

Аномальные свойства оптических решеточных колебаний в HgTe: двумная модель решеточного потенциала для атома Hg

© С.П. Козырев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2009 г.)

Представлена модель двумного потенциала для атома Hg в кристаллической решетке HgTe, где атом Hg может занимать либо место в центре анионного тетраэдра, либо внецентровое положение. Основная ТО-мода Hg–Te-колебаний с частотой $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ соответствует колебанию внецентрового атома Hg, а дополнительная мода — колебанию Hg в центре анионного тетраэдра. Модель позволяет объяснить сильное возрастание с температурой интенсивности дополнительной моды, при $T = 300 \text{ K}$ сравнимой с основной модой, а также аномальное изменение (уменьшение) параметра затухания основной ТО-моды с увеличением давления, соответствующее более упорядоченной кристаллической структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-02-0899-а).

1. Введение

Первые сообщения об аномальных свойствах оптических решеточных колебаний в полуметаллическом HgTe появились в работе Гринберга с соавторами [1] в 1974 г. При интерпретации ИК-спектров решеточного отражения HgTe, кристаллизующегося в структуре цинковой обманки (ZB), авторы обнаружили при низких (гелиевых) температурах помимо основной ТО-моды решеточных колебаний на частоте $\omega_{\text{TO}} = 117 \text{ cm}^{-1}$ дополнительную низкочастотную моду $\Omega_2 = 105 \text{ cm}^{-1}$, запрещенную правилами отбора по симметрии для структуры ZB. В соединениях со структурой ZB с двумя атомами в элементарной ячейке оптические решеточные колебания характеризуются одной ТО- (дважды вырожденной) и одной LO-модами для $k \approx 0$. Для дополнительной моды в HgTe наблюдалась термическая активация, ее сила осциллятора при повышении температуры до 300 K оказалась сравнимой с основной модой. При исследованиях свойств решеточных колебаний в сплавах на основе HgTe, обогащенных HgTe, эта дополнительная мода Ω_2 также проявляется. Интенсивность ее проявления зависит от компонентного состава, метода выращивания сплава и его последующей термической обработки, а также от температуры измерения. На вопрос о природе этой дополнительной низкочастотной моды Ω_2 до сих пор нет однозначного ответа. Предлагалось множество механизмов, ответственных за появление этой моды: индуцированное примесями фононное возбуждение на краю зоны Бриллюэна; щелевая мода, связанная с образованием „антиструктурного“ дефекта HgTe при замещении ртутью Te-места в кристаллической решетке; резонансное усиление двухфононного возбуждения, связанное с его перекрытием (по энергии) с межзонными электронными переходами в узкозонных сплавах. Однако ни один из этих механизмов не мо-

жет объяснить такие особенности этой дополнительной моды Ω_2 , как большая сила осциллятора и ее необычная температурная зависимость, в соответствии с которой проявление моды Ω_2 является термически активируемым процессом. Подробный анализ механизмов, предлагаемых для объяснения наличия моды Ω_2 в спектрах решеточного отражения и комбинационного рассеяния света (КРС), был представлен в работе [2] и позже в [3].

Многочисленные попытки интерпретации дополнительной низкочастотной моды Ω_2 выявили, что природа этой моды связана либо со структурными дефектами, либо с интерференцией колебательных состояний (Ферми-резонанс). Структурные дефекты или возникают в процессе кристаллического роста (вакансии, „антиструктурные“ дефекты), или являются присущими данному материалу HgTe вследствие особенностей электрон-фононной связи в них. Исходя из критерия достоверности при оценке предлагаемых механизмов — большая сила осциллятора дополнительной низкочастотной моды Ω_2 (запрещенной правилами отбора по симметрии) в сравнении с другими решеточными колебаниями и ее температурная зависимость, — наиболее приемлемыми считаются модель двумного потенциала для атома Hg в кристаллической решетке HgTe [4] и механизм Ферми-резонанса между ТО-фононом и разностным фононом, по частоте близким к $\omega_{\text{TO}}(0)$ [2].

В модели двумного потенциала для атома Hg [4] предполагается, что атом Hg может быть локализованным в центре анионного тетраэдра либо слегка смещенным от центра на величину $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Каждому положению атома Hg соответствует потенциальная яма с характерной частотой колебаний, а сила осциллятора колебаний определяется заселенностью соответствующей ямы. Относительная заселенность более мелкой ямы с частотой моды Ω_2 определяется

термической активацией атомов Hg из более глубокой ямы и пропорциональна $\exp(-\Delta/kT)$, где Δ — разность энергий минимумов потенциальных ям (асимметрия ям).

Альтернативная модель для объяснения температурного поведения моды Ω_2 в спектре резонансного КРС в HgTe была рассмотрена в [2], где мода Ω_2 интерпретировалась в рамках теории связанных мод [5] как следствие Ферми-резонанса между ТО-фононом ($q \approx 0$) и разностным фононом $\nu_{\text{ТО}}(q) - \nu_{\text{ТА}}(q)$ с высоким значением плотности состояний, близким по частоте к $\omega_{\text{ТО}}(0)$. Поскольку речь идет о когерентном двухфононном процессе, для которого поперечное сечение рассеяния на три порядка величины меньше по сравнению с однофононным процессом, параметр связи (варьируемый параметр) в Ферми-резонансе должен быть очень большим, но и в этом случае не удается достичь согласия с экспериментом.

Предпосылкой к рассмотрению модели двуйного потенциала для атома Hg являются аномальные решеточные свойства HgTe. Аномально малой считаются постоянная решетки $a_0 = 6.461 \text{ \AA}$. Она меньше значения $a_0 = 6.482 \text{ \AA}$ для CdTe, хотя ионный радиус Hg значительно превышает ионный радиус Cd. И в такой аномально сжатой кристаллической решетке HgTe (по оценке [6] сжатие $\approx 9\%$) среднеквадратичные смещения тяжелого атома Hg значительно превышают смещения легкого атома Te ($\langle u_{\text{Hg}}^2 \rangle / \langle u_{\text{Te}}^2 \rangle = 1.45$ при 90 К [7]), а в сплаве $\text{Hg}_{0.76}\text{Cd}_{0.24}\text{Te}$ — смещения более легких атомов Cd и Te [8]. К тому же HgTe при достаточно низких давлениях 14–18 kbar переходит в фазу киновари, которая характеризуется более сильной связью атома Hg с двумя ближайшими анионами.

