

УДК 535.343.2

©1993

АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНЫХ ТО КОЛЕБАНИЙ В HgTe II. ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА С ДВУХЪЯМНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

С. П. Козырев

Аномальные свойства основной решеточной моды ω_{TO} в HgTe — сильное возрастание коэффициента затухания и увеличение частоты моды ω_{TO} с увеличением температуры — объясняются в рамках одномерной модели кристалла с двухъямным потенциалом. Возрастание коэффициента затухания моды ω_{TO} с температурой является следствием взаимодействия фонон-подобных плоских волн с доменными стенками, движение которых сопровождается перебросом атомов из одной внецентровой ямы в другую, эквивалентную.

В предыдущей части I статьи [1] были рассмотрены аномальные свойства решеточных колебаний в HgTe, связанные с наличием дополнительной TO моды Ω_2 , сила осциллятора которой изменяется от ~ 0 до 2.5 при возрастании температуры от 8 до 300 К. Температурная зависимость параметров моды Ω_2 — силы осциллятора, частоты, коэффициента затухания — интерпретируется из предположения двухъямного асимметричного потенциала для атомов Hg. Моде Ω_2 соответствуют колебания атомов в верхней центральной яме. Конечностью времени жизни атома в верхней яме, связанной с его релаксацией в нижнюю яму двухъямного потенциала, объясняется «размягчение» моды Ω_2 с повышением температуры до 300 К.

Устойчивым состоянием для атомов Hg является нижняя внецентровая (смещенная относительно центра на величину r_0) яма, для которой частота колебаний атома соответствует основной моде ω_{TO} . В соответствии с тетраэдрической симметрией кристалла HgTe внецентровых ям должно быть по крайней мере четыре (для направлений смещения к центру граней анионного тетраэдра) и внецентровой атом может занимать одно из четырехэквивалентных положений. В зависимости от величины связи между атомами Hg заполнение ими внецентровых ям будет либо коррелированным, либо хаотическим. Соответственно и рассеяние фононов с частотой ω_{TO} будет малым или большим, что может объяснить аномально большие изменения коэффициента затухания $\Gamma_1(T)$ моды ω_{TO} при увеличении температуры до 300 К по сравнению с температурным изменением коэффициента затухания $\Gamma_c(T)$ для CdTe (рис. 1). При $T \approx 5$ К коэффициенты затухания Γ_1 и Γ_c почти совпадают на уровне $1.5\text{--}2$ см⁻¹, но с увеличением температуры до 300 К Γ_c для CdTe увеличивается до $4\text{--}5$ см⁻¹, а Γ_1 для HgTe увеличивается до 20 см⁻¹.

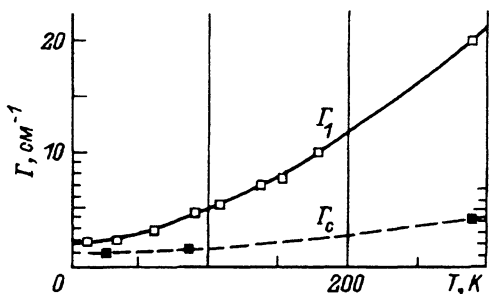


Рис. 1. Температурная зависимость параметра затухания для решеточной моды ω_{TO} в HgTe (Γ_1) и CdTe (Γ_c).

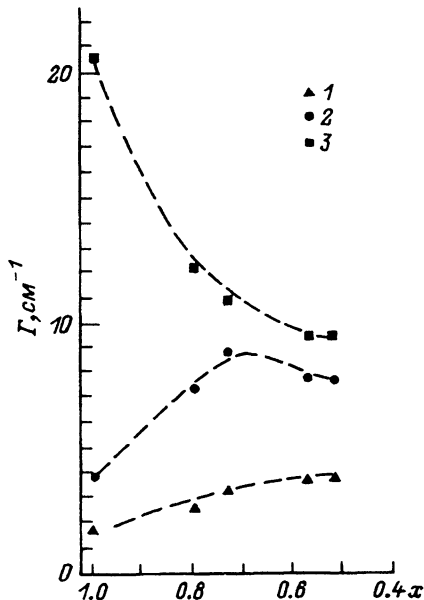


Рис. 2. Зависимость параметра затухания Γ для HgTe подобной моды ω_{TO} в сплавах $Hg_xCd_{1-x}Te$ от состава $0.5 \lesssim x \leq 1$ при температурах 25 (1), 85 (2) и 300 К (3).

