

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**В. В. Брыксин, Д. Н. Мирлин, Ю. А. Фирсов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	29
2. Феноменологический метод расчета поверхностных колебаний в ионных кристаллах	31
а) Пластина (32). 1) Электрические моды ($E \sim M$, $H \sim N$) (33). 2) Магнитные моды ($E \sim N$, $H \sim M$) (33).— б) Сфера (35).	
3. Микроскопическая теория поверхностных колебаний	37
а) Постановка задачи (38). б) Результаты численных расчетов для тонких пленок (39). в) Аналитический метод исследования поверхностных колебаний (41). г) Результаты аналитического рассмотрения (43).	
4. Взаимодействие электронов с поверхностными фононами	46
5. Спектроскопические исследования поверхностных колебаний в мелких кристаллах	49
6. Оптические исследования поверхностных колебаний в «полубесконечных» кристаллах и в тонких пленках	53
7. Взаимодействие поверхностных фононов с поверхностными плазмонами. Смешанные поверхностные плазмон-фононовые моды	58
8. Заключение	60
а) Поверхностные плазмоны в металлах (60). б) Поверхностные магноны (62). в) Поверхностные экситоны (63).	
Цитированная литература	64

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния поверхности на спектр элементарных возбуждений проводится уже многие годы. Расчет спектров в кристаллах обычно базируется на использовании циклических граничных условий типа Борна — Кармана¹. Наличие поверхности приводит к нарушению трансляционной симметрии кристалла, что в конечном итоге и приводит к появлению поверхностных состояний^{*}). Наличие поверхности приводит, с одной стороны, к слабой по параметру S/V (S и V — площадь, ограничивающая кристалл, и его объем) деформации спектра объемных возбуждений, получаемых с помощью циклических граничных условий, а с другой стороны — к появлению в спектре поверхностных возбуждений, число которых мало по сравнению с числом объемных возбуждений по тому же параметру S/V . Такие поверхностные состояния появляются в спектрах электронов (таммовские уровни), фононов, плазмонов, экситонов, магнонов и т. д.

^{*}) На поверхности, кроме того, могут находиться адсорбированные атомы, которые вносят свой вклад в спектр поверхностных возбуждений. Однако в дальнейшем мы игнорируем это обстоятельство, так что рассмотрение касается только химически чистых поверхностей.

Весьма важную роль в поведении (и в способе описания) поверхностных возбуждений играет их характерный размер — расстояние, на котором убывает их амплитуда по мере удаления от поверхности. Если это убывание происходит достаточно медленно, на расстояниях, намного превышающих микроскопические (например, для фононов характерным микроскопическим размером является постоянная решетка a), то такие возбуждения можно описывать феноменологически². Мы условно назовем такие колебания поверхностными колебаниями I типа — ПК-I (такая терминология впервые была использована применительно к поверхностным фононам). Поверхностные возбуждения, амплитуда которых убывает быстро, на расстояниях, сравнимых с микроскопическими, назовем поверхностными колебаниями II типа (ПК-II). ПК-II могут быть изучены только в рамках микроскопической теории, которая впервые была сформулирована в³ (см. также⁴).

Один из видов ПК-I — рэлеевские волны, т. е. поверхностные колебания в акустических фононных ветвях, — известны очень давно. Теоретическое описание рэлеевских волн производится в рамках теории упругости (см., например,⁵). Амплитуда их экспоненциально убывает от поверхности на расстояниях порядка длины волны, которая по величине может значительно превосходить постоянную решетки, что и обуславливает успех феноменологического метода. В настоящее время рэлеевские волны достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально (см., например,^{6, 7}) и нашли достаточно широкое практическое применение.

Если в процессе колебаний I типа возникает дипольный момент, а следовательно, и электрическое поле, то очевидно, что феноменологическое решение задачи о ПК-I следует искать с помощью уравнений Максвелла. Впервые такой подход был использован при разработке теории поверхностных плазмонов в металлах^{8, 9 *}). Очевидно, что ПК-I могут возникать и при колебаниях решетки ионного кристалла. Поскольку поверхностные фононные уровни (зоны) являются составной частью спектра собственных колебаний макроскопического дипольного момента, то они тоже могут быть получены из уравнений Максвелла¹¹⁻¹⁴. В теории поверхностных экситонов такие волны называют поверхностными кулоновскими экситонами^{2, 15}.

Обычная электродинамика без учета пространственной дисперсии дает лишь поверхностные колебания, отвечающие очень медленному затуханию их амплитуд по мере удаления от поверхности. Зависимость частоты ПК-I ω_s^I от его длины волны λ в этом приближении определяется двумя безразмерными параметрами L/λ и $c/\omega_{\text{то}}\lambda$, где L — характерный линейный размер образца, $\omega_{\text{то}}$ — частота поперечных оптических фононов¹²⁻¹⁴. Зависимость ω_s^I от третьего безразмерного параметра a/λ в этом приближении получена быть не может. Вычисление же поправок к спектру по параметру a/λ при $a/\lambda \ll 1$ в рамках электродинамики с учетом слабой пространственной дисперсии наталкивается на определенные трудности (см. ниже), и к настоящему времени эта задача решена только в рамках микроскопического подхода, в котором учтены не только короткодействующие межзонные силы, но и силы кулоновского дальнего действия^{16, 17}.

Метод, позволяющий определять поверхностные колебания на базе микроскопической теории, когда радиус действия межатомных сил певелик (порядка нескольких постоянных решетки), был впервые сформулирован в работе³ (см. также^{4, 7}) и получил название метода функций Грина.

*) В настоящее время поверхностные плазмоны достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально, а соответствующая библиография насчитывает сотни работ (см., например, обзор¹⁰, а также гл. 8 настоящей статьи).

Этот метод успешно применяется при расчетах поверхностных и локальных колебаний в гомеоплярных кристаллах. Обзор подобных работ можно найти в ⁷.

Первая попытка вычисления спектра поверхностных колебаний в рамках микротeorии для ионных кристаллов, где существенны силы кулоновского дальнего действия, была предпринята в работе ¹⁸. Однако там исследован лишь случай $\lambda \rightarrow \infty$. Микроскопическое рассмотрение поверхностных колебаний в ионных кристаллах при произвольных λ произведено в ^{16, 17, 19}. Единая схема описания ПК-I и ПК-II, предложенная в ^{18, 17}, позволила обобщить метод функций Грина на случай действующих сил.

Хотя доля поверхностных колебаний по сравнению с объемными в кристаллах макроскопических размеров мала, однако, как правило, отношение их вклада в экспериментально измеряемые величины к вкладу от объемных колебаний оказывается порядка λ_0/L (λ_0 — длина волны «зондирующего» облучения — электронов или света), что уже при микронных размерах образцов близко к единице. Поэтому поверхностные колебания в ионных кристаллах могут быть сравнительно легко обнаружены в эксперименте. В настоящее время производится интенсивное экспериментальное изучение поверхностных фононов в ионных кристаллах методами дифракции электронного пучка и инфракрасной спектроскопии.

Поверхностные оптические фононы были обнаружены в работе ²⁰ при изучении прохождения быстрых электронов через пластину LiF. В оптических экспериментах ПК-I были впервые обнаружены на порошках в работах ²¹⁻²³, а в пластинах в работе ²⁴. Подробный обзор этих и других экспериментальных работ дан ниже.

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Во введении отмечалось, что ПК-I составляют некоторую часть ($\sim S/V$) собственных колебаний макроскопического дипольного момента образца и сопровождаются возникновением макроскопического электрического поля, а поэтому могут быть описаны с помощью уравнений Максвелла ^{2, 11-13, 25-34}. Колебания типа ПК-I возникают не только в диэлектриках ионного типа, но и в любых других кристаллах при наличии сил дальнего действия. В металлах и полупроводниках это поверхностные плазмоны (см., например, ^{8-10, 35, 36}), в полупроводниках и молекулярных кристаллах — поверхностные экситоны (см., например, ^{2, 15, 37, 38}), в ферромагнетиках и антиферромагнетиках — поверхностные магноны ^{39, 40} и т. д. Наиболее четко мысль о единстве всех этих явлений проводится в монографии ², где все типы поверхностных возбуждений типа ПК-I именуются поверхностными экситонами. Специфика того или иного типа поверхностного возбуждения сказывается лишь в конкретном виде диэлектрической проницаемости кристалла $\epsilon(\omega)$ (или его магнитной проницаемости $\mu(\omega)$). Так как основные дисперсионные уравнения для поверхностных возбуждений удается записать через $\epsilon(\omega)$, то задача о нахождении вида дисперсионной кривой для конкретного вида поверхностного возбуждения сводится лишь к подстановке в эти дисперсионные соотношения нужного вида $\epsilon(\omega)$ и к разрешению этого уравнения относительно ω . Как уже отмечалось, таким образом можно определить ω_s^I при произвольных L/λ , $c/\omega_0\lambda$, но $a/\lambda \rightarrow 0$.

Подробные феноменологические расчеты спектров ПК-I применительно к случаю ионных кристаллов были произведены в ^{12-14, 30-34}. Так

как эти расчеты достаточно подробно изложены в обзоре ³³, то здесь мы приведем лишь основные идеи вычислений и конечные результаты.

В дальнейшем полагаем, что кристалл изотропен и магнитная восприимчивость его равна 1 (некоторые результаты для анизотропных кристаллов см. ниже). Тогда электрическое \mathbf{E} и магнитное \mathbf{H} поля внутри кристалла описываются векторными уравнениями Гельмгольца

$$\left(\Delta + \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}\right) \mathbf{E} = \left(\Delta + \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}\right) \mathbf{H} = 0. \quad (2.1)$$

Для простоты положим, что диэлектрическая проницаемость окружающей среды $\varepsilon_M = \text{const}(\omega)$ в интересующей нас области частот. Вне кристалла поля E_M и H_M описываются уравнениями

$$\left(\Delta + \varepsilon_M \frac{\omega^2}{c^2}\right) E_M = \left(\Delta + \varepsilon_M \frac{\omega^2}{c^2}\right) H_M = 0. \quad (2.2)$$

При нахождении спектра собственных колебаний из (2.1) и (2.2) используется условие отсутствия падающей на кристалл электромагнитной волны и обычные граничные условия сохранения нормальной составляющей индукции \mathbf{D} и тангенциальной составляющей поля \mathbf{E} , а также условие непрерывности для \mathbf{H} .

Переменные в (2.1) и (2.2) разделяются в шести системах координат ⁴¹: прямоугольной, сферической, круговой цилиндрической, параболической, цилиндрической, эллиптической цилиндрической и конической. В настоящее время исследованы решения (2.1) и (2.2) в прямоугольной, сферической и круговой цилиндрической системах координат, благодаря чему получены дисперсионные зависимости для ПК-I в пластине ¹²⁻¹⁴, шаре ³¹ и цилиндре ³². Кроме того, в работе ³⁴ без учета запаздывания изучены ПК-I в клине.

Так как \mathbf{E} и \mathbf{H} есть соленоидальные векторы, то решение уравнений (2.1) и (2.2) можно записать в виде суперпозиции двух решений \mathbf{M} и \mathbf{N} :

$$\mathbf{M} = \text{rot}(\mathbf{a}w\Psi), \quad \mathbf{N} = \text{rot rot}(\mathbf{a}w\Psi), \quad (2.3)$$

причем Ψ есть решение скалярного уравнения Гельмгольца

$$(\Delta + \lambda^2)\Psi = 0, \quad \lambda^2 = \begin{cases} \varepsilon(\omega)\omega^2/c^2 & \text{в кристалле,} \\ \varepsilon_M\omega^2/c^2 & \text{вне кристалла.} \end{cases} \quad (2.4)$$

Для прямоугольных и цилиндрических координат в (2.3) $\mathbf{a} = \mathbf{e}_z$, $w = 1$, а для сферических — $\mathbf{a} = \mathbf{e}_r$, $w = r$ (\mathbf{e} — единичный вектор).

Моды, для которых $\mathbf{E} \sim \mathbf{N}$, а $\mathbf{H} \sim \mathbf{M}$ называют электрическими (E -моды), а при $\mathbf{E} \sim \mathbf{M}$, $\mathbf{H} \sim \mathbf{N}$ — магнитными (H -моды). Ниже приводим результаты расчетов для пластины, шара и цилиндра.

а) П л а с т и н а ¹²⁻¹⁴. Направим ось z по нормали к поверхности пластины толщиной L , а начало координат поместим в центре пластины. В плоскости x, y используем периодические граничные условия, в силу чего решение для (2.4) есть

$$\Psi = \exp(iq_x x) \begin{cases} a_1 \exp(-\kappa_0 z), & z > \frac{L}{2}, \\ a_2 \exp(-\kappa z) + a_3 \exp(\kappa z), & \frac{L}{2} > z > -\frac{L}{2}, \\ a_4 \exp(\kappa_0 z), & z < -\frac{L}{2}; \end{cases} \quad (2.5)$$

здесь введен двумерный волновой вектор \mathbf{q}_\perp , лежащий в плоскости x, y , параллельной поверхности, а ось x направлена вдоль \mathbf{q}_\perp , так что $q_y = 0$,

$$\kappa_0 = \left(q_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_M\right)^{1/2}, \quad \kappa = \left(q_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)\right)^{1/2}. \quad (2.6)$$

Коэффициенты a_i в (2.5) подлежат определению из граничных условий.

1) *Электрические моды* ($E \sim M$, $H \sim N$). Эти моды для пластины также называют p -поляризованными, так как E лежит в плоскости x, z . Используя (2.3) и (2.5), составляем четыре однородных уравнения для a_i . Разрешая соответствующее характеристическое уравнение, получаем следующие дисперсионные соотношения для частот собственных колебаний:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_M} = -\frac{\kappa}{\kappa_0} \operatorname{th} \left(\frac{\kappa L}{2} \right), \quad (2.7a)$$

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_M} = -\frac{\kappa}{\kappa_0} \operatorname{cth} \left(\frac{\kappa L}{2} \right). \quad (2.7b)$$

Дипольный момент (и электрическое поле) внутри пластины, возникающий при колебаниях E -типа, зависит от координат следующим образом:

$$P_z \sim \operatorname{ch}(\kappa z) \exp(iq_x x), \quad P_x \sim \operatorname{sh}(\kappa z) \exp(iq_x x), \quad (2.8a)$$

$$P_z \sim \operatorname{sh}(\kappa z) \exp(iq_x x), \quad P_x \sim \operatorname{ch}(\kappa z) \exp(iq_x x), \quad (2.8b)$$

а вне пластины

$$E_x, E_z \sim \exp(iq_x x \pm \kappa_0 z). \quad (2.9)$$

2) *Магнитные моды* ($E \sim N$, $H \sim M$) (или z -поляризованные моды (H в плоскости x, z)). Для них дисперсионные соотношения имеют вид

$$1 = -\frac{\kappa}{\kappa_0} \operatorname{th} \left(\frac{\kappa L}{2} \right), \quad (2.10a)$$

$$1 = -\frac{\kappa}{\kappa_0} \operatorname{cth} \left(\frac{\kappa L}{2} \right), \quad (2.10b)$$

а зависимость дипольного момента от координат

$$a) P_y \sim \operatorname{ch}(\kappa z) \exp(iq_x x), \quad б) P_y \sim \operatorname{sh}(\kappa z) \exp(iq_x x), \quad (2.11)$$

а вне пластины зависимость E_y от координат дается (2.9).

Для анализа дисперсионных уравнений удобно пользоваться ω - q_x -диаграммой¹³, которая изображена на рис. 1 применительно к случаю простых ионных кристаллов, когда

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2}. \quad (2.12)$$

На диаграмме имеются две основные области — радиационная R , лежащая левее световой прямой, и нерадиационная L , лежащая правее нее. В области L величина κ_0 действительна, что согласно (2.9) соответствует экспоненциальному убыванию E вдоль оси z вне пластины. В области R величина κ_0 — мнимая, и поле вне пластины представляет собой электромагнитную волну, распространяющуюся от пластины. Отсюда следует, что колебания, дисперсионные кривые для которых лежат в нерадиационной области спектра, устойчивы, так как они не сопровождаются излучением электромагнитной энергии в окружающее пространство. В области R колебания неустойчивы (виртуальны¹⁴) и сопровождаются излучением.

ИК-I в области L изучены в работе¹³. В этой области в свою очередь существуют два типа колебаний. Первый из них существует в области L_2 на рис. 1, и для него $\kappa^2 > 0$. Эти колебания всегда p -поляризованы и описываются дисперсионными соотношениями (2.7). Согласно (2.8) им соответствует убывающий от поверхности дипольный момент, благодаря чему эти моды носят типично поверхностный характер. Дисперсионная зависимость для них приведена на рис. 2.

В кристаллах, где $\varepsilon(\omega)$ описывается формулой (2.12), появляются две такие моды, нижнюю из которых обозначим через ω_- , а верхнюю — через ω_+ . Ветвь ω_+ соответствует симметричным относительно центра пластины колебаниям P_z (2.8а), а дисперсионная зависимость для нее дается (2.7а). Мода ω_- соответствует антисимметричным колебаниям P_z (2.8б), а дисперсионная зависимость — (2.7б). Зависимости $\omega_{\pm}(q_x)$ определяются двумя безразмерными параметрами $-q_x L$ и q_x/q_T , где $q_T = \omega_{TO}/c$ (третий параметр $q_x a \rightarrow 0$). Если $q_x L \gg 1$ и $q_x/q_T \gg 1$, то дисперсионные

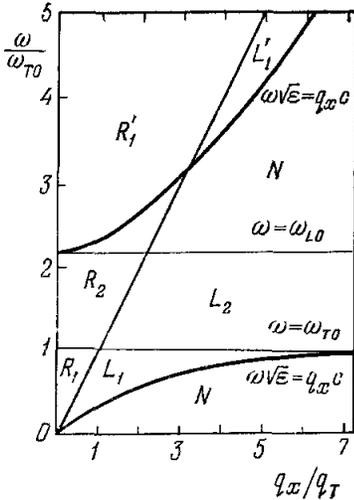


Рис. 1. $\omega - q_x$ -диаграмма для пластины ионного кристалла.

Для $\varepsilon(\omega)$ использована форма (2.12). Радиационные моды расположены в областях R , (нерадиационные — в областях L). В областях N собственные колебания пластины отсутствуют.

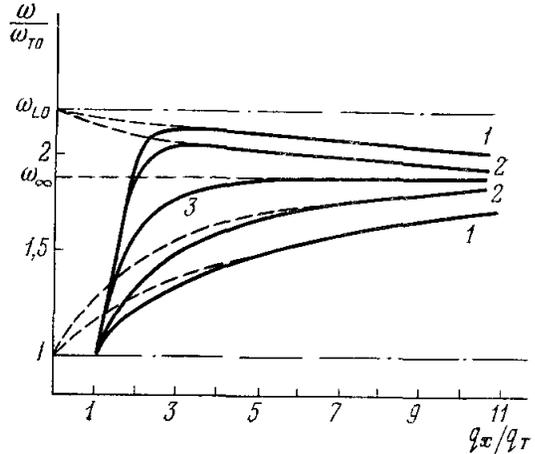


Рис. 2. Дисперсионные кривые для ПК-I.

