

УДК 535.343.2

©1993

АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНЫХ  
ТО КОЛЕБАНИЙ В HgTe

## I. ВНЕЦЕНТРОВАЯ МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ

С.П Козырев

Среди аномальных свойств оптических решеточных колебаний в HgTe наиболее известным и непонятным является наличие дополнительной  $TO$  моды  $\Omega_2$  помимо основной моды  $\omega_{TO}$ , допускаемой симметрией кристаллической решетки, с силой осциллятора, возрастающей с температурой до большой величины  $S_2 = 2.5$  при  $T = 300$  К. Температурная зависимость параметров решеточного осциллятора дополнительной моды  $\Omega_2$  — силы осциллятора, частоты, коэффициента затухания — объясняется внецентровой моделью решеточных колебаний в HgTe, в которой допускается возможному атому Hg локализоваться либо в центре анионного тетраэдра, либо в одном из четырех внецентровых эквивалентных положений.

Среди октетных соединений  $A^N B^{8-N}$ , образующих наибольший класс бинарных полупроводников, соединения  $A^{II} B^{VI}$  занимают граничную область между ковалентно связанными тетраэдрическими соединениями  $A^{IV}$  и  $A^{III} B^V$  и ионными соединениями  $A^I B^{VII}$  со структурой NaCl или CsCl [1]. Эти тетраэдрические соединения характеризуются высокой степенью ионности и являются широкозонными полупроводниками, за исключением халькогенидов ртути. HgTe и HgSe являются полуметаллами, несмотря на высокие значения ионности ( $f_i = 0.65$  и  $0.68$  по шкале Филлипса [1,2]), а HgS кристаллизуется в структуре киновари. Во многих отношениях полуметаллы HgTe и HgSe, кристаллизующиеся в структуре цинковой обманки, проявляют аномальные решеточные свойства. Аномально малой считается решеточная постоянная этих соединений [1,2]. При переходе от CdX к HgX ( $X = S, Se, Te$ ) следовало бы ожидать значительного увеличения решеточной постоянной из-за увеличения размера атомного остова Hg. Однако, для HgTe она оказывается даже меньшей, чем для CdTe. Примечательно, что в таком аномально сжатом HgTe (до 9% по оценке [2]) среднеквадратичные смещения тяжелого атома Hg значительно превышают смещения легкого атома Te [3], а в сплаве  $Hg_{0.76}Cd_{0.24}Te$  — смещения более легких атомов Cd и Te [4].

В качестве причины подобного поведения тяжелого атома в соединениях ионов  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ , содержащих заполненную электронную оболочку  $d^{10}$ , Оргел [5] рассматривал  $d-s$ -гибридизацию атомных орбиталей. В тетраэдрическом окружении (с симметрией  $T_d$ )  $d$ -орбитали преобразуются в соответствии с представлением группы симметрии как  $T_1 + E$ , а  $s$ -орбиталь преобразуется как  $A_1$ . Растягивающие колебания тетраэдра преобразуются как  $A_1 + T_1$ , и колебание  $T_1$  может смешивать

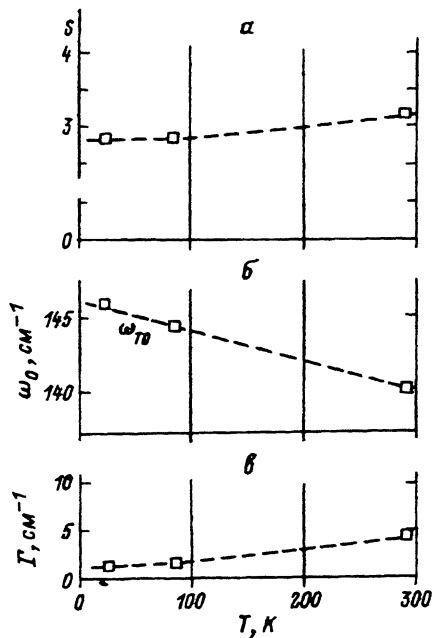
трижды вырожденные  $d$ -орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) с  $s$ -орбиталью, что приводит к уменьшению силовой постоянной  $d$ - $s$  растягивающей моды колебаний  $T_1$ . Для достаточно малого  $d$  —  $s$  разделения орбиталей тетраэдрическая структура становится нестабильной и  $d$  —  $s$ -гибридизация может оказаться причиной очень низких барьеров для смещений металлических ионов из тетраэдрических центров. Энергии промотирования с подуровня  $(n-1)d$  на подуровень  $ns$  равны (эВ): для  $\text{Cu}^+$  — 2.7,  $\text{Ag}^+$  — 4.8,  $\text{Hg}^{++}$  — 5.3, но для  $\text{Cd}^{++}$  — 10, для  $\text{Zn}^{++}$  — 9.7 [6]. Исходя из энергий промотирования для  $d$  —  $s$ -гибридизации, в [7] обсуждали наблюдаемые тенденции для ртути образовывать двухкоординированные соединения, а для  $\text{Cd}$  и  $\text{Zn}$  — быть в соединении с более высоким координационным числом, предпочтительно в тетраэдрической координации.