В настоящей работе рассмотрены дополнительные аспекты внецентровой модели решеточных колебаний в HgTe исходя из подобия спектров решеточных колебаний, их изменения с температурой и общих особенностей электрон-фононной связи в полуметаллическом HgTe и классическом суперионике в непроводящей фазе $\beta\text{-AgI}$. Представлена модель, позволяющая интерпретировать аномальное поведение решеточной моды $\omega_{\text{ТО}}$ с давлением. При увеличении давления до 8 kbar (при ~ 14 kbar в HgTe начинается переход в фазу киновари) затухание моды $\omega_{\text{ТО}}$ заметно уменьшается (почти вдвое), что соответствует большей упорядоченности кристаллической структуры HgTe при подходе к фазовому переходу. В других соединениях A^3B^5 и A^2B^6 приложение давления приводит к обратному эффекту — понижению трансляционной симметрии и соответствующему увеличению рассеяния при распространении фононов. Ранее [9,10] модель двуйного потенциала для атома Hg в кристаллической решетке сплава на основе HgTe использовалась для интерпретации спектров решеточных колебаний двух систем сплавов HgZnTe и HgCdTe в области низкочастотных оптических колебаний (ниже частоты $\omega_{\text{ТО}}$ основной моды Hg–Te-колебаний).

2. Свойства решеточных колебаний и их температурная зависимость в HgTe и $\beta\text{-AgI}$, внецентровая модель решеточных колебаний

В бинарных соединениях $A^N B^{8-N}$ при изменении параметра N от 3 до 1 химическая связь изменяется от почти ковалентной до ионной с соответствующим изменением структуры этих соединений от цинковой обманки или вюрцита (с четверной координацией) до структуры типа NaCl (с шестерной координацией). Границе перехода от структур с четверной координацией к структурам с шестерной координацией соответствует коэффициент ионности связи, равный 0.785 по шкале Филиппа [11]. Наиболее близкими к переходному значению ионности связи являются полуметалл HgTe из соединений A^2B^6 и широкозонный суперионик в непроводящей фазе $\beta\text{-AgI}$ из соединений A^1B^7 . Следствием их положения в шкале ионности является легкость, с которой в структурах этих соединений изменяется координационное число при приложении давления: HgTe переходит в структуру киновари (искаженная структура NaCl) при давлении всего 14–18 kbar, а AgI — из непроводящей фазы $\beta\text{-AgI}$ в суперионную проводящую фазу $\alpha\text{-AgI}$ со структурой NaCl при давлении в несколько kbar. Выше отмечалось, что спектр решеточных колебаний для HgTe из-за наличия дополнительной моды $\Omega_2 = 105 \text{ cm}^{-1}$, запрещенной правилами отбора для структуры ZB, отличается от спектров других соединений A^2B^6 . Но он подобен спектру решеточных колебаний фазы $\beta\text{-AgI}$, за исключением очень низкочастотной ТО-моды (с $\omega \approx 17 \text{ cm}^{-1}$) в $\beta\text{-AgI}$ [12], при „размягчении“ которой в $\beta\text{-AgI}$ возможен фазовый переход в суперионное состояние $\alpha\text{-AgI}$. Характер температурных изменений параметров решеточных колебаний для обоих соединений один и тот же.

На рис. 1 воспроизводится температурная зависимость параметров основной и дополнительной колебательных мод для HgTe из работы [1], а на рис. 2 — то же для $\beta\text{-AgI}$ из работ [13,14]. Для сравнения на рис. 3 представлена температурная зависимость параметров колебательной ТО-моды CdTe. Непроводящая фаза суперионика $\beta\text{-AgI}$, кристаллизующаяся в структуре вюрцита, при температуре 416 К переходит в высокотемпературную фазу $\alpha\text{-AgI}$ со структурой NaCl, и при повышении температуры кристалл становится суперионным проводником. На рис. 4 показана мнимая часть диэлектрической функции $\text{Im } \epsilon(\omega)$ $\beta\text{-AgI}$ для температур 83–393 К, полученная интегральным преобразованием Крамерса–Кронига из спектров решеточного отражения для поляризации E, нормальной к гексагональной оси [13]. Параметры решеточных осцилляторов, представленные на рис. 2, получены дисперсионным анализом $\text{Im } \epsilon(\omega)$ $\beta\text{-AgI}$ (для $T = 83, 193, 300$ и 393 К) и из измерений поляритонной дисперсии в $\beta\text{-AgI}$ [14] (для $T = 2$ и 80 К).

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что параметры решеточных колебаний основной $\omega_{\text{ТО}}$ и дополнительной Ω_2

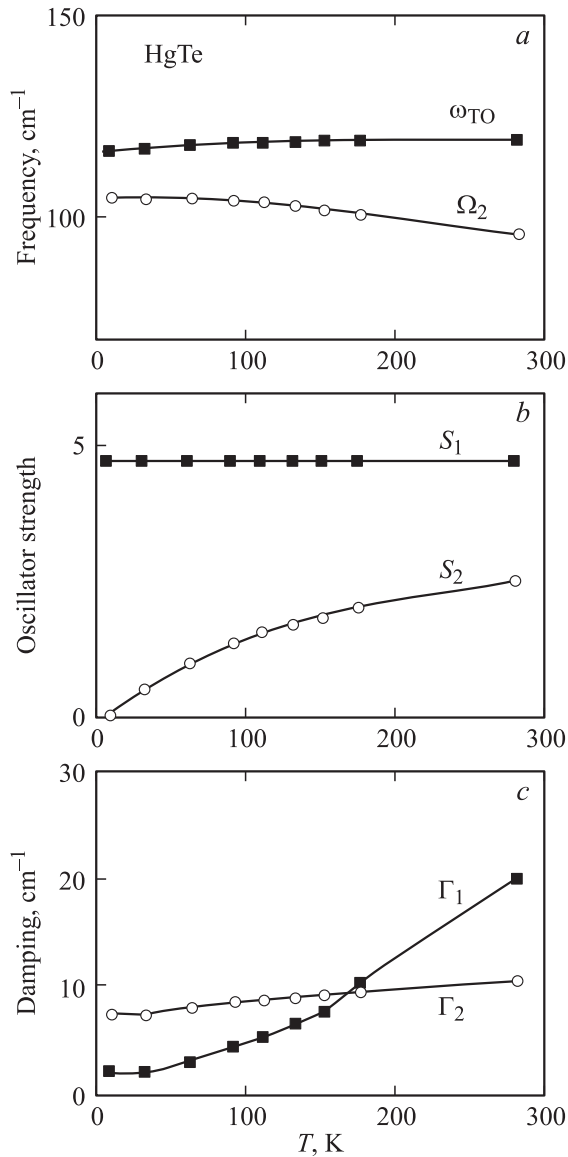


Рис. 1. Температурная зависимость параметров основной и дополнительной колебательных ТО-мод для полуметалла HgTe [1]: *a* — собственных частот ω_{TO} и Ω_2 , *b* — сил осцилляторов S_1 и S_2 , *c* — параметров затухания Γ_1 и Γ_2 .