Сплошные кривые — с учетом запаздывания, штриховые — без запаздывания. Расчет сделан для LiF в вакууме: $\omega_{TO} = 5,78 \cdot 10^{12}$ сек $^{-1}$, $\varepsilon_0 = 9,27$, $\varepsilon_{\infty} = 1,92$, $\varepsilon_M = 1$. Кривая 1 — $q_T L = 0,1$ ($L \approx 0,57$ мкм); 2 — $q_T L = 0,2$ ($L \approx 1,14$ мкм); 3 — $q_T L > 2$ ($L > 11,4$ мкм).

кривые стремятся к общему пределу $\omega_{\infty} = \omega_{TO} [(\varepsilon_0 + \varepsilon_M)/(\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_M)]^{1/2}$, определяемому из соотношения $\varepsilon(\omega_{\infty}) = -\varepsilon_M$. При $q_x L \gg 1$ кривые для ω_- и ω_+ сливаются в одну ($\omega_- = \omega_+ \equiv \omega_s$). Дисперсионная зависимость для ω_s дается соотношением $\varepsilon(\omega_s) \kappa_0 = -\varepsilon_M \kappa$, или

$$q_x^2 \frac{c^2}{\omega_s^2} = \frac{\varepsilon(\omega_s) \varepsilon_M}{\varepsilon(\omega_s) + \varepsilon_M}. \quad (2.13)$$

Заметим, что в толстых пластинах, когда $q_T L \gg 1$, неравенство $q_x L \gg 1$ выполняется при любых допустимых q_x , так как для рассматриваемых мод $q_x \geq q_T$.

В случае тонких пластин ($q_T L \ll 1$) и достаточно больших q_x дисперсионные соотношения (2.7) принимают вид

$$\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_M \operatorname{th} \left(\frac{q_x L}{2} \right), \quad \varepsilon(\omega) = -\varepsilon_M \operatorname{cth} \left(\frac{q_x L}{2} \right) \quad (2.14)$$

и определяют поверхностные моды без учета запаздывания. Заметим, что без учета запаздывания дисперсионная кривая для ω_- лежит между ω_{TO} и ω_{∞} , а ω_+ — между ω_{∞} и ω_{LO} . Учет запаздывания не изменяет области существования ω_- , достаточно сильно деформируя моду ω_+ .

Для второго типа колебаний в нерадиационной области спектра $\kappa_0 = -i\eta$ — мнимая величина. Как показывает элементарный анализ уравнений (2.7) и (2.10), эти моды существуют в областях L_1 и L_1' (см. рис. 1),

и им согласно (2.8), (2.11) в области пластины соответствуют осциллирующие значения P . Согласно (2.7) и (2.10) дисперсионные соотношения для этих мод имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_M} &= \frac{\eta}{\varkappa_0} \operatorname{tg} \left(\frac{\eta L}{2} \right), & \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_M} &= -\frac{\eta}{\varkappa_0} \operatorname{ctg} \left(\frac{\eta L}{2} \right), \\ 1 &= \frac{\eta}{\varkappa_0} \operatorname{tg} \left(\frac{\eta L}{2} \right), & 1 &= -\frac{\eta}{\varkappa_0} \operatorname{ctg} \left(\frac{\eta L}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Эти моды, по существу, не являются поверхностными, а соответствуют электромагнитной волне, распространяющейся внутри пластины и «запертой» внутри нее, так как угол падения ее на границу ионный кристалл — среда превышает угол полного внутреннего отражения. Численные расчеты дисперсионных зависимостей этих мод произведены в работе ¹³.

Моды колебаний в нерадиационной области спектра обоих видов характеризуются тем, что они не взаимодействуют непосредственно с внешней электромагнитной волной (со светом), так как их дисперсионные кривые лежат в такой области, где невозможно одновременно выполнить законы сохранения энергии $\omega = \Omega$ (Ω — частота света) и импульса $q_{\perp} = k_{\perp}$ (k — волновой вектор света). Действительно, комбинируя эти два условия, имеем $\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_M}} (k_z^2 + q_{\perp}^2)^{1/2}$. Но так как для нерадиацион-

ных мод $\omega < cq_{\perp}/\sqrt{\varepsilon_M}$, то при $k_z^2 > 0$ это условие невыполнимо, что хорошо видно из рис. 1. Световая прямая на нем отвечает предельному случаю $k_z = 0$ (вектор k параллелен поверхности пластины). При любых других углах падения ($k_z \neq 0$) световые кривые попадают в область R . Поэтому нерадиационные моды колебаний, целиком лежащие в области L , ни при каких q_x и k_z не пересекаются со световыми кривыми. Однако можно искусственно создавать электромагнитные поля, затухающие по оси z (при этом $k_z^2 < 0$) и исследовать эти моды в оптических экспериментах (см. гл. 6).

В работе ¹⁴ исследованы корни уравнений (2.7) и (2.10) в радиационной области спектра R , где $\varkappa_0 = -i\eta_0$, $\varkappa = -i\eta$:

$$\begin{aligned} -i \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_M} &= \frac{\eta}{\eta_0} \operatorname{tg} \left(\frac{\eta L}{2} \right), & i \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_M} &= \frac{\eta}{\eta_0} \operatorname{ctg} \left(\frac{\eta L}{2} \right), \\ -i &= \frac{\eta}{\eta_0} \operatorname{tg} \left(\frac{\eta L}{2} \right), & i &= \frac{\eta}{\eta_0} \operatorname{ctg} \left(\frac{\eta L}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Как уже отмечалось, эти моды неустойчивы, а получаемые при решении (2.16) частоты колебаний есть комплексные величины уже без учета решеточного ангармонизма. На языке этих мод можно описывать интерференцию света при прохождении через тонкую пластину. Фактически они представляют собой объемные поляритоны, возмущенные за счет поверхности (см. также гл. 3). Расчет коэффициентов отражения и поглощения света при прохождении света через тонкую пластину в условиях сильной зависимости ε от ω произведен в работе ²⁷.

б) С ф е р а ³¹. Достаточно подробно расчет для сферы изложен также в ³³, поэтому мы ограничимся лишь беглым изложением результатов.

Дисперсионное уравнение для электрических мод есть $P_l = 0$, где

$$P_l = \varepsilon_M [k^l R j_l(k^l R)]' n_l(k^0 R) - \varepsilon(\omega) [k^0 R n_l(k^0 R)]' j_l(k^l R). \quad (2.17)$$

Здесь $j_l(x)$ и $n_l(x)$ — сферические функции Бесселя и Неймана соответственно ($l = 1, 2, \dots$), а штрихи в (2.17) означают дифференцирование этих функций по аргументу, R — радиус шара, $k^i = \omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}/c$, $k^0 = \omega \sqrt{\varepsilon_M}/c$.

Уравнение для мод магнитного типа — $S_l = 0$, где

$$S_l = [k^0 R n_l (k^0 R)]' j_l (k^i R) - [k^i R j_l (k^i R)]' n_l (k^0 R). \quad (2.18)$$

Решение для мод электрического типа (2.17) существуют во всех трех частотных интервалах — $0 < \omega < \omega_{\text{ТО}}$, $\omega_{\text{ТО}} < \omega < \omega_{\text{ЛО}}$ и $\omega > \omega_{\text{ЛО}}$, однако при $\omega > \omega_{\text{ЛО}}$ их число невелико, и там они не играют существенной роли при взаимодействии со светом. При $\omega_{\text{ТО}} < \omega < \omega_{\text{ЛО}}$ эти моды представляют собой ПК-I, причем при $k^i R, k^0 R \ll 1$ (2.17) переходит в

$$\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_M (l+1)/l. \quad (2.19)$$

Амплитуда l -й поверхностной моды пропорциональна r^{l-1} (r — расстояние от центра шара). Частота ω_1 (при $l=1$) соответствует сферически-симметричному состоянию²⁶. При $\omega < \omega_{\text{ТО}}$ решения (2.17) представляют собой

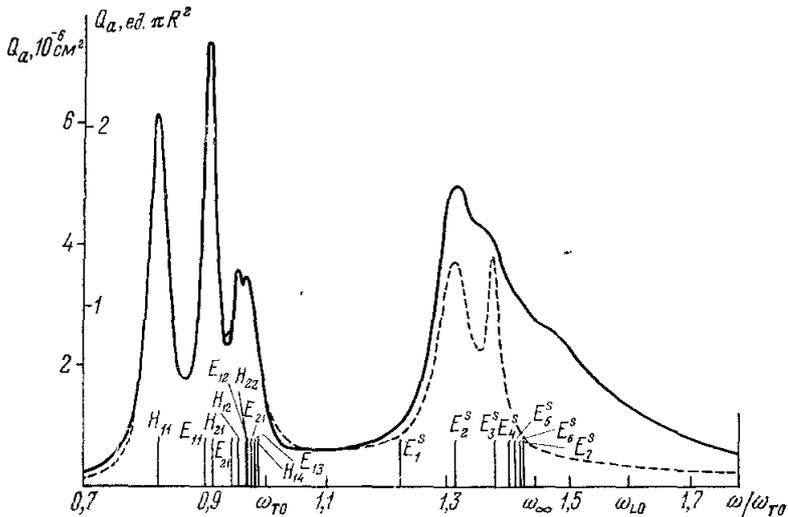


Рис. 3. Частотная зависимость поперечного сечения поглощения Q_a для сферического кристалла NaCl в вакууме при $R = 1/q_T \approx 10$ мкм. Диэлектрическая проницаемость использовалась в форме (2.20): $\omega_{\text{ТО}} = 3,1 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹ (164 см⁻¹), $\varepsilon_0 = 5,934$, $\varepsilon_\infty = 2,328$. Сплошная кривая — частотно-зависимая $\gamma \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{ТО}}}\right)^{42}$, штриховая — $\gamma = 0,02$. Вертикальные линии означают положение собственных мод колебаний; H — магнитные, E — электрические моды.

спектр объемных колебаний, деформированный за счет поверхности. Магнитные моды (2.18) существуют лишь при $\omega < \omega_{\text{ТО}}$ и также представляют собой деформированный спектр объемных поляритонов. Спектр колебаний для сферы нанесен на рис. 3.

Поперечные сечения поглощения и рассеяния на сфере были рассчитаны еще в⁴³ (см. также формулы (49) — (60) в³¹). В работе³¹ показано, что в гармоническом приближении пики поглощения совпадают с частотами, определяемыми из уравнений $P_l(\omega) = 0$ и $S_l(\omega) = 0$, т. е. совпадают с частотами собственных колебаний шара. Здесь же произведен численный расчет спектров поглощения для сферических кристаллов NaCl при $R = q_T^{-1} \approx 10$ мкм и $R = 0,1 q_T^{-1} \approx 1$ мкм. Результаты расчета для $R = q_T^{-1}$ приведены на рис. 3. В расчете использовалось выражение

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega^2/\omega_{\text{ТО}}^2) - i\gamma(\omega/\omega_{\text{ТО}})(\omega/\omega_{\text{ТО}})}, \quad (2.20)$$

где γ — функция затухания.

Таким образом, в работе ³¹ было показано, что собственные колебания ионных кристаллов сферической формы могут быть экспериментально исследованы методами инфракрасной спектроскопии (см. гл. 5).

Задача о спектре ПК-I в цилиндре с учетом запаздывания решена в работе ³², где также рассчитаны оптические спектры при рассеянии света на образце ионного кристалла цилиндрической формы. В работе ³⁰ произведен также расчет спектров ПК-I без учета запаздывания для ионных кристаллов в форме сферической и цилиндрической оболочек.

Проведенные феноменологические расчеты показали, что частота оптически активных поверхностных колебаний существенно связана с конфигурацией кристалла. В таблице указаны частотные области, в которых имеется поглощение света, при разных конфигурациях кристаллов. Знак + означает наличие поглощения.

Форма кристалла	Размер	$\omega \leq \omega_{TO}$	$\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$	$\omega \sim \omega_{LO}$
Сфера	$q_T R \ll 1$ $q_T R \sim 1$		+	
Цилиндр	$q_T R \ll 1$	+	+	
Пластина:				
нормальное падение	$q_T L \ll 1$	+		
наклонное падение	$q_T L \ll 1$	-		-

В последнее время начато теоретическое исследование влияния металлических покрытий на спектр ПК-I ^{38, 173}. Показано, что наличие контакта с металлом за счет сил изображения приводит к кардинальному изменению спектра ПК-I в области частот, малых по сравнению с плазменной частотой металла.

3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Успешно построенная к 1969 г. феноменологическая теория поверхностных колебаний в ионных кристаллах тем не менее не могла ответить на ряд принципиальных вопросов:

1) Необходимо было обосновать феноменологический подход и выявить пределы его применимости: а) в пределе $q_{\perp} a \rightarrow 0$ (феноменология без учета пространственной дисперсии); б) в области малых q_{\perp} ($q_{\perp} a \ll 1$) — феноменология с учетом эффектов слабой пространственной дисперсии.

2) Найти спектр поверхностных колебаний во всем диапазоне изменения двумерного волнового вектора q_{\perp} , а не только при $q_{\perp} a \ll 1$ для макроскопических тел, линейные размеры которых много больше a .

3) Определить спектр колебаний микроскопических тел, линейные размеры которых не намного превышают величину постоянной решетки a .

4) Найти затухание поверхностных волн.

Решение этих проблем позволило бы получить ряд результатов, важных для интерпретации экспериментов, в которых поверхность играет существенную роль: корректно описать оптические эксперименты и данные по электронной дифракции, найти термодинамические функции для образцов малых размеров при произвольных температурах, вычислить квадрат амплитуды (и скорости) колебаний поверхностных атомов, объяснить специфику эффекта Мёссбауэра в мелкодисперсных системах и т. д.

Ответы на эти вопросы могла дать только микроскопическая теория колебаний решетки в конечном ионном кристалле. Проблемы 1) и 2) рассмотрены в работах ^{16-18, 44}, а проблема 3) — в работах ^{19, 45-52 *}.

а) П о с т а н о в к а з а д а ч и. Во всех цитированных здесь работах рассматривается плоскопараллельная пластина ионного кристалла типа NaCl, причем нормаль к поверхности (ось z) направлена вдоль оси [100]. Используется модель точечных недеформируемых ионов и предполагается, что некулоновские силы действуют только между ближайшими соседями (модель Келлермана ¹). Вслед за работой ³ принимается, что наличие свободной поверхности приводит лишь к обрыву сил взаимодействия между ионами, находящимися по разные стороны от поверхности, однако, в отличие от ³, это изменение не ограничено только несколькими ближайшими к поверхностям атомными плоскостями. Предполагается, что силы связи для ионов по одну сторону от поверхности не изменяются по сравнению с бесконечным кристаллом. В плоскости поверхности пластины используются циклические граничные условия, что позволяет ввести двумерный волновой вектор \mathbf{q}_\perp , относительно которого уравнения движения диагональны ^{16, 19}. В работе ¹⁸ решена задача о колебаниях двух параллельных двухатомных цепочек, что позволяет найти поверхностные колебания лишь при $\mathbf{q}_\perp = 0$. В общем виде задача о колебаниях в пластине ионного кристалла впервые была поставлена в независимо выполненных работах ^{16, 19}, где уравнение движения записано в виде

$$\omega^2 M_k u_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_\perp, n \\ k \end{matrix} \right) = \sum_{\beta, k', n'} D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_\perp, n-n' \\ k, k' \end{matrix} \right) u_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_\perp, n' \\ k' \end{matrix} \right); \quad (3.1)$$

здесь $u_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_\perp, n \\ k \end{matrix} \right)$ — проекция на ось α смещения иона k -го сорта из положения равновесия (в двухатомной решетке $k = +, -$), находящегося в атомном слое $n = 1, 2, \dots, N$; M_k — масса иона k -го сорта, D — динамическая матрица в (\mathbf{q}_\perp, n) -представлении.

Для нахождения $D \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_\perp, n \\ k, k' \end{matrix} \right)$ необходимо отсуммировать вклад, отвечающий взаимодействию между данным ионом и всеми ионами, расположенными в некоторой выделенной плоскости. Из-за наличия кулоновских сил соответствующий ряд сходится крайне медленно. Напомним, что в ионных кристаллах бесконечных размеров в (\mathbf{q}_\perp, q_z) -представлении возникает сингулярный при $\mathbf{q} = 0$ член, который исключают из уравнений движения с помощью введения новой динамической переменной — электрического поля \mathbf{E} , подчиняющегося макроскопическим уравнениям Максвелла ¹. Такой прием в микроскопической теории имеет обоснование в методе Эвальда, преобразующем решеточные суммы в быстро сходящиеся ряды. Появление новой динамической переменной \mathbf{E} в уравнениях движения решетки приводит к целому ряду интересных явлений: расщеплению продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} частот оптических фононов при $\mathbf{q} = 0$ в соответствии с соотношением Лиддейна — Сакса — Теллера, появлению пьезоэлектрических свойств в кристаллах без центра инверсии ¹, неаналитической зависимости частот продольных и поперечных оптических фононов в области малых q ^{53, 54} и т. п. Безграничный рост радиуса межионного взаимодействия при $q \rightarrow 0$ наводил многих исследователей на мысль о том, что в области $qL \sim 1$ фононный спектр ионного кристалла конечных размеров претерпевает существенные изменения ⁵⁵⁻⁵⁹.

*) В работе ⁴⁴, по-видимому, имеется ошибка (см. ⁴⁵).

В настоящее время общепризнано, что наличие границ у ионного кристалла приводит не столько к деформации спектра объемных колебаний (хотя в поляритонной области этот эффект довольно значителен), сколько к появлению поверхностных фононов типа ПК-I.

Очевидно, что и при наличии границ динамическая матрица $D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_{\perp}, n \\ k, k' \end{matrix} \right)$ должна содержать вклад D^C , медленно убывающий как функция n , который отвечает наличию макроскопического электрического поля, но уже с учетом границ. Чтобы его выделить, и в работе ¹⁶, и в работе ¹⁹ использовался метод θ -функций в двумерном x, y -пространстве (аналог метода Эвальда). Оказалось, что для $n \neq 0$ (см. также (23), (24) в работе ¹⁶)

$$D_{\alpha\beta}^C \left(\begin{matrix} \mathbf{q}_{\perp}, n \\ k, k' \end{matrix} \right) = -\pi \frac{e_k e_{k'}}{a^2} \frac{\tilde{q}_{\alpha} \tilde{q}_{\beta}}{q_{\perp}} e^{-q_{\perp} a n} \quad (n > 0), \quad (3.2)$$

где e_k — заряд иона k -го сорта, а $\tilde{\mathbf{q}} = i q_x + j q_y + k i q_{\perp}$.

Кроме того, в работах ¹⁶, ¹⁹ был выделен вклад D^N , быстро убывающий на расстоянии нескольких постоянных решетки. В нем содержится истинное короткодействие, перенормированное за счет кулоновских сил (как и в методе Эвальда для бесконечных кристаллов ¹).