Учет катионных  $d$ -состояний [8] позволил объяснить различие оптических свойств теллуридов  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$  и  $\text{HgTe}$ . Благодаря высокому энергетическому положению (катионные  $d$ -зоны этих теллуридов локализованы выше  $\text{Te } 5s$ -зоны) катионные  $d$ -состояния влияют на ширину запрещенной зоны, особенно для бесщелевого полуметалла  $\text{HgTe}$  с инвертированной зоной, через гибридизацию с  $p$ -состояниями на краю валентной зоны.

Тенденция для  $\text{Hg}$  образовывать более сильную и более ковалентную связь с двумя ближайшими соседями проявляются в  $\alpha$ - $\text{HgS}$ , кристаллизующемся в структуре киновари.  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  переходят в структуру киновари при достаточно низких давлениях — 9 кбар в  $\text{HgSe}$  и 16 кбар в  $\text{HgTe}$  — через уменьшение сдвиговой жесткости  $(1/2)(C_{11} - C_{12})$  и  $C_{44}$  и «размягчение»  $TA$  моды в плоскости  $(110)$  [9,10], сопровождающиеся ослаблением (или разрывом) одних связей с усилением остальных. Константа Грюнайзена для  $TA$  моды в направлении  $[110]$  отрицательная, т.е. структура цинковой обманки для  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  неустойчива по отношению к сдвиговым колебаниям.

Что касается свойств оптических решеточных колебаний, изучаемых методами длинноволновой ИК спектроскопии и спектроскопии КРС, спектр решеточных колебаний для  $\text{HgTe}$  характеризуется особенностями, которые не свойственны соединениям с простейшей структурой цинковой обманки, и которые не наблюдаются в  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ . Эти особенности решеточного спектра  $\text{HgTe}$  можно объяснить, если допустить возможность внецентровой локализации для атомов  $\text{Hg}$ , сохраняя в среднем тетраэдрическую координацию атомов. Внецентровая модель для суперионных галлоидов  $\text{Cu}$  в низкотемпературной непроводящей фазе со структурой цинковой обманки рассматривалась в [11].

$\text{HgTe}$  кристаллизуется в структуре цинковой обманки с двумя атомами на примитивную единичную ячейку. Спектры решеточного отражения и КРС первого порядка для такой структуры должны характеризоваться одной  $TO$  (дважды вырожденной) и одной  $LO$  модами для  $k \approx 0$ , что и наблюдается для  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ . На рис. 1 представлена температурная зависимость параметров решеточного осциллятора моды  $\omega_{TO}$  для  $\text{CdTe}$ , характерная для большинства бинарных соединений  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$ , кристаллизующихся в структуре цинковой обманки: а) сила осциллятора почти не изменяется с температурой, б) частота  $TO$  моды  $\omega_{TO}$  слегка уменьшается, в) параметр затухания  $\Gamma$  слегка увеличивается с возрастанием температуры. В спектре ИК отражения  $\text{HgTe}$  [12] помимо основной  $TO$  моды на частоте  $\omega_{TO} = 117 \text{ см}^{-1}$  (ее сила осциллятора не меняется



**Рис. 1.** Температурная зависимость параметров решеточного осциллятора для моды  $\omega_{TO}$  в CdTe. *a* — сила осциллятора, *б* — частота моды  $\omega_{TO}$ , *в* — коэффициент затухания.

с температурой) наблюдается дополнительная мода  $\Omega_2$ , частота которой ниже  $\omega_{TO}$  и уменьшается с температурой, а сила осциллятора увеличивается до значения  $S_2 = 2.5$  при  $T = 300$  К, сравнимого с силой осциллятора моды  $\omega_{TO}$ .

На рис. 2 воспроизводится из [12] температурная зависимость параметров мод  $\omega_{TO}$  и  $\Omega_2$ : а) сил осцилляторов  $S_1$  и  $S_2$ , б) собственных частот  $\omega_{TO}$  и  $\Omega_2$ , в) параметров затухания  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ . Дополнительная мода  $\Omega_2$  с аналогичной температурной зависимостью ее параметров наблюдалась при анализе спектров ИК отражения в HgSe [13]. Предлагалось несколько механизмов, ответственных за появление моды  $\Omega_2$ : фоновое возбуждение на краю зоны Бриллюэна, индуцированное примесями с большой плотностью [12]; щелевая мода, связанная с замещением ртутью Te-места и образованием антиструктурного дефекта HgTe [12,14]; резонансное усиление двухфононного процесса, связанное с перекрытием энергии фонона с межзонными электронными переходами  $\Gamma_8^v - \Gamma_8^c$  в полуметаллах HgSe и HgTe [13]. Ни одно из этих предложений не может объяснить большую силу осциллятора  $S_2$  моды  $\Omega_2$  при комнатной температуре. Подробный анализ предложенных источников появления моды  $\Omega_2$  представлен в [15].

