, в результате чего процессы с малой передачей импульса становятся неэффективными. Ниже важность учета этого обстоятельства будет проиллюстрирована на примере полуограниченного металла, рассматриваемого в рамках модели желе. Будет показано, что учет экранирования приводит к существенному изменению зависимости интенсивности фона от частоты стоксова сдвига. Эта зависимость характеризуется почти линейным ростом интенсивности вплоть до частот порядка плазменной частоты металла. Ясно, что так как параметр L уже не определяет частотную зависимость фона, то этот вывод справедлив и для островковых пленок. Таким образом, вопрос об интерпретации наблюдающегося поведения фона в островковых пленках остается пока открытым.

1. Поперечное сечение рассеяния

Электромагнитное поле в полуограниченном металле содержит две компоненты. Одна из них (продольная) проникает в металл на расстояние порядка глубины кулоновского экранирования ($r_s \sim 1 \text{ \AA}$), вторая (поперечная) распространяется на глубину скин-слоя (300 \AA). Вклад продольной компоненты в сечение КРС сверхпроводника рассматривался в [7]. Ниже мы рассмотрим вклад поперечной компоненты. Для нее наиболее важным является член $\sim A^2$ в гамильтониане взаимодействия электромагнитного поля с электронами. При этом сечение КРС отлично от нуля уже в первом порядке теории возмущений по взаимодействию электромагнитного поля с электронами и определяется мнимой частью коррелятора плотность—плотность электронов. Наиболее просто этот коррелятор можно найти в модели полуограниченного электронного газа с зеркальным отражением электронов от поверхности. Здесь мы воспользуемся известным методом [9] зеркального продолжения полуограниченной среды на все пространство. Для расчета коррелятора плотность—плотность необходимо найти плотность заряда, индуцируемого точечным зарядом внутри металла. Для выполнения граничных условий на границе раздела вводятся поверхностные токи, уравнения Максвелла решаются в неограниченной среде с нелокальной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ и двумя расположенными симметрично относительно границы раздела источниками. Следовательно, имеем

$$\rho_{\text{ind}}(\omega, \mathbf{k}) = \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{k})} - 1 \right) \rho_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k}) + \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{k})} - 1 \right) \rho_s(\omega, \mathbf{k}_{\parallel}), \quad (1)$$

где поверхностный заряд

$$\rho_s(\omega, \mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{ic}{\pi\omega} \frac{k_{\parallel}^2}{Z_0(\omega, \mathbf{k}_{\parallel}) + Z_M(\omega, \mathbf{k}_{\parallel})} \int \frac{\rho_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k})}{\epsilon(\omega, \mathbf{k}) k^2} dk_x. \quad (2)$$

В этих выражениях \mathbf{k}_{\parallel} , \mathbf{k}_z — компоненты волнового вектора \mathbf{k} вдоль поверхности и по нормали к ней соответственно; $Z_0(\omega, \mathbf{k}_{\parallel}) = (-ic/\omega) \sqrt{k_{\parallel}^2 - \omega^2/c^2}$; $Z_M(\omega, \mathbf{k}_{\parallel})$ — поверхностный импеданс металла [9].

В рассматриваемой модели плотности заряда источника выражается через потенциал источника следующим образом:

$$\rho_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{k^2}{4\pi} \varphi_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k}) + \frac{ic}{\pi\omega} \frac{k_{\parallel}^2}{Z_0(\omega, \mathbf{k}_{\parallel})} \int \varphi_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k}) \frac{dk_x}{2\pi}. \quad (3)$$

Подставляя (3) и (2) в (1) и имея в виду, что искомым коррелятором $K(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$ удовлетворяет соотношению

$$\rho_{\text{ind}}(\omega, \mathbf{k}) = \int K(k_x, k'_x, \mathbf{k}_{\parallel}, \omega) \varphi_{\text{ext}}(\omega, k'_x, \mathbf{k}_{\parallel}) \frac{dk'_x}{2\pi}, \quad (4)$$

найдем

$$K(k_z, k'_z, k_{\parallel}, \omega) = \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} - 1 \right) \frac{k^2}{4\pi} \delta(k_z - k'_z) - \frac{ick_{\parallel}^2}{4\pi\omega} \frac{\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega, k_z, k_{\parallel})} - 1 \right) \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega, k'_z, k_{\parallel})} - 1 \right)}{Z_0(\omega, k_{\parallel}) + Z_M(\omega, k_{\parallel})}. \quad (5)$$

Первый член в (5) представляет собой объемный вклад. В модели с зеркальным отражением электронов от границы он, как и следовало ожидать, имеет такой же вид, как и в неограниченном металле [10]. Второе слагаемое связано с поверхностью. Его полюс при $Z_0 + Z_M = 0$ отвечает поверхностной электромагнитной волне. Сечение комбинационного рассеяния определяется мнимой частью K

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{(mc^2)^2} \frac{\omega_s}{\hbar\omega_s^3 \cos\theta} \int \text{Im} K(k_z k'_z, k_{\parallel}, \omega) \exp(ik_z z - ik'_z z') \times \\ \times (E_i(z) E_s^*(z)) (E_i^*(z') E_s(z')) \frac{dk_z}{2\pi} \frac{dk'_z}{2\pi} dz dz', \quad (6)$$

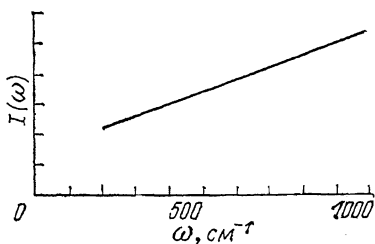
где $k_{\parallel} = k_{i\parallel} - k_{s\parallel}$; $\omega = \omega_i - \omega_s$; $k_{i,s}$ и $\omega_{i,s}$ — волновые векторы вдоль поверхности и частоты падающего (i) и рассеянного (s) излучений; $E_i(z)$ и $E_s(z)$ — напряженности электрического поля падающего и рассеянного фотонов: $E_i(z) \sim \exp[-\chi_i |z|]$ и аналогично для рассеянного излучения (χ_i — обратная глубина скин-слоя). Когда температура отлична от нуля, выражение (6) следует умножить на фактор $[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-1}$.

