

# КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ОПТИЧЕСКИЕ НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ $Zn_{1-x}Cd_xSe$

*Е. А. Виноградов, Б. Н. Маврин\**

*Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

*Л. К. Водопьянов*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 марта 2004 г.

Исследованы нерезонансные спектры комбинационные рассеяния света в кристаллах системы твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Обнаружено постепенное смещение дублета мод с ростом  $x$  от продольно-поперечных частот кристалла ZnSe до продольно-поперечных частот CdSe. Кроме того, между компонентами дублета наблюдалась дополнительная ветвь слабых мод. Показано, что частоты этой ветви при  $x = 0$  соответствуют частотам примесных колебаний кадмия в решетке ZnSe, а при  $x = 1$  — примесным колебаниям цинка в CdSe. Концентрационные зависимости мод и атомных смещений анализируются в приближении модели изосмещений, учитывающей взаимодействие ZnSe- и CdSe-подобных колебаний. Сделан вывод, что для данной системы характерно одномодовое поведение с образованием слабой дополнительной ветви в области продольно-поперечного расщепления.

PACS: 78.30.-j, 63.50.+x

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Система твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  представляет большой интерес для практического применения, в частности в оптоэлектронике, благодаря своим необычным физическим свойствам. На основе тонких слоев этих твердых растворов создавались и исследовались структуры с квантовыми ямами [1] и квантовыми точками [2]. Они перспективны для создания источников света синего-голубой области спектра. Система твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  интересна также и тем, что в ней при  $x = 0.3-0.4$  происходит структурный фазовый переход из кубической фазы (сфалерит) в гексагональную (вюрцит) [3]. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) твердых растворов тетраэдрических полупроводников типа II–VI является эффективным методом исследования динамики решетки смешанных кристаллов.

Динамика решетки этой системы твердых растворов слабо изучена. Были исследованы спектры резонансного КРС [4]. Был обнаружен ферми-резонанс поперечного оптического фонона с двухфононными акустическими состояниями [5]. Согласно современному критерию перестройки фононного спектра при изменении состава твердого раствора [6] в системе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  должен реализовываться двухмодовый тип перестройки оптических фононов. Однако уже в ранней работе [7] из анализа спектров КРС был сделан вывод об одномодовом поведении данной системы. Позже в [8] при исследовании КРС некоторых твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  были получены результаты, не противоречащие одномодовому характеру этой системы. Изучение эпитаксиальных пленок твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  методом КРС [9] и ИК-спектроскопии [10] также свидетельствовало в пользу ее одномодовости. В работах [7–10] исследовались только отдельные диапазоны концентраций сплава, что не давало полной кар-

\*E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

тины перестройки фононного спектра, а точность и надежность измерений не всегда соответствовала современному уровню развития техники КРС.

В настоящей работе, используя большой набор составов высококачественных кристаллов твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  и регистрируя спектры с помощью фурье-КРС-спектрометра с ИК-возбуждением спектров КРС, мы провели детальные исследования концентрационной перестройки фононного спектра. В отличие от предыдущих исследований спектров КРС, мы возбуждали спектры в нерезонансных условиях. Одной из сложных задач при интерпретации спектров твердых растворов является определение положения локальных (примесных) мод. В данной работе показано, что частоты примесных мод для крайних соединений ( $x \approx 0$  и  $x \approx 1$ ) могут быть оценены в рамках модели независимых смещений групп атомов ZnSe и CdSe [11]. Если частоты примесных мод известны, модель изосмещений может быть использована для анализа концентрационной зависимости частот колебаний в твердом растворе [12, 13]. В данной работе экспериментально и теоретически исследованы концентрационные зависимости частот колебаний решетки, определен тип перестройки мод, вычислены зависимости сил осцилляторов от состава и найдены амплитуды векторов смещений атомов при нормальных колебаниях в системе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .

## 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  выращивались методом кристаллизации из газовой фазы. Молярный состав выращенных кристаллов определялся по измерению постоянных решетки методом рентгеновской дифракции, а также из анализа спектров катодолюминесценции.