Недавние исследования температурной зависимости параметров решеточных мод  $\omega_{TO}$  и  $\Omega_2$  в HgTe, проведенные методом спектроскопии резонансного КРС [15], подтвердили результаты анализа спектров ИК отражения [12]. Авторы работы [15] представили новую интерпретацию наблюдаемых решеточных мод в HgTe в рамках теории связанных мод [16] между  $TO$  фононом ( $k \approx 0$ ) и разностным фононом с высокой плотностью состояний для частоты  $\omega_{TO}(k) - \omega_{TA}(k)$ , близкой к  $\omega_{TO}(0)$ , а наблюдаемую моду  $\Omega_2$  — как следствие Ферми-резонанса с  $TO$  фононом. Поскольку поперечное сечение рассеяния для двухфононного процесса по сравнению с

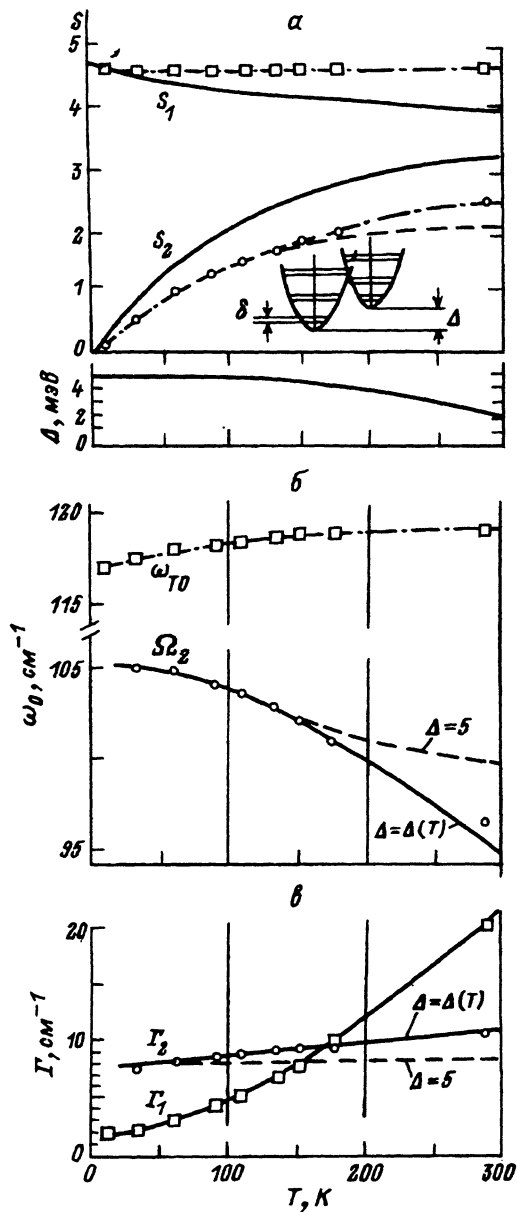


Рис. 2. Температурная зависимость параметров решеточных осцилляторов для мод  $\omega_{TO}$  (незаштрихованные квадратики) и  $\Omega_2$  (заштрихованные кружки) в HgTe в приближении независимых осцилляторов [12].

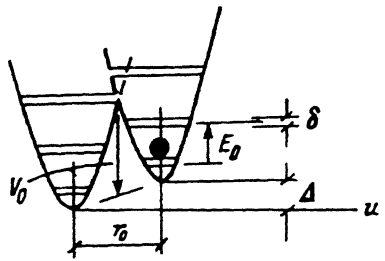
а — сила осцилляторов  $S_1$  и  $S_2$ , б — частоты  $\omega_{TO}$  и  $\Omega_2$ , в — коэффициенты затухания  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ . Силы осцилляторов  $S_1(T)$  и  $S_2(T)$ , пересчитанные с учетом взаимодействия решеточных осцилляторов с  $K_{12}^2 = 330 \text{ cm}^{-2}$ , показаны сплошными линиями. На рис. 2, а также показана температурная зависимость асимметрии потенциальных ям  $\Delta(T)$  для двухъямного асимметричного потенциала.

однофононным меньше на три порядка величины, то в рамках теории связанных мод авторам пришлось принимать большие значения (физически нереальные) параметра связи между  $TO(0)$  и разностным фононами. Но и в этом случае не удалось достичь значения силы осциллятора для моды  $\Omega_2$ , сравнимого с наблюдаемым в эксперименте  $S_2 = 2.5$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

Из обсуждения ясно, что первым критерием оценки приемлемости предлагаемого механизма появления моды  $\Omega_2$  должно быть большое значение силы осциллятора моды  $S_2$  при 300 K, что связано либо с очень

Рис. 3. Схема двухъямного асимметричного потенциала для атома Hg в HgTe.

$\Delta$  — асимметрия потенциальных ям,  $r_0$  — внецентровое смещение,  $V_0$  — потенциальный барьер между ямами,  $\delta$  — энергия туннельного расщепления,  $E_0$  — энергия колебательного возбуждения.  $\delta \sim \exp(-\lambda)$ ,  $\lambda = (1/2)(2mV_0/\hbar^2)^{1/2}r_0$ .



