

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ**Оптические фононы с отрицательной силой осциллятора**

Е.А. Виноградов

Обсуждается природа дополнительных, лишних с точки зрения правил отбора, оптических фононов, обнаруженных в большинстве кристаллов с ионно-ковалентными связями между атомами, в том числе в их твёрдых растворах. Эти "лишние" фононы расположены внутри области частот продольно-поперечного расщепления основных фононов, где действительная часть диэлектрической проницаемости кристалла отрицательна. Они также расщеплены кристаллическим полем на поперечные и продольные фононы, причём частоты "лишних" продольных фононов оказываются меньшие частот "лишних" поперечных фононов, а сила осцилляторов этих "лишних" фононов оказывается отрицательной.

Ключевые слова: оптические фононы, локальные колебания, твёрдые растворы, сила осциллятора, инвертированный осциллятор, эффективный заряд иона, инфракрасная спектроскопия

PACS numbers: 63.50.-x, 78.30.-j

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038719>**Содержание**

1. Введение (829).
 2. Эксперимент (830).
 3. Заключение (834).
- Список литературы (835).

1. Введение

Для описания динамики кристаллической решётки бинарных кристаллов с ионно-ковалентными связями между атомами типа A^2B^6 хорошо себя зарекомендовала простейшая модель — модель жёстких ионов [1, 2]. Для двухатомного изотропного кристалла кубической симметрии типа ZnS частоты поперечных, ω_{TO} , и продольных, ω_{LO} , оптических фононов определяются выражениями [1–3]

$$\omega_{\text{TO}}^2 = \omega_0^2 - \frac{4\pi}{3} \frac{e_{\text{B}}^2}{\sigma\mu}, \quad (1)$$

$$\omega_{\text{LO}}^2 = \omega_0^2 + \frac{8\pi}{3} \frac{e_{\text{B}}^2}{\sigma\mu}, \quad (2)$$

где $\omega_0^2 = -(1/\mu) \sum_l \Phi^N(l)_{(+ -)}$, ω_0 — частота трёхкратно вырожденных колебаний атомов без учёта дальнодействующих кулоновских сил, $\Phi^N(l)_{(+ -)}$ — короткодействующие силовые постоянные, не зависящие от положения ионов относительно поверхности кристалла, $\mu =$

$= m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведённая масса диполя, m_1 и m_2 — массы положительного и отрицательного ионов, l — номер ячейки, σ — объём элементарной ячейки. Дальнодействующее кулоновское поле ионов в монокристаллах частично снимает вырождение с трёхкратно вырожденного колебания с частотой ω_0 , расщепляя его на двукратно вырожденное поперечное, ω_{TO} , и невырожденное продольное, ω_{LO} , но при этом не изменяет симметрию колебаний атомов.

Как следует из (1) и (2), частоты продольных оптических фононов должны всегда быть выше частот поперечных фононов:

$$\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2 = \frac{4\pi e_{\text{B}}^2}{\sigma\mu}, \quad e_{\text{B}} = \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3} e_{\text{S}}^*, \quad (3)$$

ε_{∞} — диэлектрическая проницаемость кристалла на частотах, много больших частот фононов, e_{S}^* — заряд Сцигети [4] — положительный и отрицательный микроскопический заряд ионов, используемый для описания динамики кристаллической решётки в модели жёстких ионов [1–3]. Отметим, что при измеренных частотах оптических фононов выражение (3) позволяет получить заряд Сцигети, который определяет степень ионности ионно-ковалентного кристалла.

Частоты оптических фононов получают, как правило, используя стандартное выражение для комплексной диэлектрической проницаемости кристалла $\varepsilon(\omega)$ с двумя атомами в элементарной ячейке в квазигармоническом приближении [2, 3]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (4)$$

Частоты поперечных оптических фононов (TO-мода) ω_{TO} соответствуют максимуму функции $\omega \operatorname{Im} \varepsilon(\omega)$, а функция $\omega \operatorname{Im} (-\varepsilon^{-1}(\omega))$ имеет максимум на частоте

Е.А. Виноградов. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: evinogr@isan.troitsk.ru

Статья поступила 27 ноября 2019 г.,
после доработки 30 декабря 2019 г.

продольного оптического фонона (LO-мода) ω_{LO} ,

$$\begin{aligned}\omega \operatorname{Im} \varepsilon(\omega) &= \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega_{\text{TO}}^2 \gamma}{(\omega - \omega_{\text{TO}})^2 + \gamma^2}, \\ \omega \operatorname{Im} (-\varepsilon^{-1}(\omega)) &= \frac{(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}) \omega_{\text{LO}}^2 \gamma}{(\omega_{\text{LO}} - \omega)^2 + \gamma^2}.\end{aligned}\quad (5)$$

Полуширина функции $\omega \operatorname{Im} \varepsilon(\omega)$ даёт константу γ , определяющую затухание фононов. Диэлектрическую проницаемость кристалла $\varepsilon(\omega)$ обычно получают из экспериментально измеренного спектра отражения после интегральных преобразований Крамерса–Кронига. Силу осцилляторов ТО-фононов $S_{\text{TO}} = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ можно определить несколькими методами:

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{\sqrt{R_0} + 1}{\sqrt{R_0} - 1} \right)^2, \quad \varepsilon_\infty = \left(\frac{\sqrt{R_\infty} + 1}{\sqrt{R_\infty} - 1} \right)^2,$$

где R_0 и R_∞ — коэффициенты отражения на частотах $\omega \ll \omega_{\text{TO}}$ и $\omega \gg \omega_{\text{LO}}$ соответственно, что не всегда удаётся измерить с высокой фотометрической точностью. Более точно определить $S_{\text{TO}} = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ можно из выражения для мнимой части диэлектрической проницаемости $\operatorname{Im} \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega)$ при $\omega = \omega_{\text{TO}}$:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{\gamma_{\text{TO}}}{\omega_{\text{TO}}} \varepsilon_2(\omega_{\text{TO}}), \quad (6)$$