мод в HgTe и β -AgI подобны, причем сила осциллятора дополнительной моды S_2 в обоих соединениях с ростом температуры до $T = 300$ К увеличивается до величины, сопоставимой с силой осциллятора основной моды S_1 . Собственная частота основной моды ω_{TO} в этих соединениях не изменяется или слегка возрастает с увеличением температуры, несмотря на то что HgTe — полуметалл, а β -AgI — диэлектрик. Для типичных полупроводников (CdTe, ZnTe и др.) собственная частота моды ω_{TO} уменьшается с увеличением температуры (рис. 3, *a*), что вызвано ангармоничностью колебаний. Также характерным свойством обоих соединений, отличным от типичных полупроводников, является температурная зависимость параметра затухания основной моды Γ_1 . Ее значение

достигает величины $\Gamma_1 \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 300$ К. Для CdTe, например, $\Gamma_1 \approx 5 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 300$ К (рис. 3, *c*).

Из представленного анализа следует вывод, что свойства решеточных колебаний HgTe и β -AgI, кристаллизующихся в структурах ZB и вюртцита соответственно, подобны и радикально отличаются от свойств типичных полупроводников A^3B^5 и A^2B^6 с такой же кристаллической структурой и тем более от A^1B^7 со структурой NaCl. Принимая во внимание подобие спектров решеточных колебаний (рис. 1 и 2) и их изменений с температурой, рассмотрим результаты более детальных исследований решеточных колебаний AgI.

Наблюдаемую в HgTe аномальную температурную зависимость частоты решеточной моды ω_{TO} некоторые авторы [15] связывают с электрон-фононным взаимодействием в узкозонных или бесщелевых полупроводниках, где возможно перекрытие дискретной энергии фотона с континуумом электронных межзонных переходов. Но β -AgI с аналогичной аномальной зависимостью $\omega_{TO}(T)$ — диэлектрик (широкозонный). Причина все-таки — в особенностях природы химической связи этих соединений, для которых характерна сильная

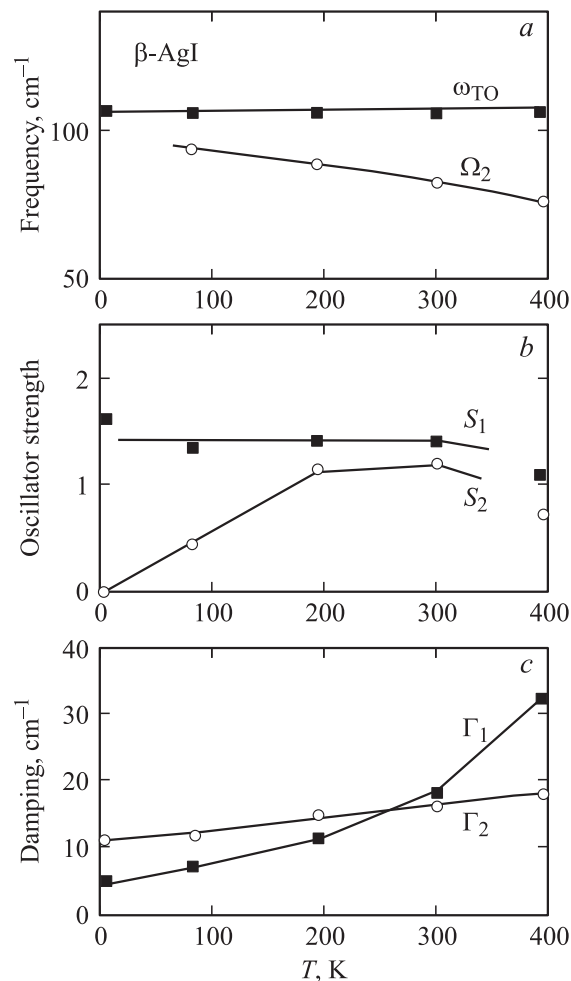


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для непроводящей фазы суперионика β -AgI для $T = 2$ и 80 К [14] и $T = 83$ –393 К [13].

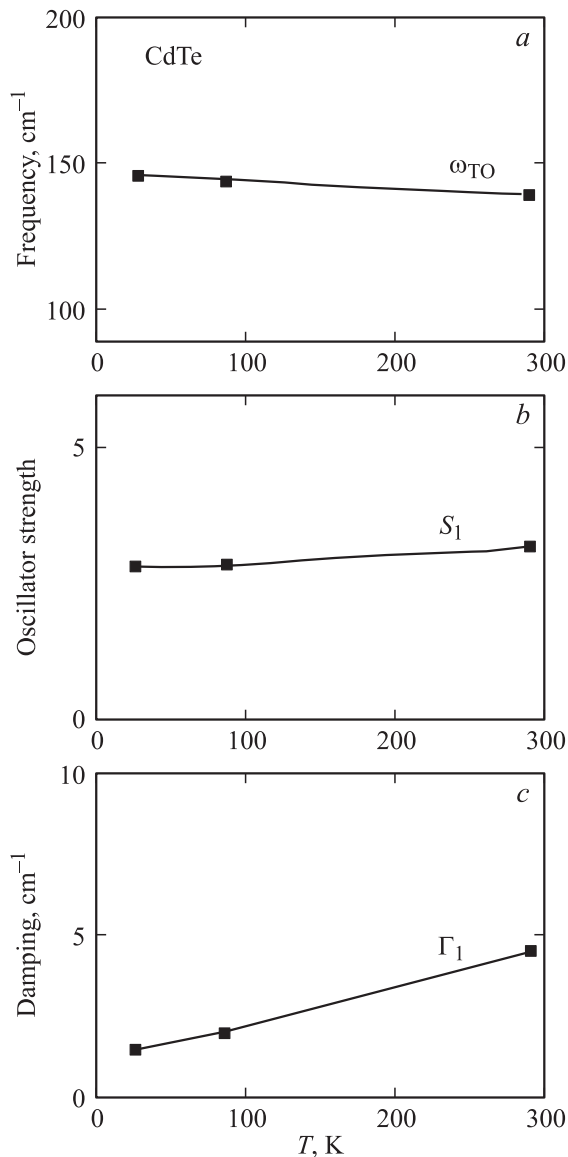


Рис. 3. Температурная зависимость параметров ТО-моды CdTe: *a* — собственной частоты $\omega_{\text{ТО}}$, *b* — силы осциллятора S_1 , *c* — параметра затухания Γ_1 .

p-*d*-гибридизация между *p*(Te, I)- и *d*(Hg, Ag)-электронными состояниями на краю валентной зоны [16,17].