Обсудим теперь вопрос о способах решения уравнений движения (3.1). Для двухатомного кристалла они представляют собой систему $6N$ линейных однородных уравнений, и задача о нахождении спектра сводится к разрешению детерминанта порядка $6N \times 6N$ (N — число атомных слоев в пленке). Разработаны два метода решения этой задачи: численный с помощью ЭВМ ¹⁹, ⁴⁵⁻⁵² *) и аналитический ¹⁶, ¹⁷.

б) Результаты численных расчетов для тонких пленок. Очевидно, что численный метод расчета спектра из уравнения (3.1) разумно применять для достаточно тонких пленок. При этом находятся дисперсионные зависимости $\omega_j(\mathbf{q}_{\perp})$ ($j = 1, 2, \dots, 6N$) для всех $6N$ мод, часть из которых носит поверхностный характер (амплитуда колебаний падает с удалением от поверхности), а часть — объемный. К настоящему времени рассчитан спектр для $N = 7$ ⁵² и для $N = 15$ ¹⁹, ⁴⁵⁻⁵¹.

В работе ¹⁹ расчет произведен для NaCl при \mathbf{q}_{\perp} вдоль оси [010]. Было обнаружено шесть поверхностных мод оптического типа (рис. 4) и две поверхностные моды акустического типа, имеющие характер рэлеевских волн. Низкочастотных поверхностных мод типа ПК-I в этой работе обнаружено не было **), что позволило авторам сделать вывод о том, что при $q_{\perp} \rightarrow 0$ феноменологические приемы, использованные в работах ¹²⁻¹⁴, дают неправильный результат.

Более детальное исследование спектров $\omega_j(\mathbf{q}_{\perp})$ во всей двумерной зоне Бриллюэна было проведено в работах ⁴⁵, ⁴⁶ для $N = 15$ и в работе ⁵² для $N = 7$, причем в углах зоны обнаружены дополнительные поверхностные моды типа ПК-II ⁴⁵, ⁴⁶. В работе ⁴⁵ было впервые установлено, что в длинноволновой области ПК-I, обладая значительной дисперсией по \mathbf{q}_{\perp} (по параметру $q_{\perp} L$), пересекаются с объемными модами. Вблизи точек пересечения возникает расталкивание мод и образуются смешанные поверхностно-объемные моды, называемые *квазиповерхностными* (рис. 5). Таким образом, в зависимости от величины и направления вектора \mathbf{q}_{\perp} , одна и та же мода может оказаться и поверхностной, и объемной. На

*) Подобные методы использованы в ⁶⁰⁻⁶² для расчета спектров в пластинах кристаллов неионного типа.

***) Низкочастотные поверхностные моды на рис. 4 согласно ¹⁹ быстро убывают по амплитуде и относятся к ПК-II.

рис. 5, например, мода a при самых малых q_{\perp} — объемная, затем на участке, где она совпадает со штриховой линией, переходит в поверхностную, а затем снова становится объемной.

Результаты расчета⁵² по числу поверхностных мод и их положению согласуются с¹⁹. Однако тщательный анализ поведения поверхностных мод колебаний в длинноволновой области показал, что в спектре имеются обе моды типа ПК-I (и высокочастотная, и низкочастотная), однако за счет взаимодействия с объемными они настолько сильно деформированы,

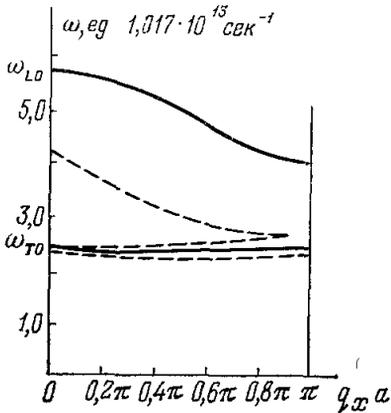


Рис. 4. Оптические объемные и поверхностные моды в пластине NaCl толщиной в 15 атомных слоев¹⁹.

Штриховой линией показаны дисперсионные зависимости для поверхностных мод, каждая из которых двукратно вырождена. Дисперсионные кривые объемных мод расположены в области между двумя сплошными кривыми.

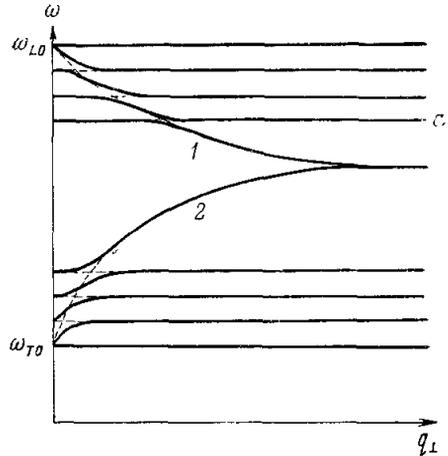


Рис. 5. Схематическое изображение эффекта «расталкивания» мод при пересечении ПК-I и объемных мод колебаний в тонких пластинках толщиной порядка нескольких постоянных решетки.

1 и 2 — моды ПК-I без учета запаздывания. Набор объемных мод соответствует разным значениям q_z и в тонкой пластине дискретен. Показана лишь длинноволновая часть спектра — $q_{\perp} a \ll 1$. Штриховыми линиями изображены поверхностные и объемные моды без учета их взаимодействия («расталкивания»).

что менее детальный расчет в работе¹⁹ не позволил их правильно идентифицировать *). В результате в работе⁵² делается вывод, что феноменологическое рассмотрение ПК-I справедливо с точностью до взаимодействия с объемными модами. Так как влияние такого взаимодействия оказалось по расчетам весьма сильным, то, фактически, в работе⁵² опять был поставлен вопрос о применимости феноменологии, ибо последняя не учитывает взаимодействия ПК-I с коротковолновым объемным спектром (точнее, с фононами в области $q_{\perp} a \ll 1$, но с $q_z a$ произвольными).

Остановимся вкратце на других работах по численным расчетам колебаний ионной решетки в тонких пленках. В работе⁴⁷ произведен расчет квадрата амплитуды колебаний ионов в пленке NaCl, а в⁴⁹ расчет термодинамических функций для тех же объектов. Частотный спектр в пленках RbF и RbCl найден в работе⁵⁰, а в LiF — в работе⁵¹. В статье⁶³ произведен микроскопический анализ мод колебаний в ионном кристалле в форме прямоугольного параллелепипеда. Численный расчет произведен для

*) В работе¹⁹ при расчетах был принят слишком большой шаг по q_{\perp} , что не позволило обнаружить расталкивание мод при малых q_{\perp} , так как при $N = 15$ область, где ПК-I обладают сильной дисперсией, порядка $1/15$ значения q_{\perp} на границе зоны Бриллюэна.

кристаллов MgO, имеющих число ионов вдоль ребер $4 \times 4 \times 4$ и $6 \times 6 \times 5$. Так как феноменологическим путем в настоящее время не определены уровни ПК-I в кристаллах такой формы, то этот расчет представляет интерес, тем более, что экспериментально измеряют поглощение света кристаллами, форма которых ближе к параллелепипеду, чем к шару (при интерпретации экспериментальных данных для мелких частиц обычно используют результаты расчета для сферы³¹). В работе⁵² произведен расчет спектров поглощения при прохождении света через тонкую пленку ($\sim 100 \text{ \AA}$) ионного кристалла. Показано, что при этом в спектрах поглощения в промежутке между ω_{TO} и ω_{LO} возникает ряд пиков. В работе¹⁷¹ разработан также приближенный метод расчета спектров поглощения для тонких пленок, основанный на использовании тензора диэлектрической проницаемости с учетом пространственной дисперсии.

Итак, несмотря на очевидные достижения, численные методы расчета не дали ответ на вопросы 1—2), 4), сформулированные в начале этой главы. В заключение отметим, что толщины хороших пленок, которые умеют изготавливать в настоящее время, таковы, что $N > 10^2$, и численные расчеты в этом случае совершенно неконструктивны (получается детерминант слишком высокого порядка). Однако присутствие в задаче малого параметра $1/N = a/L$ позволяет найти для толстых пленок (или полубесконечного кристалла) хорошее аналитическое решение.

в) Аналитический метод исследования поверхностных колебаний^{16, 17}. Если бы в (3.1) отсутствовал вклад D^C (3.2), как это имеет место в гомеоплярных кристаллах, то при решении можно было бы воспользоваться обычным приемом³, который позволяет свести задачу о нахождении уровней поверхностных колебаний к системе алгебраических уравнений, порядок которой равен числу атомных плоскостей, затронутых силами поверхностного возмущения. Однако использование такого приема с учетом вклада (3.2) не очень конструктивно, особенно при $q_{\perp}a \ll 1$. Поэтому в работе¹⁶ был предложен иной прием — переход в фурье-представление по n (q_z -представление). Если по оси z использовать циклические граничные условия (т. е. замкнуть друг на друга обе поверхности пластины), то при переходе в q_z -представление (3.1) диагонализуется. Вместо циклических граничных условий здесь, однако, используется условие свободных поверхностей, поэтому (3.1) не диагонально по q_z . Однако в этом представлении удается выделить в D вклад, соответствующий динамической матрице C при циклических граничных условиях, которая диагональна в q_z -представлении:

$$\omega^2 M_k u_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ k \end{matrix} \right) = \sum_{\beta, k'} C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ k' \end{matrix} \right) + \frac{1}{N} \sum_{\beta, k', q'_z} \frac{e_k e_{k'}}{e^2} \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') u_{\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}' \\ k' \end{matrix} \right) + \frac{1}{N} \sum_{\beta, k', q'_z} \Lambda_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ k, k' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}' \\ k' \end{matrix} \right); \quad (3.3)$$

здесь $\mathbf{q} = \{q_{\perp}, q_z\}$, $\mathbf{q}' = \{q_{\perp}, q'_z\}$, $q_z = 2\pi n/L$, $n = 1, 2, \dots, N$. Матрица C совпадает с динамической матрицей бесконечного кристалла. В (3.3) выделены два недиагональных по q_z члена, описывающих влияние поверхности. Первый, с ядром Γ , связан со вкладом от сил поверхностного дальнего действия, а второй, с ядром Λ , со вкладом от сил поверхностного ближнего действия. Оба ядра представляются в виде суммы произведений двух функций, одна из которых зависит только от q_z .

а другая — от q'_z :

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \exp\left[i\frac{a}{2}(q'_z - q_z)\right] [R_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_\perp) f(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}') + R_{\alpha\beta}^*(\mathbf{q}_\perp) f^*(\mathbf{q}) f^*(\mathbf{q}')];$$

$$f(\mathbf{q}) = \left\{ 2 \operatorname{sh} \left[\frac{a}{2}(q_\perp + iq_z) \right] \right\}^{-1}, \quad (3.4)$$

$$\Lambda_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' \\ k & k' \end{pmatrix} = A_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{pmatrix} + A'_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{pmatrix} \exp(iq'_z a). \quad (3.5)$$

Коэффициенты R , A и A' получены в ¹⁶, ¹⁷. Конкретный вид Λ (3.5) связан с выбранной моделью ближкодействующей части межионных сил (взаимодействие только между ближайшими соседями). При учете сил взаимодействия с более далекими соседями в выражении для Λ появятся слагаемые типа $A'' \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{pmatrix} \exp(2iq'_z a)$ и т. д., которые, однако, имеют ту же структуру — произведение функции от q_z на функцию от q'_z .

Уравнение в форме (3.3) имеет ряд преимуществ по сравнению с (3.1). В случае тонких пластин, когда N не слишком велико, спектр $\omega_j(\mathbf{q}_\perp)$ может быть найден из (3.3) с помощью детерминанта $6N \times 6N$ (q_z принимает N значений), подобно тому как это делается с помощью (3.1). Однако и здесь расчеты по сравнению с (3.1) облегчены, так как матрица C для многих кристаллов хорошо известна, а Γ и Λ записаны в работе ¹⁶ через простые аналитические выражения. При больших же N , когда уравнение движения (3.1) совсем неконструктивно, спектр можно найти только из (3.3).

В пределе $1/N = a/L \rightarrow 0$ (3.3) превращается в интегральное по q_z уравнение с вырожденным ядром. Поскольку в Γ и Λ встречаются четыре различных произведений функций от q_z на функции от q'_z , а каждому произведению нужно составить шесть переменных (так как α принимает три значения, а k — два значения), то полное число получаемых однородных алгебраических уравнений равно 24. В работе ¹⁷ показано, что 12 переменных, происходящих от ядра Γ , можно сократить до двух, что позволяет понизить систему до 14 уравнений. Нахождение спектра из детерминанта 14-го порядка намного проще, особенно при больших N , по сравнению с (3.1) *). Следует особо подчеркнуть, что описанный выше принцип сведения задачи об определении спектра поверхностных волн к исследованию детерминанта 14-го порядка (вместо исходного $6N \times 6N$) остается справедливым и для конечных N , только соответствующие элементы детерминанта будут выражены через суммы (а не интегралы) по q_z .

Удобно записать (3.3) в несколько ином виде ¹⁷, который позволяет легче сопоставить его с уравнением движения для бесконечной решетки ионного кристалла. Динамическая матрица C в (3.3) содержит вклады от ближкодействующей части взаимодействия и от макроскопического электрического поля E без учета границ. Следуя ¹, выделяем из C вклад, обусловленный E , а оставшуюся часть матрицы, описывающую только ближкодействующее взаимодействие в бесконечном кристалле, обозначим через \bar{C} :

$$\omega^2 M_k u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k \end{pmatrix} = \sum_{\beta, k'} \bar{C}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{pmatrix} u_\beta \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k' \end{pmatrix} - e_k \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{q}) + \frac{1}{N} \sum_{q'_z, k', \beta} \Lambda_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ k, k' \end{pmatrix} u_\beta \begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ k' \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

*) При учете взаимодействия со следующими соседями порядок детерминанта повысится вследствие появления дополнительных переменных, проистекающих от вкладов в Λ типа $A''_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{pmatrix} \exp(2iq'_z a)$ и т. д.

Член $e_h \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{q})$ есть сумма вкладов от E и от интегрального по q_z члена в (3.3), описывающего ПК-I (с ядром Γ). Как показывает анализ¹⁷, \mathcal{E} есть макроскопическое электрическое поле с учетом границ кристалла, подчиняющееся уравнениям Максвелла с обычными граничными условиями на границе кристалл — окружающая среда. Учет запаздывания в (3.6) сказывается только на виде \mathcal{E} , которое нужно находить из полной системы уравнений Максвелла. Интегральный по q_z член в (3.6) описывает возмущающее действие со стороны поверхности на близкодствующие силы. Хотя уравнение (3.6) в работе¹⁷ строго получено лишь для случая пластины, по-видимому, его вид сохранился и при произвольной форме кристалла. При этом необходимо использовать уравнения Максвелла при соответствующей конфигурации поверхности, а член, описывающий возмущение сил близкоддействия, будет, вообще говоря, интегральным не только по q_z (это специфика пластины), а по всем трем проекциям \mathbf{q} . Уравнение движения в гомеоплярных кристаллах с дефектом (поверхность — частный случай дефекта) имеет вид (3.6), если опустить член $e_h \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{q})$.

г) Результаты аналитического рассмотрения. При исследовании уравнений (3.3) и (3.6) были получены следующие результаты. В длинноволновой части спектра (при $q_\perp a \rightarrow 0$, но произвольных $q_\perp L$ и $q_\perp c/\omega_{TO}$) характеристическое уравнение для поверхностных мод типа ПК-I и ПК-II расщепляется, и детерминант 14-го порядка распадается на произведение детерминантов 2-го и 12-го порядков. Моды, определяемые из детерминанта 2-го порядка, есть ПК-I (они связаны с наличием в (3.3) интегрального члена с ядром Γ). Моды же, получаемые из детерминанта 12-го порядка, есть ПК-II (они связаны с интегральным членом с ядром Λ). Как показано в¹⁶, уравнения движения и дисперсионные зависимости для ПК-I при $q_\perp a \rightarrow 0$ совпадают с феноменологическими (как без учета запаздывания, так и с учетом его)*. Таким образом, в работе¹⁶ дан достаточно полный ответ на вопрос 1, а), стоявший перед микроскопической теорией.

В работе¹⁶ произведен также расчет дисперсии ПК-I по $q_\perp a$ при $q_\perp a \ll 1$. Показано, что при отсутствии пересечения ПК-I с объемными модами дисперсионные зависимости для $\omega_\pm(q_\perp)$ могут быть представлены в виде

$$\omega_\pm(q_\perp) = \omega(0) \pm \Delta\omega_\pm q_\perp a. \quad (3.7)$$

Величина $\Delta\omega_\pm$, в частности, зависит от взаимодействия между ПК-I и ПК-II, т. е. от модели поверхности. Так как амплитуда ПК-II убывает на расстояниях порядка a , то поведение ПК-II зависит от микроструктуры реальной поверхности кристалла. Поэтому в реальной ситуации положение уровней ПК-II имеет статистический разброс, образуя двумерный фононный спектр, подобный спектру неупорядоченной системы. По этой же причине и ход дисперсионных кривых для ПК-I тоже имеет некоторый статистический разброс, ширина которого стремится к нулю при $q_\perp a \rightarrow 0$. При $q_\perp a \sim 1$ принципиальная разница между ПК-I и ПК-II пропадает, так как при этом амплитуда ПК-I убывает от поверхности на расстояниях $1/q_\perp \sim a$.

Ранее отмечалось, что численный расчет с помощью (3.1) показал, что при пересечении ПК-I с объемным спектром имеет место эффект расталкивания мод. По мере увеличения толщины пластины плотность объем-

*) Этот результат немедленно получается из (3.6), если отбросить интегральный по q_z член и заменить матрицу \bar{C} ее длинноволновым пределом.

ных мод возрастает, и спектр объемных колебаний становится непрерывным. Мысленно увеличивая на рис. 5 плотность объемных мод, замечаем, что при этом поверхностная мода представляет собой след, составленный из бесконечно малых изгибов мод объемных колебаний. На $\omega - q_x$ -диаграмме (рис. 6) изображено пересечение ПК-I с непрерывным одномерным объемным спектром, соответствующим различным значениям q_z во всей зоне Бриллюэна (дисперсию объемных мод по $q_{\perp} a$ можно не учитывать, так как ПК-I существуют в области $q_{\perp} a \ll 1$). Так как численные расчеты в работах ^{45, 52} не дают возможности проанализировать, с каким параметром связан эффект расталкивания мод, в ¹⁷ произведен аналитический расчет квазиповерхностных мод. Показано, что соответствующие поправки малы по параметру $q_{\perp} a$. Иными словами, в пределе $q_{\perp} a \rightarrow 0$ (что соответствует феноменологии без учета пространственной дисперсии) такое взаимодействие можно не учитывать. С учетом малых поправок

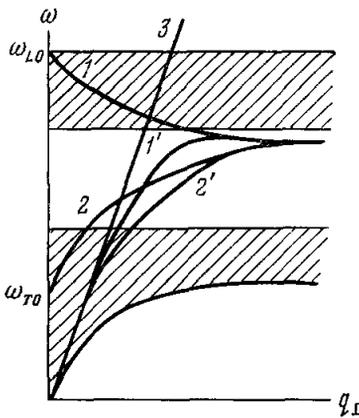


Рис. 6. Пересечение ПК-I с непрерывным спектром объемных колебаний в длинноволновой области $q_{\perp} a \ll 1$.