большой концентрацией дефектов, сравнимой с атомной плотностью матрицы [12,14], либо с очень сильным взаимодействием в случае резонансных механизмов [13,15]. Высокая концентрация собственных «дефектов», зависящая от температуры, может быть достигнута в HgTe, если допустить возможность локализации атома (например, Hg) как в центре тетраэдра из атомов Te, так и в смещенном на расстояние  $r_0$  (порядка  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ) от центра положений. Каждому из возможных положений атома Hg будет соответствовать своя потенциальная яма (рис. 3) с собственной колебательной частотой  $\omega_{T0}$  и  $\Omega_2$  и с относительной заселенностью этих ям, пропорциональной  $\exp(-\Delta/kT)$ , где  $\Delta$  — разность по энергии в минимумах потенциальных ям.

Считая более глубокою яму соответствующей моде  $\omega_{T0}$ , сила осциллятора моды  $\Omega_2$  будет определяться заселенностью верхней потенциальной ямы через термически активируемый процесс переброса атомов из нижней ямы. Сила осциллятора  $S_2$  для температур  $< 200 \text{ K}$  хорошо аппроксимируется выражением  $S_2 = 2.7 \exp(-\Delta/kT)$  с  $\Delta = 5 \text{ мэВ}$  (штриховая линия на рис. 2,а). Из соотношения  $S_2/S_1$ , считая его пропорциональным отношению заселенностей ям, можно оценить разность в минимумах потенциальных ям. Она составляет  $\Delta = 5 \text{ мэВ}$  для  $T < 200 \text{ K}$ . Таким образом, имеем дело с задачей асимметричного двухъямного потенциала с асимметрией  $\Delta = \Delta(T)$ , в общем случае зависящей от  $T$ .

Проблема двухъямного потенциала подробно была рассмотрена Со-сманом [17]. Для нашей задачи наибольший интерес представляет механизм релаксации атома в асимметричном двухъямном потенциале из неустойчивого состояния верхней ямы в основное состояние нижней ямы. При очень низких температурах возможен только туннельный переход через барьер между ямами. При повышении температуры ( $> 10 \text{ K}$ ) преобладающим становится переход через промежуточное состояние с энергией ниже или выше высоты барьера между ямами, до которого частица возбуждается термически. Энергия активации, входящая в выражение для времени жизни частицы в яме  $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ , определяется высотой уровня промежуточного состояния  $E$ . Когда этот уровень выше барьера, переход рассматривается как «прыжок» над барьером. В случае малых энергий активации, когда уровень  $E = E_0$  ниже барьера, переход считается «туннельным, термически активированным». Для него время жизни в верхней яме равно [17]:

$$\tau = \hbar \frac{\Delta}{\delta^2} \exp(E_0/kT), \quad (1)$$

где  $\delta$  — величина туннельного расщепления для симметричного двухъямного потенциала,  $\delta \ll \Delta$ .

Для частицы, находящейся в потенциальной яме в течение конечного промежутка времени  $\tau$ , частота собственных колебаний будет определяться не только формой потенциальной ямы, но и временем жизни частицы в яме. Для иллюстрации рассмотрим простейшую модель — обобщенное уравнение Лавжевена с функцией памяти (ядром интегрального уравнения) вида

$$M(t - t') = \exp \left[ -(t - t') / \tau \right],$$

как это было сделано в [18]

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 \int_0^t M(t - t') \dot{x}(t') dt' = f(t). \quad (2)$$

При  $t - t' \ll \tau$  функция  $M(t - t') = 1$  и уравнение (2) является уравнением движения для гармонического осциллятора с частотой  $\omega_0$  и затуханием  $\gamma$ . При  $t - t' \gg \tau$  функция  $M(t - t') = 0$  и уравнение (2) описывает движение свободной частицы в вязкой среде с затуханием  $\gamma$ .

С помощью преобразования Лапласа-Фурье для уравнения (2) можно получить функцию отклика [18]

$$G(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{-i\omega\omega_0^2 M(\omega) - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (3)$$

с

$$M(\omega) = \int_0^\infty M(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{\tau}{1 + i\omega\tau},$$

что соответствует отклику гармонического осциллятора с перенормированными частотой и коэффициентом затухания

$$\bar{\omega}^2 = \omega_0^2 [\omega \operatorname{Im} M(\omega)] = \omega_0^2 \left[ 1 - \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \right], \quad (4)$$

$$\Gamma = \gamma + \omega_0^2 \operatorname{Re} M(\omega) = \gamma + \frac{\tau\omega_0^2}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (5)$$

Более строгое рассмотрение эффекта конечности времени  $\tau$  нахождения частицы в потенциальной яме формы  $(1/2)m\omega_0^2 x^2$  на параметры эффективного гармонического осциллятора представлено в работе [19] на основе обобщенного уравнения Онсагера, описывающего релаксацию системы из слабонерасовнованного состояния. Модель допускает возможность перехода частицы при возрастании амплитуды ее колебаний из локализованного состояния в узле кристаллической решетки в состояние свободного движения. Согласно [19], динамический отклик системы на внешнее поле определяется диэлектрической функцией вида

$$\varepsilon(\omega) \sim \frac{1 + i(\omega\tau_R)^{-1}}{\left[ \omega_0^2 \left( 1 - \frac{1}{\gamma_0\tau_R} \right) + \frac{\gamma_0}{\tau_R} \right] - \omega^2 - i\omega \left( \gamma_0 + \frac{1}{\tau_R} \right)}, \quad (6)$$