Проявление супериионности кристалла связывается [18] с существованием в нем достаточного количества эквивалентных междоузельных положений для иона в пределах элементарной ячейки (т.е. многоямного потенциала) с малой энергией активации для перехода иона между ямами. Энергия ионной решетки в классическом представлении Борна [19] таких слагаемых не содержит, необходим дополнительный вклад электронных возбуждений в потенциальную энергию кристаллической решетки. Недавно в [20] была представлена микроскопическая теория супериионного перехода на примере AgI, согласно которой возможно образование локального дополнительного минимума в кристалличе-

ском потенциале при наличии сильной гибридизации электронных состояний различной симметрии на краю валентной зоны. После ухода электрона из одного из этих состояний остается дырка. Из-за неполного экранирования дырки (по симметрии) возникает эффективный электронно-дырочный диполь, взаимодействие которого с ТО-фононом приводит к образованию локального потенциального минимума в дополнение к решеточному месту. Для AgI сильная *p*-*d*-гибридизация *5p*(галоген)- и *4d*(Ag)-состояний является причиной возникновения двоямного потенциала. Микроскопический расчет [20] подтвердил выводы КРС-исследований дисперсии поляритонных возбуждений в β -AgI [14], согласно которым фононные свойства β -AgI определяются возможностью ионов Ag занимать либо идеальное место в центре анионного тетраэдра, либо внецентровое положение. Необходимым условием возникновения решеточной нестабильности, приводящей к образованию двоямного потенциала для иона Ag, является сильное перекрытие между *p*(галоген)- и *d*(Ag)-состояниями. Степенью *p*-*d*-смешивания объясняется, что AgI обладает супериионными свойствами, а AgCl и AgBr — нет.

Для CdTe, соседа AgI по периодической таблице, перекрытия между *p*- и *d*-состояниями нет. Но для HgTe, как и для AgI, наблюдается сильная гибридизация между *p*(Te, I)- и *d*(Hg, Ag)-электронными состояниями на краю валентной зоны. Микроскопическая теория [20] использовалась в [3] для предсказания появления асимметричного двоямного потенциала для ионов Hg. Однако детальный расчет характеристик двоямного потенциала

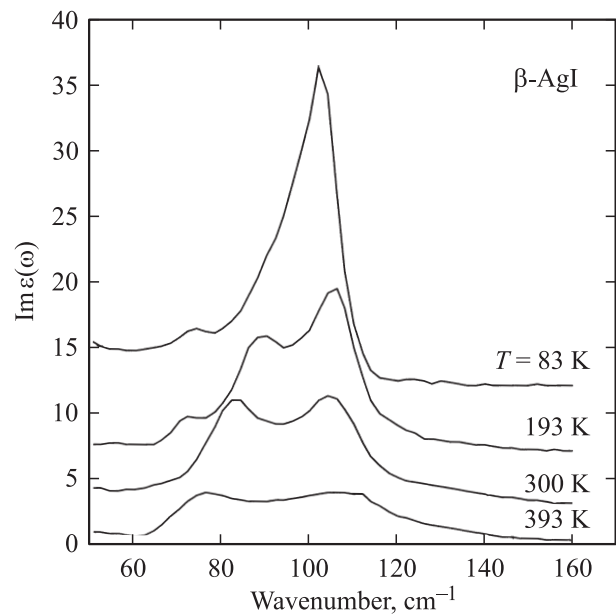


Рис. 4. Мнимая часть диэлектрической функции $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ β -AgI для температур 83–393 К, полученная интегральным преобразованием Крамерса–Кронига из спектров решеточного отражения [13]. Кривые для разных температур смещены относительно друг друга по оси ординат.

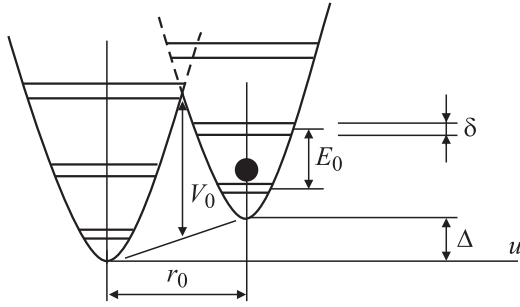


Рис. 5. Схема двумерного решеточного потенциала для атома Hg в HgTe. r_0 — внецентровое смещение, Δ — асимметрия потенциалов, V_0 — потенциальный барьер между ямами, E_0 — энергия колебательного возбуждения, δ — энергия туннельного расщепления.

для ионов Hg в HgTe затруднен. HgTe является полуметаллом (бесщелевым), и в нем возможно перекрытие энергий фоновых и электронных возбуждений, что приводит при расчете к взаимной компенсации различных вкладов. Необходимо знать значения электронных параметров с высокой точностью.

Ранее гипотеза внецентровой локализации ионов Hg рассматривалась в феноменологической модели [4] для объяснения аномальных свойств решеточных ТО-колебаний в HgTe [1]. На рис. 5 представлена схема двумерного асимметричного потенциала для атомов Hg в HgTe. Расстояние между ямами r_0 равно величине внецентрового смещения атома ($\sim 0.1 \text{ \AA}$), Δ — асимметрия потенциалов (при температурах $< 150 \text{ K}$ $\Delta = 5 \text{ meV}$). Каждому из возможных положений атома Hg соответствует своя потенциальная яма: более глубокая — с собственной частотой ω_{TO} , более мелкая — с частотой Ω_2 . Сила осциллятора для каждой колебательной моды определяется заселенностью соответствующей ямы, причем заселенность верхней ямы — через термически активируемый процесс заброса атомов из нижней ямы. Нахождение атома в верхней яме не является устойчивым и характеризуется временем жизни τ . При очень низких температурах релаксация атомов из верхней ямы в основное состояние нижней ямы возможна только через туннельный переход сквозь барьер между ямами. При повышении температуры ($> 10 \text{ K}$) преобладающим становится переход через промежуточное состояние, например колебательное возбуждение $E_0 = 13 \text{ meV}$ (105 cm^{-1}), до которого атом возбуждается термически. В случае малых энергий активации, когда E_0 меньше высоты барьера между ямами V_0 , время жизни атома в верхней яме равно [21]

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

δ — величина туннельного расщепления для симметричного двумерного потенциала (в нашем случае $\delta \approx 3 \text{ cm}^{-1}$).