Данные для HgTe — из [3].

На рис. 2 представлена композиционная зависимость коэффициента затухания Γ_1 для HgTe-подобного колебания в сплавах $Hg_xCd_{1-x}Te$, обогащенных HgTe, при $T = 25, 85$ и 300 К. Значения $\Gamma_1(T)$ для сплавов получены из анализа спектров решеточного отражения [2], для HgTe — из ИК [3] и КРС [4] измерений. Если при температурах 25 и 85 К проявляется сплавной эффект, когда Γ увеличивается с увеличением концентрации CdTe в матрице HgTe, то при $T = 300$ К композиционная зависимость затухания Γ обратная, т.е. в HgTe и в сплавах $Hg_xCd_{1-x}Te$, обогащенных HgTe ($x \gtrsim 0.7$), при повышенных температурах существует более эффективный механизм рассеяния фононов, чем связанный с химическим разупорядочением компонент в сплаве. Причем область составов сплава ($x \gtrsim 0.7$), для которых эффект аномально большого рассеяния фононов проявляется, совпадает с составами сплава, в которых наблюдается мода Ω_2 [5].

Механизмом сильного рассеяния фононов моды ω_{TO} при повышенных температурах может быть разупорядочение в положениях внецентровых атомов Hg. При очень низких температурах все атомы Hg занимают внецентровое положение, поскольку ему соответствует нижняя яма двухъямного потенциала. В случае взаимодействия атомов Hg между собой возможно коррелированное заполнение ими внецентровых ям, т.е. ям определенного положения из четырехэквивалентных. При полной корреляции подрешетка катионов Hg как целое смещена на величину r_0 из идеального положения в структуре цинковой обманки относительно анионной подрешетки. Трансляционная симметрия при таком коррелиро-

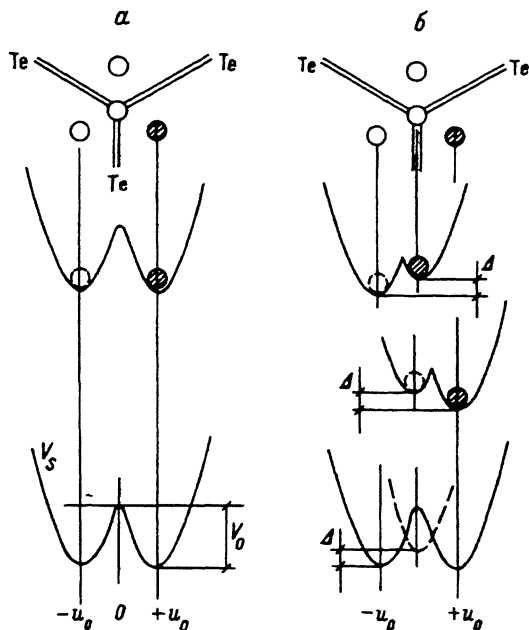


Рис. 3. Двухъямный потенциал V_s (2) для атома Hg во внецентровых эквивалентных положениях, локализованных в точках $\pm u_0$ (а). Возможный двухступенчатый процесс перехода атома Hg из одной внецентровой ямы в другую эквивалентную через центральную яму, минимум которой на величину Δ выше внецентровых ям (б). Внизу — схема трехъямного потенциала, модифицированного из симметричного двухъямного V_s .

ванном смещении сохраняется, и рассеяние фононов минимально. С повышением температуры внецентровые атомы могут перескакивать через барьер в другие эквивалентные внецентровые ямы, и при достаточной энергии теплового движения (сравнимой с высотой барьера и энергией взаимодействия между катионами) заселенность четырехэквивалентных ям атомами Hg станет одинаковой, а катионная подрешетка атомов Hg — полностью разупорядоченной. Рассеяние фононов при этих температурах будет большим.

