

# 用 Kramers-Kronig 关系计算 SiO<sub>2</sub> 光学常数的研究

苏大昭 徐谨民 邵丽影 盛秋琴 张光寅

(南开大学物理系)

**摘要**——本文用 170SX 傅里叶变换红外光谱仪, 根据 K-K 关系的积分形式, 分析了 SiO<sub>2</sub> 的光学常数, 得到比较满意的结果。克服了由于反射谱在某些波段的急骤陡直下降而导致光学常数谱图的失真, 并使计算时间缩短, 测量谱图的速度提高近一倍。

## 一、引 言

利用 K-K 关系通过反射光谱获得晶体常数的方法, 在 60 年代国外就有不少有关这方面的文章<sup>[1~3]</sup>, 但在国内很少有这方面的报道。

有些晶体的反射光谱在某些波段陡直下降, 使计算的光学常数谱图产生一个尖峰而失真。另外, 进行 K-K 变换所需要的时间也较长。我们针对这两个问题, 研究了一种简便快速的方法, 使得用 K-K 关系分析光学常数的方法得到改进。

## 二、原 理

我们知道, 反射光波与入射光波之比为

$$r(\bar{\nu}) = R^{1/2}(\bar{\nu}) e^{-i\theta(\bar{\nu})}, \quad (1)$$

式中  $R$  为反射率(即反射光强与入射光强之比),  $\bar{\nu}$  为波数。根据菲涅耳公式:

$$r(\bar{\nu}) = \frac{[n(\bar{\nu}) - 1] + ik(\bar{\nu})}{[n(\bar{\nu}) + 1] + ik(\bar{\nu})}, \quad (2)$$

$$n(\bar{\nu}) = \frac{1 - R(\bar{\nu})}{1 + R(\bar{\nu}) - 2\sqrt{R(\bar{\nu})} \cdot \cos\theta(\bar{\nu})}, \quad (3)$$

$$k(\bar{\nu}) = \left\{ \frac{4R(\bar{\nu}) \sin^2\theta(\bar{\nu})}{[1 + R(\bar{\nu}) - 2\sqrt{R(\bar{\nu})} \cdot \cos\theta(\bar{\nu})]^2} \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

只要知道了位相谱  $\theta(\bar{\nu})$ , 即可计算出光学常数。

---

本文 1985 年 12 月 2 日收到。修改稿 1986 年 1 月 31 日收到。

过去的文献中,多采用 K-K 关系经过分部积分后的形式

$$\theta(\bar{\nu}_k) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\bar{\nu} + \bar{\nu}_k}{\bar{\nu} - \bar{\nu}_k} \right| \frac{d \ln R(\bar{\nu})}{d\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (5)$$

来计算位相谱。有些晶体的反射光谱,在某些波段急骤陡直下降,用这种方法会导致  $\frac{d \ln R(\bar{\nu})}{d\bar{\nu}}$  的不连续性,使计算出的光学常数的谱图产生一个尖峰而失真。同时,将  $R(\bar{\nu})$  值一一输入计算  $\theta(\bar{\nu})$  值,所需要的时间长而且准确度也较差。我们直接利用 K-K 关系式<sup>[4]</sup> 进行计算:

$$\begin{aligned} \theta(\bar{\nu}_k) &= \frac{\bar{\nu}_k}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} d\bar{\nu} \\ &= \frac{\bar{\nu}_k}{\pi} P \int_0^{\bar{\nu}_1} \frac{\ln R(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} d\bar{\nu} + \frac{\bar{\nu}_k}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \frac{\ln R(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} d\bar{\nu} \\ &\quad + \frac{\bar{\nu}_k}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_2}^{\infty} \frac{\ln R(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} d\bar{\nu} \quad (\bar{\nu}_k = 0 \sim \infty)。 \end{aligned} \quad (6)$$