или из соотношения Крамерса–Кронига

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (7)$$

Эта чёткая и стройная картина для идеальных (без дефектов кристаллической решётки) кристаллов нарушается существованием особенностей в инфракрасных (ИК) спектрах отражения реальных кристаллов с ионными и ионно-ковалентными связями атомов. В полупроводниковых кристаллах типа A^2B^6 всегда присутствуют примеси атомов тех же групп периодической системы Менделеева, которые часто рассматривают как изотопические примеси, а также вакансии атомов. Это приводит к возникновению дополнительных к основным фонам локальных, щелевых или резонансных (квазирезонансных) колебательных возбуждений и к дефектоиндуцированной плотности фононных состояний [5]. При больших концентрациях примесных атомов могут образоваться кристаллические твёрдые растворы. Композиционная неупорядоченность твёрдого раствора модифицирует структурные, колебательные и оптические свойства кристаллов. Эти изменения приводят к появлению особенностей в динамике решётки тройных твёрдых растворов типа замещения: одно- и двухмодовое или промежуточное поведение частот ω_{TO} и ω_{LO} колебаний системы [6–8]. В большинстве таких кристаллов, и особенно в их тройных твёрдых растворах типа $A_{1-x}B_xC$, где атомы A и B принадлежат одной группе таблицы Менделеева, наблюдаются дополнительные к правилам отбора (лишние) оптические фононы центра зоны Бриллюэна с инвертированными частотами продольных $\omega_{\text{LO}}^{\text{add}}$ и поперечных $\omega_{\text{TO}}^{\text{add}}$ оптических фононов. Наиболее интересны случаи, когда $\omega_{\text{LO}}^{\text{add}} < \omega_{\text{TO}}^{\text{add}}$. В твёрдых растворах полярных соединений типа $A_{1-x}B_xC$ в элементарной ячейке содержатся не только диполи $A-C$ и $B-C$, свойственные край-

ним компонентам AC и BC , но и диполь $A-B$, который на порядок слабее основных [7–10].

Далее рассмотрим появление этих дополнительных диполей и связанных с ними оптических фононов, а также попытаемся объяснить их природу на примере монокристаллов твёрдых растворов $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$, $Zn_{1-x}Cd_xTe$, $ZnSe_xS_{1-x}$.

2. Эксперимент

Основные параметры динамики кристаллической решётки (частоты оптических фононов ω_{TO} , ω_{LO} центра зоны Бриллюэна ($k \approx 0$), их время жизни, силы осцилляторов и т.д.) получают из измерения ИК-спектров отражения и спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Из спектра отражения восстанавливают диэлектрическую проницаемость кристалла, которая содержит большинство искомых параметров:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_{\text{TO},j} \omega_{\text{TO},j}^2}{\omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{TO},j} \omega}. \quad (8)$$

где $\omega_{\text{TO},j}$, $S_{\text{TO},j}$ и $\gamma_{\text{TO},j}$ — частота, сила осциллятора и постоянная затухания j -й поперечной моды соответственно; ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, обусловленная межзонными электронными переходами. В квазигармоническом приближении, когда $\gamma_{\text{TO},j} \ll \omega_{\text{TO},j}$, можно показать справедливость формулы [11]

$$\varepsilon^{-1}(\omega) = \varepsilon_\infty^{-1} - \sum_{j=1}^n \frac{S_{\text{LO},j} \omega_{\text{LO},j}^2}{\omega_{\text{LO},j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{LO},j} \omega}, \quad (9)$$

здесь $\omega_{\text{LO},j}$, $S_{\text{LO},j}$ и $\gamma_{\text{LO},j}$ — частоты, силы осцилляторов и постоянные затухания продольных оптических колебаний (фононов) соответственно.

Спектральные зависимости функций $\operatorname{Im} \varepsilon(\omega)$ и $\operatorname{Im} (-\varepsilon^{-1}(\omega))$ с $\varepsilon(\omega)$ в виде (8) и (9) содержат по j максимумов на частотах $\omega_{\text{TO},j}$ и $\omega_{\text{LO},j}$ соответственно. Ширина каждого такого пика равна соответствующей константе затухания $\gamma_{\text{TO},j}$ или $\gamma_{\text{LO},j}$. При этом силы осцилляторов поперечных и продольных мод колебаний в случае слабого их затухания $\gamma_{\text{TO},j}$, $\gamma_{\text{LO},j} \ll \omega_{\text{TO},j}$ выражаются формулами [2, 3, 9–15]:

$$S_{\text{TO},j} = \frac{\gamma_{\text{TO},j}}{\omega_{\text{TO},j}} \operatorname{Im} \varepsilon(\omega_{\text{TO},j}), \quad (10)$$

$$S_{\text{LO},j} = \frac{\gamma_{\text{LO},j}}{\omega_{\text{LO},j}} \operatorname{Im} (-\varepsilon^{-1}(\omega_{\text{LO},j})). \quad (11)$$

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ кристалла может быть восстановлена из экспериментального спектра отражения $R(\omega)$ с помощью интегральных преобразований Крамерса–Кронига. Входящие в (8) параметры ε_∞ , $\omega_{\text{TO},j}$, $S_{\text{TO},j}$, $\gamma_{\text{TO},j}$ можно также определить из измеренного спектра отражения образца, подбирая их таким образом, чтобы рассчитанный спектр отражения $R(\omega)$ максимально приблизился к измеренному [16].