Такой механизм поведения внецентровых атомов с повышением температуры был рассмотрен Крамханслом и Шриффером [6] в одномерной модели кристалла с двухъямным симметричным потенциалом V_s для атомов. Подробный анализ одномерной модели кристалла с обобщением на двух- и трехмерные случаи представлен в [7]. Гамильтониан для системы взаимодействующих атомов имеет вид

$$H = \sum_i \left(\frac{m}{2} \dot{u}_i^2 + V_s(u_i) \right) + \sum_{ij} \frac{C_{ij}}{2} (u_i - u_j)^2 \quad (1)$$

с одночастичным потенциалом

$$V_s(u) = \frac{A}{2} u^2 + \frac{B}{4} u^4, \quad A < 0, \quad B > 0 \quad (2)$$

в узлах одномерной решетки с периодом l (рис. 3, а и 4, а); u_i — смещение i -го атома. Предполагается, что двухъямный потенциал V_s создается анионами, смещения которых в гамильтониане (1) в явном виде не рассматриваются. Взаимодействие каждого атома (катиона) с ближайшим соседом (катионом) описывается силовой постоянной $C_{ij} = C$. Для потенциала вида (2) с $A < 0$ при нулевой температуре все атомы расположены

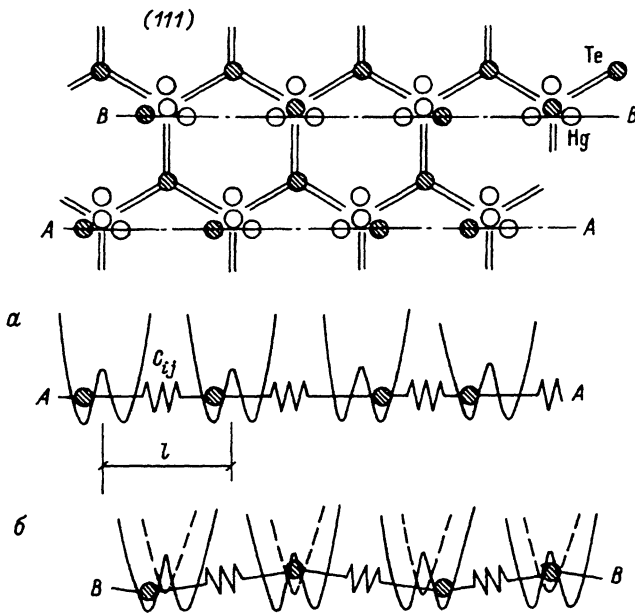


Рис. 4. Схема одномерного кристалла с двухъямным симметричным потенциалом (а) и с трехъямным потенциалом, модифицированным из двухъямного V_S (б).

на дне левых (или правых) ям своих потенциалов, образуя упорядоченную фазу. Положение ям определяется смещением

$$\pm u_0 = \pm(|A|/B)^{1/2},$$

а глубина ямы (или высота барьера между ямами)

$$V_0(\pm u_0) = -(1/4)(A^2/B).$$

Для гамильтониана (1) в непрерывном пределе уравнение движения для поля смещений $u(x)$ имеет вид

$$m\ddot{u} + Au + Bu^3 - mc_0^2 u''_{xx} = 0, \quad mc_0^2 = 2Cl^2, \quad (3)$$

где c_0 — характеристическая скорость, по величине близкая к скорости звука.

Среди решений нелинейного уравнения (3) возможны два класса. В приближении малых амплитуд колебаний относительно минимумов потенциальных ям $+u_0$ (или $-u_0$) для полностью упорядоченной фазы решением будет

$$u(x, t) = \pm u_0 + \delta u \exp[i(kx - \omega_0(k)t)],$$

$$\omega_0^2(k) = \frac{2|A|}{m} + (c_0 k)^2. \quad (4)$$

Этот класс периодических решений представляет низкотемпературные фононы с частотой $\omega_0(k)$.

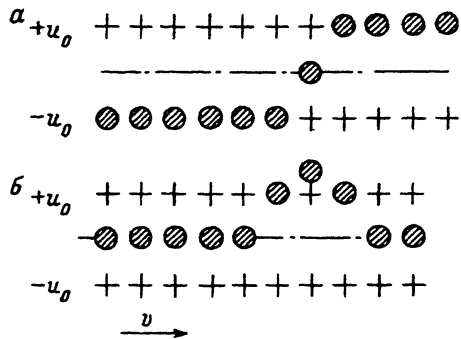


Рис. 5. Стабильные (а) (5) и нестабильные (б) (6) локализованные решения задачи одномерного кристалла с двухъямным потенциалом V_S .