Спектры КРС возбуждались линией 1.06 мкм непрерывного YAG : Nd-лазера в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре и регистрировались с помощью фурье-спектрометра RFS-100 Bruker. Недостатки ИК-возбуждения (уменьшение сечения рассеяния почти в 18 раз по сравнению с возбуждением линией 0.5145 мкм аргонового лазера и большие шумы приемника в ближней ИК-области) компенсировались большой светосилой фурье-спектрометра (выигрыш Жакино более чем в 10 раз), многоканальностью системы регистрации (выигрыш Фелжета  $10^2$ – $10^3$  раз) и применением охлаждаемого жидким азотом Ge-детектора. Подавление паразитного рассеянного

возбуждающего света в спектрометре осуществлялось узкополосным фильтром, ослабляющим сигнал на частоте возбуждающей линии более чем в  $10^6$  раз и позволяющим исследовать как стоксовую часть спектра (от 50 до  $3500\text{ см}^{-1}$ ), так и антистоксовую (от  $-1900$  до  $-80\text{ см}^{-1}$ ).

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Результаты измерений

Спектры КРС были измерены для двенадцати составов твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , приблизительно равномерно перекрывающих весь интервал от  $x = 0$  до  $x = 1$  (рис. 1). Все изучаемые кристаллы были прозрачны для возбуждающего излучения. Спектр КРС бинарного полупроводникового соединения ZnSe (сфалерит) кубической симметрии характеризуется двумя полосами продольно-поперечного расщепления дипольного колебания класса  $F_2$ :  $\omega_{TO} = 207\text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{LO} = 252.2\text{ см}^{-1}$ . При более низких и высоких частотах видны полосы колебательных возбуждений второго порядка, подробно изученные ранее [14]. При введении концентрации примеси атомов кадмия до  $x = 0.03$  в области  $\omega_{LO}$ – $\omega_{TO}$ -расщепления фононов в ZnSe появляется дополнительная полоса  $\omega_{ad} = 224\text{ см}^{-1}$ , природа которой будет обсуждаться ниже. При дальнейшем увеличении концентрации атомов кадмия до  $x = 0.3$  наблюдается заметное уменьшение частоты LO-фонона до  $246.7\text{ см}^{-1}$ , а также слабое уменьшение частот  $\omega_{TO}$  и  $\omega_{ad}$ . Что касается частоты  $\omega_{TO}$  поперечной оптической моды, то здесь происходят более сложные процессы, связанные с ферми-резонансным взаимодействием TO-моды с двухфононными акустическими состояниями [5]. Ангармоническое взаимодействие между ними приводит к появлению антирезонансного провала в спектрах КРС в области  $160\text{ см}^{-1}$  при  $x = 0.4$ – $0.8$  (рис. 1б). При  $x > 0.3$  положение TO-фонона становится трудно определяемым из-за ферми-резонанса, и перестройка фононного спектра в  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  при изменении  $x$  описывается только двумя ветвями колебаний,  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{ad}$ .

Наибольший интерес вызывает дополнительная полоса  $\omega_{ad}$ . Она проявляется только в спектрах твердых растворов и исчезает в крайних бинарных соединениях ZnSe и CdSe. Интенсивность линий КРС на LO-моду при изменении состава твердого раствора практически остается постоянной, а интенсивность дополнительной моды  $\omega_{ad}$  возрастает для се-