На рисунке 1 представлены ИК-спектры отражения трёх монокристаллов $Zn_xCd_{1-x}Te$ при комнатной температуре при нормальном падении неполяризованного излучения при: $x = 0$ (спектр 1), $x = 0,05$ (спектр 2), $x = 0,1$ (спектр 3) [12–15].

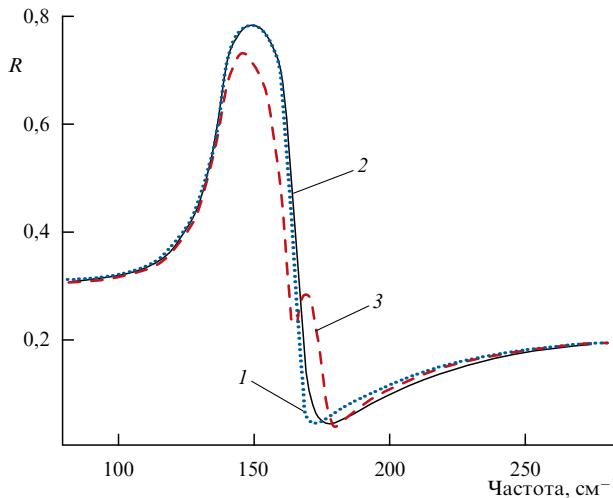


Рис. 1. ИК-спектры отражения монокристаллов CdTe (кривая 1), $Zn_{0,05}Cd_{0,95}Te$ (кривая 2) и $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (кривая 3) [14].

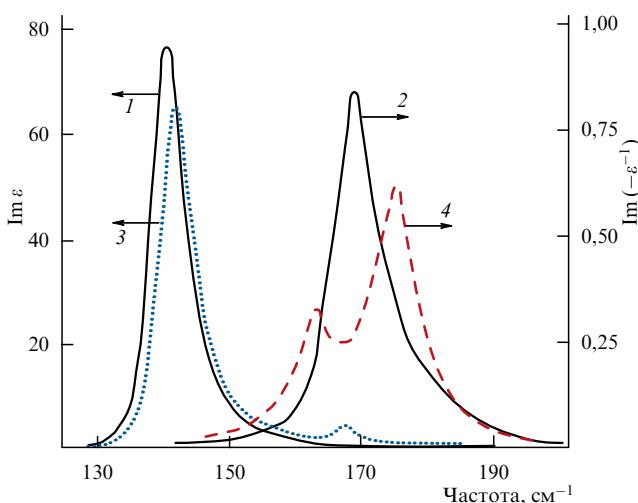


Рис. 2. Функции $Im \epsilon(\omega)$ и $Im(-\epsilon^{-1}(\omega))$ для двух монокристаллов $Zn_{0,05}Cd_{0,95}Te$ (кривые 1 и 2) и $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (кривые 3 и 4) [14].

На рисунке 2 представлены восстановленные из спектров, показанных на рис. 1, функции $Im \epsilon(\omega)$ и $Im(-\epsilon^{-1}(\omega))$ для двух монокристаллов: $Zn_{0,05}Cd_{0,95}Te$ (кривые 1 и 2) и $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (кривые 3 и 4).

Максимуму кривой 1 соответствует оптический фонон $\omega_{TO,1} = 139$ см⁻¹, максимуму кривой 3 соответствуют фонон $\omega_{TO,1} = 141$ см⁻¹ и дополнительный "слабый" фонон $\omega_{TO,2} = 167$ см⁻¹; максимуму кривой 2 соответствует оптический фонон $\omega_{LO,1} = 170$ см⁻¹, а максимуму кривой 4 отвечают два продольных фонона: фонон $\omega_{LO,1} = 176$ см⁻¹ и фонон $\omega_{LO,2} = 162$ см⁻¹. Из рисунка чётко видно, что $\omega_{LO,2} < \omega_{TO,2}$.

Из соотношения Лиддайна–Сакса–Теллера $\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 = \epsilon_0/\epsilon_\infty$, справедливого в строгом гармоническом приближении ($\gamma = 0$) для кристалла с одним осциллятором [2], следует $\omega_{LO} - \omega_{TO} \approx (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega_{TO}/2\epsilon_\infty$. При $\omega_{LO,2} < \omega_{TO,2}$ величина $\omega_{LO,2} - \omega_{TO,2} \approx (\epsilon_0^{loc} - \epsilon_\infty^{loc})\omega_{TO,2}/2\epsilon_\infty^{loc}$ оказывается отрицательной, а значит, и сила осциллятора этого фонона $S_{TO,2} = (\epsilon_0^{loc} - \epsilon_\infty^{loc}) = (\gamma_{TO,2}/\omega_{TO,2})Im \epsilon(\omega_{TO,2})$ также отрицательна. Здесь ϵ_0^{loc} и ϵ_∞^{loc} — эффективные диэлектрические проницаемости на частотах $\omega > \omega_{TO,2}$ и $\omega < \omega_{LO,2}$ соответственно [9, 10]. Следует отметить, что оба этих дополнительных фонона, $\omega_{TO,2}$ и $\omega_{LO,2}$, распо-

ложены внутри частотного интервала между $\omega_{TO,1}$ и $\omega_{LO,1}$. Именно в этой области частот действительная часть диэлектрической проницаемости кристаллов отрицательна [12–15].

На рисунке 3 представлены спектры отражения монокристаллов твёрдых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ при комнатной температуре и нормальному падении линейно поляризованного ИК-излучения $E \perp c$ (c — оптическая ось кристалла) при $x = 0$ (кривая 1), $x = 0,40$ (кривая 2) $x = 0,65$ (кривая 3), $x = 0,80$ (кривая 4) [17].