1 и 2 — поверхностные моды без учета запаздывания, 1' и 2' — те же моды с учетом запаздывания. Затрихованы области, занятые непрерывным спектром, который отвечает частотам объемных колебаний при изменении q_z от $-\pi/a$ до π/a и при $q_{\perp} = 0$. 3 — световая ветвь $\omega = cq_{\perp}$. Нижняя граница поперечных объемных колебаний нанесена с учетом запаздывания и подчиняется уравнению $\omega^2 \epsilon(\omega) = c^2 q_{\perp}^2$.

по $q_{\perp} a$ уравнение для определения частот ПК-I при наличии пересечения имеет вид ¹⁷ (ср. с (2.7)):

$$\frac{\kappa_{\perp}}{\epsilon Q_{\perp}} \operatorname{cth} \left(\frac{\kappa_{\perp} L}{2} \right) + 1 = - \frac{q_{\perp}}{Q_{\perp}} \frac{aq_{\perp}}{4\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} d(aq_z) \left[\left(\frac{aq_z}{2} \right)^{-2} \frac{1}{\epsilon} - \sin^{-2} \left(\frac{aq_z}{2} \right) \frac{1}{\epsilon_{\parallel}(q_z)} \right], \quad (3.8)$$

$$\frac{\epsilon Q_{\perp}}{\kappa_{\perp}} \operatorname{cth} \left(\frac{\kappa_{\perp} L}{2} \right) + 1 = \frac{aQ_{\perp}}{4\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} d(aq_z) \left[\left(\frac{aq_z}{2} \right)^{-2} \epsilon - \sin^{-2} \left(\frac{aq_z}{2} \right) \epsilon_{\perp}(q_z) \right];$$

здесь $\epsilon_{\parallel} \equiv \epsilon_{zz}$, $\epsilon_{\perp} \equiv \epsilon_{xx}$ — компоненты тензора диэлектрической проницаемости с учетом пространственной дисперсии (при $q_{\perp} = 0$). Итак, для получения малых по $q_{\perp} a$ поправок к закону дисперсии, полученному на основе феноменологии без учета пространственной дисперсии, надо знать зависимость $\epsilon(\omega, q_z)$ во всей зоне Бриллюэна (но при малых $q_{\perp} a$), т. е. эти

поправки *нельзя получить, учитывая лишь малые по qa поправки к $\epsilon(\omega)$* . Заметим также, что множитель $\sin^{-2}(aq_z/2)$, присутствующий в (3.8), в континуальном приближении получен быть не может, ибо целиком обусловлен периодичностью решетки. Однако все сказанное выше не следует воспринимать как утверждение о неразумности попыток любого феноменологического описания ПК-I с учетом пространственной дисперсии. Правая часть (3.8) все же выражена через $\epsilon(q_z, \omega)$ (хотя и при произвольных $q_z a$), а появление множителя $\sin^{-2}(aq_z/2)$ можно легко понять и вставить его «руками», подправив наше рассмотрение на дискретность пространства ¹⁷.

Основным позитивным результатом исследования уравнений (3.8) явилось обнаружение уширения уровней ПК-I за счет пересечения с не-

прерывным объемным спектром. Этот результат становится понятным, если принять во внимание, что квазиповерхностное колебание переходит в объемное без поглощения или испускания энергетических квантов. Аналогичная ситуация, как известно (см., например, ⁶⁴), возникает и для квазилокальных колебаний. Величина гармонического уширения в значительной мере определяется плотностью одномерного (т. е. $q_{\perp} = 0$, $q_z \neq 0$) объемного спектра $\omega_j(q_z)$ в точке пересечения ПК-I. Вблизи ван-ховской особенности, где $d\omega_j(q_z)/dq_z = 0$, плотность состояний максимальна (в одномерном спектре в этой точке плотность состояний имеет корневую особенность), и ширина линии порядка $\omega_{\text{ТО}}(q_{\perp}a)^{2/3}$. Для длин волн порядка световых это уширение $\sim (10^{-2}-10^{-3})\omega_{\text{ТО}}$, т. е. становится сравнимым с ангармоническим и может проявляться в эксперименте. Вдали от ван-ховских особенностей это уширение $\sim \omega_{\text{ТО}}q_{\perp}a \sim 10^{-4}\omega_{\text{ТО}}$ и становится очень слабым. Эта ситуация напоминает уширение уровней энергии связанного электрон-фононного состояния в квантующем магнитном поле вблизи их точки пересечения ⁶⁵. В работе ¹⁷ также показано, что виртуальные моды, возникающие при феноменологическом рассмотрении ¹⁴, можно истолковать как результат пересечения ПК-I с объемными поляритонами.

Недавняя работа ¹⁷⁵ также посвящена изучению дисперсии мод ПК-I по параметру $q_{\perp}a$ при $q_{\perp}a \ll 1$, а также уширения их за счет пересечения со спектром объемных колебаний. В работе ¹⁷⁵ фактически использовался феноменологический метод расчета — уравнения Максвелла с учетом слабой пространственной дисперсии в выражении для тензора диэлектрической проницаемости. Игнорирование роли ПК-II и учет лишь слабой пространственной дисперсии привели в работе ¹⁷⁵ к результатам, несколько отличающимся от работ ¹⁶, ¹⁷. Во-первых, не найдено расщепления мод ПК-I за счет дисперсии по $q_{\perp}a$ (в формуле (3, 7) согласно ¹⁷⁵ $\Delta\omega_{+} = \Delta\omega_{-}$), а, во-вторых, не обнаружен рост уширения уровней ПК-I вблизи ван-ховских особенностей (при учете лишь слабой пространственной дисперсии частота объемных фононов изменяется как q^2 и в спектре отсутствуют ван-ховские особенности). Необходимо отметить, что в настоящее время не существует общепризнанной методики учета границ в рамках кристаллооптики с учетом слабой пространственной дисперсии, и в литературе происходит оживленная дискуссия по этому вопросу (см., например, ¹⁷⁶).

В заключение отметим, что, несмотря на значительные успехи в построении микроскопической теории поверхностных колебаний в ионных кристаллах, в настоящее время остался совершенно не изученным вопрос 4, сформулированный в начале главы. В феноменологических расчетах поглощения света кристаллами конечных размеров необходимо учитывать затухание ПК-I. Ангармонические эффекты обычно учитывают, вводя мнимую часть $\varepsilon(\omega)$ (см., например, (2.20)), причем ангармонические константы принимаются равными соответствующим значениям для массивных кристаллов. Однако использование ε массивного образца обосновано микротеорией лишь в гармоническом приближении. В эксперименте в некоторых случаях ширина линии оказывается больше расчетной.

Так как ангармонические эффекты, вообще говоря, обусловлены взаимодействием ПК-I с объемными фононами любой длины волны (в том числе и с коротковолновыми), то механическое использование в расчетах комплексной ε массивного образца едва ли оправдано для кристаллов конечных размеров. Поэтому перед микротеорией в настоящее время стоит весьма актуальная задача нахождения ширины уровня ПК-I за счет решеточного ангармонизма.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ФОНОНАМИ

Проблема изучения взаимодействия электронов с поверхностными оптическими фононами представляет интерес по двум причинам.

Во-первых, поверхностные фононы могут быть обнаружены в опытах по дифракции электронного пучка ^{20, 66, 67}.

Во-вторых, взаимодействие с поверхностными фононами должно влиять на кинетические коэффициенты в образцах малых размеров и в тонких пленках. В качестве примера такой экспериментальной ситуации можно, например, указать магнитофононный резонанс в полупроводниковых пленках или влияние поверхностных колебаний на высокочастотную электропроводность для мелкодисперсных систем, сделанных на основе поляронных полупроводников ¹⁷⁹.

Дифракцию быстрых электронов можно рассчитать с помощью стандартных феноменологических приемов с использованием уравнений электродинамики. Впервые такой расчет (без учета запаздывания) был произведен для потерь быстрых электронов, проходящих сквозь тонкую пластину металла ⁸ (см. также ⁶⁸). Результаты для поверхностных плазмонов можно легко обобщить на случай поверхностных фононов, подставляя $\varepsilon(\omega)$ в форму (2.24). Согласно ⁸ вероятность того, что электрон с импульсом $\hbar\mathbf{k}_\perp$ в плоскости пластины потеряет энергию $\hbar\omega$, есть

$$P(\mathbf{k}_\perp, \omega) = P_V(\mathbf{k}_\perp, \omega) + P_S(\mathbf{k}_\perp, \omega), \quad (4.1)$$

где

$$P_S(\mathbf{k}_\perp, \omega) = -\frac{e^2}{\pi^2\hbar v^2} \frac{k_\perp}{[k_\perp^2 + (\omega/v)^2]^2} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1 - \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \times \right. \\ \left. \times \frac{2[\varepsilon(\omega) - 1] \cos(\omega L/v) + [1 - \varepsilon^2(\omega)] \exp(k_\perp L) - [1 - \varepsilon(\omega)]^2 \exp(-k_\perp L)}{[1 - \varepsilon(\omega)]^2 \exp(-k_\perp L) - [1 + \varepsilon(\omega)]^2 \exp(k_\perp L)} \right\}, \quad (4.2)$$

$$P_V(\mathbf{k}_\perp, \omega) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar v^2} \frac{L}{k_\perp^2 + (\omega/v)^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)}; \quad (4.3)$$

здесь v и e есть скорость и заряд электрона, L — толщина пластины. Функция потерь P_V связана с взаимодействием электрона с объемными фононами, а P_S — с поверхностными. $P_S(\mathbf{k}_\perp, \omega)$ содержит полюсы, совпадающие с положением частот поверхностных фононов ω_+ и ω_- , которые определены формулами (2.14) (см. также рис. 2). На эксперименте обычно определяется интегральная функция потерь

$$P(\omega) = 2\pi \int_0^K dk_\perp k_\perp P(\mathbf{k}_\perp, \omega), \quad (4.4)$$

где $\hbar K = \theta(2mE)^{1/2}$ — неопределенность импульса (θ — угол рассеяния электрона вокруг первичной оси, m и E — его масса и энергия). При расчетах также принимают во внимание, что в эксперименте измеряется интегральная не только по k_\perp , но и по ω характеристика:

$$\bar{P}(\omega) = \frac{1}{2\Delta} \int_{\omega-\Delta}^{\omega+\Delta} d\omega' P(\omega'). \quad (4.5)$$

В работе ⁶⁶ (см. также ⁶⁹) произведено численное интегрирование по k_\perp и по ω выражений (4.1), (4.2) для параметров LiF ($\varepsilon_\infty = 1,92$, $\varepsilon_0 = 9,27$, $\omega_{\text{TO}} = 5,78 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, $\gamma = 0,045$) применительно к условиям

эксперимента по изучению прохождения быстрых электронов сквозь пластину LiF ²⁰: $E = 25 \text{ кэВ}$, $\theta = 10^{-4} \text{ рад}$, $\hbar\Delta = 0,01 \text{ эВ}$. Экспериментальная и расчетная зависимости для функции потерь приведены на рис. 7. Частотное усреднение (4.5) по интервалу 2Δ ($\hbar\Delta$ есть точность определения энергии при измерении потерь) приводит к полному «замазыванию» узкого пика на частоте объемных фононов $\omega = \omega_{LO}$.

В работах ^{70, 71} интегрирование по \mathbf{k}_{\perp} в (4.4) произведено аналитически для случая слабого затухания ($\gamma \rightarrow 0$), причем в ⁷¹ учтен дополнительный полюс функции $P_S(\mathbf{k}_{\perp}, \omega)$ при $\varepsilon = 0$, т. е. на частоте $\omega = \omega_{LO}$. Наличие

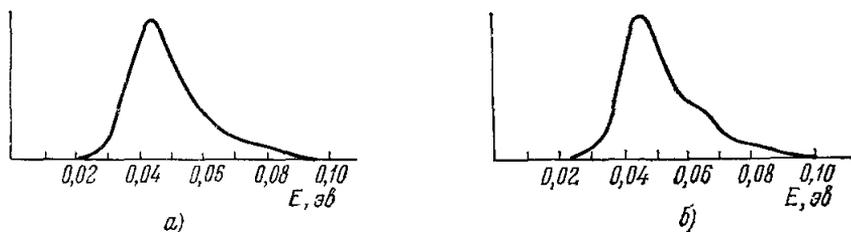


Рис. 7. Экспериментальный (а) ²⁰ и теоретический (б) ⁶⁶ спектры энергетических потерь E быстрых электронов (25 кэВ) при прохождении через пластину LiF толщиной 240 Å.

этого полюса в P_S уменьшает амплитуду пика, связанного со взаимодействием электрона с объемными поляризационными колебаниями, при $\omega = \omega_{LO}$. Это явление в литературе называют эффектом ослабления (Begrenzung) ²⁰.

В работе ⁷⁰ произведен также расчет потерь быстрых электронов с учетом запаздывания. Показано, что при этом появляется пик в области частот $\omega \lesssim \omega_{TO}$, обусловленный черенковским излучением. Однако амплитуда черенковского пика на три порядка меньше пика при $\omega = \omega_{LO}$.

Классический метод расчета потерь пучка быстрых электронов, использованный в работе ⁸, не может быть применен для теоретического исследования многих физических ситуаций — расчета кинетических коэффициентов с учетом взаимодействия электрона с ПК-I, сечения рассеяния электрона с учетом многофононных процессов и т. п. Наиболее удобно такие задачи ставить с самого начала на квантовомеханическом уровне, для чего необходимо найти квантовомеханическое выражение для гамильтониана взаимодействия электрона с ПК-I.

В работах ⁷¹⁻⁷³ независимо было получено квантовомеханическое выражение для гамильтониана взаимодействия электрона с колебаниями решетки в пластине ионного кристалла. Было показано, что в этот гамильтониан (назовем его H_{int}) вносят вклад как объемные, так и поверхностные моды типа ПК-I. В ⁷³ было найдено каноническое преобразование, позволяющее полностью развязать вклады от поверхностных и объемных мод, представив их в аддитивном виде.

Вид H_{int} (см. формулы (3.4) в работе ⁷¹ и (36)–(38) в работе ⁷³) весьма напоминает фрёлиховский гамильтониан для электрон-фононного взаимодействия в бесконечном кристалле ⁷⁴ *). Константы электрон-фононного взаимодействия в пластине (в том числе и для взаимодействия электрона

*) Величина q_z в пластине (нормаль по оси z), которая входит в выражение (38) в ⁷³, конечно, не имеет в прямом смысле этого слова смысла волнового вектора. В частности, для q_z при взаимодействии со свободным электроном не выполняется закон сохранения импульса, что является следствием отсутствия пространственной однородности вдоль оси z . Однако подобно случаю бесконечного кристалла, $q_z = 2\pi n/L$, $n = 0, 1, 2, \dots, N - 1$.

с ПК-I) и в бесконечном кристалле одного порядка (см. формулу (39) в работе ⁷³).

В работах ⁷¹⁻⁷³ было отмечено, что в области вне пластины ПК-I создают медленно убывающее от поверхности электрическое поле, благодаря чему электрон, находящийся вне области пластины, взаимодействует с поверхностными фоновыми колебаниями. Объемные моды колебаний поля в пространстве вне пластины не создают, вследствие чего эти моды колебаний взаимодействуют только с электронами, находящимися внутри пластины.

В работе ⁷³ было отмечено, что поле, создаваемое объемными колебаниями, ортогонализированными к поверхностным, не является чисто периодической функцией координаты z (что всегда имеет место в пространственно-

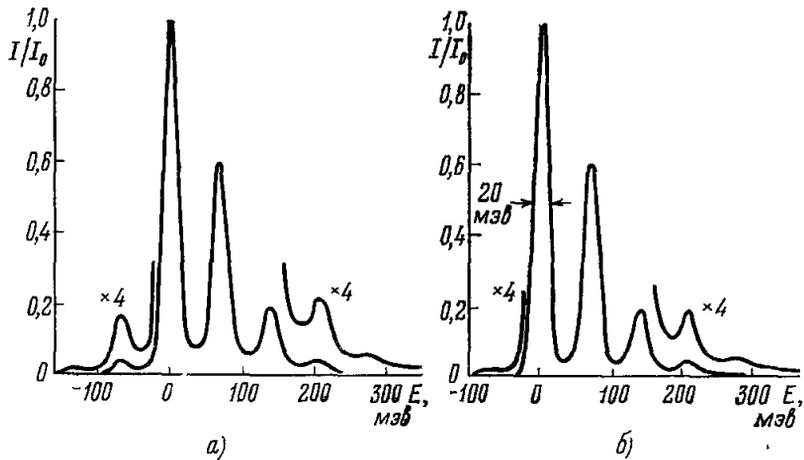


Рис. 8. Спектр энергетических потерь E медленных ($7,5 \text{ эВ}$) электронов при отражении от поверхности монокристалла ZnO ⁶⁷ при температурах 286°K (а) и 127°K (б).

I и I_0 — интенсивность отраженного и падающего электронных потоков соответственно.

однородном случае бесконечного кристалла), а имеет убывающий от поверхности вклад, который ответствен за появление эффекта ослабления на частоте $\omega = \omega_{LO}$ в спектрах электронных потерь.

В работах ⁷⁵ (для плазмонов) и ⁷⁶ (для фононов) с помощью гамильтониана взаимодействия электрона с ПК-I произведен расчет дифракции медленных электронов при отражении от поверхности кристалла. При этом происходит поглощение или испускание поверхностных фононов за счет взаимодействия поля ПК-I с электроном вне области кристалла. Как отмечалось выше, объемные колебания в этой области поля не создают, а поэтому дифракционные спектры при отражении пучка медленных электронов от поверхности кристалла на частоте объемных поляризационных колебаний $\omega = \omega_{LO}$ особенностей не имеют.

В работе ⁶⁷ произведены измерения энергетического спектра медленных ($1-100 \text{ эВ}$) электронов после отражения от плоской поверхности монокристалла ZnO . На экспериментальных кривых (рис. 8) видны пики бесфононного отражения, отражения с испусканием одного, двух и трех фононов и пик с поглощением одного фонона, причем последний, как и следует ожидать, быстро падает с уменьшением температуры. Измеренные частоты однофононных пиков оказались равными $68,8 \text{ мэВ}$ и $67,5 \text{ мэВ}$ при отражении от граней $(\bar{1}100)$ и (0001) соответственно, т. е. наблюдалась слабая анизотропия. Эти значения частот в пределах точности измерений

совпадают с вычисленными из условия $\epsilon_{\perp}(\omega) = -1$, где ϵ_{\perp} — компонента диэлектрического тензора, нормальная к поверхности *).

Полученные в работе ⁶⁷ экспериментальные результаты сравнивались в ⁷⁶ с результатами расчета для однофононных процессов. Экспериментальные и расчетные данные для соответствующего пика хорошо согласуются.