如果在  $0 \sim \bar{\nu}_1$  和  $\bar{\nu}_2 \sim \infty$  两个频谱区间内,  $R(\bar{\nu})$  不随  $\bar{\nu}$  而变,则式(6)可写为

$$\theta(\bar{\nu}_k) = \frac{\bar{\nu}_k \ln R(\bar{\nu}_1)}{\pi} \int_0^{\bar{\nu}_1} \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} + \frac{\bar{\nu}_k \ln R(\bar{\nu}_2)}{\pi} \int_{\bar{\nu}_1}^{\infty} \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} + \frac{\bar{\nu}_k}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \frac{\ln R(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} d\bar{\nu},$$

即

$$\begin{aligned} \theta(\bar{\nu}_k) &= \frac{\ln R(\bar{\nu}_1)}{2\pi} \ln \left| \frac{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_k}{\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_k} \right| - \frac{\ln R(\bar{\nu}_2)}{2\pi} \ln \left| \frac{\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_k}{\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_k} \right| \\ &\quad + \frac{\bar{\nu}_k}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \frac{\ln R(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_k^2} d\bar{\nu} \quad (\bar{\nu}_k = \bar{\nu}_1 + d\bar{\nu} \cdots \bar{\nu}_2 - d\bar{\nu})。 \end{aligned} \quad (7)$$

应用式(7),通过实验找出  $\bar{\nu}_1 \sim \bar{\nu}_2$  区间内的  $R(\bar{\nu})$  值,就可通过快速计算绘出位相谱,避免了光学常数谱图的失真。

### 三、实验方法

$\alpha$ -石英晶体是单轴晶体,结构为三角晶系,其空间群为  $P_{312}(D_3^4)$ , 点群为  $32(D_3)$ , 每个初基晶胞内包含三个  $\text{SiO}_2$  分子。有 27 个振动自由度,共有  $4A_1 + 5A_2 + 9E$  个振动模式,声学模为  $A_2 + E$ , 光学模中属红外活性的极性振动模为  $4A_2 + 8E$ 。

我们用 170SX 傅里叶变换红外光谱仪和入射角为  $10^\circ$  的反射附件及偏振附件,在室温下分别测出  $\alpha$ -石英晶体的  $E$  模(电向量  $E \perp C$  轴)和  $A_2$  模( $E \parallel C$ )的反射光谱。测量步骤如下:

(1) 在  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $500 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $120 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  和  $70 \sim 30 \text{ cm}^{-1}$  区间内分段测出  $A_2$  模和  $E$  模的反射谱。然后编制软件,把各段的  $A_2$  模和  $E$  模的光谱进行重新组合,使之成为  $4000 \sim 30 \text{ cm}^{-1}$  区间内完整的  $A_2$ 、 $E$  模的反射光谱数据。如图 1、2 所示。

(2) 直接使用  $A_2$ 、 $E$  模反射光谱图的数据,分别用式(5)、(7)进行 K-K 变换,算出位相谱。将位相谱代入式(3)、(4),计算出反常色散区内的折射系数  $n(\bar{\nu})$  和消光系数  $k(\bar{\nu})$  的谱图,参见图 3、4。