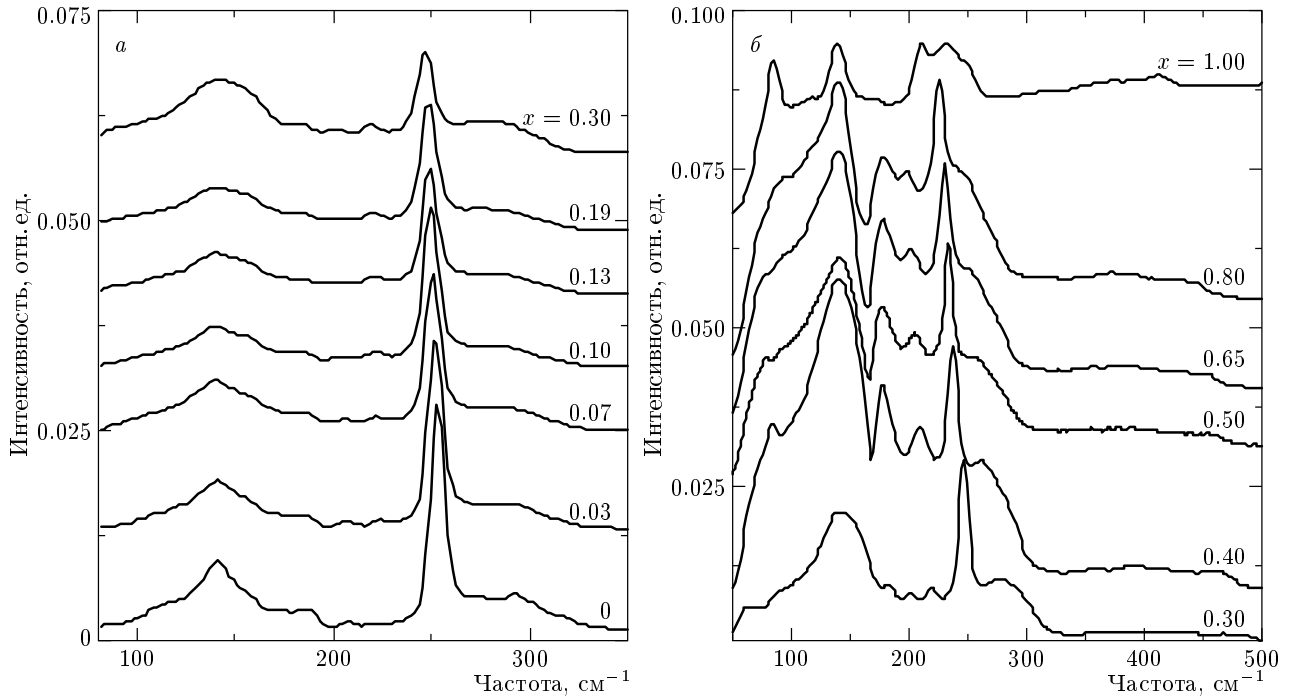


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  для  $x \leq 0.30$  (а) и  $x \geq 0.30$  (б)

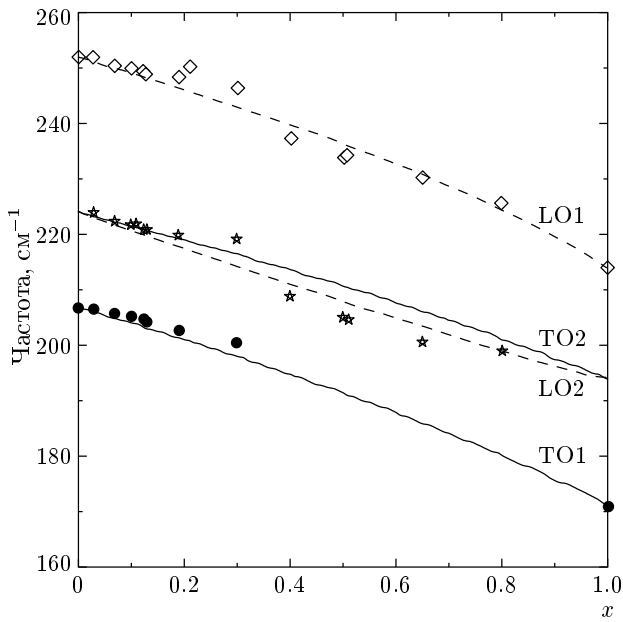


Рис. 2. Концентрационные зависимости частот оптических колебаний атомов в твердом растворе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ : сплошные линии — расчетные зависимости для поперечных мод; штриховые линии — расчетные зависимости для продольных мод; точки — экспериментальные данные

рединных составов и уменьшается по краям. Попытки объяснить появление пиков в спектрах КРС на частоте  $\omega_{ad}$  двухфононными процессами не увенчались успехом, поскольку не удается найти комбинаций двухфононных состояний, попадающих в эту область частот [14]. Также трудно объяснить ее появление образованием макроскопических кластеров, вызванным отклонением распределения ионов кадмия или цинка от хаотического [15], поскольку изучение твердых растворов методами исследования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) и другими не подтвердили существования таких кластеров в сплавах.

В работе [9] при исследовании пленок кубической системы  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  было предложено отнести дополнительную полосу  $\omega_{ad} = 224 \text{ см}^{-1}$  при  $x = 0$  к примесному колебанию атомов кадмия в  $ZnSe$ , плавно переходящему при увеличении  $x$  в примесные колебания атомов цинка в  $CdSe$  при  $x = 1$ <sup>1)</sup>. Поскольку такое отнесение не очевидно, требуется обоснова-

1) Аналогичные результаты, с обнаружением колебаний примесей в области частот продольно-поперечного расщепления оптических фононов, были получены в спектрах КРС и ИК-отражения кристаллов  $Cd_xZn_{1-x}Te$  при малых  $x$  [16], а также в спектрах ИК-отражения кристаллов  $Zn_{1-x}Cd_xS$  при всех  $x \neq 0$  и  $x \neq 1$  [17].