Для частицы, находящейся в потенциальной яме формы $(1/2)m\omega_0^2 u^2$ в течение конечного промежутка времени τ , частота собственных колебаний будет определяться не только формой потенциальной ямы, но и временем нахождения частицы в яме. При условии релаксации частиц из слабонерновесного состояния верхней ямы перенормированная частота колебаний частицы в верхней яме будет [4]

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{1}{\gamma_0 \tau}\right) + \frac{\gamma_0}{\tau},$$

γ_0 — параметр затухания колебательного осциллятора. Температурная зависимость входит в перенормированную частоту $\omega(T)$ через время жизни τ и совпадает с экспериментально наблюдаемым при $T \leq 200 \text{ K}$ изменением частоты дополнительной моды $\Omega_2(T)$ в HgTe (рис. 1, а). Для того чтобы получить соответствие во всем температурном интервале, необходимо вводить зависимость асимметрии ям от температуры $\Delta(T)$: от $\Delta = 5 \text{ meV}$ при гелиевых температурах до $\Delta = 2 \text{ meV}$ при $T = 300 \text{ K}$, что не противоречит микроскопической теории.

Аналогичное „размягчение“ дополнительной моды $\Omega_2(T)$ с ростом температуры наблюдается и в $\beta\text{-AgI}$, и оно не связано с приближением к фазовому переходу ($T = 416 \text{ K}$) в высокотемпературную фазу $\alpha\text{-AgI}$ со структурой NaCl. Наблюдаемое в HgTe (и в $\beta\text{-AgI}$) размягчение дополнительной моды $\Omega_2(T)$ с ростом температуры вызвано конечным временем жизни атома Hg (Ag) в более мелкой яме.

Модель двумерного потенциала предполагает, что колебательные состояния потенциалов ям не являются независимыми. Матричный элемент, связывающий состояния двух ям, определяется энергией туннельного расщепления δ . Согласно теории связанных мод колебаний [22], диэлектрическая функция для двух связанных осцилляторов с параметрами ω_i , S_i и Γ_i ($i = 1, 2$) определяется через функцию отклика $G_{ij}(\omega)$

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

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

При $K_{12} = 0$ матричные элементы $G_{ij}(\omega)$ соответствуют функциям отклика независимых осцилляторов. В общем случае недиагональный элемент имеет вид $K_{12}^2 - i\omega\Gamma_{12}$, и выбор между K_{12}^2 или $-i\omega\Gamma_{12}$ различается фазой взаимодействующих осцилляторов. Для слабого взаимодействия $K_{12}^2 \approx \delta(\omega_1\omega_2)^{1/2}$.

В качестве примера представлен частный случай для $T = 100 \text{ K}$. Из дисперсионного анализа эксперимента [1] диэлектрическая функция двух связанных осцилляторов ($K_{12} \neq 0$) в HgTe при $T \approx 100 \text{ K}$ определяется параметрами $\omega_{\text{TO}} = 117 \text{ cm}^{-1}$, $S_1 = 4.7$, $\Gamma_1 = 5 \text{ cm}^{-1}$ и $\Omega_2 = 104 \text{ cm}^{-1}$, $S_2 = 1.5$, $\Gamma_2 = 9 \text{ cm}^{-1}$. При $\delta \approx 3 \text{ cm}^{-1}$

$K_{12}^2 = 300 \text{ cm}^{-2}$ и исходные параметры для не взаимодействующих ($K_{12} = 0$) осцилляторов будут равны $\omega_1 = 117 \text{ cm}^{-1}$, $S_1^* = 4.15$, $\Gamma_1^* = 5 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega_2 = 104 \text{ cm}^{-1}$, $S_2^* = 2.05$, $\Gamma_2^* = 9 \text{ cm}^{-1}$. Как видно, собственные частоты осцилляторов почти не изменяются (меньше, чем на 0.5 cm^{-1}), перераспределяются лишь силы осцилляторов. Рассчитанная из дисперсионного анализа экспериментальных спектров сила осциллятора более высокочастотных колебаний оказывается переоцененной ($S_1 = 4.7 > 4.15$), а для низкочастотных колебаний — недооцененной ($S_2 = 1.5 < 2.05$). В двумном потенциале сила осциллятора колебаний определяется не только заселенностью соответствующей ямы, но и параметром связи колебательных мод в потенциальных ямах.

До сих пор не конкретизировалось, какое место, центральное в анионном тетраэдре или внецентровое, соответствует более глубокой яме двумного потенциала. С учетом того, что на каждую центральную яму приходится четыре эквивалентных внецентровых ямы (в силу тетраэдрической симметрии), соотношение заполнений ям будет либо

$$\frac{N_2(\text{off-center})}{N_1(\text{center})} = 4 \exp(-\Delta/kT),$$

либо

$$\frac{N_2(\text{center})}{N_1(\text{off-center})} = \frac{1}{4} \exp(-\Delta/kT)$$

для центральной глубокой и центральной мелкой ям соответственно. Заселенность верхней ямы $N_2(T)$ равна изменению заселенности нижней ямы $[N_1(0) - N_1(T)]$ по отношению к $T = 0 \text{ K}$. Соотношению S_2^*/S_1^* для не взаимодействующих осцилляторов с учетом теории связанных мод колебаний для $K_{12}^2 = 300 \text{ cm}^{-2}$ больше соответствует второй вариант заполнения для центральной мелкой ямы $N_2(T) = [N_1(0) - N_1(T)] = (1/4)N_1(T) \exp(-\Delta/kT)$.

Соответствие моды $\omega_{\text{TO}} = 118 \text{ cm}^{-1}$ колебаниям в одной из четырех внецентровых глубоких ям подтверждается данными поляризационных измерений КРС [23] в геометрии обратного рассеяния от трех граней (100), $(\bar{1}\bar{1}0)$ и (111) HgTe при $T = 77 \text{ K}$. Для образца (100)-HgTe наблюдалась запрещенная по симметрии основная ТО-мода Hg–Te-колебаний с частотой $\omega_{\text{TO}} = 118 \text{ cm}^{-1}$, что связывалось авторами с наличием встроенных напряжений. В модели двумного потенциала для атомов Hg во внецентровой яме симметрия локального окружения отлична от симметрии ZB, и запрета по симметрии для проявления моды $\omega_{\text{TO}} = 118 \text{ cm}^{-1}$ нет. А вот для атомов Hg в центральной яме, для которых модой решеточных колебаний является $\Omega_2 = 108 \text{ cm}^{-1}$ (в [23] она рассматривается как „дефектная мода“), запрет по симметрии соблюдается. В соответствии с симметрией ZB эта „дефектная мода“ отсутствует в образцах (100) HgTe, но наблюдается в остальных образцах ориента-

ции $(\bar{1}\bar{1}0)$ и (111) HgTe. Ситуация аналогичная рассмотренной выше для HgTe, наблюдалась и в образцах $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ [23].