Из этих спектров методом Крамерса–Кронига получены функции $Im \epsilon(\omega)$ и $Im(-\epsilon^{-1}(\omega))$, и с их помощью найдены частоты оптических фононов и их силы осцилляторов. На рисунке 4 представлена зависимость частот

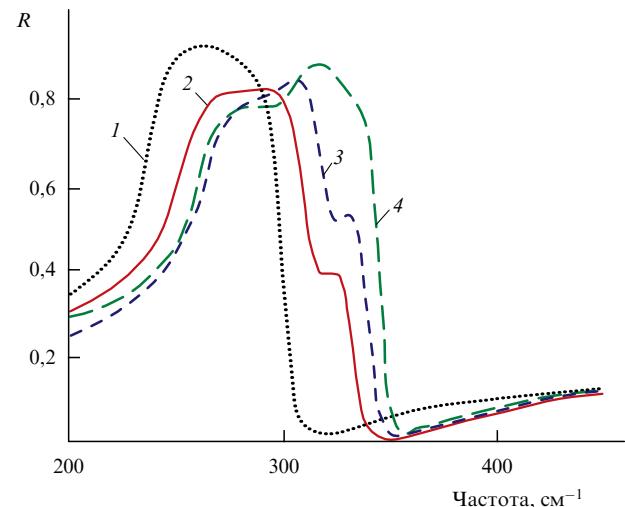


Рис. 3. Спектры ИК-отражения монокристаллов твёрдых растворов: кривая 1 — CdS, кривая 2 — $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$, кривая 3 — $Cd_{0,35}Zn_{0,65}S$, кривая 4 — $Cd_{0,2}Zn_{0,8}S$ [17].

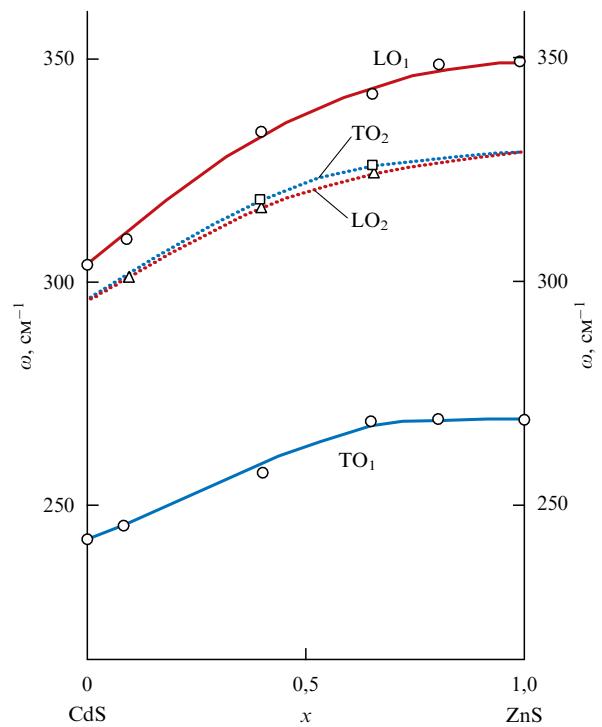


Рис. 4. Зависимость частот оптических фононов монокристаллов твёрдых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ от состава твёрдого раствора [17, 19].

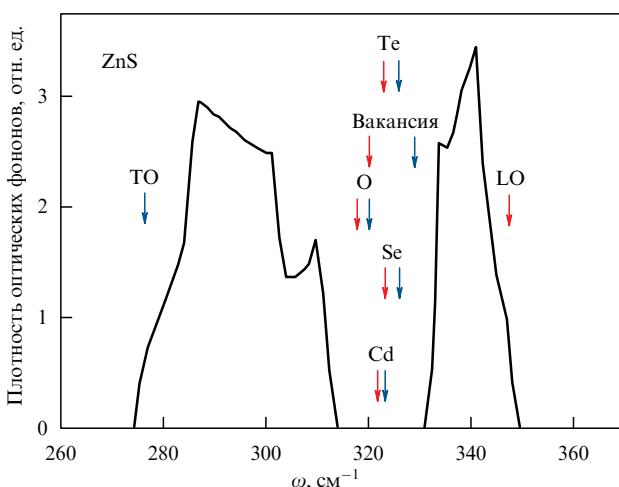


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Плотность оптических фононов монокристалла кубического ZnS [16]. Частоты оптических фононов $\omega_{\text{TO}} = 276 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{LO}} = 350 \text{ см}^{-1}$. Стрелками показаны частоты колебаний атомов примеси, замещающих атомы серы, а также частоты колебаний вакансий атомов серы, попадающие в квазицель в плотности оптических фононов: синие стрелки — поперечные колебания, красные — продольные колебания примесных атомов. Расчет выполнен для концентрации атомов примеси 20 % [9, 10, 21].

оптических фононов монокристаллов твёрдых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ от состава твёрдого раствора. Наряду с основной полосой остаточных лучей в спектрах твёрдых растворов наблюдается дополнительная слабая полоса, отсутствующая в спектрах чистых компонентов (ZnS и CdS).

Частоты колебаний примесных атомов (в приближении дефекта массы) довольно хорошо описывает теория В.С. Виноградова [18] для концентраций $x < 0,3$ и $1 - x < 0,3$, если известны функция плотности оптических фононов и амплитуды колебаний атомов кристалла без примеси. В работе [19] показано, что в системе твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ расчёты по теории [18] с использованием функции плотности фононов в ZnS из [20]

неожиданно хорошо описали экспериментальные результаты [17] во всём диапазоне концентраций без подгоночных параметров, в том числе частоты дополнительных (инвертированных) фононов. Дополнительные фононы в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ были отнесены к квазилокальным колебаниям атомов Cd в ZnS. Эти квазилокальные колебания попадают в квазицель в плотности оптических фононов ZnS [9, 10, 19].