ние этого предположения. Ниже мы проведем оценки для возможной частоты примесной моды.

### 3.2. Частоты примесных колебаний атомов

Частоты примесных мод в системе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  могут быть оценены, если уравнения движения для групп  $ZnSe$  ( $CdSe$ ) представить в виде [11]

$$\mu_i \ddot{\mathbf{u}}_i = -F_i(x)\mathbf{u}_i - \mu_i \Gamma_i \dot{\mathbf{u}}_i + e_i(x)\mathbf{E}_{loc}, \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

где  $\mu_i$ ,  $\mathbf{u}_i$ ,  $F_i(x)$  и  $e_i(x)$  — соответственно приведенная масса, смещение атомов, силовая константа и эффективный заряд ионов групп  $ZnSe$  и  $CdSe$ . Как следует из анализа [13], уравнения (1) применимы лишь для крайних соединений (вблизи  $x = 0$  или  $x = 1$ ), когда взаимодействием между  $ZnSe$ -подобными и  $CdSe$ -подобными колебаниями можно пренебречь. В этом приближении диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\omega, x)$  системы  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  имеет два полюса при  $x \approx 0$ :

$$f_1^2 = \omega_{TO,1}^2, \quad f_2^2 = \omega_{IM,2}^2, \quad (2)$$

и два полюса при  $x \approx 1$  [18]:

$$f_1^2 = \omega_{IM,1}^2, \quad f_2^2 = \omega_{TO,2}^2, \quad (3)$$

где

$$f_i^2 = \frac{1}{\mu} \left[ F_i(x) - \frac{4\pi}{9V_i(x)} \varepsilon_{\infty,i}(x) e_i^2(x) c_i(x) \right],$$

$$c_i(x) = \begin{cases} 1-x, & i=1, \\ x, & i=2, \end{cases}$$

$V_i(x)$  — объем примитивной ячейки,  $\omega_{IM,1}$  и  $\omega_{IM,2}$  — частоты примесных колебаний соответственно атомов цинка в кристалле  $CdSe$  и атомов кадмия в кристалле  $ZnSe$ ,  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Используя макроскопические параметры кристалла  $CdSe$  ( $\mu_i = 46.38$  ат. ед.,  $\varepsilon_{\infty,i} = 6.2$ ,  $e_i = 0.815e$ ,  $\omega_{TO,2} = 171$  см<sup>-1</sup>), найдем  $F_2(1) = 1.1 \cdot 10^4$  г/с<sup>2</sup>. Согласно (2), для определения частоты примесного колебания атомов кадмия необходимо знать  $F_2(0)$ . В твердом растворе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  длина связи  $r_{CdSe}$  уменьшается с изменением  $x$  от единицы до нуля [19]. Полагая зависимость силовой константы от длины связи в полупроводниках типа II-VI в виде [20]

$$f = f_0 \exp(-1.138r), \quad (4)$$

найдем  $F_2(0) = 1.3 \cdot 10^4$  г/с<sup>2</sup>. Тогда из уравнения (2) найдем  $\omega_{IM,2} = 217$  см<sup>-1</sup>. Вычисленное значение частоты примесного колебания атомов кадмия

в кристалле  $ZnSe$  близко к частоте  $\omega_{ad}$  дополнительной полосы, обнаруженной при  $x = 0.03$ . Учитывая приближенный характер уравнения (4), можно считать согласие расчета с экспериментом очень хорошим и предположить, что дополнительная полоса  $\omega_{ad}$  относится к примесному колебанию атомов кадмия в  $ZnSe$ .

Таким же способом можно оценить частоту примесного колебания атомов  $Zn$  в кристалле  $CdSe$ .

### 3.3. Концентрационные зависимости частот и сил осцилляторов

Нормальные колебания в твердом растворе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  могут быть найдены в рамках модели изосмещений [12,13]. Фундаментальным предположением этой модели является то, что анионы и катионы групп  $ZnSe$  ( $CdSe$ ) колеблются в фазе с одинаковой амплитудой и на каждый ион действуют силы, статистически усредненные по всем соседям. К достоинствам этой модели следует отнести то, что для описания нормальных мод твердого раствора необходимы лишь макроскопические параметры крайних соединений. Однако для адекватного описания необходимо знать частоты примесных мод в крайних соединениях.