где  $\tau_R$  определяет характерное время локализации частицы в потенциальной яме. При  $\omega\tau_R \gg 1$  можно говорить об отклике решеточного осциллятора с перенормированными частотой и коэффициентом затухания

$$\bar{\omega}^2 = \omega_0^2 \left( 1 - \frac{1}{\gamma_0\tau_R} \right) + \frac{\gamma_0}{\tau_R}, \quad (7)$$

$$\Gamma = \gamma_0 + \frac{1}{\tau_R}. \quad (8)$$

Для времени локализации частицы в яме  $\tau_R$  с функциональной формой, согласно (1)

$$\tau_R^{-1} = 1.3 \exp(-13 \text{ мэВ/кТ}), \text{ см}^{-1}, \quad (9)$$

и с энергией активации  $E_0 = 13 \text{ мэВ}$ , соответствующей колебательному возбуждению, перенормированные частота  $\bar{\omega}(T)$  из (7) и коэффициент затухания  $\Gamma(T)$  из (8) совпадают с экспериментальными значениями  $\Omega_2(T)$  и  $\Gamma_2(T)$  (штриховая линия на рис. 2, б, в) для температур  $T < 200 \text{ К}$ . Параметр затухания  $\gamma_0$  для моды  $\Omega_2$  при  $T = 25 \text{ К}$  принимался равным  $8 \text{ см}^{-1}$ .

Хорошей аппроксимации для всего температурного интервала  $T \leq 300 \text{ К}$  можно достичь, если допустить, что асимметрия ям в двухъямном потенциале зависит от температуры и  $\Delta(T)$  уменьшается с температурой от  $5 \text{ мэВ}$  при  $T \leq 150 \text{ К}$  до  $2 \text{ мэВ}$  при  $T = 300 \text{ К}$  (рис. 2, а). Причиной такого изменения  $\Delta(T)$  может быть изменение решеточного параметра  $\text{HgTe}$  с температурой с соответствующей деформацией атомного потенциала. Поскольку время пребывания частицы в верхней потенциальной яме пропорционально величине асимметрии  $\Delta$  в соответствии с (1), то с учетом температурной зависимости  $\Delta(T)$  перенормированные частота  $\bar{\omega}(T)$  и затухание  $\Gamma(T)$  совпадают с экспериментальными  $\Omega_2(T)$  и  $\Gamma_2(T)$  во всем диапазоне температур  $T \leq 300 \text{ К}$  (сплошная линия на рис. 2, б, в).

Модель двухъямного потенциала предполагает, что колебательные состояния потенциальных ям не являются независимыми. Матричный элемент, связывающий колебательные состояния двух ям, определяется энергией туннельного расщепления  $\delta$ , пропорциональной перекрытию волновых функций двух потенциальных ям (рис. 3). Собственными значениями колебательных частот  $\omega_{\pm}$  для асимметричного двухъямного потенциала будут решения уравнения

$$\begin{vmatrix} \omega_1 - \omega & \delta/2 \\ \delta/2 & \omega_2 - \omega \end{vmatrix} = 0, \quad (10)$$

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \pm \left[ \left( \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \right)^2 + \left( \frac{\delta}{2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (11)$$

где  $\omega_{1,2}$  — частоты независимых колебаний. Наблюдаемым частотам решеточных колебаний  $\omega_{T0}$  и  $\Omega_2$  соответствуют  $\omega_+$  и  $\omega_-$ . Согласно теории связанных мод колебаний [16], диэлектрическая функция  $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  для двух связанных осцилляторов с параметрами  $\omega_i$ ,  $\Gamma_i$  и  $S_i$  ( $i = 1, 2$ ) определяется через функцию отклика  $G_{ij}(\omega)$

$$\epsilon''(\omega) = \text{Im} \sum P_i P_j G_{ij}(\omega), \quad P_i^2 = \omega_i^2 S_i, \quad (12)$$

$$G_{ij}^{-1} = \begin{bmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_1 & K_{12}^2 \\ K_{12}^2 & \omega_2^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_2 \end{bmatrix}. \quad (13)$$

В общем случае [16] недиагональный элемент в (13) имеет вид  $K_{12}^2 - i\omega\Gamma_{12}$ , варианты  $K_{12} = 0$  и  $\Gamma_{12} = 0$  отличаются выбором фаз взаимодействующих осцилляторов [16]. В теории связанных колебательных мод частоты собственных колебаний (для малых затуханий  $\Gamma_i$ ) определяются сингулярностями матрицы  $G_{ij}(\omega)$ . Они совпадают с  $\omega_{\pm}$  из (11) при  $\omega_1 \sim \omega_2$  и малом  $K_{12}^2 \ll |\omega_1^2 - \omega_2^2|$ . При этом

$$K_{12}^2 = \delta(\omega_1\omega_2)^{1/2}. \quad (14)$$

При  $K_{12} = 0$  матричные элементы функции отклика  $G_{ij}(\omega)$  соответствуют функциям отклика независимых осцилляторов  $G_{11} = G_1$  и  $G_{22} = G_2$ , а диэлектрическая функция  $\epsilon''(\omega)$  равна сумме вкладов этих осцилляторов. В случае слабого взаимодействия между осцилляторами матричные элементы  $G_{11}$  и  $G_{22}$  практически не изменятся, основные изменения в  $\epsilon''(\omega)$  связаны с  $G_{12} = G_{21} = -K_{12}^2/D$ , где  $D$  — детерминант матрицы  $G_{ij}^{-1}$ .