(3) 根据洛伦兹振子的介电色散关系与复折射率的色散关系

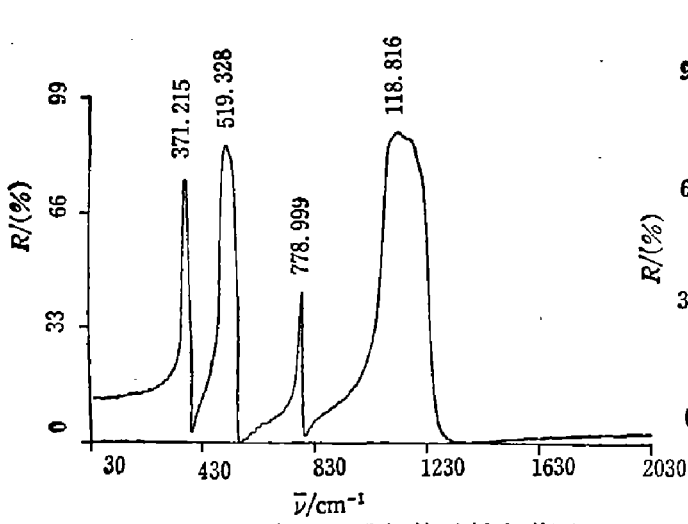


图1  $A_2$  模红外反射光谱图

Fig. 1 Infrared reflectance spectrum of  $A_2$  mode

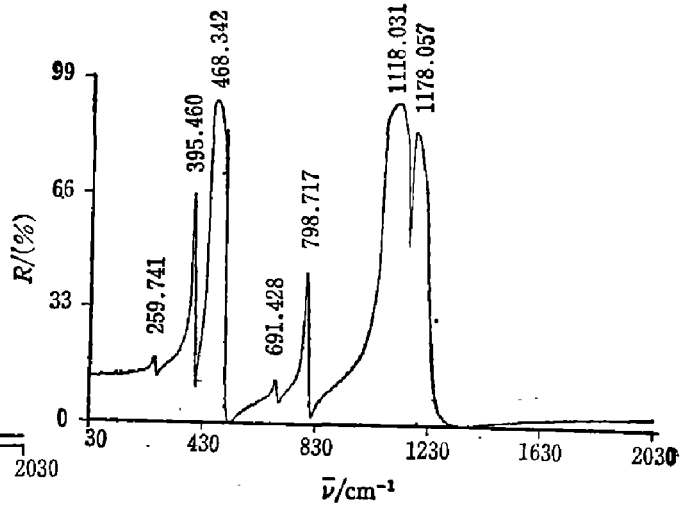


图2  $E$  模红外反射光谱图

Fig. 2 Infrared reflectance spectrum of  $E$  mode

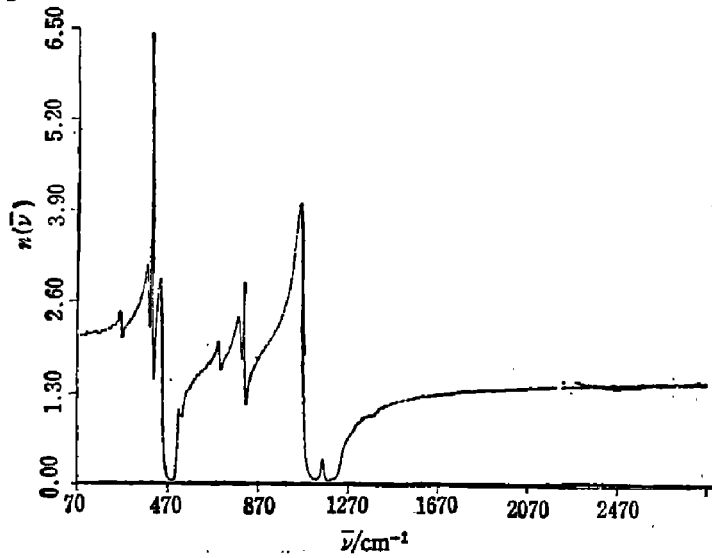


图3(a) 由式(5)计算的  $E$  模的折射率  $n(\bar{\nu})$  谱图

Fig. 3(a) Refractive index spectrum  $n(\bar{\nu})$  of  $E$  mode calculated by formula (5)