На рисунке 5 представлены результаты решения уравнения В.С. Виноградова для нескольких атомов примеси, замещающих атомы серы в ZnS, с $m^* = 0$ — вакансия атомов серы, $m^* = 16$ — кислород, $m^* = 79$ — селен, $m^* = 127,6$ — теллур и $m^* = 112,4$ — кадмий, замещающий атомы Zn.

Практически во всех соединениях A^2B^6 дисперсия оптических фононов по зоне Бриллюэна [20] невелика и сравнима с величиной LO-TO-расщепления кристаллическим полем в центре зоны Бриллюэна. Это приводит к тому, что плотность оптических фононов как бы расщепляется на плотность поперечных оптических фононов и плотность продольных и между ними возникает квазицель с малой плотностью состояний. Именно в эту квазицель и попадают квазилокальные (или квазирезонансные) колебания многих примесных атомов, замещающих атомы S и/или Zn в ZnS. Как отмечалось, в области частот между TO- и LO-фононами чистого ZnS действительная часть функции диэлектрической проницаемости отрицательна, что и вызывает инвертирование частот продольных и поперечных колебаний примесных атомов, а это в свою очередь приводит к тому, что сила осцилляторов этих колебаний отрицательна.

В спектрах отражения семейства кристаллов $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ также наблюдаются дополнительные инвертированные оптические фононы на высокочастотной полосе остаточных лучей (на ZnS-подобных модах) в виде небольшого провала [21–23]. В области частот между ZnS-подобными TO- и LO-модами обнаружены две дополнительные моды, одна из которых ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$), хорошо видимая в спектрах КРС и усиленная за счёт ферми-резонанса,

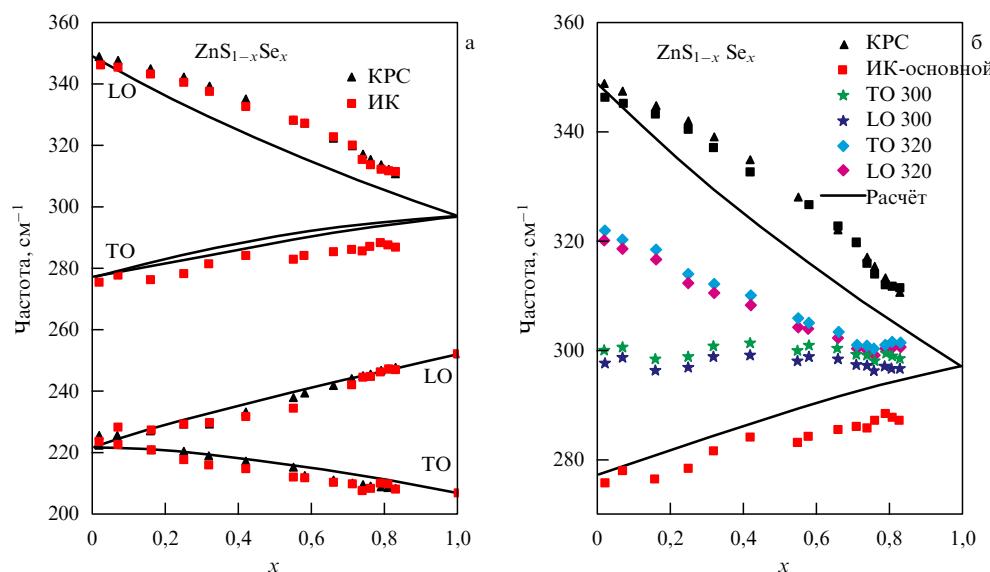


Рис. 6. Концентрационная зависимость частот оптических фононов монокристаллов $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$, полученных из спектров ИК-отражения и КРС [21–23]. (а) Основные оптические фононы. (б) Дополнительные оптические фононы внутри LO-TO-расщепления основных ZnS-подобных фононов, между ними две ветви инвертированных фононов, сходящиеся к частоте локального колебания атомов серы в ZnSe.

отнесена к линии второго порядка, а другая (вблизи 320 см^{-1}) — к квазирезонансной моде примеси атомов Se в ZnS при малых x [21–23]. На рисунке 6 представлены восстановленные из ИК-спектров отражения частоты оптических фононов [21–23]. Концентрационная зависимость ZnS- и ZnSe-подобных TO- и LO-мод однозначно интерпретируется как двухмодовое поведение оптических фононов твёрдого раствора и хорошо согласуется с результатами всех известных предыдущих исследований оптических фононов в $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$.

Дополнительная мода вблизи частоты 320 см^{-1} обладает инвертированным TO-LO-дублетом, что хорошо подтверждается расчётом для колебаний примеси Se в кристалле ZnS с помощью микроскопической теории динамики кристаллической решётки с малой концентрацией примеси [9, 21] (см. рис. 5). Дополнительная мода на частотах $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ также демонстрирует инвертированный TO-LO-дублет. Эта мода хорошо видна также в спектрах КРС, она относится к линии второго порядка [21–23].