Спектральная зависимость функции отклика  $G_{12}(\omega)$  для  $K_{12}^2 = 300 \text{ см}^{-2}$ , соответствующего туннельному расщеплению  $\delta = 3 \text{ см}^{-1}$ , показана на рис. 4,б.

Диэлектрическая функция  $\epsilon''(\omega)$  для двух связанных осцилляторов с параметрами

$$\omega_1 = 117 \text{ см}^{-1}, \quad \Gamma_1 = 5 \text{ см}^{-1}, \quad S_1 = 4.15,$$

$$\omega_2 = 104 \text{ см}^{-1}, \quad \Gamma_2 = 9 \text{ см}^{-1}, \quad S_2 = 2.05$$

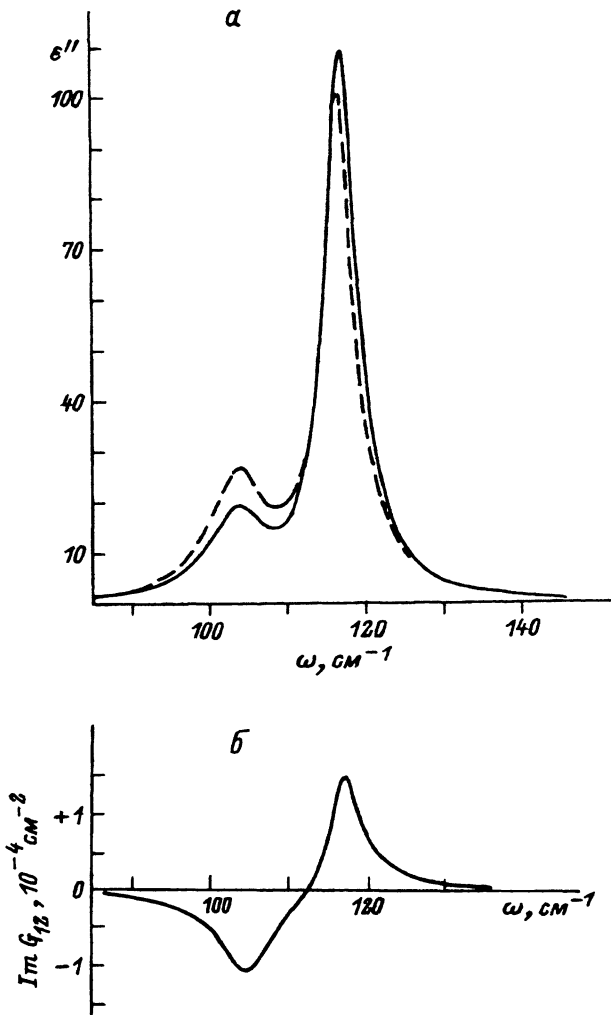
и параметром связи между осцилляторами  $K_{12}^2 = 330 \text{ см}^{-2}$ , воспроизводящая решеточную часть диэлектрической функции HgTe при  $T \approx 100 \text{ К}$ , представлена на рис. 4,а сплошной линией. Штриховой линией изображена функция  $\epsilon''(\omega)$  для тех же, но не взаимодействующих осцилляторов ( $K_{12} = 0$ ). Взаимодействие между осцилляторами приводит к перераспределению диэлектрической восприимчивости между осцилляторами — к увеличению  $\epsilon''(\omega)$  в области высокочастотного осциллятора и уменьшению  $\epsilon''(\omega)$  в области низкочастотного осциллятора. Если контур  $\epsilon''(\omega)$  (рис. 4,а, сплошная линия) разложить на лорентцовые контуры независимых осцилляторов, то параметрами этих осцилляторов будут

$$\omega_1^* \approx 117 \text{ см}^{-1}, \quad \Gamma_1^* = 5 \text{ см}^{-1}, \quad S_1^* = 4.7,$$

$$\omega_2^* \approx 104 \text{ см}^{-1}, \quad \Gamma_2^* = 9 \text{ см}^{-1}, \quad S_2^* = 1.5,$$

т.е. разложение функции  $\epsilon''(\omega)$  для двух связанных осцилляторов на лорентцовые контуры двух невзаимодействующих осцилляторов приводит к переоценке ( $S_1^* > S_1$ ) силы высокочастотного осциллятора и недооценке ( $S_2^* < S_2$ ) силы низкочастотного осциллятора. Частоты осцилляторов изменяются незначительно, менее  $0.5 \text{ см}^{-1}$  для  $K_{12}^2 = 330 \text{ см}^{-2}$ .