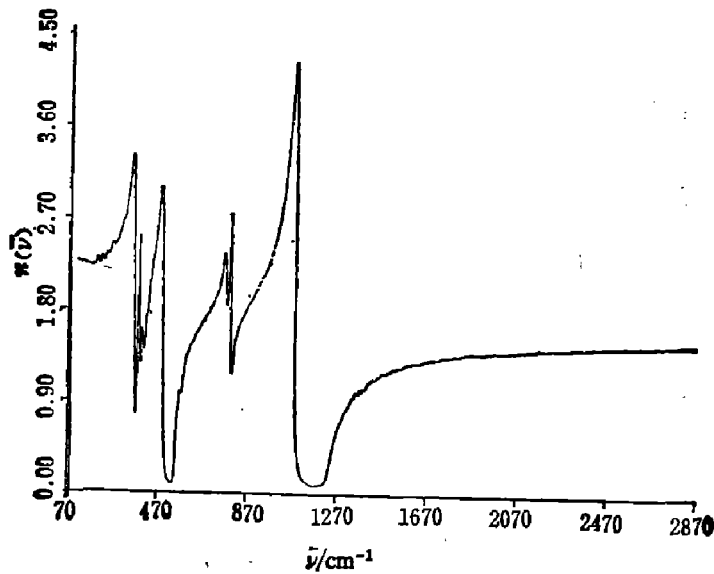


图3(b) 由式(5)计算的  $A_2$  模的折射率  $n(\bar{\nu})$  谱图

Fig. 3(b) Refractive index spectrum  $n(\bar{\nu})$  of  $A_2$  mode calculated by formula (5)

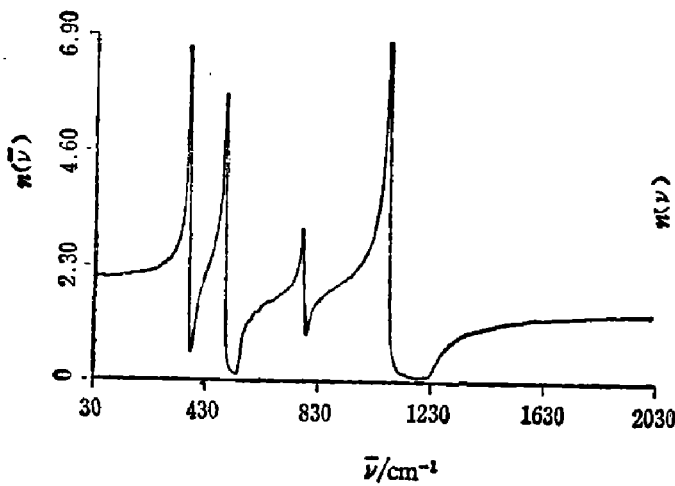


图 3(c) 由式(7)计算的  $A_2$  模的  
折射率  $n(\bar{\nu})$  谱图

Fig. 3(c) Refractive index spectrum  $n(\bar{\nu})$   
of  $A_2$  mode calculated by formula (7)

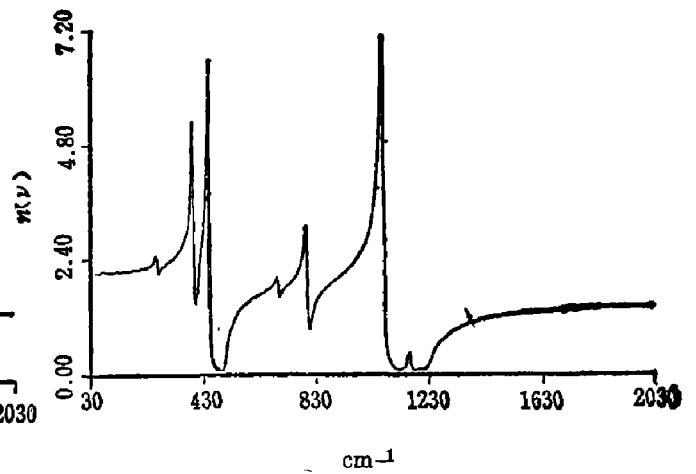


图 3(d) 由式(7)计算的  $E$  模的  
折射率  $n(\bar{\nu})$  谱图

Fig. 3(d) Refractive index spectrum  
 $n(\bar{\nu})$  of  $E$  mode calculated by formula (7)