В недавних работах ^{77, 78} поставлен вопрос о квантовомеханическом расчете сечения рассеяния при столкновении электрона с поверхностным фононом **). Так как в ^{71, 75, 76} при расчетах электрон считался классической частицей, то авторы ⁷⁸ надеются, что их подход более последователен при расчете электронной дифракции. Впрочем, полученные в работе ⁷⁸ результаты для однофононного сечения рассеяния практически совпадают с ⁷⁶. Такое же совпадение с ⁷⁶ обнаружено и для многофононных процессов, квантовомеханический расчет которых произведен в работе ⁸⁰. В работе ¹⁷⁷ произведен также расчет дифракции медленных электронов с учетом их проникновения в глубь кристалла.

В последнее время с помощью полученного гамильтониана взаимодействия электрона с поверхностными фононами начато исследование связанных состояний электрона в кристалле с поверхностными фононами. В работах ^{81, 178} произведено теоретическое исследование поверхностного полярона большого радиуса с учетом ПК-I. В работе ¹⁷⁹ произведен расчет поглощения света за счет поверхностных поляронов малого радиуса, в результате чего показано, что пик поглощения для поверхностных поляронов малого радиуса по сравнению с объемными смещается в коротковолновую область. В работе ¹⁷⁹ сообщается об экспериментальном наблюдении этого эффекта на малых кристаллах TiO_2 .

5. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В МЕЛКИХ КРИСТАЛЛАХ

По-видимому, впервые проявление поверхностных колебаний отчетливо наблюдалось в инфракрасных спектрах мелких кристаллов. Объектом исследования в этом случае является, разумеется, конгломерат из таких кристаллов, помещенных на какую-либо подложку или запрессованных в матрицу из материала, прозрачного в данной области спектра. Стандартная методика, принятая в инфракрасной спектроскопии для исследования порошков, использует именно такие объекты (таблетки KBr , запрессовки в полиэтилен, суспензии в вазелиновом масле и т. д.). Этот метод, в частности, широко применяется для определения частот колебаний в тех случаях, когда получение достаточно больших монокристаллов затруднительно. Уже давно рядом исследователей отмечалась не очень хорошая воспроизводимость частот решеточных колебаний, полученных таким методом, их зависимость от размеров кристаллов, способа приготовления таблеток и т. д. Эти «аномалии», как показывает проведенное в обзоре ³³ сопоставление частот колебаний, полученных для порошков и для монокристаллов ряда веществ, в значительной мере, если не целиком, обусловлены поверхностным (размерным) эффектом. Впервые, по-видимому, эта причина привлекалась в работе ⁸² для объяснения наблюдавшегося расхождения между частотами, полученными из спектра порошка и спектра отражения монокристаллов UO_2 .

*) Точнее, следует писать $|\epsilon_{\perp}(\omega)\epsilon_{\parallel}(\omega)| = 1$, причем как ϵ_{\perp} , так и ϵ_{\parallel} должны быть отрицательными. Подробный анализ для анизотропных кристаллов см. в гл. 6.

***) В работе ⁷⁸, кроме ионных кристаллов, рассмотрен случай гомеоплярных кристаллов (кремний). Дифракция электронов при отражении от поверхности кремния экспериментально изучена в работе ⁷⁹.

Как уже указывалось, поверхностные поляритоны в кристаллах, в которых по крайней мере два измерения малы по сравнению с $(\omega_{\text{TO}}/c)^{-1}$ (сфера, тонкий цилиндр), являются радиационными и поэтому должны проявляться в спектрах поглощения. Расчеты, выполненные в работе ³¹ для сечения поглощения света сферическими частицами при $\omega_{\text{TO}} R/c = 1$ и 0,1 (для NaCl $R = 10$ и 1 мкм соответственно), показывают, что в этом интервале следует ожидать заметного уменьшения поглощения на объемных модах ($\omega \ll \omega_{\text{TO}}$) и одновременного появления поглощения на поверхностных модах в области $\omega_{\text{TO}} < \omega < \omega_{\text{LO}}$. Согласно (2.19) в предельном случае мелких кристаллов сферической формы ($\omega_{\text{TO}} R/c \ll 1$) положение первой («фрелиховской») моды ($l = 1$) определяется из условия $\epsilon(\omega_1) = -2\epsilon_M$, т. е.

$$\omega_1^2 = \omega_{\text{TO}}^2 \frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_M}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_M}. \quad (5.1)$$

Включение ангармонизма приводит к появлению в спектре поглощения полосы, положение которой соответствует

$$\epsilon'(\omega) \equiv \text{Re} \epsilon(\omega) \approx -2\epsilon_M. \quad (5.2)$$

Поглощением, обусловленным модами более высокого порядка ($l = 2, 3, \dots$), в этом случае можно пренебречь, хотя при больших размерах частиц это вообще говоря, не так.

Для количественного расчета спектра поглощения необходимо знание оптических постоянных исследуемых кристаллов, т. е. $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ в широком интервале частот. Целесообразно также более подробное сопоставление с теорией провести для простых кубических кристаллов с одним дисперсионным осциллятором. По этим причинам ряд исследований такого рода был выполнен со щелочно-галлоидными кристаллами, а также с MgO.

Сложнее обстоит дело с формой кристаллитов, которая обычно отличается от предположенной в расчете сферической. Кристаллы, полученные распылением насыщенного водного

Рис. 9. Спектр пропускания мелких кристаллов NaCl, запрессованных в полиэтилен при 7° К (сплошная кривая) и 290° К (штриховая) ⁸⁶.

Вертикальными линиями отмечены положения ω_{TO} при этих температурах (175 и 164 см⁻¹ соответственно).

раствора ^{21, 83}, имеют обычно форму кубов или параллелепипедов, полученные раздроблением более крупных кристаллов, — неправильную форму. Хуже всего то, что трудно оценить погрешности, вносимые этим обстоятельством. Можно надеяться, что в предельном случае очень малых (во всех трех измерениях) кристаллов их форма не играет большой роли. Сравнение спектров, полученных в работе ⁸⁴ для кубических и сферических частиц KBr, как будто свидетельствует в пользу этого предположения, равно как и результаты, полученные в работе ⁸⁵ для частиц NaCl с размерами $\sim 70 \text{ \AA}$, которые были введены в пористое стекло.

Экспериментальному исследованию спектров поглощения мелких щелочно-галлоидных кристаллов посвящен ряд работ ^{21, 83-87}. В работах ^{21, 86} для кристаллов KCl и NaCl размером 5—10 мкм, запрессованных в полиэтилен, отмечено появление минимумов в спектре пропускания между ω_{TO} и ω_{LO} (см. рис. 9). В работе ⁸⁷ спектр, представленный на

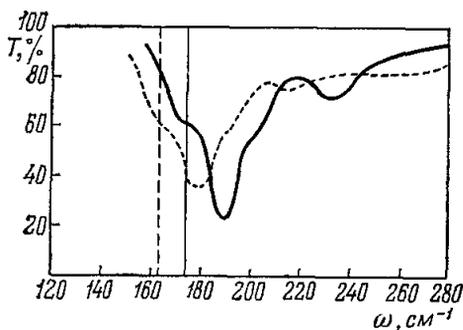


рис. 9, сравнивается с расчетом для сферических частиц, причем R принято равным 8 мкм. Расхождение в положении расчетного и экспериментального пиков составило при этом около 10 см^{-1} .

В работе ⁸³ предпринято исследование инфракрасных спектров для частиц NaCl и KBr с линейными размерами d от 40 до 2 мкм, запрессованных в парафин. Этот диапазон размеров охватывает как случай $\omega_{\text{TO}}d/c < 1$, так и переходную область $\omega_{\text{TO}}d/c \sim 1$, где можно ожидать «перелива» интенсивности поглощения из объемных в поверхностные моды. Аналогичные измерения для кристаллов KBr в полиэтилене были выполнены в работе ⁸⁴. На рис. 10 приведены соответствующие спектры для NaCl. Для самых крупных кристаллов (кривая 1) спектр характеризуется двумя широкими полосами примерно равной интенсивности: низкочастотной, примыкающей к ω_{TO} со стороны длинных волн, и полосой между ω_{TO} и ω_{LO} (около 175 см^{-1}). Уменьшение размеров кристаллов приводит к относительно слабому ослаблению низкочастотной полосы, а в дальнейшем при $d \leq 3 \text{ мкм}$ к ее полному исчезновению*). Положение высокочастотной полосы сдвигается при этом в сторону высоких частот и при $d \sim 2 \text{ мкм}$ достигает 191 см^{-1} . Сходные результаты были получены и для KBr как в работе ⁸³, так и в работе ⁸⁴. Здесь предельное значение при $d \sim 3 \text{ мкм}$ составило 126 см^{-1} по ⁸³; в работе ⁸⁴ приводится несколько более высокая частота — 130 см^{-1} ($d = 0,3 \text{ мкм}$). Количественное сравнение с теорией было выполнено в ⁸³ для «монокристаллизированных» по размерам частиц $d = 10 \pm 2 \text{ мкм}$. Положение пика в спектре поглощения (184 см^{-1}) оказалось несколько ниже расчетного значения для сферических частиц того же диаметра (190 см^{-1}). При этих вычислениях использовалось выражение для диэлектрической проницаемости в виде (2.20) с частотно-зависимой функцией затухания $\gamma(\omega)$, определенной в работе ⁴². Предельное значение для малых частиц NaCl (191 см^{-1}) сопоставляется в работе ⁸³ с положением фрёлиховской частоты (203 см^{-1} при $\epsilon_M = 2$). Это расхождение практически исчезает, если определить положение пика по (5.2), причем учесть не только затухание, но и ангармонический сдвиг $\Delta(\omega)$, введя его в выражение для $\epsilon(\omega)$ (см., например, ⁸⁸):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_0^2}{\omega_0^2 + 2\omega_0\Delta(\omega) - \omega^2 + i\omega_0\Gamma(\omega)}, \quad (5.3)$$

где $\Gamma(\omega) = \gamma(\omega)\omega$, а ω_0 имеет смысл гармонической ТО-частоты. Подобная процедура учета ангармонизма выполнена недавно в работе ⁸⁹ с исполь-

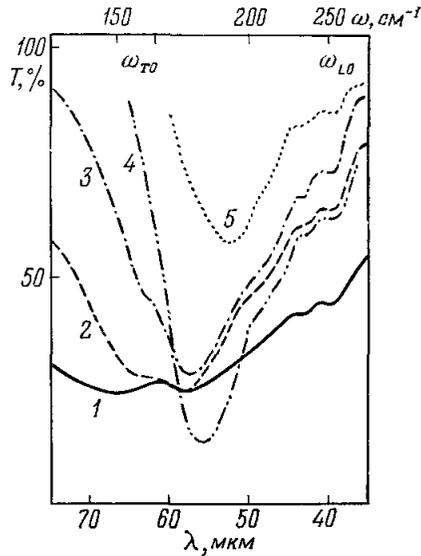


Рис. 10. Спектры пропускания кристаллов NaCl различных размеров d (мкм), запрессованных в парафин ⁸³: 1 — $d = 20-40$, 2 — $d = 10-20$, 3 — $d = 7-15$, 4 — $d < 3$, 5 — $d < 2$. Указаны положения предельных частот ω_{TO} и ω_{LO} . Вторичная структура при 235 и 254 см^{-1} обусловлена, по-видимому, двухфононными процессами с участием коротковолновых фононов, частоты которых не зависят от размеров кристаллов.

*) В работе ⁸⁴ полоса около ω_{TO} присутствовала в спектре пропускания KBr наряду с поверхностной полосой вплоть до $d \sim 0,3 \text{ мкм}$. Причина этого расхождения с теорией осталась невыясненной.

зованием экспериментально определенных из опытов по отражению функций $\Delta(\omega)$ и $\Gamma(\omega)$.

Однако ширины полос на опыте заметно (в 2—3 раза) превосходят расчетные значения. На этом обстоятельстве мы еще остановимся ниже. Здесь же лишь отметим, что столь сильное уширение, по-видимому, и не позволяет наблюдать тонкую структуру спектров, предсказываемую теорией.

Применение развитых выше теоретических представлений к конгломерату мелких кристаллов требует для исследований приготовления образцов с достаточно малой концентрацией частиц, так чтобы расстояние

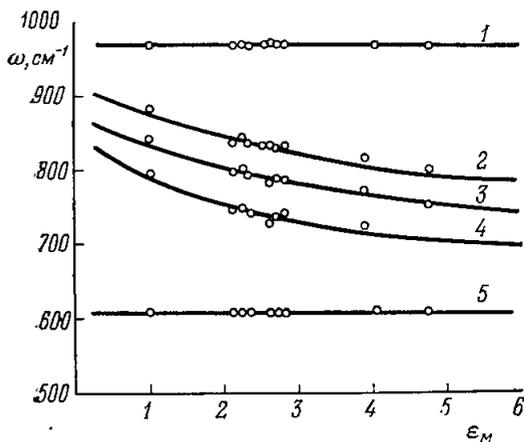


Рис. 11. Зависимость положения минимумов в спектре пропускания мелкокристаллических образцов AlN от диэлектрической проницаемости среды²³.

Частоты, соответствующие кривым 1 и 5 (965 и 610 см⁻¹), отвечают объемным модам и от ϵ_M не зависят. Кривые 2—4 соответствуют поверхностным модам.

мерами несколько десятков ангстрем. Для столь малых кристаллов при измерении прозрачности можно заведомо пренебречь рассеянием света по сравнению с «истинным» поглощением. Полученный в работе⁸⁵ результат — совпадение полос поглощения с расчетным значением, полученным из феноменологической теории, — сам по себе нетривиален для таких малых частиц. Вкратце остановимся на результатах, полученных с анизотропными кристаллами. Одна из первых работ²³, в которой вообще исследовался обсуждаемый эффект в инфракрасных спектрах, была выполнена на мелких кристаллах AlN с решеткой вюрцита. Рис. 11, заимствованный из этой работы, наглядно иллюстрирует зависимость частот поверхностных мод от диэлектрической проницаемости матрицы ϵ_M , которая варьировалась в работе²³ от 1 до 4. Исследованная смесь состояла как из длинных игольчатых кристаллитов, так и из кристаллов кубической формы. Это вместе с наличием двух ИК активных частот и привело к появлению трех поверхностных мод в спектре.

Предельный случай мелких кристаллов TiO₂, SnO₂ и BaTiO₃ исследован в^{22, 93}. При наличии нескольких (n) дисперсионных осцилляторов вместо (5.1) имеем

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{\omega_{1i}}{\omega_{TOi}} \right)^2 = \frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_M}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_M} \quad (5.4)$$

между ними превышало длину волны света. Заметное влияние взаимодействия частиц на оптические спектры наблюдается в работах^{83, 90, 180}. Увеличение концентрации частиц приводит к сдвигу полос поглощения в сторону низких частот.

В работах^{90, 91} исследовались образцы, составленные из мелких кристаллов MgO. Использование в работе⁹⁰ функций $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ из работы⁹² позволило получить удовлетворительное совпадение расчетных пиков с экспериментальными по их положению. Однако для объяснения ширины пиков пришлось предположить, что Γ в восемь раз больше соответствующей объемной величины. Подобный же результат получен в работе¹⁸¹ для NiO.

В работе⁸⁵ исследовалось поглощение частицами NaCl раз-

Положение пиков в расчетном и экспериментальном спектрах близки, но ширины пиков на опыте опять значительно больше. Для левой и правой частей (5.4) получено 1,40 и 1,47 для SnO_2 . Для TiO_2 соответствие несколько хуже: 2,45 и 2,98.

Отметим еще ряд работ по инфракрасным спектрам мелких кристаллов. В работе ⁹⁴ наблюдалось проявление поверхностных колебаний в спектрах теплового излучения ряда кристаллов. В работах ⁹⁵, ¹⁸⁰ сравниваются с экспериментом расчеты, в которых учтен разброс по размерам сферических или цилиндрических частиц. Влияние формально введенного дополнительного (по сравнению с объемным) затухания на вид спектров и ширину полос иллюстрируется результатами численных расчетов в работе ¹⁸². Влияние размеров кристаллитов на положение линий в спектрах комбинационного рассеяния отмечено и обсуждается в работах ⁹⁶⁻⁹⁸, ¹⁸³.

Резюмируя, можно сказать, что качественная картина оптических свойств мелких кристаллов соответствует предсказаниям теории. В ряде случаев установлено и хорошее количественное соответствие. Само количественное сопоставление теории и эксперимента становится возможным лишь при достаточно хорошо известном виде функции $\epsilon(\omega)$, к ходу вещественной части которой положение полос в спектрах весьма чувствительно. Более сложен вопрос о природе наблюдавшегося дополнительного уширения полос. Пока не ясно, связано ли последнее и в какой мере с ангармоническим взаимодействием поверхностных и объемных мод или обусловлено сильной дефектностью исследованных до сих пор кристаллов. Некоторый свет могли бы здесь пролить измерения в широком интервале температур на тщательно «монокроматизированных» по размерам частицах. Дополнительным источником уширения для частиц кубической или близкой к ней формы может явиться появление нескольких близких по частоте поверхностных мод даже при предельно малых по сравнению с длиной волны размерах кристаллитов ¹⁸⁴. Эти частоты, не разрешаясь, могут давать в эксперименте единое уширенное спектральное распределение.

Наконец, последнее замечание. Следует иметь в виду, что к определению частот колебаний решетки ионных кристаллов из спектров, полученных на порошках, следует подходить с большой осторожностью*). Для бинарных кристаллов в первом приближении можно пользоваться формулой Фрелиха (5.1) в области ее применимости (т. е. при $d \ll \lambda$), работая с сильно разбавленными композициями.

6. ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В «ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ» КРИСТАЛЛАХ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Как уже говорилось в гл. 4, поверхностные колебания в пластинах и пленках ионных кристаллов были обнаружены экспериментально при анализе спектров энергетических потерь при рассеянии электронов. Однако разрешающая способность методов электронной спектроскопии примерно на два порядка ниже разрешающей способности стандартных решеточных спектрометров для далекой инфракрасной области. Так, например, в работе ⁶⁷ разрешение составляло около 160 см^{-1} , т. е. примерно равнялось всей ширине дисперсии поверхностных фононов в исследованном кристалле. Это на сегодняшний день сильно ограничивает возможности методики в части измерения затухания фононов, снятия дисперсионных кривых

*) С полным игнорированием этой специфики мы сталкиваемся в некоторых работах по динамике ионных кристаллов, опубликованных в самое последнее время ⁹⁹. Частоты минимумов в спектре прозрачности порошков ряда кристаллов (CaF_2 , MgO , ZnS) явно неверно интерпретируются авторами этих работ.

и т. д. Естественно, представлялась заманчивой постановка соответствующих исследований методами инфракрасной спектроскопии. Интерпретация таких экспериментов в геометрии пластины была бы свободна от ряда факторов, осложняющих ее в случае мелких кристаллов (фактор формы, взаимодействие между частицами) и позволила бы получить заметно больший объем информации.