При определении концентрационных зависимостей параметров мод в твердом растворе мы использовали функцию плотности потенциальной энергии для ТО- и ЛО-мод [13], которая позволяет найти не только дисперсию мод, но и смещения атомов при нормальных колебаниях. В частности, в системе координат  $(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2)$ , где  $\mathbf{w}_1$  — смещения атомов цинка и кадмия относительно атомов селена и  $\mathbf{w}_2$  — относительные смещения атомов цинка и кадмия, частоты ТО-мод являются решением уравнения

$$\det(D_w - \omega^2 I) = 0, \quad (5)$$

где

$$D_w = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix},$$

$$D_{11} = \frac{(1-x)F_{ZnSe} + xF_{CdSe}}{\mu VCA},$$

$$D_{12} = D_{21} = \sqrt{\frac{\mu DSL}{\mu VCA}} \left( \frac{F_{CdSe}}{m_{Cd}} - \frac{F_{ZnSe}}{m_{Zn}} \right), \quad (6)$$

$$D_{22} = \left[ (1-x)\omega_{IM,Cd}^2 + x\omega_{IM,Zn}^2 + \mu DSL \left( \frac{1}{m_{Cd}} - \frac{1}{m_{Zn}} \right) \left( \frac{F_{CdSe}}{m_{Cd}} - \frac{F_{ZnSe}}{m_{Zn}} \right) \right],$$

$\mu_{VCA}$ ,  $\mu_{DSL}$  являются функциями масс  $m_i$  атомов и состава  $x$  [13]. В случае ЛО-мод к матричным элементам  $D_{ij}$  добавляются члены, учитывающие эффективные заряды ионов в кристаллах ZnSe и CdSe [13]. Как и в [13], мы предполагали линейную зависимость силовых констант от состава. При этом мы учитывали, что силовые константы  $F_{CdSe}$  и  $F_{ZnSe}$  должны уменьшаться с ростом  $x$ , поскольку длины связей  $r(CdSe)$  и  $r(ZnSe)$  увеличиваются с ростом  $x$  [19].

Результатом решения уравнения (5) являются две частоты для ТО-мод и две частоты для ЛО-мод. На рис. 2 представлены расчетные зависимости частот оптических фононов кристаллов твердого раствора  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) вместе с экспериментальными данными, полученными из спектров КРС. В целом наблюдается удовлетворительное согласие данных расчета и эксперимента. Отметим постепенное отклонение хода ветви ТО1 от расчетной кривой, что связано с резонансным взаимодействием фонона ТО1 с двухфононными акустическими состояниями (рис. 1б). Отклонения экспериментальных данных от расчетных также заметны в области структурного фазового перехода ( $x = 0.3-0.4$ ).

Концентрационная зависимость частот ТО- и ЛО-ветвей свидетельствует об одномодовом характере колебаний в твердом растворе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Действительно, мода ТО1 (ЛО1) кристалла ZnSe плавно переходит в моду ТО1 (ЛО1) кристалла CdSe с ростом  $x$  от нуля до единицы. Между частотами мод ТО1 и ЛО1 образуется дополнительная пара частот, ТО2 и ЛО2, с инверсной последовательностью частот ( $\omega_{ТО2} > \omega_{ЛО2}$ ). Инверсия частот происходит, когда одна мода попадает внутрь области ТО-ЛО-расщепления другой моды [21]. Мода ТО2-ЛО2 относится к квазилокальным колебаниям, поскольку на границах ( $x = 0$  и  $x = 1$ ) она имеет своим пределом примесные моды.

Полученные дисперсии ТО- и ЛО-мод в твердом растворе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  (рис. 2, расчет) позволяют вычислить концентрационный ход сил осцилляторов как основного, так и квазилокального колебания. Концентрационные зависимости сил осциллятора позволяют качественно объяснить интенсивности мод в спектрах КРС. Из рис. 3 видно, что силы осцилляторов квазилокальных мод ТО и ЛО меньше сил осцилляторов основных мод и они максимальны для серединных составов. Это может свидетельствовать о том, что интенсивность квазилокальной моды ТО2 (ЛО2) должна быть меньше интенсивности основной моды ТО1 (ЛО1), поскольку сечение КРС дипольных мод пропорционально си-