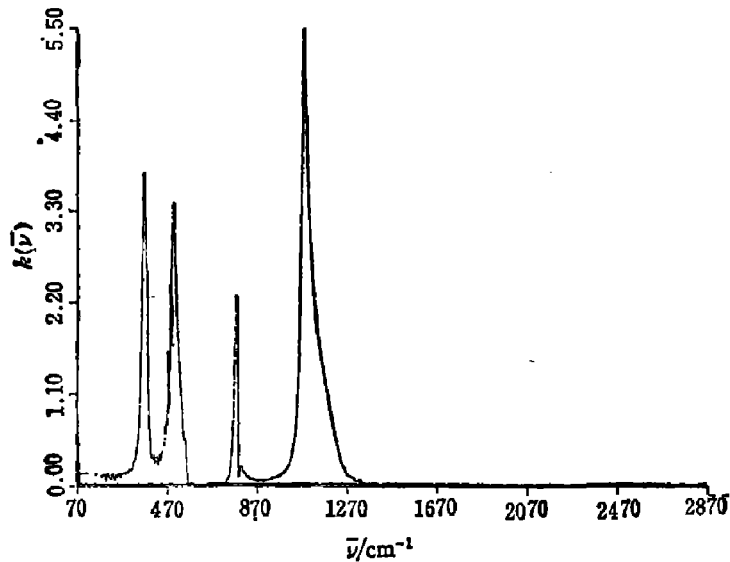


图 4(a) 由式(5)计算的  $E$  模的消光系数  $k(\bar{\nu})$  谱图

Fig.4(a) Extinction coefficient spectrum  $k(\bar{\nu})$  of  $E$  mode calculated by formula (5)

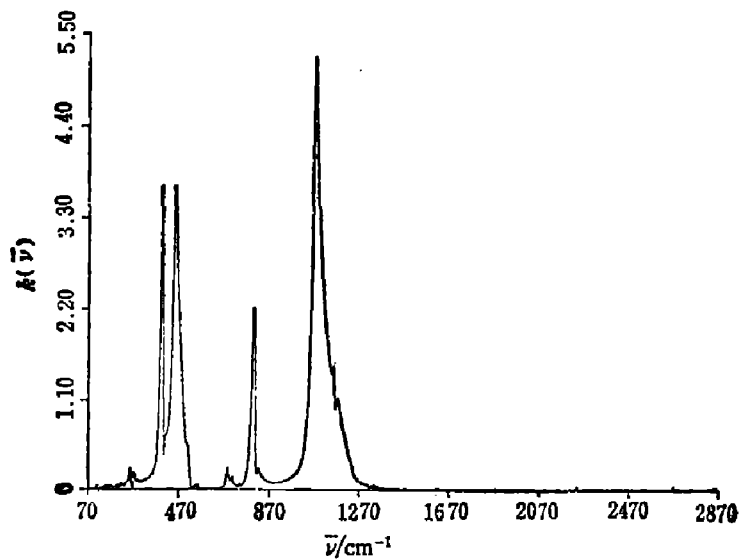


图 4(b) 由式(5)计算的  $A_2$  模的消光系数  $k(\bar{\nu})$  谱图

Fig.4(b) Extinction coefficient spectrum  $k(\bar{\nu})$  of  $A_2$  mode calculated by formula (5)