Однако, в отличие от случая мелких кристаллов, поверхностные моды в пластине являются нерадикационными, т. е. не взаимодействуют со светом в экспериментах по поглощению и отражению (это, разумеется, не исключает принципиальную возможность проявления поверхностных

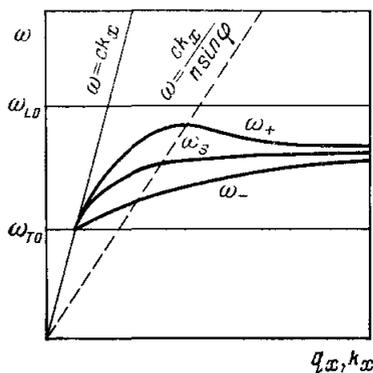


Рис. 12. Дисперсионные кривые поверхностных колебаний для тонкой пленки ω_+ и ω_- и для полубесконечного кристалла ω_s .

Штриховая прямая соответствует световой волне в методе НПВО. На частотах, соответствующих точкам пересечения этой прямой с поверхностными модами, происходит поглощение света.

является поперечной, поскольку компонента E в направлении распространения отлична от нуля (см., например, ¹⁰¹). Несколько лет назад для исследования поверхностных плазмонов в металлах был предложен ^{102a} модифицированный метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)*. Недавно он был также применен для исследования поверхностных фононов ²⁴. Геометрию опыта и используемые обозначения поясняет рис. 13. В зазоре между призмой полного внутреннего отражения и исследуемым образцом распространяется электромагнитная волна с «уменьшенной» фазовой скоростью $c/n \sin \varphi$, где n — показатель преломления призмы. Этой волне соответствует штриховая прямая на рис. 12, пересекающая дисперсионные кривые поверхностных колебаний, что обеспечивает возможность прямого взаимодействия света с поверхностными фононами. В спектре отражения $R = I(\omega)/I_0(\omega)$ появляются минимумы, положение которых определяется частотами поверхностных фононов при данном q_x . Величина q_x связана с углом падения света:

*) Предложенный в работах ¹⁰² метод отличается от обычной методики НПВО ¹⁰³ наличием зазора между призмой и исследуемым кристаллом, что существенно для исследования нерадикационных мод. Величина этого зазора в эксперименте должна быть достаточно большой, чтобы свести к минимуму возмущающее действие призмы на характеристики поверхностных мод (подробнее см. в работе ¹⁰⁴). Этот важный для экспериментальной методики вопрос анализируется в работе ¹⁰⁵ с помощью введенной там функции отклика для поверхностных мод.

$q_x = (\omega/c) n \sin \varphi$. Изменение φ позволяет снять дисперсионные зависимости $\omega(q_x)$. При этом падающая световая волна поляризована в плоскости падения (p -поляризация). При s -поляризации света взаимодействие с поверхностными волнами не наблюдалось, что обусловлено поляризацией последних (см. гл. 2).

На рис. 14 представлены дисперсионные кривые для толстого («полубесконечного») кристалла NaCl¹⁰⁴. Сопоставление кривых 1 и 2 на рис. 14 наглядно иллюстрирует зависимость поверхностных частот от ϵ_M .

Расчет спектров НПВО и дисперсионных кривых для NaCl и других щелочно-галогидных кристаллов с функцией $\epsilon(\omega)$, включающей в себя

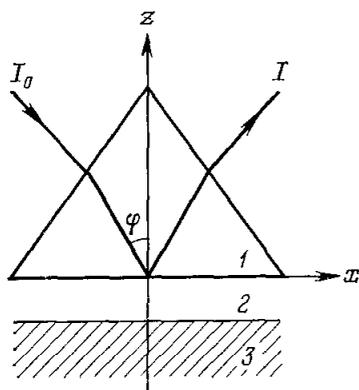


Рис. 13. Геометрия опыта по обнаружению поверхностных мод методом НПВО.

1 — кремниевая призма, 2 — зазор (вакуум или непоглощающий диэлектрик), 3 — исследуемый кристалл, $R(\omega) = I(\omega)/I_0(\omega)$.

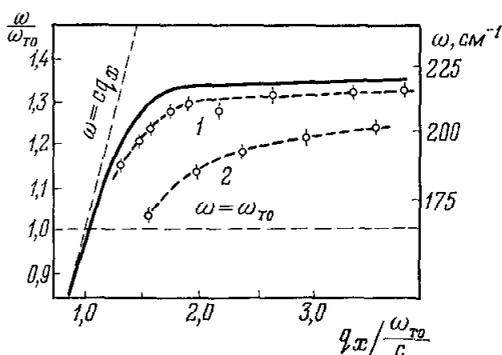


Рис. 14. Дисперсионные кривые поверхностных колебаний для «полубесконечного» кристалла NaCl¹⁰⁴.

1 — вакуумный зазор между призмой и образцом ($\epsilon_M = 1$) (сплошная кривая — расчетная); 2 — зазор заполнен парафином ($\epsilon_M = 1,96$).

частотно-зависимую константу затухания $\Gamma(\omega)$ (но без учета ангармонического сдвига $\Delta(\omega)$), привел к некоторому несоответствию с экспериментально измеренными частотами, достигающему для разных кристаллов 15—30 см^{-1} . Так, для NaCl при $\varphi = 48^\circ$ расчетные и измеренные значения составляют 234 и 215 см^{-1} соответственно. В¹⁰⁴ была использована двухполюсная аппроксимация для $\epsilon(\omega)$ в NaCl с дополнительным полюсом при 247 см^{-1} . При использовании такой аппроксимации, которая, до некоторой степени, учитывает не только затухание, но и ангармонический сдвиг, расхождение между теорией и экспериментом не превышает 4—5 см^{-1} (см. рис. 14). Пожалуй, более последовательным является учет ангармонизма с использованием $\epsilon(\omega)$ в виде (5.3), явно включающей в себя функции $\Gamma(\omega)$ и $\Delta(\omega)$. В работе⁸⁹ это проделано с использованием экспериментально определенных $\Gamma(\omega)$ и $\Delta(\omega)$, что привело к прекрасному согласию с экспериментальными данными¹⁰⁴. Хорошее совпадение теории и эксперимента отмечено и при исследовании поверхностных мод в пластинах ряда других кристаллов — CaF_2 , CdF_2 ¹⁰⁴, GaP ¹⁰⁵ (рис. 15), CaMoO_4 ¹⁰⁶. В перечисленных случаях экспериментальные значения ω_s близки к результатам расчета уже в гармоническом приближении, т. е. ангармонические поправки невелики. Наоборот, для NaF в работе¹⁸⁶ в соответствии с работой¹⁰⁴ отмечается заметный вклад ангармонических поправок. К некоторому расхождению ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) между расчетными гармоническими и экспериментальными значениями ω_s привели и измерения в SiC¹⁸⁷.

В работе ²⁴ было обнаружено расщепление пика в спектре НПВО при уменьшении толщины пластины, соответствующее наличию двух поверхностных мод ω_+ и ω_- (ср. рис. 12). Более подробно методом НПВО поверхностные колебания в поликристаллической пленке NaCl толщиной 2 мкм исследованы в ¹⁰⁷. Пленка была нанесена вакуумным испарением на полиэтиленовую подложку. Зазор между призмой и пленкой был заполнен

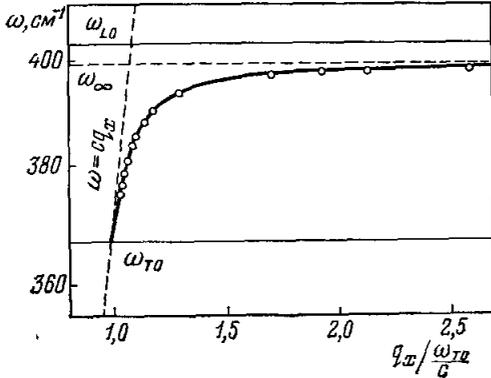


Рис. 15. Дисперсионная кривая поверхностных колебаний для «полубесконечного» кристалла GaP¹⁰⁵.

Сплошная кривая — расчет, кружки — эксперимент.

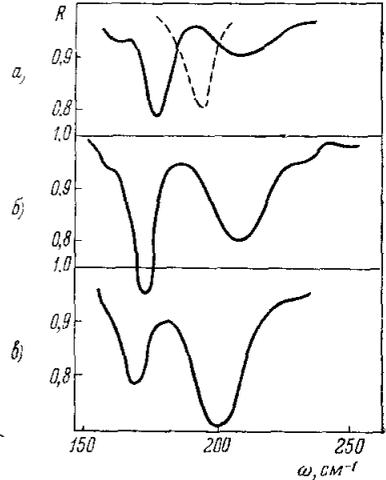


Рис. 16. Спектры НПВО для пленки NaCl толщиной 2 мкм с $\varphi = 56^\circ$ (а), 36° (б) и 31° (в) ¹⁰⁷.

Штриховой линией показано положение нерасщепленного пика в спектре «полубесконечного» кристалла.

парафином. В работе произведен расчет спектров НПВО для такого «сэндвича». На рис. 16 приведены спектры НПВО пленки NaCl для трех углов падения, т. е. трех значений q_x . Наиболее сильные пики в спектре

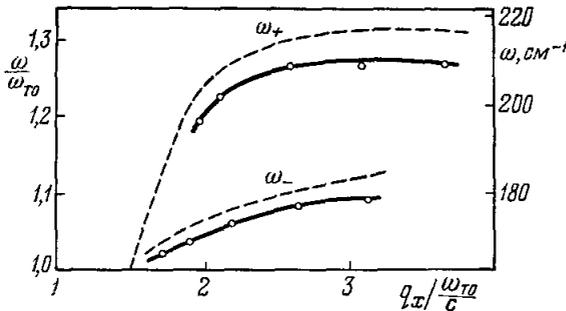


Рис. 17. Дисперсионные кривые поверхностных колебаний в пленке NaCl толщиной 2 мкм ¹⁰⁷.

Сплошные кривые — эксперимент, штриховые — расчет.

отвечают двум ветвям поверхностных колебаний. Дисперсионные кривые, построенные по положению минимумов в спектрах НПВО при разных углах падения, сравниваются на рис. 17 с расчетными зависимостями. Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями частот лежит в пределах $5-10 \text{ см}^{-1}$, т. е. не намного больше, чем для «полубесконечного» кристалла при том же виде $\epsilon(\omega)$. В экспериментальном спектре (рис. 16,а) заметна особенность в низкочастотной области при $\omega \sim \omega_{T0}$. Этот дополнительный пик интерпретируется в работе ¹⁰⁷ как результат взаимодействия со светом нерадиационных поляритонных мод, расположенных в области L_1 на плоскости $\omega - q_x$ (см. рис. 1).

Таким образом, использование метода НПВО позволило подробно исследовать дисперсионные кривые чисто поверхностных мод как в пла-

стине, так и в тонкой пленке, а также обнаружить объемные поляритонные моды в нерадиационной области спектра. Результаты этих исследований, в частности, показали, что при достаточно точном знании значений частотно-зависимой комплексной $\epsilon(\omega)$ положение поверхностных частот типа ПК-I может быть предсказано с хорошей точностью из феноменологических расчетов. С другой стороны, заметная чувствительность ω_s к значениям $\epsilon(\omega)$ позволяет, в принципе, использовать измерения поверхностных частот для решения обратной задачи, т. е. для определения оптических констант кристаллов. Отметим в этой связи, что, по крайней мере для щелочно-галогидных и, вероятно, для многих других кристаллов, положение поверхностных частот почти не зависит от величины затухания $\Gamma(\omega)$ при реалистических (т. е. сравнимых с шириной наблюдаемых в спектре полос) для данной области частот значениях $\Gamma(\omega)$ и, наоборот, очень чувствительно к величине ангармонического сдвига $\Delta(\omega)$. Это обстоятельство подсказывает сравнительно простой метод определения частотной зависимости $\Delta(\omega)$.

Одна из ветвей поверхностных колебаний (ω_-) наблюдалась недавно в спектрах комбинационного рассеяния в тонкой (2500 Å) пленке GaAs, эпитаксиально наращенной на подложке из сапфира¹⁸⁸ (см. также расчет в работе¹⁸⁹). Рассеяние наблюдалось под малыми углами (1–12°) в геометрии «на просвет» при возбуждении от аргонового лазера (4880 Å).

В анизотропных кристаллах поверхностные моды должны обладать рядом интересных особенностей^{15, 108, 109}. Дисперсионные соотношения для полубесконечного анизотропного кристалла, полученные в работах^{108, 109}, могут быть записаны в следующем удобном для анализа виде:

$$\epsilon_x = - \left\{ \frac{(\epsilon_x/\epsilon_z) [(c^2 q_x^2/\omega^2) - \epsilon_z]}{(c^2 q_x^2/\omega^2) - 1} \right\}^{1/2}. \quad (6.1)$$

При этом предположено, что ось z направлена по нормали к поверхности кристалла: $q_y = 0$, а тензор диэлектрической проницаемости диагонален в осях x, y, z . При $\epsilon_x = \epsilon_z$ (6.1), естественно, переходит в дисперсионное соотношение для изотропного кристалла.

Из (6.1) следует, что поверхностные моды колебаний могут существовать в двух случаях: 1) $\epsilon_x < 0, \epsilon_z < 0$; 2) $\epsilon_x < 0, (q_x/c)^2 < \epsilon_z$. В первом случае поверхностные моды сохраняются и при больших q_x и могут быть получены при теоретическом рассмотрении задачи без учета запаздывания, учет которого лишь деформирует их дисперсионную кривую в области малых q_x . В этом смысле они аналогичны ранее рассмотренным поверхностным модам в изотропном кристалле. Во втором случае поверхностные колебания существуют только при достаточно малых q_x . Эта ветвь носит чисто поляритонный характер и не имеет аналога в изотропных кристаллах. Экспериментально эти две ветви поверхностных колебаний были обнаружены¹¹⁰ в одноосных кристаллах MgF_2 со структурой рутила. Для пластины MgF_2 , вырезанной так, что ось четвертого порядка C_4 была перпендикулярна к плоскости пластины ($C_4 \parallel Oz$), в области $250 \div 300 \text{ см}^{-1}$, т. е. в районе дипольного резонанса, поляризованного перпендикулярно к C_4 (при этом $\epsilon_x = \epsilon_{\perp} < 0$, но $\epsilon_z = \epsilon_{\parallel} > 0$), и в ограниченном интервале малых q_x наблюдалась поляритонная ветвь (рис. 18,а). Когда q_x становится равным $(\omega/c) \sqrt{\epsilon_z}$, т. е. фазовая скорость поверхностной волны сравнивается с $c/\sqrt{\epsilon_z}$ — фазовой скоростью объемного поляритона, возникает сильное радиационное уширение. В этой точке $\epsilon_x = 0$ в соответствии с (6.1), т. е. точка пересечения дисперсионных кривых поверхностного и объемного поляритонов соответствует частоте продоль-

ного фонона, распространяющегося вдоль оси Ox . При этом минимум в спектре НПВО исчезает. При C_4 , лежащей в плоскости пластины и направленной параллельно оси Oy , $\epsilon_x = \epsilon_z \equiv \epsilon_{\perp} < 0$. При этом

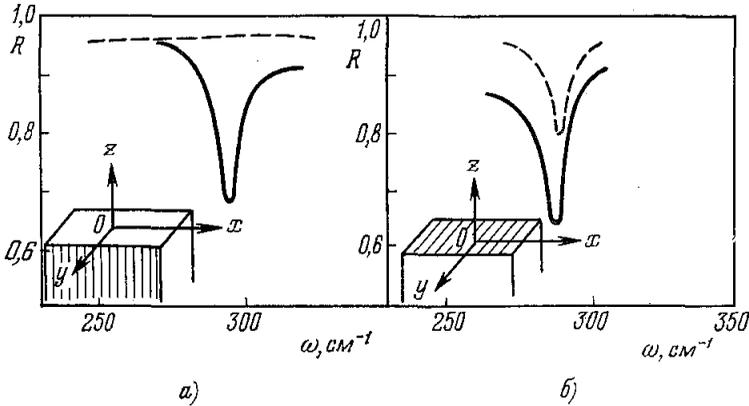


Рис. 18. Ориентация кристаллов MgF_2 в эксперименте по обнаружению поверхностных колебаний и спектры НПВО ¹¹⁰.

а) $C_4 \parallel Oz$, б) $C_4 \parallel Oy$. Направление оси C_4 показано штриховкой. Значения $q_x c / \omega$ для сплошных кривых — 1,98, для штриховых — 1,85; последняя цифра превышает $\sqrt{\epsilon_z}$ в этой области ($\sqrt{\epsilon_z} \approx 2,8$), т. е. $\omega / q_x < c / \sqrt{\epsilon_z}$.

наблюдались поверхностные фононы обычного типа во всем исследованном интервале q_x (рис. 18, б). Дисперсионные кривые для тех же ориентаций

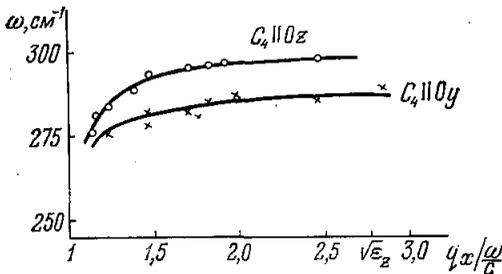


Рис. 19. Дисперсионные зависимости поверхностных мод в кристаллах MgF_2 ¹¹⁰.

На оси абсцисс отмечено значение $q_x c / \omega = \sqrt{\epsilon_z}$, при котором исчезают поверхностные волны при ориентации $C_4 \parallel Oz$.

приведены на рис. 19. При $C_4 \parallel Ox$ $\epsilon_x = \epsilon \parallel > 0$ и, хотя $\epsilon_x = \epsilon_y < 0$, поверхностные волны не возникают.

Недавно в ряде работ ¹⁹⁰ был подробно исследован спектр поверхностных фононов в α -кварце. Вследствие сложности объемного колебательного спектра α - SiO_2 спектр поверхностных фононов также очень богат: в нем присутствует целый ряд дисперсионных ветвей как первого, так и второго типа в соответствии с (6.1).

Из немногочисленных еще работ по проявлениям поверх-

ностных фононов в явлениях переноса отметим наблюдение частотных осцилляций фотопроводимости ZnO с периодом, равным частоте поверхностного фонона ¹⁹¹. Наблюдавшийся эффект, очевидно, обусловлен рассеянием горячих электронов с испусканием поверхностных фононов.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФОНОНОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМАМИ. СМЕШАННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОН-ФОНОННЫЕ МОДЫ

Исследованию поверхностных плазмонов в металлах посвящено большое число как теоретических, так и экспериментальных работ. Выше, в гл 2, мы ссылались на некоторые из них. Недавно поверхностные плазмоны были исследованы и в полупроводниках: в работе ¹¹¹ снята диспер-

сионная кривая поверхностных плазмонов в InSb *). При этом концентрация электронов превышала 10^{18} см^{-3} , вследствие чего большая часть дисперсионной кривой для плазмонов лежала выше области фоновых частот. Однако, если частоты поверхностных плазмонов и поверхностных фононов окажутся близкими, можно ожидать образования смешанных плазмон-фононных поверхностных мод ¹¹³⁻¹¹⁵. Этот эффект действительно наблюдался в работах ^{116, 117 **}).