Вывод, что в HgTe дополнительной решеточной моде Ω_2 соответствуют колебания атома Hg в центральной более мелкой яме (а основной моде ω_{TO} — колебания в одной из четырех внецентровых глубоких ям), отличен от результатов расчета микроскопической теории суперионного перехода в AgI [20]. В AgI более мелкой яме соответствует внецентровое положение атома Ag, которое с увеличением температуры изменяется до межцентрового. В этом и состоит смысл механизма перехода в состояние суперионной проводимости. Изложенная в [3] микроскопическая теория для HgTe предсказывает появление асимметричного двумного потенциала для атомов Hg и при определенных условиях допускает изменение асимметрии потенциала от положительного до отрицательного значения (по отношению к случаю AgI) и тем самым устойчивое состояние атомов Hg во внецентровом положении.

Стоит остановиться еще на одном аспекте, общем не столько для HgTe и AgI, сколько для ионов Hg^{2+} и Ag^+ , содержащих заполненную d^{10} -оболочку, который мог бы способствовать созданию двумного потенциала. Для объяснения тенденции этих ионов образовывать соединения с линейной координацией, а не с более высоким координационным числом Оргел [24] допускал возможность $d-s$ -гибридизации атомных орбиталей. В тетраэдрическом окружении (с симметрией T_d) d -орбиталь преобразуется в соответствии с представлением группы симметрии как $T_1 + E$, а s -орбиталь — как A_1 . Растягивающие колебания тетраэдра преобразуются как $A_1 + T_1$, и колебания с симметрией T_1 могут смешивать трижды вырожденные d -орбитали с s -орбиталью, что приводит к уменьшению силовой постоянной растягивающей моды колебаний. Если разделение по энергии d - и s -орбиталей на свободном атоме небольшое, тетраэдрическое окружение атома становится нестабильным по отношению к этой моде искажений, и $d-s$ -гибридизация может оказаться причиной очень низких барьеров для смещений металлических ионов из тетраэдрического центра. Потеря электростатической энергии, вызванная уменьшением координационного числа, более чем компенсируется стабилизацией, связанной с $d-s$ -смешиванием в окружении с более низкой симметрией (подобно эффекту Яна–Теллера). Энергии перехода с подуровня $(n-1)d$ на подуровень ns равны (eV): для Hg^{2+} — 5.3, Ag^+ — 4.8, но для Cd^{2+} — 10, Zn^{2+} — 9.7 [25].

Сильная гибридизация между $p(\text{Te, I})$ - и $d(\text{Hg, Ag})$ -электронными состояниями на краю валентной зоны и $d-s$ -гибридизация атомных орбиталей для ионов Hg^{2+} и Ag^+ , содержащих заполненную d^{10} -оболочку, являются причинами нестабильности тетраэдрического окружения ионов Hg^{2+} и Ag^+ и, как следствие, возникновения двумного потенциала для этих ионов в HgTe и β -AgI.

3. Аномальная зависимость от температуры параметра затухания основной моды решеточных колебаний в HgTe, влияние давления

Устойчивое состояние атомов Hg в одной из четырех внецентровых глубоких ям позволяет объяснить аномально большие температурные изменения параметра затухания Γ_1 основной моды решеточных колебаний ω_{TO} [26] и аномальное поведение решеточной моды ω_{TO} с давлением [27], когда при увеличении давления затухание ω_{TO} заметно уменьшается, соответствуя большей упорядоченности кристаллической структуры HgTe.

На рис. 1, с представлено изменение параметров затухания Γ_1 и Γ_2 с температурой. При увеличении температуры от 5 до 300 К параметр Γ_1 увеличивается от 1.5–2 до 20 cm^{-1} . В CdTe значение параметра затухания при 300 К не превышает 5 cm^{-1} (рис. 3, с). В зависимости от величины связи между атомами Hg заполнение ими внецентровых ям может быть либо коррелированным, либо хаотическим. В случае корреляционного заполнения одного из четырех возможных положений внецентровых ям при очень низких температурах подрешетка катионов Hg как целое оказывается смещенной на величину r_0 относительно ее идеального положения в структуре ZB. Трансляционная симметрия при коррелированном смещении сохраняется, и рассеяние фононов минимально. При повышении температуры атомы могут перескакивать в другие эквивалентные внецентровые ямы, и при достаточной тепловой энергии внецентровые ямы окажутся равно заполненными, а катионная подрешетка Hg — полностью разупорядоченной. При таких температурах рассеяние фононов будет большим. Оценка температурного изменения параметра затухания Γ_1 в [26] проводилась в рамках одномерной модели кристалла с двумерным симметричным потенциалом, предложенной Крамханслом и Шриффером [28]. Для одночастичного потенциала в узлах одномерной решетки вида

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

$$\pm u_0 = \pm(|A|/B)^{1/2}, \quad V_0(\pm u_0) = -(1/4)(A^2/B),$$

$$\Omega^2 = 2(|A|/m), \quad (1)$$

где u_i — смещение i -го атома, положение ям определяется смещением $\pm u_0$, глубина ям — высотой барьера между ямами $V_0(\pm u_0)$. Расстояние между ямами равно $2u_0$, Ω — частота колебания в изолированной яме.

Для уравнения движения атомов с таким потенциалом в приближении малых амплитуд колебаний относительно минимумов потенциальных ям $+u_0$ (или $-u_0$) при низких температурах возможны протяженные фононоподобные решения в виде плоских волн, модулированные (благодаря нелинейности) локализованными решениями в форме движущихся доменных стенок. По одну сторону

доменной стенки атомы находятся в ямах, например, со смещением $+u_0$, по другую сторону доменной стенки — в ямах со смещением $-u_0$. Модуляция плоских волн, сопровождаемая их взаимодействием с доменными стенками, приводит к дополнительному затуханию решеточных мод колебаний. Динамическая функция отклика $S(k, \omega)$, характеризующая вероятностное распределение по частотам, на которых возможно поглощение энергии решеткой, для данной системы имеет вид [28]

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

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 колебаний для фонона с частотой ω_0 . Первый член соответствует отклику решетки, связанному с движением доменных стенок. Согласно [28],

$$\tau_D^{-1} = \frac{2}{d_c} \left(\frac{kT}{m_D^*} \right)^{1/2} \exp(-E_D/kT), \quad E_D = 2V_0 \frac{d_c}{L}, \quad (2)$$