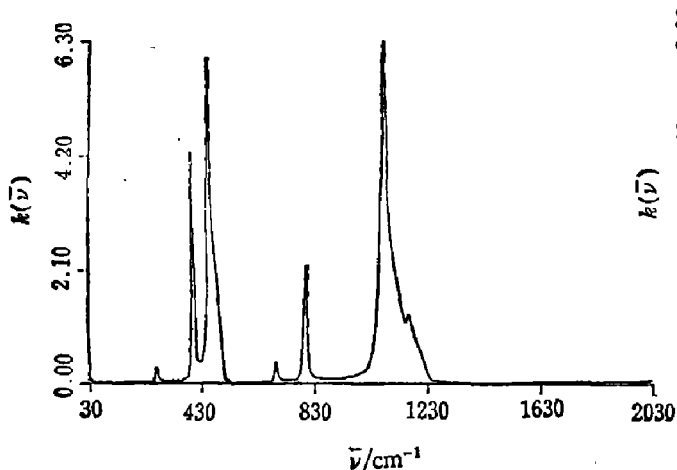


图 4(c) 由式(7)计算的  $E$  模的消光系数  $k(\bar{\nu})$  谱图

Fig. 4(c) Extinction coefficient spectrum  $k(\bar{\nu})$  of  $E$  mode calculated by formula(7)

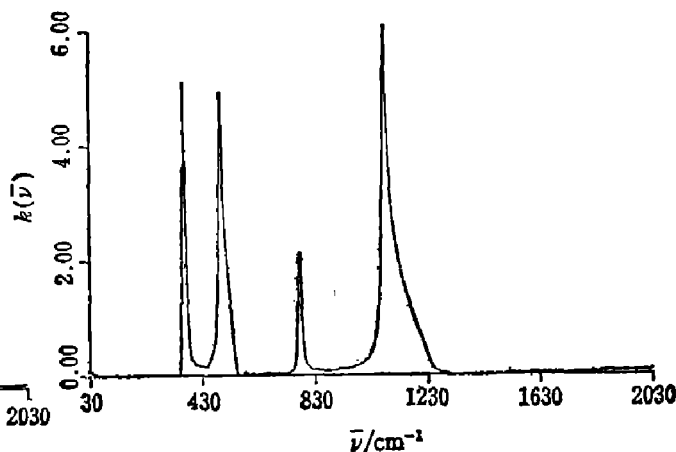


图 4(d) 由式(7)计算的  $A_2$  模的消光系数  $k(\bar{\nu})$  谱图

Fig.4(d) Extinction coefficient spectrum  $k(\bar{\nu})$  of  $A_2$  mode calculated by formula(7)

$$\hat{\epsilon}(\bar{\nu}) = \epsilon_r(\bar{\nu}) + i\epsilon_i(\bar{\nu}) = [n(\bar{\nu}) + ik(\bar{\nu})]^2,$$

有

$$\epsilon_r(\bar{\nu}) = n^2(\bar{\nu}) - k^2(\bar{\nu}) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(\omega_T^2 - \omega^2) \cdot \omega_T^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}, \quad (8)$$

当  $\omega \rightarrow 0$  时  $\epsilon_r(\bar{\nu}) \rightarrow \epsilon_s$ , 当  $\omega \rightarrow \infty$  时  $\epsilon_r(\bar{\nu}) \rightarrow \epsilon_\infty$ ;

$$\epsilon_i(\bar{\nu}) = 2n(\bar{\nu}) \cdot k(\bar{\nu}) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_T^2 \cdot \omega \gamma}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}, \quad (9)$$

当  $\omega = \omega_T$  时  $\epsilon_i(\bar{\nu})$  对应一峰值; 及

$$(1/\hat{\epsilon}(\bar{\nu}))_i = \frac{2n(\bar{\nu}) \cdot k(\bar{\nu})}{[n^2(\bar{\nu}) + k^2(\bar{\nu})]^2} = \frac{(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_s)(\epsilon_s/\epsilon_\infty) \omega_T^2 \cdot \omega \gamma^2}{[(\epsilon_s/\epsilon_\infty)(\omega_T^2 - \omega^2)]^2 + \omega^2 \gamma^2}, \quad (10)$$

当  $\omega = \omega_L$  时, 由  $LST$  关系  $\omega_L^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \omega_T^2$ ,  $(1/\hat{\epsilon}(\bar{\nu}))_i$  也对应一峰值。