**Рис. 4.**  
 а — решеточный вклад в диэлектрическую функцию  $\epsilon''(\omega)$  HgTe при  $T \approx 100$  К, определяемый двумя взаимодействующими осцилляторами с параметрами взаимодействия  $K_{12}^2 = 330 \text{ см}^{-2}$  (сплошная линия). Штриховая линия —  $\epsilon''(\omega)$  для тех же осцилляторов, но не взаимодействующих ( $K_{12} = 0$ ). б — функция отклика  $G_{12}(\omega)$  для взаимодействующих осцилляторов. Для независимых осцилляторов  $G_{12}(\omega) = 0$ .

Силы осцилляторов решеточных мод  $\omega_{TO}$  и  $\Omega_2$ , оцененные авторами [12] из предпосылки невзаимодействующих мод, были пересчитаны в соответствии с теорией связанных мод колебаний для  $K_{12}^2 = 330 \text{ см}^{-2}$  (рис. 2, а, сплошные линии). Соотношение сил осцилляторов с учетом их взаимодействия может быть представлено в виде

$$S_2/S_1 \approx 1.0 \exp(-\Delta/kT)$$

с  $\Delta = 5$  мэВ. Для высоких температур ( $T \gtrsim 200$  К), когда  $kT \gg \Delta$ , температурная зависимость  $\Delta(T)$  для соотношения сил осцилляторов несущественна.

Таким образом, допуская для атомов Hg в HgTe двухъямный потенциал с асимметрией  $\Delta(T)$ , мы видим, что сила осциллятора моды  $\Omega_2$  определяется заселенностью верхней потенциальной ямы, приблизительно пропорциональной  $\exp(-\Delta/kT)$ . «Размягчение» моды  $\Omega_2$  при повышении температуры связано с конечным временем нахождения атомов Hg в верхней потенциальной яме  $\tau_R \sim \exp(E_0/kT)$ , для которого энергия термической активации  $E_0 = 13$  мэВ соответствует энергии колебательного возбуждения.

Подтверждением наличия для атомов Hg двухъямного потенциала с асимметрией  $\Delta = 5$  мэВ могут служить спектры поглощения сплавов  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ , обогащенных HgTe ( $0.55 \leq x \leq 0.82$ ), в спектральной области  $20 - 80 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 4.5$  К, опубликованные в [20]. Наблюдается сильная полоса поглощения с максимумом на  $37 \text{ см}^{-1}$  для состава  $x = 0.82$ , монотонно смещающаяся до  $32 \text{ см}^{-1}$  для  $x = 0.55$ . Авторы [20] приписали эту низкочастотную полосу поглощению акустическими  $TA$  фононами с высокой плотностью состояний вблизи границы зоны Бриллюэна, индуцированному эффектом сплавного разупорядочения CdTe в HgTe. Ко времени опубликования их статьи авторам [20] не были известны дисперсионные кривые для акустических фононов в HgTe. Согласно [21,22], значения частот  $TA$  мод с наибольшей плотностью состояний в HgTe равны  $20$  и  $25 \text{ см}^{-1}$  (в [22] измерения магнитофонного эффекта проводились при гелиевых температурах). Полоса поглощения на  $37 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Hg}_{0.82}\text{Cd}_{0.18}\text{Te}$  не совпадает с  $\omega_{TA}$ . Она скорее соответствует асимметрии двухъямного потенциала  $\Delta = 5$  мэВ ( $40 \text{ см}^{-1}$ ) для Hg в HgTe, если полосу поглощения рассматривать как проявление параэлектрического резонанса между состояниями двухъямного потенциала в системе с сильным диполь-фононным взаимодействием. Согласно теории параэлектрического резонанса для таких систем [23], частота резонанса определяется асимметрией ям, причем при низкой температуре ( $< 10$  К) спектр характеризуется резонансной линией на частоте  $\omega = \Delta$ , а с повышением температуры появляются фонновые сателлиты с одновременным уменьшением интенсивности бесфонновой линии. В спектре поглощения  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  ( $x = 0.67$ ) [20] такой фонновый сателлит появляется в виде широкой полосы на частоте  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx \Delta + \omega_{TA}$ ) при  $T = 70$  К и усиливается с повышением температуры.

При обсуждении двухъямного потенциала для атомов Hg в HgTe не конкретизировалось, какая из ям (верхняя или нижняя) находится в центре анионного тетраэдра. Ранее было установлено, что соотношение сил осцилляторов для мод  $\Omega_2$  и  $\omega_{TO}$  с учетом их взаимодействия равно

$$S_2/S_1 \approx 1.0 \exp(-\Delta/kT), \quad (15)$$

где  $\Delta$  — асимметрия ям. Поскольку сила осциллятора для колебаний частиц в яме пропорциональна заселенности этой ямы  $S_i = N_i F_i$ , а внецентровой атом может локализоваться в одном из четырех эквивалентных положений в силу тетраэдрической симметрии кристалла HgTe, соотношению (15) сил осцилляторов  $S_2/S_1$  более соответствует случай с

глубокой внецентровой ямой, для которого

$$\frac{N_2(\text{центр})}{N_1(\text{внецентр})} = \frac{1}{4} \exp(-\Delta/kT), \quad (16)$$