где d_c и m_D^* — соответственно толщина доменной стенки (при оценках принимается равной периоду решетки L) и ее эффективная масса, E_D — потенциальная энергия, необходимая для переброса атомов из одной ямы в другую, эквивалентную при движении доменной стенки. Экспериментально наблюдаемая зависимость параметра затухания основной решеточной моды $\Gamma_1(T)$ с учетом (2) аппроксимируется как

$$\Gamma_1(T) = \Gamma_1(T=0) + \frac{[kT(\text{cm}^{-1})]^{1/2}}{0.236} \exp[-200/kT(\text{cm}^{-1})],$$

откуда можно оценить высоту барьера между ямами $V_0 \approx 100 \text{ cm}^{-1}$. Для двумерного потенциала V_s из (1) высота барьера определяется выражением

$$V_0 = A^2/4B = u_0^2 m \Omega^2/8,$$

и для атома Hg ($m = 200$), частота колебаний которого в потенциале V_s $\Omega = 120 \text{ cm}^{-1}$, внецентровое смещение $u_0 \approx 0.1 \text{ \AA}$. Согласно результатам рентгенодифракционного анализа HgTe [7], величина статистического смещения атома Hg равна 0.064 \AA . Близость результатов модельной оценки и эксперимента указывает, что модель двумерного потенциала с устойчивым состоянием атомов Hg в одной из четырех внецентровых глубоких ям не противоречит результатам рентгенодифракционного анализа. В реальной решетке HgTe переброс атомов Hg между эквивалентными внецентровыми ямами может осуществляться либо непосредственно одноступенчатым процессом, либо через центральную более мелкую яму, и интенсивность второго процесса будет определяться временем жизни $\tau(T)$ атомов в верхней центральной яме.

Для последующего изложения параметр затухания (2) удобно выразить в следующей форме (с учетом того, что $m_D^* \sim m u_0^2$):

$$\tau_D^{-1} \sim \frac{(kT)^{1/2}}{u_0} \exp\left(-\frac{d_c}{L} \frac{2V_0}{kT}\right). \quad (3)$$

В работе [27] с помощью ИК-спектров решеточно-го отражения при $T = 80$ К исследовалось поведение решеточных мод ω_{TO} и Ω_2 в HgTe под давлением 2 и 8 kbar. При увеличении давления от 0 до 8 kbar линия, соответствующая моде ω_{TO} в спектре диэлектрической функции $\text{Im } \varepsilon(\omega)$, сужается почти вдвое, а интенсивность ее в максимуме удваивается, возможно, увеличивается сила осциллятора (площадь под контуром линии). Частота моды ω_{TO} увеличивается на 3 cm^{-1} , частота моды Ω_2 остается без изменений. Подобное поведение моды ω_{TO} (уменьшение ее затухания) с возрастанием давления наблюдалось для трех типов образцов HgTe (нелегированных, легированных Mn и Tl). Но не наблюдается в других полупроводниках, где приложение давления способствует изменению кристаллической структуры, сопровождаемому понижением трансляционной симметрии и соответствующим увеличением рассеяния фононов. Наблюдаемое в HgTe уменьшение затухания моды ω_{TO} при приложении давления указывает на обратное — кристаллическая структура становится более упорядоченной. Авторы [27] пытались связать изменение затухания колебательной моды с взаимодействием фононов с электронами, приводящим к их возбуждению через нулевую щель из зоны тяжелых дырок в зону проводимости. Но попытка объяснить эффект уменьшения затухания моды ω_{TO} с увеличением давления через изменения электронной структуры HgTe с давлением оказалась, по мнению самих авторов, неудачной.

Прежде чем продолжить обсуждение влияния давления на характеристики решеточных мод в HgTe, следует рассмотреть недавние результаты рентгенодифракционных исследований фазового перехода в HgTe с использованием синхротронного излучения в качестве источника [29,30]. Принято считать, что приложение давления к материалу со структурой ZB (или вюртцита) сводится к увеличению координационного числа от 4 до 6 в структуре типа каменной соли NaCl. В AgI такой фазовый переход наблюдается при давлении 4 kbar, в CdTe — при ~ 40 kbar, в HgTe — при 80 kbar. При этом HgTe при достаточно низких давлениях 14–18 kbar переходит в промежуточную фазу киновари. В AgI фаза киновари не наблюдается, барические характеристики структур AgI и HgTe радикально различаются. Фаза киновари для HgS характеризуется спиральной упаковкой атомов с координацией $2 + 4$ (две связи в спирали короче, чем в ZB; четыре связи между атомами смежных спиралей более длинные), т.е. во многих отношениях является двухкоординированной. Однако в [29] при исследовании роли промежуточной фазы киновари при фазовом преобразовании HgTe от структурного типа ZB к типу NaCl

показано, что структура фазы киновари для HgTe скорее четырех-, чем двухкоординированная, с координацией $4 + 2$. Вызвано это тем, что радиус спирали в HgS, что приводит к меньшей деформации кристаллической решетки при фазовом переходе. Другая особенность фазы киновари HgTe в том, что переход в эту фазу из фазы ZB очень медленный. При давлениях на ~ 5 kbar выше критической точки фазового перехода требуется несколько часов, чтобы фазовый переход в основном завершился. В [30] детально исследовался переход от ZB к структуре киновари в HgSe и HgTe. При хороших гидростатических условиях, когда при фазовом переходе возникает обширная область сосуществования фаз ZB и киновари, воспроизводимо проявляется еще одна фаза до тех пор, пока полностью не завершится переход в фазу киновари. Новая кристаллическая фаза имеет искаженную тетраэдрическую структуру орторомбического типа группы симметрии $C222_1$. Хотя структура новой фазы во многих отношениях подобна ZB, отклонения от совершенной тетраэдрической координации значительные — по длине одна пара связей заметно отличается от другой пары. По мнению авторов [30], фазовый переход от ZB к структуре киновари происходит через эту фазу. А сам переход от фазы ZB к фазе со структурой $C222_1$ авторы назвали „скрытым“, поскольку он наблюдается при относительно низких давлениях (но достаточных для фазового перехода), когда длительность перехода от фазы ZB к структуре киновари наибольшая. Согласно [29,30], в HgTe переход из фазы ZB в фазу киновари через кристаллическую структуру с симметрией $C222_1$ сопровождается деформацией анионного тетраэдра с сохранением координационного числа (равного 4). Деформация эта вызвана дополнительным внецентровым смещением атома Hg, так как в HgTe среднеквадратичное смещение тяжелого атома Hg заметно превышает смещение более легкого атома Te [7]. А поскольку переход медленный, он вызван упорядочением в каркасе решетки уже деформированных анионных тетраэдров.