式(8)、(9)、(10)中  $\epsilon_s$  为静态介电常数,  $\epsilon_\infty$  为高频介电常数,  $\gamma$  为阻尼系数。

由计算出的  $n(\bar{\nu})$  和  $k(\bar{\nu})$  值, 代入式(8)、(9)、(10), 可计算出介电常数实部  $\epsilon_r(\bar{\nu})$ 、介电常数虚部  $\epsilon_i(\bar{\nu})$  及复介电常数倒数的虚部等谱图。

## 四、结果与讨论

1. 比较图 3、4, 我们清楚地看到, 由于  $E$ 、 $A_2$  两模的反射谱分别在  $390 \text{ cm}^{-1}$ 、 $800 \text{ cm}^{-1}$  和  $370 \text{ cm}^{-1}$ 、 $780 \text{ cm}^{-1}$  处急骤陡直下降, 由式(5)得出的位相谱算出的  $n(\bar{\nu})$ 、 $k(\bar{\nu})$  谱, 在这两处产生一个尖峰而失真, 用式(7)计算的  $n(\bar{\nu})$ 、 $k(\bar{\nu})$  谱则克服了失真现象。

2. 由式(5)计算的  $\epsilon_i(\bar{\nu})$  和  $(1/\hat{\epsilon}(\bar{\nu}))_i$  谱图的峰值位置, 除了得到七个  $E$  模和全部四个  $A_2$  模的横频率  $\omega_T$  和纵频率  $\omega_L$  外, 尚夹杂着许多小峰。而由式(7)计算的  $\epsilon_i(\bar{\nu})$ 、 $(1/\hat{\epsilon}(\bar{\nu}))_i$  谱图则没有这些小峰, 其峰值仅仅是七个  $E$  模和四个  $A_2$  模的横频率  $\omega_T$  和纵频率  $\omega_L$  (参见表 1), 这与喇曼散射谱<sup>[5]</sup>所得的结果是一致的。

表1 E模和A<sub>2</sub>模的横频率和纵频率Table 1 Transverse and longitudinal frequencies of E mode and A<sub>2</sub> mode

E 模	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	1160	1070	795	690	450	390	265
	$\omega_L(\text{cm}^{-1})$	1160	1230	810	690	510	400	265
A <sub>2</sub> 模	$\omega_T(\text{cm}^{-1})$	1070	770	490	360	—	—	—
	$\omega_L(\text{cm}^{-1})$	1240	790	550	390	—	—	—

由于我们直接使用存储在磁盘中的反射光谱数据进行K-K变换。既节省了光谱数据的输出与输入时间,又提高了数据的可靠性。在一般情况下,测完反射谱后,由K-K变换到给出各种谱图只需半小时即可。

### 参 考 文 献

- [1] H. B. Philipp and E. A. Taft, *Phys. Rev.*, 136 (1964), 5A:A 1445.  
 [2] Elizabeth Barta, *Infrared Phys.*, 17 (1977), 319~329.  
 [3] Franz G. Jahodaf, *Phys. Rev.*, 107 (1957), 1261.  
 [4] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition, Chapter 11, John Wiley & Sons, Inc. 1976.  
 [5] 贾惟义、裴力伟, *物理学报*, 33(1984), 8:1092.

## A STUDY ON THE CALCULATION OF OPTICAL CONSTANTS FOR SiO<sub>2</sub> BY MEANS OF KRAMERS-KRONIG RELATION

SU DAZHAO, XU JINMIN, SHAO LIYING, SHEN QIUQIN, ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University)

### ABSTRACT

The optical constants of SiO<sub>2</sub> are analysed according to the K-K relation in integral form by means of 170 SX-FT-IR Fourier transform infrared spectrometer. The results are satisfactory. This method has the merits both in overcoming the distortion of the spectrum of the optical constants due to the abrupt drop of the reflection spectrum in certain waverange; and in reducing the time of calculation and increasing the speed of spectrum measurement by nearly 100% over that by the conventional method.