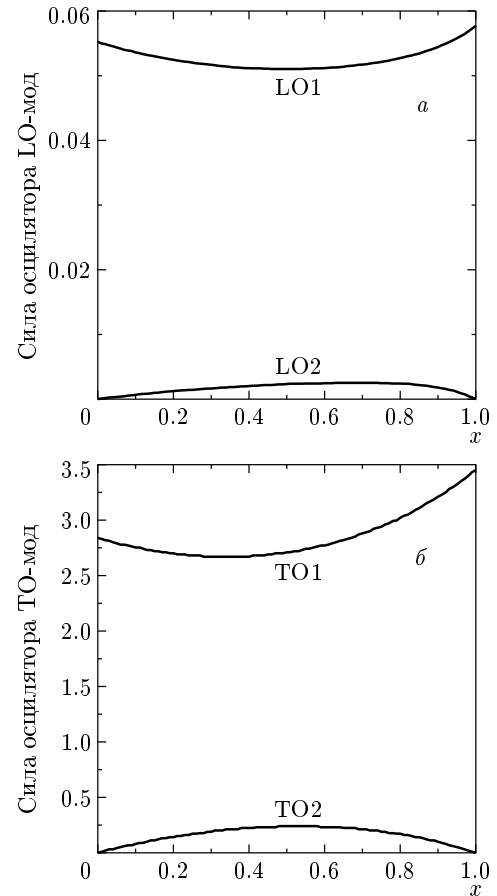


Рис. 3. Концентрационные зависимости сил осцилляторов продольных (а) и поперечных (б) мод в твердом растворе  $Zn_{1-x}Cd_xSe$

ле осциллятора [22, 23]. Однако при сравнении относительных интенсивностей мод ТО и ЛО следует учитывать, что тензорные компоненты КРС для мод ТО и ЛО различны, так как тензорная компонента ТО-моды определяется только деформационным вкладом, в то время как тензорная компонента ЛО-моды зависит еще и от электрооптического вклада. В частности, детальный анализ показывает, что отношение интенсивностей  $I_{ТО}/I_{ЛО}$  в двухатомном кубическом кристалле равно [23]

$$\frac{I_{ТО}}{I_{ЛО}} = \frac{\epsilon_{\infty}\epsilon_0}{[\epsilon_{\infty} - \gamma(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})]^2},$$

где  $\gamma$  — отношение деформационного и электрооптического вкладов,  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость. Согласно измерениям [24], параметр  $\gamma$  отрицателен для кристалла ZnSe, что является причиной того, что  $I_{ТО} \ll I_{ЛО}$ . Если предположить, что такое же отношение интенсивностей со-

храняется и для квазилокальных мод, то в спектрах КРС твердых растворов должна доминировать продольная мода квазилокального колебания, в то время как поперечная мода должна иметь очень малую интенсивность.

Как видно из рис. 2 и 3, в расчетных зависимостях частот фононов и сил осцилляторов от состава сплава не проявляется фазовый переход. Это может быть прежде всего связано с приближенным характером расчетной модели. В частности, модель не учитывает возможного изменения числа осцилляторов при фазовом переходе, связанного с тем, что в структуре цинковой обманки содержатся два атома в примитивной ячейке, а в структуре вюрцита — четыре атома. В результате должно меняться число оптически активных мод. Однако в силу малости анизотропии эти новые моды в эксперименте не проявляются. Известно, что структуру CdSe можно рассматривать как слегка искаженную структуру цинковой обманки с очень малой анизотропией. Малая анизотропия приводит к тому, что в спектре КРС гексагонального CdSe, как и в спектре кубического ZnSe, наблюдаются лишь две полосы, относящиеся к модам TO и LO. Поэтому расчет проводился в приближении, учитывающем, что все составы твердого раствора  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  характеризуются одной и той же структурой и только двумя оптическими частотами. Кроме того, в нашей расчетной модели использовалось применявшееся ранее [12, 13] предположение о линейной зависимости силовых констант от состава. Оно не учитывает малых изменений параметров колебательной системы кристалла при фазовом переходе. Однако в эксперименте эти изменения проявляются (см. рис. 1, 2). В этой связи следует заметить, что, хотя вид спектров в области малых концентраций CdSe ( $x \leq 0.3$ ) (рис. 1а) существенно отличается от вида спектров для составов, обогащенных CdSe (рис. 1б), это различие в большей степени связано не с фазовым переходом, а, вероятней всего, с проявлением ферми-резонансного взаимодействия TO-моды с двухфононными акустическими состояниями [5], существенным образом искажающего спектр КРС.