Решением а является движущаяся со скоростью v доменная стенка, ее движение сопровождается перебором атомов из одной внецентровой ямы в другую, эквивалентную.

Другой класс решений получается из точного решения полного нелинейного уравнения (3) для $u(x, t) = u(x - vt)$

$$u(x, t) = \pm u_0 \operatorname{th} \left[\frac{x - vt}{d_c(1 - v^2/c_0^2)^{1/2}} \right]. \quad (5)$$

Это решение характеризует состояние одномерного кристалла, когда атомы смещены в левую яму ($-u_0$) для полубесконечной области $(x - vt) < 0$ и в правую яму ($+u_0$) для $(x - vt) > 0$ (рис. 5,а). Области разделяются доменной стенкой толщиной d_c , которая движется со скоростью $v < c_0$. Движение стенки сопровождается междуямными смещениями атомов с большой амплитудой от $-u_0$ до $+u_0$.

Локализованным решением нелинейного уравнения (3) является также

$$u(x, t) = \pm \sqrt{2} u_0 \left[\operatorname{csh} \frac{x - vt}{\sqrt{2} d_c (v^2/c_0^2 - 1)^{1/2}} \right]^{-1}, \quad (6)$$

но оно нестабильно по отношению к малым возмущениям [8] (рис. 5,б).

Таким образом, решением нелинейной задачи (1) с двухъямным потенциалом V_S при низких температурах являются протяженные фоновподобные решения в виде плоских волн, промодулированные (благодаря нелинейности) локализованными решениями в форме движущихся доменных стенок. Модуляция плоских волн, сопровождаемая их взаимодействием с доменными стенками, приводит к дополнительному затуханию фононов. Это проявляется в динамической функции отклика $S(k, \omega)$, характеризующей вероятностное распределение по частотам, на которых решетка может поглощать энергию [6]

$$S(k, \omega) \sim \left[u_0^2 \frac{\tau_D^2}{1 + 4\omega^2 \tau_D^2} + \bar{\alpha}^2 \left(\frac{\tau_D^2}{1 + 4(\omega - \omega_0)^2 \tau_D^2} + \frac{\tau_D^2}{1 + 4(\omega + \omega_0)^2 \tau_D^2} \right) \right]. \quad (7)$$

Второй член в $S(k, \omega)$ для $k \approx 0$ соответствует диэлектрической функции $\epsilon''(\omega)$ гармонического осциллятора с частотой ω_0 и затуханием (τ_D^{-1}) ; $\bar{\alpha}^2$ — среднеквадратичная амплитуда фонона с частотой ω_0 . Первый член соответствует отклику решетки, связанному с движением доменных стенок.

В выражении (7) для динамической функции отклика τ_D — среднее время для пересечения данной точки решетки доменом, размер которого равен корреляционной длине, со средней скоростью $\bar{v} = (kT/m_D^*)^{1/2}$.

Согласно [6]

$$\tau_D^{-1} = \frac{2}{d_c} \left(\frac{kT}{m_D^*} \right)^{1/2} \exp(-E_D/kT), \quad (8)$$

где d_c и m_D^* — толщина и эффективная масса доменной стенки; E_D — потенциальная энергия, необходимая для переброса атомов из одной ямы в другую при движении доменной стенки. Принимая для фонона с частотой $\omega_0 = \omega_{TO}$ коэффициент затухания, обусловленный взаимодействием с доменными стенками, в виде

$$\tau_D^{-1}(\text{см}^{-1}) = \frac{[kT(\text{см}^{-1})]^{1/2}}{0.236} \exp[-200/kT(\text{см}^{-1})], \quad (9)$$

достигаем согласия с экспериментальным значением [3] $\Gamma_1(T) = \Gamma_1(T=0) + \tau_D^{-1}(T)$ (на рис. 1, сплошная линия).