Вклад в диэлектрическую проницаемость от фононов и плазмонов считаем аддитивным. В длинноволновом пределе, когда $qv_F \ll \omega$ (v_F — скорость на поверхности Ферми), т. е. когда отсутствуют эффекты статического экранирования дальнедействующих сил со стороны электронов проводимости, и в пренебрежении затуханием

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (7.1)$$

где $\omega_p = (4\pi ne^2/m^*)^{1/2}$ — плазменная частота, m^* — эффективная масса.

Решение (7.1) для $\epsilon = 0$ дает хорошо известные смешанные «объемные» продольные моды ^{119, 120}. Совместное решение (7.1) и (2.13) позволяет получить дисперсионные и концентрационные зависимости для поверхностных плазмон-фононных мод. В работе ¹¹⁶ результаты этих вычислений сравниваются с экспериментальными данными, полученными методом НПВО на пластинах InSb при n от 10^{16} см^{-3} до 10^{18} см^{-3} , т. е. как раз в том диапазоне, когда частота поверхностных плазменных колебаний близка к частоте поверхностных фононов (около 190 см^{-1} ***). На рис. 20 приведена зависимость частот поверхностных плазмон-фононных мод от концентрации носителей. При отсутствии взаимодействия плазменная и фононная ветви пересекаются. Взаимодействие приводит к сдвигу вырождения. В окрестности точки пересечения моды приобретают смешанный характер. В области малых концентраций нижняя ветвь носит плазмонный характер, а верхняя — фононный, в области больших концентраций — наоборот. В работе ¹¹⁷ получены также дисперсионные зависимости

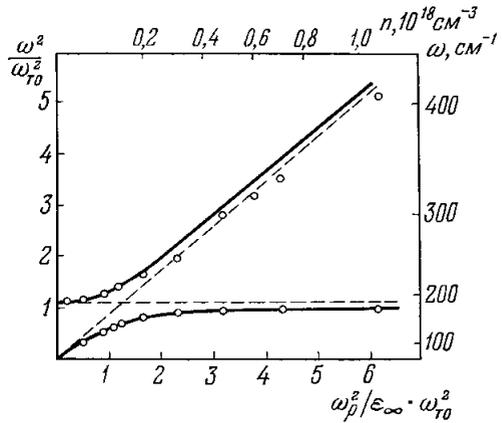


Рис. 20. Зависимость частот поверхностных плазмон-фононных мод от концентрации свободных носителей n или от $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m^*$ в InSb ¹¹⁶.

Кривые получены методом НПВО: $\varphi = 23^\circ$, $q_c = (\omega/\epsilon) n \sin \varphi$. Сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Штриховые кривые — «затравочные» плазменная и фононная ветви (без взаимодействия).

*) Подобно поверхностным фононам поверхностные плазмоны в пластине являются нерадиационными и поэтому непосредственно со светом на гладкой поверхности не взаимодействуют. В работе ¹¹¹ и в некоторых других работах по исследованию поверхностных плазмонов (см., например, ¹¹²) на поверхность образца наносилась периодическая решетка с расстоянием между штрихами (канавками) d . Тогда условие сохранения импульса при взаимодействии со светом имеет вид $q_x = (\omega/c) \sin \varphi + n (2\pi/d)$ (n — целое число), т. е. импульс сохраняется с точностью до «вектора обратной решетки».

**) По-видимому, некоторые проявления взаимодействия поверхностных плазмонов с фононами наблюдались в работе ¹¹⁸, однако несовершенная методика эксперимента затрудняет интерпретацию полученных там результатов.

***) Ширина дисперсии поверхностных фононов в InSb невелика из-за близости ω_{TO} и ω_{LO} (т. е. ϵ_0 и ϵ_∞) и составляет около 10 см^{-1} .

для смешанных плазмон-фононных мод и исследовано их затухание. Полуширина пика в спектре НПВО, соответствующего поверхностному фонону в нелегированном InSb, составила 3 см^{-1} , что близко к величине затухания объемных фононов. Однако в плазменной области дисперсионных кривых ширины пиков в несколько раз больше соответствующих значений для объемных возбуждений. Причина этого дополнительного уширения пика поверхностных плазмонов, т. е. увеличения скорости их распада, пока не ясна. Экспоненциально затухающая амплитуда поверхностных возбуждений содержит, вообще говоря, гармоники со сколь угодно большими q , в том числе, и близкими к граничному фермиевскому импульсу, что может привести к уширению за счет затухания Ландау¹²¹. Однако в рассматриваемом случае длинных волн соответствующим вкладом можно, по-видимому, пренебречь. Другой дополнительный механизм затухания может быть связан с наличием поверхностного барьера (в n -InSb на поверхности обычно присутствует обедненный слой¹²²). В такой плазме с неоднородной концентрацией может возникнуть усиленная перекачка энергии поверхностных плазмонов в объемные¹²³. Во всяком случае, этот интересный вопрос требует дополнительно исследования как теоретического, так и экспериментального (влияние потенциала поверхности, поверхностного рассеяния и т. д.).

Дополнительное усложнение энергетического спектра в системе связанных фонон-плазмонных поверхностных мод возникает во внешнем магнитном поле при условии близости циклотронной частоты ω_c к частотам поверхностных возбуждений. Теоретическое исследование этого вопроса выполнено недавно в работах^{124, 192} (см. также¹¹³). Расчетные дисперсионные кривые содержат много дополнительных особенностей, возникающих при включении магнитного поля (например, возникают щели в энергетическом спектре поверхностных мод, при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{q}_x$ неэквивалентными становятся положительное и отрицательное направления q_x). При $\omega_c > \omega_0$ возникает новая поверхностная мода, лежащая между ω_0 и ω_0 и имеющая чисто фононный характер. Возникновение такой моды с малым затуханием наблюдалось недавно в InSb при $H = 43 \text{ кГс}$ ¹⁹³. Уже в меньших полях в работе¹⁹³ наблюдалось уширение пиков в спектрах НПВО, обусловленное пересечением поверхностных мод с объемным спектром.

Смешанные плазмон-фононные моды в мелких кристаллах были рассмотрены в работе¹⁹⁴. В этой геометрии, как и поверхностные фононы, они оказываются радиационными и обнаруживаются в спектрах инфракрасного поглощения¹⁹⁵.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключительной части обзора мы кратко опишем некоторые другие типы поверхностных волн в твердых телах и сравним уровень понимания проблемы с тем, который существует для поверхностных фононов. Естественно, что соответствующий список литературы не будет столь же полным, как в основной части обзора.

а) Поверхностные плазмоны в металлах *). Наличие границы приводит к появлению в плазмонном спектре поверхностных плазмонов (ПП). Так как взаимодействие в плазме носит далекодействующий характер, то в спектре возникают ПП типа ПК-I (моды типа ПК-II в плазме не обсуждались). Первые теоретические исследования ПП^{8, 9, 35, 36} были проведены с помощью феноменологии теми же мето-

*) Некоторые исследования для ПП в полупроводниках описаны в гл. 7.

дами, которые применяются и для поверхностных фононов (см. гл. 2). Была найдена дисперсионная зависимость частоты ПП ω_{sp} от безразмерных параметров $q_{\perp}L$ и $q_{\perp}c/\omega_p$ ^{9, 36}. В последнее время производится изучение зависимости ω_{sp} от третьего безразмерного параметра q_{\perp}/k_F , где $\hbar k_F$ — квазиимпульс Ферми. Для металлов $k_F \sim 1/a$, поэтому эта задача родственна изучению дисперсии частоты поверхностных фононов по $q_{\perp}a$, и построение соответствующей теории требует использования микроскопического подхода, причем использовались различные методы: а) гидродинамические уравнения движения для заряженной жидкости^{125, 126}; б) приближение случайных фаз¹²⁷⁻¹²⁹; в) приближение самосогласованного поля¹³⁰; г) уравнение Больцмана и система уравнений Максвелла¹³¹⁻¹³³ (см. также^{134, 135}). При $q_{\perp}/k_F \ll 1$ (но $q_{\perp}L \rightarrow \infty$ и $q_{\perp}c/\omega_p \rightarrow \infty$) было получено

$$\omega_{sp}(q_{\perp}/k_F) \approx \omega_{sp}(0) [1 + (A_1 + iA_2) q_{\perp}/k_F]. \quad (8.1)$$

Численные значения A_1 и A_2 и даже знак A_1 сильно зависят от микроскопической модели поверхности (вид потенциала у границы или электронной плотности¹²⁵⁻¹³⁰). Отметим, что эта ситуация подобна влиянию ПК-II в фононных спектрах на дисперсию по параметру $q_{\perp}a$ мод ПК-I. В частности, при условии зеркального отражения электрона от поверхности в¹³¹ получено следующее дисперсионное соотношение ($q_{\perp}L \rightarrow \infty$, $q_{\perp}c/\omega_p \rightarrow \infty$):

$$-1 = \frac{2q_{\perp}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dq_z}{(q_z^2 + q_{\perp}^2) \epsilon(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (8.2)$$

которое при малых q_{\perp}/k_F приводится к виду

$$1 + \epsilon^{-1}(0, \omega) = \frac{q_{\perp}}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \left(\frac{q_z}{2}\right)^{-2} [\epsilon^{-1}(0, \omega) - \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (8.3)$$

Если в (3.8) положим $s \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$, то получим формулу, похожую на (8.3). Различие в пределах интегрирования обусловлено конечностью зоны Бриллюэна, а наличие в (3.8) $a^2 \left[\sin\left(\frac{aq_z}{2}\right) \right]^{-2}$ вместо $(q_z/2)^{-2}$ связано с периодичностью решетки. Выражение типа (8.3) с учетом запаздывания получено в¹³³, которое с аналогичными оговорками тоже может быть приведено к форме (3.8). Условие зеркального отражения от поверхности эквивалентно игнорированию роли ПК-II в теории поверхностных фононов, и поэтому получаемые дисперсионные соотношения весьма похожи. Микроструктура поверхности и ее несовершенство обычно учитываются через граничные условия при отражении электрона от поверхности (доля диффузности). Очевидно, что такой подход плох, если типичные размеры шероховатостей на поверхности сравнимы с характерной длиной, на которой затухает амплитуда ПП.

Впервые ПП были обнаружены при исследовании характеристических потерь быстрых электронов, проходящих через металлическую фольгу¹³⁶, затем было обнаружено^{10, 137} предсказанное в работе⁹ излучение, возникающее при распаде радиационных ПП, генерируемых при обстреле фольги быстрыми электронами, — частный случай переходного излучения¹³⁸. Аналогичное излучение возникает и при обстреле электронами массивных образцов с неидеальной поверхностью (естественная шероховатость, искусственно нанесенная решетка) за счет распада нерадиационных (тангенциальных) ПП¹³⁹⁻¹⁴¹.

Недавние работы по упругой (ELEEED) и неупругой (ILEED) дифракции медленных электронов открыли новые возможности для исследо-

вания ПП. Так, например, в работе¹⁴² сделана попытка восстановить из данных по ILEED дисперсионные зависимости и затухание при $q_{\perp} > 10^5 \text{ см}^{-1}$. Интерпретация угловых зависимостей и абсолютных значений интенсивностей отраженных пучков основана на микроскопическом подходе (см., например, ^{130, 143}, где содержится обширная библиография), так как полностью описать все эти эффекты в рамках феноменологической теории⁸ не удается.

Прямое оптическое возбуждение ПП производилось различными методами. Один из них — метод НПВО^{102a} — уже обсуждался в гл. 6. Другие методы основаны на том, что взаимодействие нерадиационных ПП с полем излучения может осуществляться на неидеальной поверхности^{112, 144–146}. Коэффициент отражения имеет провал вблизи $\omega_p/\sqrt{2}$ ¹⁴⁷, глубина которого сильно зависит от качества поверхности. При освещении неидеальной поверхности возбуждаются ПП, которые, распадаясь, излучают свет^{144, 148, 149}. Аналогичный эффект наблюдается при освещении светом гладкой поверхности, на которую нанесена дифракционная решетка¹¹². Спектральная зависимость фотомиссии, возникающей при освещении неидеальной поверхности, имеет ярко выраженный максимум вблизи $\omega_p/\sqrt{2}$ ¹⁵⁰.

В туннельном эффекте ПП обуславливают горб на кривой d^2I/dV^2 от V вблизи $eV_{\max} = \hbar\omega_p/\sqrt{2}$ ¹⁵¹ (теорию см. в работе¹⁵²). Из этих опытов можно найти величину $\text{Im } \omega_{sp}(q_{\perp})$, которая оказывается в 10–20 раз больше теоретической. Заметим, что для описания многих из этих явлений нужно знать гамильтониан взаимодействия электронов с ПП (см., например, ¹⁵³).

б) Поверхностные магноны (ПМ). Они возникают в магнонном спектре ферромагнитных и антиферромагнитных кристаллов при наличии границы. Подобно случаю фононных спектров, при этом возникают ПМ, медленно убывающие по амплитуде от поверхности — ПК-I (магнитостатические поверхностные моды) и микроскопические поверхностные моды типа ПК-II. Моды типа ПК-I, возникающие за счет дальнегодействующего магнитного дипольного взаимодействия, могут быть описаны на феноменологическом уровне, причем метод расчета во многом напоминает изложенный в гл. 2 для поверхностных фононов. ПМ типа ПК-I были получены в связи с изучением ферромагнитного и антиферромагнитного резонансов в эллипсоиде³⁹ и в пластине⁴⁰ (см. также¹⁵⁴). Недавно были произведены расчеты влияния на ПК-I пересечения их с объемным магнонным спектром^{155, 156}. Расчеты произведены с помощью магнитостатики с учетом слабой пространственной дисперсии. Хотя в обеих работах используется один и тот же прием, выводы авторы делают различные. В работе¹⁵⁶ утверждается, что при учете пространственной дисперсии ПК-I в ферромагнетиках исчезают. По-видимому, будет более последовательно говорить об уширении линий ПК-I за счет пересечения с объемным магнонным спектром¹⁵⁵ (ср. с аналогичной ситуацией для поверхностных фононов, описанной в гл. 3). Хотя качественные выводы о влиянии пересечения ПК-I с непрерывным спектром правильны, однако, как подчеркивалось в гл. 3, в количественном отношении феноменология с учетом слабой пространственной дисперсии едва ли даст хорошие результаты, так как идет речь о пересечении, вообще говоря, с коротковолновой частью объемного спектра. В частности, таким способом нельзя получить эффект резкого увеличения ширины линии вблизи ван-ховских особенностей в спектре. Обширную библиографию по ПМ можно найти в работе¹⁵⁷.

Наряду с ПК-I в магнонном спектре были изучены и ПК-II (см., например, ^{158–160}), которые возникают за счет нарушения сил обменного

взаимодействия вблизи поверхности. Так как это взаимодействие носит короткодействующий характер, то поверхностное возмущение захватывает лишь несколько поверхностных атомных слоев, и расчет можно вести с помощью стандартной методики функций Грина³, разработанной первоначально для расчета уровней ПК-II в фоновых спектрах.

В настоящее время не построена единая микроскопическая теория для ПМ, в рамках которой можно было бы получить ПМ обоих типов, подобно тому как это сделано для фоновых спектров. Учет влияния сил обменного взаимодействия на спектр ПК-I в рамках феноменологии с учетом слабой пространственной дисперсии (см., например, ¹⁶¹), на наш взгляд, по изложенным выше причинам требует дополнительного обоснования. Так как гамильтониан, описывающий магнитные волны в бесконечном кристалле, известен во всем диапазоне волнового вектора (см., например, ¹⁵⁴), то построение такой микроскопической теории можно производить теми же методами, которые были использованы для расчета поверхностных фононов (см. гл. 3).

Заметим, что обычно речь идет о низкочастотных ПМ. С другой стороны, в антиферромагнетиках и ферромагнетиках имеются высокочастотные ПМ, которые могут быть исследованы оптическими методами.

в) Поверхностные экситоны (ПЭ). Поверхностные состояния возникают также в молекулярных кристаллах. Так как гамильтониан, описывающий молекулярный кристалл, содержит, вообще говоря, как дальнедействующий вклад от диполь-дипольного взаимодействия, так и вклад от короткодействующих сил, то эта ситуация весьма похожа на ту, с которой мы уже сталкивались при рассмотрении поверхностных фононов в ионных кристаллах и ПМ. Теоретическое исследование ПЭ на микроскопическом уровне производилось в работах ¹⁶²⁻¹⁶⁵, причем в работах ^{162, 163} учитывали только взаимодействие с ближайшими соседями, полностью игнорируя дальнедействующий кулоновский вклад, что позволило рассмотреть ПЭ лишь типа ПК-II. В работах ^{164, 165} расчет спектров ПЭ произведен с учетом сил диполь-дипольного взаимодействия, однако с самого начала в гамильтониане используется переход к непрерывному приближению, что не позволяет единым образом описать ПЭ обоих типов. В работе² разработана феноменологическая теория для ПЭ типа ПК-I, причем здесь подчеркивалось единство поверхностных возбуждений типа ПК-I в поляризующихся средах. Феноменологическая теория с учетом слабой пространственной дисперсии, разработанная в работах ^{2, 15}, позволила сделать значительный шаг вперед в изучении поверхностных возбуждений в поляризующихся средах. В частности, были изучены ПЭ типа ПК-I, для которых $\mathbf{E} = 0$, но $\mathbf{D} \neq 0$, называемые поверхностными волнами поляризации, которые могут быть получены лишь при учете пространственной дисперсии с использованием дополнительных граничных условий для уравнений Максвелла. Из теоретических результатов последних лет отметим изучение ПЭ на границе молекулярный кристалл — металл³⁸, где в спектре возникают новые поверхностные состояния. В работе ¹⁶⁶ изучено взаимодействие ПЭ со светом. Пачато и экспериментальное исследование ПЭ. В частности, было обнаружено влияние ПЭ на спектры отражения света от поверхности молекулярного кристалла¹⁶⁷ и на спектры люминесценции¹⁶⁸ в этих кристаллах.

Среди других типов поверхностных возбуждений укажем на поверхностные пьезоакустические волны в пьезоэлектриках¹⁶⁹⁻¹⁷¹, а также на поверхностные геликоны в проводящих кристаллах¹⁷².