Э. Яхне (E. Yahne) [7, 8] ранее предположил, что в твёрдых растворах $A_{1-x}B_xC$ кроме обычных нормальных дипольных осцилляторов $A-C$ и $B-C$ может быть активен и осциллятор $A-B$. Как следует из формулы (3), из экспериментальных данных можно определить величину эффективного микроскопического заряда ионов e_S^* , которые для соединений A^2B^6 были измерены ранее с погрешностью $\pm 0,02$ [24]: $e_S^*(\text{ZnS}) = 0,88e$; $e_S^*(\text{ZnSe}) = 0,72e$; $e_S^*(\text{ZnTe}) = 0,65e$; $e_S^*(\text{CdS}) = 0,87e$; $e_S^*(\text{CsSe}) = 0,83e$; $e_S^*(\text{CdTe}) = 0,74e$. Так, для сплава $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ различие в зарядах ионов серы и селена при замещении атомов серы атомами селена составляет $0,16e$. Это означает, что при общей электронейтральности ячеек кристалла твёрдого раствора должен появиться диполь S—Se с силой осциллятора, в 10 раз меньшей, чем у диполей Zn—S и Zn—Se, поскольку его заряд $\pm 0,08e$, а не около $0,8e$, как в крайних чистых соединениях. Как видно из приведённых выше экспериментальных значений зарядов ионов соединений A^2B^6 , в твёрдом растворе $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ может существовать диполь S—Se.

В системе твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ также были обнаружены дополнительные инвертированные фононы

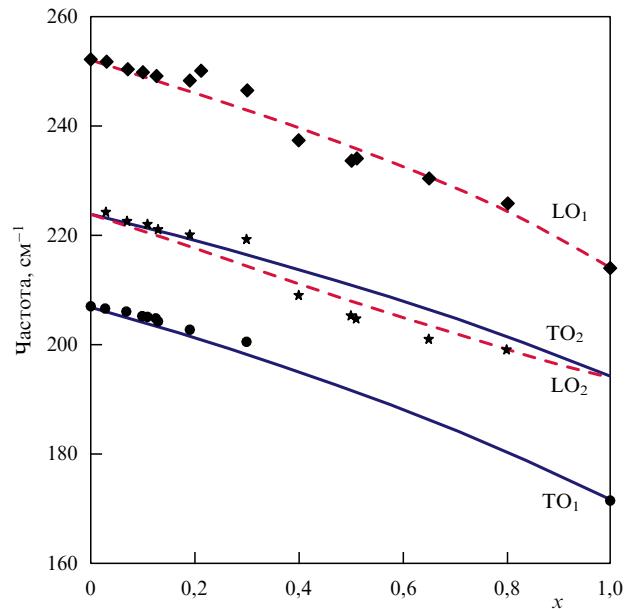


Рис. 7. Концентрационные зависимости частот оптических колебаний атомов в твёрдом растворе $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$: сплошные кривые — расчётные зависимости для поперечных мод; штриховые кривые — расчётные зависимости для продольных мод; символы — экспериментальные данные [25, 26].

в области частот, где действительная часть диэлектрической проницаемости кристаллов отрицательна — между основными TO- и LO-фононами [25, 26]. Спектры отражения монокристаллов твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ [25, 26] по виду очень похожи на спектры кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ (см. рис. 3). Из этих спектров также были получены частотные зависимости функций диэлектрической проницаемости кристаллов, частоты оптических фононов, их времена жизни, силы осцилляторов. На рисунке 7 представлена концентрационная зависимость частот оптических фононов в системе кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$.

В той же работе [25] теоретически найдены нормальные колебания атомов в рамках модели изосмещений [6],

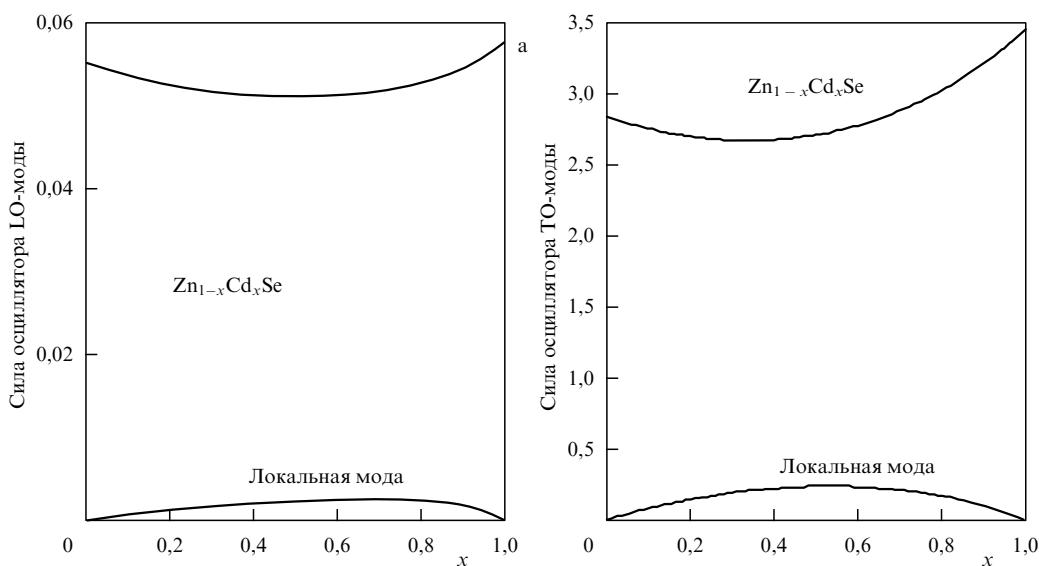


Рис. 8. Концентрационные зависимости сил осцилляторов продольных (а) и поперечных (б) мод в твёрдом растворе $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ [25].

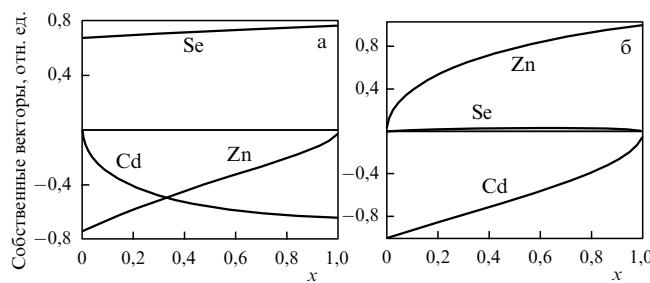


Рис. 9. Концентрационные зависимости амплитуд смещений атомов твёрдого раствора $Zn_{1-x}Cd_xSe$ при нормальных колебаниях в основной моде (а) и в локальной моде (б) [25].