Модель двуйного потенциала с устойчивым состоянием атомов Hg в одной из четырех внецентровых глубоких ям вполне корректно объясняет влияние давления на характеристики решеточных мод в HgTe. Приближение к фазовому переходу под давлением в HgTe проявляется в „размягчении“ TA-моды и макроскопическом сдвиге Hg в плоскостях (110) [31], сопровождающихся ослаблением одних связей и усилением других. С увеличением давления величина внецентрового смещения атомов Hg увеличивается с возможным искажением анионного тетраэдра, как это наблюдается в фазе со структурой $C222_1$. А сам фазовый переход к структуре $C222_1$ сопровождается упорядочением локально деформированных анионных тетраэдров. Согласно уравнению (3), параметр затухания τ_D^{-1} основной решеточной моды ω_{TO} уменьшается при увеличении внецентрового смещения r_0 атомов Hg и соответственно расстояния $2u_0$ между двумя эквивалентными ямами.

Увеличивается и потенциальный барьер между ямами $V_0 = u_0^2 m \Omega^2 / 8$, что способствует более упорядоченному заполнению внецентровых ям. Согласно оценке в соответствии с (3), при изменении внецентрового смещения от r_0 до $1.1r_0$ τ_D^{-1} уменьшается на $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Увеличение внецентрового смещения атомов Hg с давлением приводит к усилению связи с одной из пар анионов в анионном тетраэдре, что и проявляется в увеличении частоты ω_{TO} на 3 cm^{-1} при увеличении давления до 8 kbar. Также возможно изменение асимметрии Δ двумерного потенциала, что должно привести к изменению силы осциллятора моды за счет изменения заселенности нижней ямы.

4. Заключение

Исходя из удивительного подобия спектров решеточных колебаний и особенностей электронного спектра аномальные свойства оптических решеточных колебаний в HgTe и суперионика β -AgI рассматривались в одной модели. Для обоих кристаллов характерна сильная гибридизация между $p(\text{Te}, \text{I})$ - и $d(\text{Hg}, \text{Ag})$ -электронными состояниями на краю валентной зоны. Согласно [20], это является основной предпосылкой для решеточной неустойчивости с образованием дополнительного локального минимума в решеточном потенциале для атомов Hg(Ag). Описанная выше модель двумерного потенциала для атомов Hg позволила объяснить аномальное поведение основной моды ω_{TO} в HgTe, когда с увеличением давления параметр затухания моды уменьшается. Для большинства кристаллов со структурой ZB рост приложенного давления приводит к понижению трансляционной симметрии и соответственно к увеличению рассеяния фононов (увеличению параметра затухания колебательной моды).

Список литературы

- [1] M. Grynberg, P. Le Toulec, M. Balkanski. Phys. Rev. B **9**, 517 (1974).
- [2] M.L. Bansal, A. Ingale, A.P. Roy. Phys. Rev. B **43**, 7020 (1991).
- [3] G.G. Tarasov, Yu.I. Mazur, A.S. Rakitin, M.P. Lisitsa, S.R. Lavoric, J.W. Tomm, A.P. Litvinchuk. Asian. J. Spectr, **2**, 1 (1998).
- [4] С.П. Козырев. ФТТ **35**, 1729 (1993).
- [5] A.S. Barker, J.J. Hopfield. Phys. Rev. **135**, A 1732 (1964).
- [6] J.C. Phillips, J.A. van Vechter. Phys. Rev. B **2**, 2147 (1970).
- [7] E.F. Skelton, P.L. Radoff, P. Bolsaitis, A. Verbolis. Phys. Rev. B **5**, 3008 (1972).
- [8] D. Comedi, R. Kalish. J. Cryst. Growth **101**, 1022 (1990).
- [9] С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, М. Cestelli Guidi, R. Triboulet. ФТТ **49**, 2199 (2007).
- [10] С.П. Козырев. ФТТ **50**, 2073 (2008).
- [11] J.C. Phillips. Bonds and bands in semiconductors. Academic Press, N. Y. (1973).
- [12] K. Wakamura. Phys. Rev. B **59**, 3560 (1999).
- [13] P. Bruesch, S. Strassler, H.R. Zeller. Phys. Status Solidi A **31**, 217 (1975).
- [14] O. Brafman, Z. Vardeny. Solid State Ionics **3/4**, 29 (1981).
- [15] S. Rath, K.P. Jain, S.C. Abbi, C. Julien, M. Balkanski. Phys. Rev. B **52**, 17 172 (1995).
- [16] S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B **37**, 8958 (1988).
- [17] I.Kh. Akopyan, A.A. Klochikhin, B.V. Novikov, M.Ya. Valakh, A.P. Litvinchuk, I. Kosazkii. Phys. Status Solidi A **119**, 363 (1990).
- [18] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Зинатне, Рига (1982).
- [19] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллитических решеток ИЛ, М. (1958).
- [20] A. Rakitin, M. Kobayashi. Phys. Rev. B **53**, 3088 (1996).
- [21] J.A. Sussman. Phys. Lett. A **25**, 227 (1967); J. Phys. Chem. Solids **28**, 1643 (1967).
- [22] J.P. Scott. Rev. Mod. Phys. **46**, 83 (1974).
- [23] P.M. Amirtharaj, K.K. Tiong, P. Paravanthan, F.H. Pollak, J.K. Furdyna, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 226 (1985); P.M. Amirtharaj, K.K. Tiong, F.H. Pollak. J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1744 (1983).
- [24] L.E. Orgel. J. Phys. Chem. Solids **7**, 276 (1958).
- [25] К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. М. (1976). С. 446.
- [26] С.П. Козырев. ФТТ **35**, 1741 (1993).
- [27] S.W. McKnight, M.K. El-Rayess. Solid State Commun. **54**, 433 (1985).
- [28] J.A. Krumhansl, J.R. Schrieffer. Phys. Rev. B **11**, 3535 (1975).
- [29] N.G. Wright, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, A. San-Miguel. Phys. Rev. B **48**, 13 111 (1993).
- [30] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, H. Liu, S.A. Belmonte. Phys. Rev. Lett. **77**, 1781 (1996).
- [31] P.J. Ford, A.J. Miller, G.A. Saunders, Y.K. Yagortcu, J.K. Furdyna, M. Jaczynski. J. Phys. C **15**, 657 (1982).