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Борн, К. Хуан, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
2. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
3. И. М. Лифшиц, А. Н. Розенцвейг, ЖЭТФ 18, 1012 (1948).
4. И. М. Лифшиц, С. И. Пекар, УФН 56, 531 (1955).
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теория упругости, М., «Наука», 1965.
6. R. M. White, Proc. IEEE 58, 1238 (1970) (см. перевод: ТИИЭР 58 (1970)).
7. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, М., «Мир», 1968.
8. R. H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957).
9. R. A. Ferrell, *ibid.* 111, 1214 (1958).
10. W. Steinman, Phys. Stat. Sol. 28, 437 (1968).
11. D. W. Berreman, Phys. Rev. 130, 855 (1963).
12. R. Fuchs, K. L. Kliewer, *ibid.* A140, 2076 (1965).
13. K. L. Kliewer, R. Fuchs, *ibid.* 144, 495 (1966).
14. K. L. Kliewer, R. Fuchs, *ibid.* 150, 573.
15. В. М. Агранович, Теория экситонов, М., «Наука», 1968.
16. В. В. Брыксин, Ю. А. Фирсов, ФТТ 11, 2167 (1969).
17. В. В. Брыксин, Ю. А. Фирсов, ФТТ 14, 1148 (1972).
18. A. A. Lucas, J. Chem. Phys. 48, 3156 (1968).
19. S. Y. Tong, A. A. Maradudin, Phys. Rev. 181, 1318 (1969).
20. H. Börsch, J. Geiger, W. Sticklel, Phys. Rev. Lett. 17, 379 (1966).
21. T. P. Martin, Phys. Rev. 177, 1349 (1969).
22. J. T. Luxon, R. Summit, J. Chem. Phys. 50, 1366 (1969).
23. J. Pastrňák, B. Hejda, Phys. Lett. A29, 314 (1969); Phys. Stat. Sol. b35, 941 (1969).
24. В. В. Брыксин, Ю. М. Гербштейн, Д. Н. Мирлин, ФТТ 13, 2125 (1971).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
26. Т. Фрелих, Теория диэлектриков, М., ИЛ, 1960.
27. R. Fuchs, K. L. Kliewer, W. J. Pardee, Phys. Rev. 150, 589 (1966).
28. R. Englman, R. Ruppin, Phys. Rev. Lett. 16, 898 (1966).
29. R. Fuchs, K. L. Kliewer, J. Opt. Soc. Am. 58, 319 (1968).
30. R. Englman, R. Ruppin, J. Phys. C1, 614 (1968).
31. R. Englman, R. Ruppin, *ibid.*, p. 630.
32. R. Englman, R. Ruppin, *ibid.*, p. 1515.
33. R. Ruppin, R. Englman, Rept. Progr. Phys. 33, 149 (1970).
34. L. Dobrzynski, A. A. Maradudin, Phys. Rev. B6, 3810 (1972).
35. F. A. Stern, R. A. Ferrell, *ibid.* 120, 130 (1960).
36. R. H. Ritchie, H. B. Eldridge, *ibid.* 126, 1935 (1962).
37. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 61, 1243 (1971).
38. В. М. Агранович, А. Г. Мальшук, М. А. Мехтиев, ФТТ 14, 849 (1972).
39. L. R. Walker, Phys. Rev. 105, 390 (1957).
40. J. Eshbach, R. Damon, *ibid.* 118, 1208 (1960); J. Phys. Chem. Sol. 19, 308 (1961).
41. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики, ч. II, М., ИЛ, 1958.
42. H. Bilz, L. Genzel, H. Happ, Zs. Phys. 160, 535 (1960).
43. G. Mie, Ann. d. Phys. (Lpz.) 25, 377 (1908).
44. B. N. N. Achar, G. R. Barsch, Phys. Rev. 188, 1356, 1361 (1969).
45. T. S. Chen, R. E. Allen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, Sol. State Comm. 8, 2105 (1970).
46. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, R. E. Allen, Phys. Rev. Lett. 26, 1543 (1971).
47. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, R. E. Allen, Phys. Rev. B6, 623 (1972).
48. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, R. E. Allen, *ibid.*, p. 627.
49. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, R. E. Allen, J. Chem. Phys. 55, 3121 (1971).
50. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, Sol. State Comm. 10, 941 (1972).
51. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, Phys. Lett. A40, 401 (1972).
52. W. E. Jones, R. Fuchs, Phys. Rev. B4, 3581 (1971).
53. К. Б. Толпыго, Тр. ИФ АН УССР 6, 102 (1955).

54. В. В. Брыксин, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ **56**, 841 (1969).
55. H. B. Rosenstock, Phys. Rev. **121**, 416 (1961).
56. A. A. Maradudin, G. H. Weiss, *ibid.* **123**, 1968.
57. A. A. Lucas, *ibid.* **162**, 801 (1967).
58. H. B. Rosenstock, *ibid.* **A136**, A761 (1964).
59. T. Barron, *ibid.* **123**, 1995 (1961).
60. R. E. Allen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, *ibid.* **B4**, 1648, 1661, 1682 (1971).
61. R. E. Allen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, *ibid.* **B6**, 632 (1972).
62. G. P. Alldredge, R. E. Allen, F. W. de Wette, J. Ac. Soc. Am. **49**, 1453 (1971).
63. L. Genzel, T. P. Martin, Phys. Stat. Sol. **b51**, 101 (1972).
64. Ю. М. Каган, Я. А. Посилевский, ЖЭТФ **42**, 259 (1962).
65. Л. И. Коровиц, С. Т. Павлов, ЖЭТФ **53**, 1708 (1967); **55**, 349 (1968).
66. H. Börsch, J. Geiger, W. Stickel, Zs. Phys. **212**, 130 (1968).
67. H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **24**, 1416 (1970).
68. M. Hattori, K. Yamada, J. Phys. Soc. Jap. **18**, 200 (1963).
69. T. Fujiwara, K. Othaka, *ibid.* **24**, 1326 (1968).
70. A. A. Lucas, E. Kartheuser, Phys. Rev. **B1**, 3588 (1970); I. B. Chase, K. L. Kliewer, *ibid.* **B2**, 4389.
71. A. A. Lucas, E. Kartheuser, R. G. Badro, *ibid.*, p. 2488.
72. A. A. Lucas, E. Kartheuser, R. G. Badro, Sol. State Comm. **8**, 1075 (1970).
73. В. В. Брыксин, Ю. А. Фирсов, ФТТ **13**, 496 (1971).
74. Дж. Займан, Электронь и фононы, М., ИЛ, 1962, стр. 197.
75. M. Šunjić, A. A. Lucas, Phys. Rev. **B3**, 719 (1971).
76. A. A. Lucas, M. Šunjić, Phys. Rev. Lett. **26**, 229 (1971).
77. V. Roundy, D. L. Mills, Phys. Rev. **B5**, 1347 (1972).
78. E. Evans, D. L. Mills, *ibid.*, p. 4126.
79. H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **27**, 253 (1971).
80. E. Evans, D. L. Mills, Phys. Rev. **B7**, 853 (1973).
81. E. Evans, D. L. Mills, Sol. State Comm. **11**, 1093 (1972).
82. J. D. Axe, G. D. Pettit, Phys. Rev. **151**, 676 (1966).
83. В. В. Брыксин, Ю. М. Гербштейн, Д. Н. Мирлин, ФТТ **13**, 1603 (1971); Sol. State Comm. **9**, 669 (1971).
84. T. P. Martin, *ibid.*, p. 623.
85. М. И. Абаев, В. Н. Богомолов, В. В. Брыксин, Н. А. Клушин, ФТТ **13**, 1578 (1971).
86. T. P. Martin, Phys. Rev. **B1**, 3480 (1970).
87. R. Ruppin, *ibid.* **B3**, 4422 (1971).
88. R. A. Cowley, сборник «Modern Solid State Physics», v. 2. Phonons and Their Interactions, N.Y.—L., Cordon and Breach, 1970.
89. F. Placido, K. Hisano, Phys. Stat. Sol. **b55**, 113 (1973).
90. L. Genzel, T. P. Martin, *ibid.* **b51**, 91 (1972).
91. J. T. Luxon, D. J. Montgomery, R. Summit, Phys. Rev. **188**, 1345 (1969).
92. H. G. Hafele, Ann. d. Phys. (Lpz.) **10**, 321 (1963).
93. J. T. Luxon, D. J. Montgomery, R. Summit, J. Appl. Phys. **41**, 2303 (1970).
94. R. Kälin, H. P. Baltes, F. K. Kneubühl, Sol. State Comm. **8**, 1496 (1970); Helv. Phys. Acta **43**, 487 (1970).
95. J. Pastrňák J., K. Vedam, Phys. Stat. Sol. **a3**, 647 (1970); J. Pastrňák, *ibid.*, p. 657.
96. C. T. Walker, I. R. Nair, Phys. Rev. **B5**, 4101 (1972).
97. T. S. Sun, A. Anderson, Spectr. Lett. **4**, 377 (1971).
98. J. F. Scott, T. S. Damen, Opt. Comm. **5**, 410 (1972).
99. S. P. Srivastava, R. D. Singh, Phys. Stat. Sol. **b45**, 99 (1971); J. Phys. **C4**, 47 (1971).
100. R. Ruppin, R. Englman, сборник «Light Scattering Spectra of Solids», Ed. G. B. Wright, N.Y., Springer, 1969, p. 157.
101. М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, М., «Наука», 1972, стр. 72.
102. а) A. Ottó, Zs. Phys. **216**, 398 (1968); б) R. Ruppin, Sol. State Comm. **8**, 1129 (1970).
103. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, М., «Мир», 1970.
104. В. В. Брыксин, Ю. М. Гербштейн, Д. Н. Мирлин, ФТТ **14**, 543 (1972); Phys. Stat. Sol. **b51**, 901 (1972).
105. N. Marshall, B. Fisher, Phys. Rev. Lett. **28**, 811 (1972).
106. A. S. Barker, Jr., *ibid.*, p. 892.

107. В. В. Брыксин, Ю. М. Гербштейн, Д. Н. Мирлин, ФТТ 14, 3368 (1972).
108. О. А. Дубовский, ФТТ 12, 3054 (1970).
109. В. Н. Любимов, Д. Г. Санников, ФТТ 14, 675 (1972).
110. В. В. Брыксин, Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, Письма ЖЭТФ 16, 445 (1972); ФТТ 15, 1118 (1973).
111. N. Marshall, B. Fisher, H. J. Quesser, Phys. Rev. Lett. 27, 95 (1971).
112. D. Beaglehole, *ibid.* 22, 708 (1969).
113. М. И. Хейфец, ФТТ 7, 3485 (1965).
114. K. W. Chiu, J. J. Quinn, Phys. Lett. A35, 469 (1971).
115. R. F. Wallis, J. J. Brion, Sol. State Comm. 9, 2099 (1971).
116. И. И. Решина, Ю. М. Гербштейн, Д. Н. Мирлин, ФТТ 14, 1280 (1972).
117. V. V. Bруxin, D. N. Mirlin, I. I. Reshina, Sol. State Comm. 11, 695 (1972).
118. W. E. Anderson, R. W. Alexander, R. J. Bell, Phys. Rev. Lett. 27, 1057 (1971).
119. В. В. Варга, Phys. Rev. A137, 1896 (1965).
120. A. A. Mooradian, G. B. Wright, Phys. Rev. Lett. 16, 999 (1967).
121. Ю. А. Романов, Изв. вузов (Радиофизика) 7, 242 (1964).
122. A. Pinczuk, E. Burstein, Proc. of the 10th Intern. Conference on Physics of Semiconductors, USA, 1970, p. 727.
123. Ю. А. Романов, ЖЭТФ 47, 2119 (1964).
124. K. W. Chiu, J. J. Quinn, Phys. Rev. Lett. 29, 600 (1972).
125. R. H. Ritchie, Progr. Theor. Phys. 24, 607 (1963).
126. A. J. Bennett, Phys. Rev. B1, 203 (1970).
127. P. A. Fedders, *ibid.* 153, 438 (1967).
128. D. E. Beck, *ibid.* B4, 1555 (1971).
129. D. E. Beck, V. Celli, Phys. Rev. Lett. 28, 1124 (1972).
130. P. J. Feibelman, C. B. Duke, A. Bagchi, Phys. Rev. B5, 2436 (1972).
131. R. H. Ritchie, A. L. Marusak, Surface Sci. 4, 234 (1966).
132. D. Wagner, Zs. Naturforsch. 21a, 634 (1966).
133. R. Fuchs, K. L. Kliewer, Phys. Rev. B3, 2270 (1971).
134. J. Harris, A. Griffin, Phys. Lett. A34, 51 (1971).
135. F. Flores, F. Garcia-Moliner, Sol. State Comm. 11, 1295 (1972).
136. C. J. Powell, J. B. Swan, Phys. Rev. 115, 869; 116, 81 (1959); 118, 640 (1960).
137. W. Steinman, Phys. Rev. Lett. 5, 470 (1960); Zs. Phys. 163, 92 (1961).
138. V. L. Ginzburg, I. M. Frank, J. Phys. USSR, 9, 363 (1945); И. М. Франк, УФН 87, 189 (1965).
139. H. Böersch, P. Dobberstein, D. Fritsche, G. Sauerbreu, Zs. Phys. 187, 97 (1965).
140. R. H. Ritchie, Phys. Lett. A27, 660 (1968).
141. A. J. Braundmeier, M. W. Williams, E. T. Arakawa, R. H. Ritchie, Phys. Rev. B5, 2754 (1972).
142. A. Bagchi, C. B. Duke, *ibid.*, p. 2784.
143. C. B. Duke, V. Landman, *ibid.* B6, 2956, 2968.
144. E. A. Stern, Phys. Rev. Lett. 19, 1321 (1967).
145. P. A. Fedders, Phys. Rev. 165, 580 (1968); 181, 1053 (1969).
146. R. E. Palmer, S. E. Schnatterly, *ibid.* B4, 2329 (1971).
147. J. C. Endriz, W. E. Spicer, *ibid.*, p. 4144.
148. J. Bramburg, H. Raether, Phys. Rev. Lett. 15, 882 (1965).
149. E. Kretschmann, Opt. Comm. 5, 331; 6, 185 (1972).
150. J. C. Endriz, W. E. Spicer, Phys. Rev. B4, 4159 (1972).
151. D. C. Tsui, Phys. Rev. Lett. 22, 293 (1969).
152. E. N. Esomomou, Phys. Rev. B4, 4165 (1971).
153. R. L. Ngai, E. N. Esomomou, *ibid.*, p. 2132.
154. А. И. Ахмезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, Спиновые волны, М., «Наука», 1967.
155. T. Wolfram, R. E. de Wames, Phys. Rev. B1, 4358 (1970).
156. Л. Н. Булаевский, ФТТ 12, 799 (1970).
157. T. Wolfram, R. E. de Wames, E. A. Kraut, J. Vac. Sci. and Techn. 9, 685 (1972).
158. R. F. Wallis, A. A. Maradudin, I. P. Iratova, A. A. Klochikhin, Sol. State Comm. 5, 89 (1966).
159. Б. Н. Филиппов, ФТТ 9, 1339 (1967).
160. M. Sparks, Phys. Rev. B1, 4439 (1970).
161. T. Wolfram, R. E. de Wames, *ibid.* B4, 3125 (1971).
162. А. С. Селиваненко, ЖЭТФ 32, 75 (1957).

163. С. И. Пекар, *ibid.* **33**, 1022.
164. В. И. Сугаков, ФТТ **5**, 2207 (1963).
165. Ю. В. Конобеев, ФТТ **9**, 349 (1967).
166. В. И. Сугаков, *Опт. и спектр.* **28**, 695 (1970); ФТТ **14**, 1977 (1972).
167. М. С. Бродин, С. В. Марисова, С. А. Штурхецкая, УФЖ **13**, 353 (1968).
168. Е. Глоскнер, Н. С. Wolf, *Zs. Naturforsch.* **24a**, 943 (1969); М. С. Бродин, С. В. Марисова, С. А. Штурхецкая, *Опт. и спектр.* **31**, 749 (1971).
169. М. И. Каганов, И. А. Шкловская, ФТТ **8**, 2789 (1967).
170. J. D. Blenstone, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 412 (1968).
171. Ю. В. Гуляев, *Письма ЖЭТФ* **9**, 63 (1969).
172. В. И. Байбаков, В. Н. Дацко, ФТТ **13**, 3133 (1971).
173. В. М. Агранович, А. Г. Мальшук, М. А. Мехтнев, ЖЭТФ **63**, 2274 (1972); В. М. Агранович, ФТТ **14**, 3684 (1972).
174. R. Fuchs, *Phys. Lett.* **A43**, 42 (1973).
175. A. A. Maradudin, D. L. Mills, *Phys. Rev.* **B7**, 2787 (1973).
176. G. S. Agarwal, D. N. Pattanayak, E. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1022 (1971); *Opt. Comm.* **4**, 255, 260 (1971); **6**, 221 (1972); *Phys. Lett.* **A40**, 279 (1972); A. Stahl, H. Wolters, *Zs. Phys.* **255**, 227 (1972); J. L. Birman, J. J. Sein, *Phys. Rev.* **B6**, 2482 (1972); R. Zeyher, J. L. Birman, W. Brenig, *ibid.* p. 4613, 4617; V. M. Agranovich, V. I. Yudson, *Opt. Comm.* **7**, 121 (1973).
177. S. Q. Wang, G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **B6**, 4517 (1972).
178. J. Sak, *ibid.*, p. 2482.
179. В. Н. Богомолов, В. В. Брыксин, А. А. Ситникова, В. Д. Толмачева, Л. Х. Эм, ФТТ **15**, 2347 (1973).
180. J. Nahum, R. Ruppin, *Phys. Stat. Sol.* **a16**, 459 (1973).
181. A. J. Hunt, T. R. Steyer, D. R. Huffman, *Surface Sci.* **36**, 454 (1973).
182. R. Ruppin, *ibid.* **34**, 20.
183. R. G. Schleicht, H. K. Böckelmann, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 930 (1973).
184. A. F. van Gelder, J. Holvast, J. H. M. Stoelinga, P. Wyder, *J. Phys.* **C5**, 2757 (1972).
185. A. S. Barker, *Surface Sci.* **34**, 62 (1973); *Proc. of the Intern. Conference on Polaritons, Taormina (Italy)*, *Nuovo Cimento* (в печати).
186. В. Fisher, N. Marschall, H. Quiesser, *Surface Sci.* **34**, 50 (1973).
187. Ю. А. Пасечник, О. В. Снитко, О. М. Гецко, В. Ф. Романенко, *Письма ЖЭТФ* **17**, 587 (1973).
188. D. J. Evans, S. Ushioda, J. D. McMullen, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 369 (1973).
189. D. L. Mills, A. A. Maradudin, *ibid.*, p. 372.
190. И. И. Решина, В. М. Золотарев, ФТТ **15**, 3020 (1973); H. J. Falge, A. Otto, *Phys. Stat. Sol.* **b56**, 523 (1973); A. Hartstein, E. Burstein, J. J. Brion, R. F. Wallis, *Sol. State Comm.* **12**, 1083 (1973).
191. H. Lüth, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1377 (1972).
192. J. J. Brion, R. F. Wallis, A. Hartstein, E. Burstein, *Surface Sci.* **34**, 73 (1973).
193. E. D. Palik, R. Kaplan, R. W. Cammon, H. Kaplan, J. J. Quinn, R. F. Wallis, *Phys. Lett.* **A45**, 143 (1973).
194. L. Genzel, T. P. Martin, *Surf. Sci.* **34**, 33 (1973).
195. K. H. Rieder, M. Ishigame, L. Genzel, *Phys. Rev.* **B6**, 3804 (1972).