Для случая доминирования медленно движущихся доменных стенок с $v^2 \ll c_0^2$ (при относительно низких температурах) потенциальная энергия стенки определяется [6] как $E_D = 2V_0 d_c/l$. Для $E_D = 200 \text{ см}^{-1}$ из (9) и допуская число атомов в доменной стенке $d_c/l = 1$, можно оценить высоту барьера между ямами. Она равна $V_0 \sim 100 \text{ см}^{-1}$. Для двухъямного потенциала V_S высота барьера V_0 определяется выражением

$$V_0 = \frac{A^2}{4B} = v_0^2 \frac{m\omega_0^2}{8}, \quad (10)$$

и для атома Hg в потенциале V_S с $\omega_0 = \omega_{TO} = 120 \text{ см}^{-1}$ соответствует смещению $u_0 \approx 0.1 \text{ \AA}$. Из рентгенодифракционного анализа HgTe при $T = 32, 90$ и 300 К [9] установлено, что среднеквадратичное смещение атомов ртути $\langle r^2 \rangle_{\text{Hg}}$ превышает смещение $\langle r^2 \rangle_{\text{Te}}$ и линейно изменяется с температурой как $\langle r^2 \rangle_{\text{Hg}} = 0.004 + 0.84 \cdot 10^{-4} T(\text{К})$, \AA^2 . Величина статистического смещения $r_s = \sqrt{0.004} = 0.064 \text{ \AA}$ близка к рассчитанному из (10) значению $u_0 = 0.1 \text{ \AA}$. Близость результатов указывает, что внецентровая модель решеточных колебаний в HgTe не противоречит результатам рентгенодифракционного анализа.

Следствием движения доменных стенок помимо влияния на распространение фонон-подобной волны является появление низкочастотной компоненты в динамической функции отклика $S(k, \omega)$ [7]. Ширина этой компоненты равна τ_D^{-1} и, согласно (8), с уменьшением температуры уменьшается. Величина отклика в этом низкочастотном интервале увеличивается, что соответствует аномальному возрастанию диэлектрической проницаемости на низких частотах при низких температурах. Такой эффект наблюдался в HgTe и в сплавах, обогащенных HgTe. Для HgTe [10] из дисперсии геликоновых волн на частоте $\nu = 37 \text{ ГГц}$ получено значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_L = 200$ при $T = 8 \text{ К}$, уменьшающееся до 100 при повышении температуры до 12 К. Для сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

($x = 0.17$) [11] сообщалось значение $\epsilon_L = 175$ при $T = 4.2$ К, измеренное на $\nu = 36$ ГГц. Те же авторы [12] продолжили исследование особенностей диэлектрической проницаемости в бесщелевых и узкощелевых соединениях $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.18$) при $T = 4.2$ К. Для HgTe они получили $\epsilon_L \approx 100$, а для сплавов аномальный эффект зависит от условий получения кристаллов или от их термообработки. Наблюдаемое разными авторами аномально высокое значение низкочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_L \approx 100$ для HgTe при низких температурах подтверждает приемлемость внецентровой модели решеточных колебаний в HgTe .

Исходя из рассмотренного в [6], [8] решения задачи одномерной решетки с двухъямным симметричным потенциалом V_S для атомов, учитывающего переброс атомов из одной ямы в другую, эквивалентную, можно предложить следующую качественную картину смещений атомов Hg в HgTe . В реальной решетке HgTe переброс атомов между эквивалентными внецентровыми ямами может осуществляться либо непосредственно одноступенчатым процессом (рис. 3,а), либо через центральную яму (рис 3,б), и интенсивность этого переброса через центральную яму будет определяться временем жизни $\tau(T)$ частицы в верхней центральной яме. Тогда в одномерной модели кристалла HgTe атому Hg должен соответствовать трехъямный потенциал с центральной ямой, смещенной по энергии вверх относительно эквивалентных внецентровых ям на величину Δ (рис. 3,б). Рассматривая трехъямный потенциал как модификацию двухъямного V_S , следует ожидать, что картина поля смещений атомов $u(x)$ решения (5) (рис. 5,а) не сильно изменится. Но решение (6) (рис. 5,б), нестабильное для двухъямного потенциала V_S , станет стабильным для трехъямного потенциала, поскольку для частицы имеется возможность локализоваться в центральной яме в течение времени $\tau(T)$. Будет существовать и протяженное решение в виде плоской фонов-подобной волны с частотой Ω_2 для атомов в центральной яме. Схематическая картина смещений атомов Hg в одномерной решетке с трехъямным потенциалом изображена на рис. 4,б.