### 3.4. Смещения атомов при нормальных колебаниях в твердом растворе

Если бы уравнения движения атомов твердого раствора составить не в координатах  $(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2)$ , а в нормальных координатах  $\mathbf{Q}_i$ , матрица  $D_Q$  имела бы диагональный вид. Связь между этими матрицами можно представить в виде

$$D_Q = RD_w,$$

т. е. матрица преобразования имеет вид

$$R = D_Q D_w^{-1}.$$

Из соотношения (6) следует выражение для диагональных элементов матрицы  $D_Q$  для TO-мод:

$$D_{Q,ii} = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{D_{11} + D_{22}}{2}\right)^2 - (D_{12}^2 - D_{11}D_{22})}.$$

Тогда нормальные координаты определяются матрицей преобразования  $R$ :

$$\mathbf{Q}_i = R_{ij} \mathbf{w}_j.$$

Перейдем от координат  $(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2)$  к координатам смещений  $(\mathbf{u}_{Zn}, \mathbf{u}_{Cd}, \mathbf{u}_{Se})$ , которые связаны между собой простыми соотношениями, представленными в [13]. Получим

$$\mathbf{Q}_i = R'_{ik} \mathbf{u}_k, \quad (7)$$

где  $R'_{ik}$  — матрица ранга  $2 \times 3$  и индекс  $k$  относится к атомам Zn, Cd и Se.

Уравнение (7) позволяет найти амплитуды колебаний каждого атома в нормальных координатах  $\mathbf{Q}_1$  (основная мода) и  $\mathbf{Q}_2$  (квазилокальная мода). На рис. 4 представлены концентрационные зависимости амплитуд смещений каждого из атомов для основной моды LO1 и для квазилокальной моды LO2.

При  $x = 0$  атомы цинка и селена в основной моде колеблются в противофазе (рис. 4а), что хорошо известно для оптической моды в бинарном кристалле ZnSe. С ростом  $x$  в колебании начинает принимать участие атом кадмия, синфазно колеблющийся с атомом цинка, и амплитуда его колебаний растет, а амплитуда колебаний атома цинка уменьшается. Амплитуда колебаний атома селена слабо меняется от концентрации твердого раствора.

В квазилокальной моде атомы кадмия и цинка колеблются в противофазе, а амплитуды смещений атомов селена в этой моде незначительны и заметны только для  $x \neq 0$  и  $x \neq 1$  (рис. 4б). С ростом  $x$  амплитуда смещений атомов кадмия уменьшается, но растет амплитуда смещений атомов цинка, колеблющихся в противофазе с атомами кадмия. Дипольный момент, возникающий при этих колебаниях, определяется различием в эффективных зарядах ионов цинка и кадмия. Величина эффективного заряда ионов (заряд Сцигетти)  $e_S = 0.75e$  для кристалла ZnSe и  $e_S = 0.815e$  для CdSe. Это различие небольшое, и дипольный момент колебаний

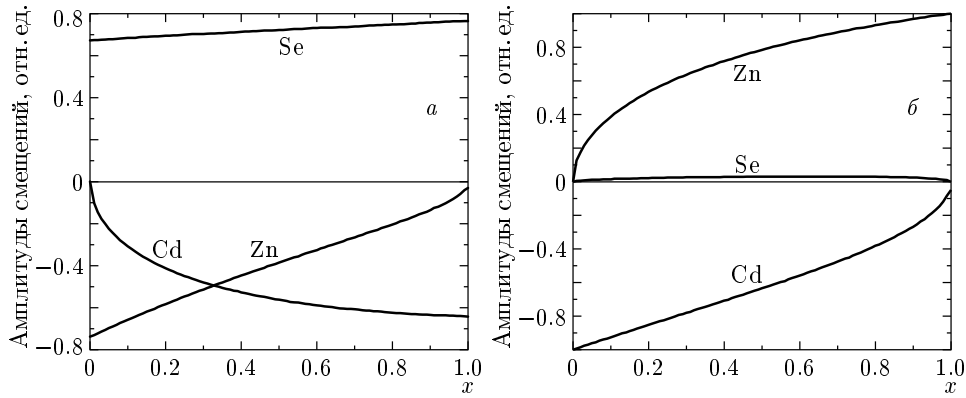


Рис. 4. Концентрационные зависимости амплитуд смещений атомов твердого раствора  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  при нормальных колебаниях в основной (а) и локальной (б) модах

(Zn–Cd) почти в десять раз меньше дипольного момента основных колебаний (Zn–Se или Cd–Se). Отсюда и малая сила осцилляторов колебаний (Zn–Cd) и малая интенсивность пиков КРС на примесных модах.

Смещения атомов в нормальных колебаниях для ТО-мод имеют такую же зависимость от состава, как и для ЛО-мод.