чем с глубокой центральной ямой с

$$N_2/N_1 = 4 \exp(-\Delta/kT).$$

Из (15) и (16) следует  $F_2/F_1 = 4$ , что соответствует более высокой поляризуемости атома при решеточных колебаниях в центральной яме, чем для внецентрового атома. Заселенность верхней ямы  $N_2(T)$  равна изменению заселенности нижней ямы по отношению к нулевой температуре —  $[N_1(T) - N_1(T=0)]$ . С учетом разной поляризуемости атомов в верхней и нижней ямах соотношение сил осцилляторов должно определяться равенством  $S_1(0) - S_1(T) = (1/4)S_2(T)$ , что согласуется с температурной зависимостью сил осцилляторов  $S_1(T)$  и  $S_2(T)$  мод  $\omega_{TO}$  и  $\Omega_2$  при учете их взаимодействия.

Если бы более глубокой была центральная яма, то  $F_2/F_1 = 1/4$  и соотношение сил осцилляторов мод  $S_1(0) - S_1(T) = 4S_2(T)$ , что не согласуется с экспериментальными оценками.

Наличие в спектре решеточных колебаний HgTe двух  $TO$  мод — основной  $\omega_{TO}$ , допускаемой симметрией решетки, и дополнительной  $\Omega_2$  — объясняется моделью асимметричного двухъямного потенциала для атомов Hg, в котором моде  $\Omega_2$  соответствует менее глубокая потенциальная яма. Сила осциллятора каждой из мод определяется заселенностью атомами Hg соответствующей ямы потенциала, а относительная заселенность ям пропорциональна  $\exp(-\Delta/kT)$ , где  $\Delta$  — асимметрия ям.

«Размязчение» моды  $\Omega_2$  с повышением температуры связано с конечностью времени нахождения атома в менее глубокой потенциальной яме. В реальном кристалле двухъямному потенциалу соответствует одна центральная яма и четыре эквивалентных внецентровых ямы согласно тетраэдрической симметрии кристалла HgTe. Соотношение сил осцилляторов мод  $\Omega_2$  и  $\omega_{TO}$  согласуется с моделью, если центральной ямой является менее глубокая, соответствующая дополнительной моде  $\Omega_2$ , а основной моде  $\omega_{TO}$  соответствуют четыре эквивалентные внецентровые ямы.

### Список литературы

- [1] Phillips J.C. *Bands in Semiconductors*. N.Y., Academic Press, 1973.
- [2] Phillips J.C., van Vechten J.A. // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 2. P. 2147.
- [3] Skelton E.F., Radoff P.L., Bolsaitis P., Verbolis A. // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. P. 3008–3013.
- [4] Comedi D., Kalish R. // *J. Cryst. Growth*. 1990. V. 101. P. 1022–1026.
- [5] Orgel L.E. // *J. Chem. Soc.* 1958. P. 4186; *J. Phys. Chem. Sol.* 1958. V. 7. P. 276.
- [6] Дей К., Селбин Д. *Теоретическая неорганическая химия*. М.: Химия, 1976.
- [7] Fisher K.J., Drago D.S. // *Inorganic Chemistry*. 1975. V. 14. P. 2804–2808.
- [8] Wei S.H., Zunger A. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. P. 8958–8981.
- [9] Ford P.J., Miller A.J., Saunders G.A., Yagurtcu Y.K., Furdyna J.K., Jaczynski M. // *J. Phys. C*. 1982. V. 15. P. 657–671.
- [10] Miller A.J., Saunders G.A., Yagurtcu Y.K., Abey A.E. // *Philos. Mag.* 1981. V. 43. P. 1447–1471.
- [11] Vardeny Z., Brafman O. // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 19. P. 3276–3289.
- [12] Grynberg M., Le Toulec P., Balkanski M. // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 9. P. 517–526.
- [13] Witowski A.M., Grynberg M. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1980. V. 100. P. 389–399.

- [14] Talwar D.N., Vandevyver M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 1601-1607.
- [15] Bansal M.L., Ingale A., Roy A.P. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 7020-7026.
- [16] Scott J.P. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. P. 83; Barker A.S., Hopfield J.J. // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. A1732-A1737.
- [17] Sussman J.A. // Phys. Kond. Mater. 1964. V. 2. P. 146; Phys. Lett. A. 1967. V. 25. P. 227; J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. P. 1643.
- [18] Brüesh P., Strässler S., Zeller H.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 31. P. 217-226.
- [19] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Ракитин А.С. // ФТТ. 1980. Т. 32. № 1. С. 329-337.
- [20] Shen S.C., Chu J.H. // Solid St. Comm. 1982. V. 48. P. 1017-1021.
- [21] Кепа Н., Gebicki W., Giebultowics T., Buras B., Clausen K. // Solid St. Comm. 1980. V. 34. P. 211-213.
- [22] Takita K., Ipposhi T., Masuda K. // Solid St. Comm. 1984. V. 52. P. 1021-1024.
- [23] Sander L.M., Shore H.B. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 1472-2482.

Физический институт  
им.П.Н. Лебедава РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
24 ноября 1992 г.