учитывающей взаимодействие ZnSe- и CdSe-подобных колебаний. Фундаментальным предположением этой модели является то, что анионы и катионы групп ZnSe ($CdSe$) колеблются в фазе с одной амплитудой и на каждый ион действуют силы, статистически усреднённые по всем соседям. Для системы твёрдых растворов $Zn_{1-x}Cd_xSe$ были рассчитаны концентрационные зависимости частот оптических мод (см. рис. 7) и сил осцилляторов (рис. 8) от состава, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Были рассчитаны также амплитуды смещений атомов (рис. 9). Показано, что кроме Zn–Se- и Cd–Se-диполей есть колебания, в которых атомы Se практически неподвижны, а атомы Zn и Cd колеблются относительно друг друга, образуя слабый диполь Zn–Cd.

При $x = 0$ атомы Zn и Se в основной моде колеблются в противофазе, что хорошо известно для оптической моды в кристалле ZnSe. С возрастанием x в этом колебании начинают принимать участие атомы Cd, синфазно колеблющиеся с атомами Zn, и их амплитуда увеличивается, а амплитуда колебаний атомов Zn уменьшается. Амплитуда колебаний атомов Se при этом очень слабо зависит от состава твёрдого раствора.

В квазирезонансной моде с инвертированными LO–TO-частотами фононов атомы Cd и Zn колеблются в противофазе, а атомы Se принимают незначительное участие в этой моде [25]. С возрастанием x амплитуда смещений атомов Cd уменьшается, но увеличивается амплитуда смещений атомов Zn, колеблющихся в противофазе смещениям атомов Cd. Дипольный момент, возникающий при этих колебаниях, определяется различием в эффективных зарядах ионов Zn и Cd. Это различие невелико, и дипольный момент колебаний Zn–Cd почти в 10 раз меньше дипольного момента основных колебаний (Zn–Se или Cd–Se). Отсюда и малая сила осцилляторов колебаний Zn–Cd и малая интенсивность пиков КРС и функций $\text{Im } \epsilon(\omega)$ и $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$ на Zn–Cd-моде [15, 25, 26].

3. Заключение

Анализ известных данных по дисперсии и функции плотности оптических фононов [20] в ионно-ковалентных кристаллах показал, что практически для всех кристаллов соединений A^1B^7 и A^2B^6 , а также для ряда кристаллов A^3B^5 в плотности оптических фононов есть провал на частотах между LO- и TO-фононами центра зоны Бриллюэна. В ZnS наиболее наглядно этот провал (квазицель) как бы разделяет плотность оптических фононов на две части: в низкочастотной преобладают

поперечные оптические фононы, а в высокочастотной — продольные. В эту квазицель попадают локальные колебания атомов примеси. В области квазицели действительная часть диэлектрической проницаемости кристаллов отрицательна — продольно-поперечное расщепление колебаний примесных атомов оказывается инвертированным, т.е. продольные колебания примесных атомов обладают меньшей частотой, чем поперечные.

Как следует из формулы (3), величина LO-TO-расщепления в центре зоны Бриллюэна пропорциональна квадрату динамического заряда ионов e_S^* . Из-за разной степени ионности бинарных растворов (различия в зарядах e_S^*) появляются дополнительные слабые диполи, предсказанные в работах [7, 8]. В нашем случае это локальные дипольные колебания ионов Zn–Cd в твёрдых растворах $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ и $Zn_{1-x}Cd_xTe$ и слабые диполи S–Se в $ZnSe_xS_{1-x}$. Сила осцилляторов этих локальных колебаний оказывается отрицательной — они как бы заимствуют силу осцилляторов у основных фононов кристалла. А их обнаружение снимает противоречие, связанное с кажущимся изначально нарушением правил отбора. Возможно также попадание в квазицель двухфононных состояний, как это наблюдалось в кристаллах $ZnSe_xS_{1-x}$ на частотах, близких к 300 cm^{-1} [23]. Инвертированные оптические фононы были обнаружены ранее в низкотемпературной фазе при α - β -структурном фазовом переходе в кристаллическом кварце ($T_c = 846 \text{ K}$) [27, 28]. В области температур от 800 K до 300 K на высокочастотной полосе остаточных лучей (фононы E-типа) в спектрах ИК-отражения наблюдается узкий провал, связанный с появлением дополнительных инвертированных по частоте оптических фононов, обусловленных взаимодействием фононов E-типа с запрещёнными в данной геометрии фононами A_2 -типа [27, 28].

Инвертированные осцилляторы с отрицательной силой осциллятора могут появляться не только в чисто фононных спектрах кристаллов с примесями. Так, в работах [29–31] обнаружен эффект взаимодействия 4f-электронного возбуждения, соответствующего переходу на первый возбуждённый штарковский уровень иона Pr^{+3} в кристалле $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, когда он попадает в область LO-TO-расщепления низкочастотного фонона кристалла той же симметрии. При этом связанный электрон-фононный осциллятор инвертируется: его продольная частота становится меньше поперечной.

Следует отметить, что получение из экспериментальных спектров сил осцилляторов оптических фононов и эффективных зарядов ионов наряду со стандартными измерениями частот фононов и их времени жизни позволяют более детально и качественно понять и объяснить наблюдаемые особенности в ИК- и КРС-спектрах кристаллов. Следует также отметить, что ИК-спектры отражения всегда получают от поверхности кристалла и приповерхностный слой, как правило, содержит довольно много дефектов упаковки, таких как вакансии, изменённые межатомные расстояния и другие (в том числе вызванные механической полировкой кристаллов). Как видно из рис. 3, колебания вакансий могут также попадать в область квазицели в плотности оптических фононов и дать обсуждаемую здесь особенность в спектре отражения.