2. Форма спектра комбинационного рассеяния

Рассмотрим вклад первого слагаемого в корреляторе (5) в сечение КР. Полагая $\chi_i \approx \chi_s \approx \chi$ из (5), (6), получим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \int \frac{(k_z^2 + k_{\parallel}^2) \text{Im} \varepsilon(\omega, k_z, k_{\parallel})}{\pi |\varepsilon(\omega, k_z, k_{\parallel})|^2} \frac{\omega^2}{[(2\chi)^2 + k_z^2]^2} dk_z. \quad (7)$$

От аналогичного выражения в [8] эта формула отличается наличием множителя $|\varepsilon(\omega, \mathbf{k})|^{-2}$, который обусловлен экранированием. Из-за него область малых k_z не дает основного вклада. Нетрудно оценить сечение, подставив в (7) $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ в приближении Томаса—Ферми. Полагая



$$\text{Im} \varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\pi}{2} \frac{\omega}{v_F} \frac{k_{FT}^2}{k^3}, \quad \omega < kv_F,$$

получим $d\sigma/d\Omega d\omega \sim \omega \ln(k_{FT}/\omega)$. Таким образом, сечение возрастает почти линейно в широкой области изменения ω .

На рисунке представлены результаты численного расчета в приближении Ляндхарда. Видно, что интенсивность рассеяния монотонно возрастает и предсказанный в [6] пик при $\omega \sim 200 \text{ см}^{-1}$ отсутствует, как это и следовало из качественных соображений, изложенных выше. Если в подынтегральном выражении опустить множитель $|\varepsilon(\omega, \mathbf{k})|^{-2}$, форма спектра КР, как легко убедиться, будет соответствовать найденной в работе [6].

Второе слагаемое в (5) описывает рассеяние на поверхностных электромагнитных волнах (ПЭВ). Заметим, что оно содержит малый параметр k_{\parallel}^2 . Поэтому его вклад существен лишь вблизи полюса $Z_0 + Z_M = 0$. Однако, поскольку передаваемая частота ω ($\omega \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) намного меньше частоты поверхностного плазмона, данной частоте, согласно закону дисперсии

для ПЭВ. соответствует малый передаваемый волновой вектор $|\mathbf{k}_{i\parallel} - \mathbf{k}_{s\parallel}| \sim \omega/c$. Следовательно, пик в угловой зависимости рассеянного на ПЭВ света будет очень близок к направлению зеркально-отраженного луча. В экспериментах по КР область вблизи зеркально-отраженного луча обычно не регистрируется, хотя, как легко оценить, интегральная интенсивность этого пика оказывается того же порядка, что и интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности заряда в объеме. Следует отметить, что на шероховатой поверхности из-за нарушения закона сохранения импульса вдоль поверхности вклад ПЭВ может быть существенным и в области относительно больших значений передаваемого волнового вектора.

Итак, учет экранирования в металле существенно изменяет форму спектра КР на флуктуациях плотности электронов, найденную в приближении невзаимодействующих электронов проводимости. Сечение рассеяния (нормированное на зависящий от температуры фактор Бозе—Эйнштейна) монотонно возрастает с увеличением величины стоксова сдвига. Такое же поведение спектра КР следует также из работы [7], где рассматривался вклад продольных компонент падающего и рассеянного излучений, проникающий в тонкий слой $\sim k_{FT}^{-1}$ вблизи поверхности металла. Таким образом, наблюдаемое поведение спектра неупругого фона при рассеянии света на островковых пленках невозможно объяснить как рассеяние на одноэлектронных возбуждениях в рамках однозонной модели металла. В этой связи представляет интерес исследование вклада коллективных возбуждений (ПЭВ) в островковых пленках и на шероховатых металлических поверхностях. Также, по-видимому, следует учесть межзонные переходы в слагаемых $\sim \rho A$ гамильтониана взаимодействия электронов со светом.

Список литературы

- [1] Burstein E., Chen Y. J., Chen J., Lundqvist S., Tossatti E. // *Solid State Commun.* 1979. V. 29. P. 567.
- [2] Otto A. *Light Scattering in Solids* / Ed. M. Cardona, G. Gunterodt. Springer, 1984. V. 4.
- [3] Mal'shukov A. G. *The Chemical Physics of Solvation. Part C* / Ed. R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, J. Ulstrup. Elsevier, 1988.
- [4] Мальшуков А. Г. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 1. С. 272.
- [5] Гасс А. Н., Капуста О. И., Климин С. А., Мальшуков А. Г. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 11. С. 3219.
- [6] Monreal R., Flores F., Gao Y., Lopez-Rios T. // *Europhys. Lett.* 1987. V. 4 (1). P. 115.
- [7] Мальшуков А. Г., Юдсон В. И. // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 97. С. 302.
- [8] Абрикосов А. А., Фальковский // *ЖЭТФ.* 1961. Т. 40. С. 263.
- [9] Kliever K. L., Fuchs R. // *Phys. Rev.* 1968. V. 172. P. 607.
- [10] Платцман Ф., Вольф П. *Волны и взаимодействия в плазме твердого тела.* М.: Мир, 1975.

Институт спектроскопии АН СССР
Троицк

Поступило в Редакцию
9 января 1991 г.