Итак, аномальные свойства решеточных TO колебаний в HgTe , а именно: 1) наличие дополнительной TO моды Ω_2 помимо основной TO моды ω_{TO} , допускаемой симметрией кристалла HgTe ; 2) возрастание ее силы осциллятора при возрастании температуры от ~ 0 до величины, составляющей $\sim 50\%$ от значения силы осциллятора основной моды ω_{TO} ; 3) «размягчение» дополнительной моды с температурой; 4) аномально большое возрастание коэффициента затухания основной моды ω_{TO} с температурой, нашли объяснение в рамках внецентровой модели решеточных колебаний в HgTe .

Для атома Hg допускается возможным локализоваться в центре анионного тетраэдра или в одном из четырехэквивалентных внецентровых положений, для которых потенциальная яма на $\Delta = 5$ мэВ ниже центральной ямы. При низких температурах атомы находятся во внецентровых положениях и спектр решеточных колебаний характеризуется одной TO модой ω_{TO} . При повышении температуры атомы из нижней внецентровой ямы частично забрасываются в верхнюю центральную яму, которая характеризуется колебательной частотой дополнительной моды Ω_2 . Заселенность центральной ямы и сила осциллятора для колебательной моды в ней с температурой зависит от асимметрии Δ центральной и внецентровой ям через $\exp(-\Delta/kT)$. Время жизни атома τ в верхней яме

определяется вероятностью его термического возбуждения на колебательный уровень и последующим туннелированием атома через барьер в нижнюю яму. Конечность времени жизни $\tau(T)$ с ее экспоненциальной зависимостью от температуры приводит к заметному «размягчению» моды колебаний Ω_2 атома в верхней яме при повышении температуры.

Аномально большое возрастание с температурой параметра затухания Γ_1 основной решеточной моды ω_{TO} вызвано внецентровым положением атомов Hg. Нижней потенциальной яме соответствуют четыре эквивалентных внецентровых положения атома Hg в анионном тетраэдре. При низких температурах из-за взаимодействия между собой атомы Hg занимают одно определенное положение из четырехэквивалентных. Трансляционная симметрия решетки сохраняется, и рассеяние фононов с частотой ω_{TO} минимально. С повышением температуры атомы Hg могут занимать и другие эквивалентные внецентровые положения. Трансляционная симметрия решетки нарушается за счет катионной разупорядоченности положений, что и приводит к сильному рассеянию фононов с частотой ω_{TO} при комнатной температуре. Рассмотренный процесс хорошо описывается моделью одномерного кристалла с двухъямным симметричным потенциалом для атомов. Низкотемпературным решением модели является плоская фонон-подобная волна, промодулированная движением доменных стенок, которое сопровождается перебросом атомов из одной ямы в другую.

Выполненные в работе численные оценки относятся к низкотемпературной области ($T < 200$ К) из-за низкотемпературных модельных представлений. Для более высоких температур эти оценки следует рассматривать как указание на тенденции в поведении параметров решеточных мод с температурой.

Список литературы

- [1] Козырев С.П. // ФТТ. Наст. вып. С. 1729–1740.
- [2] Козырев С.П., Пырков В.Н., Водопянов Л.К. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 3695–3710.
- [3] Grynberg M., Le Toulec P., Balkanski M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 517–526.
- [4] Bansal M.L., Ingale A., Roy A.P. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 7020–7026.
- [5] Baars J., Sorger P. // Solid St. Comm. 1972. V. 10. P. 875–877.
- [6] Krumnansl J.A., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 3535–3545.
- [7] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984.
- [8] Aubry S. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3392–3402.
- [9] Skelton E.F., Radoff P.L., Bolsaitis P., Verbolis A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 3008–3013.
- [10] Galkin A.A., Ukraintsev E.N., Prozorovski V.D., Ivanov-Omski V.I. // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 38. P. K101–K103.
- [11] Aronson B.A., Kopylov A.V., Meilikhov E.Z., Mironov O.A., Rarenko I.M. // Solid St. Comm. 1982. V. 42. P. 779–782.
- [12] Аронзон Б.А., Копылов А.В., Мейлихов Е.З., Миронов О.А., Раренко И.М., Тальянский Э.Б., Горбатюк И.Н. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 2075–2084.

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
24 ноября 1992 г.