#### 4. ВЫВОДЫ

В данной работе выполнены исследования кристаллов твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  в широкой области концентраций ( $0 \leq x \leq 1$ ) методами спектроскопии КРС при нерезонансном возбуждении спектров лазерной линией 1.06 мкм. Обнаружено плавное уменьшение частот как ТО-, так и ЛО-фононов кристалла ZnSe с ростом  $x$ . При  $x \neq 0$  и  $x \neq 1$  в спектрах КРС наблюдалась дополнительная ветвь оптических фононов внутри области продольно-поперечного расщепления основной оптической моды. Показано, что эта дополнительная мода относится к примесному колебанию атомов кадмия при  $x \approx 0$  и к примесному колебанию атомов цинка при  $x \approx 1$ . С использованием модели изосмещений получены расчетные зависимости дисперсии мод и сил осциллятора от состава, согласующиеся с экспериментом. Сделан вывод, что тип перестройки фононного спектра твердого раствора  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  укладывается в рамки одномодового поведения с образованием дополнительной ветви квазилокальных мод. В работе [25] такой тип перестройки называется промежуточным. Определены амплитуды смещения каждого из атомов при нор-

мальных колебаниях в основной и квазилокальной модах во всей области концентраций.

Авторы выражают благодарность П. В. Шапкину за предоставление высококачественных кристаллов сплавов цинк–кадмий–селен. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-17110) и Программы ОФН РАН «Новые материалы и структуры».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Gingo, M. De Vittorio, R. Rinald, and R. Cingolani, *Phys. Rev. B* **54**, 23, 16934 (1996).
2. M. Strassberg, V. Kutzer, U. Pohl et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 8, 972 (1998).
3. К. В. Шалимова, А. Ф. Ботев, В. А. Дмитриев, Н. З. Когновицкая, В. В. Старостин, *Кристаллография* **14**, 629 (1969).
4. M. Ya. Valakh, A. P. Litvinchuk, G. S. Pekar, and G. N. Polisskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **104**, 743 (1981).
5. M. Ya. Valakh, V. P. Lisitsa, G. S. Pekar et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **113**, 635 (1982).
6. J. Dow, W. Packard, H. Blackstead, and D. Jenkins, *Dynamical Properties of Solids*, Vol. 7, ed. by G. Hortoy, Springer-Verlag, New York (1995), p. 349.
7. O. Brafman, *Sol. St. Comm.* **11**, 447 (1974).
8. M. Ya. Valakh, V. P. Lisitsa, G. N. Polisskii, and V. I. Sidorenko, *Phys. Lett.* **78A**, 115 (1980).
9. R. G. Alonso, E.-K. Suh, A. K. Ramdas et al., *Phys. Rev. B* **40**, 3720 (1989).

10. В. С. Виноградов, Л. К. Водопьянов, С. П. Козырев, Ю. Г. Садофьев, ФТТ **43**, 1310 (2001).
11. A. Polian, R. Le Toullec, and M. Balkanski, Phys. Rev. B **13**, 3558 (1976).
12. D. L. Peterson, A. Petrou, W. Giriat et al., Phys. Rev. B **33**, 1160 (1986).
13. E. Yahne, Phys. Stat. Sol. (b) **74**, 275 (1976); **75**, 221 (1976).
14. J. Ch. Irwin and La Combe, Can. J. Phys. **50**, 2596 (1972).
15. H. Verleur and A. Barker, Phys. Rev. **149**, 715 (1966).
16. L. K. Vodopyanov and E. A. Vinogradov, Crystal Lattice Defects **5**, 125 (1974).
17. Ю. А. Митягин, Л. К. Водопьянов, Е. А. Виноградов, ФТТ **17**, 2054 (1975).
18. W. Lu, H. J. Ye, Z. Y. Yu et al., Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 767 (1988).
19. M. H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **65**, 235202 (2002).
20. V. Kumar, J. Phys. Chem. Sol. **61**, 91 (2000).
21. F. Gervais, Opt. Comm. **22**, 116 (1977).
22. М. В. Белоусов, ФТТ **15**, 1206 (1973).
23. G. S. Barker and R. Loudon, Rev. Mod. Phys. **44**, 18 (1972).
24. J. F. Scott, T. C. Damen, and J. Shah, Opt. Comm. **3**, 384 (1971).
25. L. Genzel, T. P. Martin, and C. H. Perry, Phys. Stat. Sol. (b) **62**, 83 (1974).