Обсуждения природы инвертированных осцилляторов с М.Н. Поповой и К.Н. Болдыревым стимулировали меня написать эту статью.

Список литературы

1. Kellermann E W *Philos. Tans. R. Soc. Lond. A* **238** 513 (1940)
2. Born M, Kun Huang *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon Press, 1954); Пер. на русск. яз.: Борн М, Кунь Хуан *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958)
3. Balkanski M, in *Proc. of the Intern. Conf. on II–VI Semiconducting Compounds, Rhode Islands, Flammariion, 1963* (Rhode Islands: Flammariion, 1963) p. 1007
4. Szigeti B *Trans. Faraday Soc.* **45** 155 (1949)
5. Hayes W, Loudon R *Scattering of Light by Crystals* (New York: Wiley, 1978)
6. Genzel L, Martin T P, Perry C H *Phys. Status Solidi B* **62** 83 (1974)
7. Jahnne E *Phys. Status Solidi B* **74** 275 (1976)
8. Jahnne E *Phys. Status Solidi B* **75** 221 (1976)
9. Виноградов Е А и др. УФН **179** 313 (2009); Vinogradov E A et al. *Phys. Usp.* **52** 290 (2009)
10. Vinogradov E et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 1480 (2010)
11. Белоусов М В *ФТТ* **15** 1206 (1973); Belousov M V *Sov. Phys. Solid State* **15** 813 (1973)
12. Водопьянов Л К, Виноградов Е А, Виноградов В С *ФТТ* **16** 849 (1974); Vodop'yanov L K, Vinogradov E A, Vinogradov V S *Sov. Phys. Solid State* **16** 545 (1974)
13. Vodopyanov L K, Vinogradov E A *Cryst. Lattice Defects* **5** 125 (1974)
14. Mavrin B N, Vinogradov E A, in *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Technology, Hetero- and Nano-structures Crystal Growth, Surfaces and Applications Pt. 1* (Eds R Triboulet, P Siffert) (Amsterdam: Elsevier, 2009) p. 22
15. Виноградов Е А, Водопьянов Л К *ФТТ* **17** 3161 (1975); Vinogradov E A, Vodop'yanov L K *Sov. Phys. Solid State* **17** 2088 (1975)
16. Theiss W "SCOUT. Hard- and Software for Optical Spectroscopy", Technical manual (2019)
17. Митягин Ю А, Водопьянов Л К, Виноградов Е А *ФТТ* **17** 2054 (1975); Mityagin Yu A, Vodop'yanov L K, Vinogradov E A *Sov. Phys. Solid State* **17** 1341 (1975)
18. Виноградов В С *ФТТ* **11** 2062 (1969); Vinogradov V S *Sov. Phys. Solid State* **11** 1666 (1969)
19. Виноградов Е А, Митягин Ю А *ФТТ* **20** 3162 (1978); Vinogradov E A, Mityagin Yu A *Sov. Phys. Solid State* **20** 1825 (1978)
20. Bilz H, Kress W *Phonon Dispersion Relations in Insulators* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 10) (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
21. Vinogradov E A et al., in *Modern Problems of Laser Physics, MPLP'2008, Proc. of the 5th Intern. Symp., August 24–30, Novosibirsk, Russia* (Eds S N Bagayev, P V Pokassov) (Novosibirsk: Inst. of Laser Physics SB RAS, 2009) p. 3
22. Виноградов Е А et al. *ФТТ* **48** 1826 (2006); Vinogradov E A et al. *Phys. Solid State* **48** 1940 (2006)
23. Vinogradov E A et al. *Laser Phys.* **19** 162 (2009)
24. Виноградов Е А, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Долгопрудный: МФТИ, 1973)
25. Виноградов Е А, Маврин Б Н, Водопьянов Л К *ЖЭТФ* **126** 866 (2004); Vinogradov E A, Mavrin B N, Vodop'yanov L K *JETP* **99** 749 (2004)
26. Vodopyanov L K et al. *Phys. Status Solidi C* **1** 3162 (2004)
27. Scott J F, Porto S P S *Phys. Rev.* **161** 903 (1967)
28. Gervais F, Piriou B *Phys. Rev. B* **11** 3944 (1975)
29. Boldyrev K N et al. *Phys. Rev. B* **90** 121101(R) (2014)
30. Boldyrev K N et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 167203 (2017)
31. Попова М Н, Болдырев К Н УФН **189** 292 (2019); Popova M N, Boldyrev K N *Phys. Usp.* **62** 275 (2019)

Optical phonons with a negative oscillator strength

E.A. Vinogradov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: evinogr@isan.troitsk.ru*

The nature of additional (redundant from the point of view of selection rules) optical phonons observed in most crystals with ion-covalent bonds between atoms, in particular, in their solid solutions, is discussed. These 'redundant' phonons are located in the frequency region of the longitudinal-transverse splitting of fundamental phonons, where the real part of the crystal permittivity is negative. They are also split by a crystal field into transverse and longitudinal phonons, the frequencies of redundant longitudinal phonons being lower than those of redundant transverse phonons, and the oscillator strength of these phonons proves to be negative.

Keywords: optical phonons, local vibrations, solid solutions, oscillator strengths, inverted oscillator, effective ion charge, infrared spectroscopy

PACS numbers: **63.50.–x, 78.30.–j**

Bibliography — 31 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (8) 829–835 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038719>

Received 27 November 2019, revised 30 December 2019

Physics – Uspekhi **63** (8) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.01.038719>