

# Необычно сильное резонансное изменение низкотемпературной теплопроводности кристаллов ZnSe:Ni, обусловленное рассеянием фононов на индуцированных заряженными примесями ангармонических модах

В. И. Соколов<sup>1)</sup>, А. Т. Лончаков

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 8 мая 2001 г.

Для кристаллов ZnSe:Ni наблюдалось аномально сильное изменение теплопроводности резонансного типа с резким минимумом при температуре  $15 \pm 1$  К. Теплопроводность одного из образцов в минимуме понизилась более чем в 200 раз по сравнению с ее максимальным значением в чистом ZnSe. Для интерпретации необычной температурной зависимости теплопроводности предполагается новый механизм рассеяния фононов – А-процесс, являющийся процессом переброса при рассеянии фононов на ангармонических модах, индуцированных заряженными примесями никеля. Это объясняет высокую эффективность А-процессов, которая при температуре 15 К может стать сравнимой с эффективностью U-процессов для ZnSe при температуре приблизительно 1000 К.

PACS: 44.30.+v, 63.20.-e, 71.55.Ht

В последнее время растет интерес к нелинейным свойствам конденсированных сред, в том числе к нелинейным колебаниям решетки. Теоретически показано, что в многоатомной цепочке с большой константой ангармоничности четвертой степени могут возникнуть локальные или резонансные колебания (бризеры), частоты которых зависят от амплитуды колебания (см. обзор [1]). Такие колебания пока не обнаружены экспериментально. В работах [2, 3] методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии в ZnSe:Ni показано, что при изменении под влиянием света зарядового состояния примеси никеля  $Ni^{+2}(d^8) \rightarrow Ni^+(d^9)$  появляются доминантные и партнерские колебательные моды кластера  $Ni^+Se_4Zn_{12}$ , взаимодействие которых может быть понято только при условии их значительной ангармоничности третьей и четвертой степени, соответственно. В данной работе исследовалась фононная теплопроводность образцов ZnSe:Ni, поскольку рассеяние фононов в кристалле очень чувствительно к ангармоничности колебаний решетки.

Теплопроводность  $\kappa$  измерялась в интервале температур (5–80) К методом стационарного потока тепла. Максимальная погрешность измерения при  $T < 10$  К не превышала 10% и была связана с погрешностью измерения градиента температуры. Разность температур измерялась двумя термопарами (Au + 0.012%Fe) – Cu с чувствительностью  $\approx 10$  мкВ/К. Головки термопар приводились в

тепловой контакт с образцом с помощью серебряной пасты. Измерения теплопроводности были проведены на четырех образцах ZnSe:Ni, полученных из расплава под давлением инертного газа. Образцы 2 и 3 – полуизолирующие, образец 4 – низкоомный с электропроводностью электронного типа, о чем свидетельствует отрицательный знак термоэдс, наблюдавшийся только на этом образце. На рис.1 представлена температурная зависимость теплопроводности наших образцов, а также  $\kappa(T)$  чистого ZnSe из работы [4]. Видно, что наши данные для чистого образца 1 близки результатам [4] как по величине  $\kappa(T)$ , так и по температуре максимума. В кристаллах ZnSe, легированных Ni, происходит значительное уменьшение теплопроводности при температурах (5–60) К. У образца 2 теплопроводность резко падает от 6.7 до 2 Вт/см·К, начиная с температуры 10 К, и далее с ростом  $T$  плавно совпадает с теплопроводностью для чистого образца. На вставке отчетливо виден минимум для разности теплопроводностей  $\Delta\kappa$  образца 2 и чистого ZnSe из [4]. У образцов 3 и 4 уменьшение  $\kappa$  с ростом  $T$  начинается с самых низких температур измерения (5–6 К) и происходит в пределах (1–0.15) и (0.1–0.03) Вт/см·К, соответственно. Минимальная теплопроводность наблюдается при температуре  $T_{\min} = (15 \pm 1)$  К. Ее значение меньше  $\approx$  в 40 раз для образца 3 и более чем в 200 раз для образца 4 по сравнению с максимальной величиной теплопроводности ( $\approx 6.5$  Вт/см·К); в чистом ZnSe.

<sup>1)</sup>e-mail: visokolov@imp.uran.ru

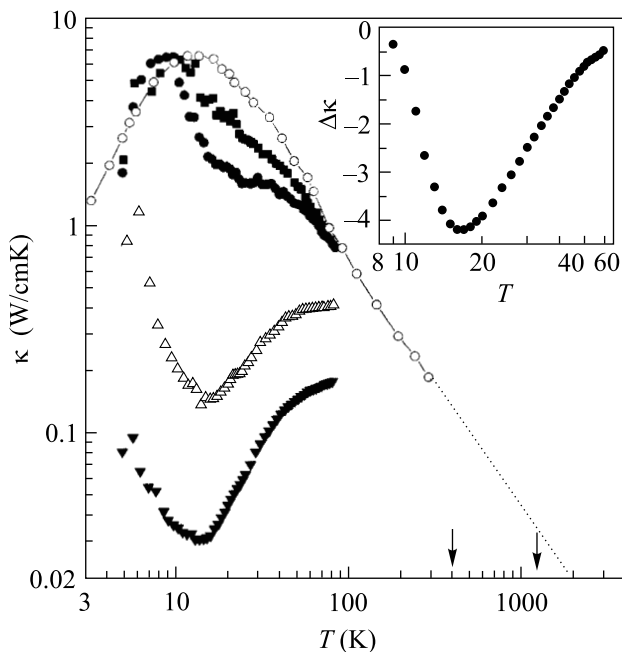


Рис.1. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов селенида цинка:  $\circ$  – чистый ZnSe [4];  $\blacksquare$  – образец 1 – чистый ZnSe; образцы ZnSe:Ni с концентрацией Ni:  $\bullet$  – образец 2 –  $4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $\Delta$  – образец 3 –  $3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $\blacktriangledown$  – образец 4 –  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Стрелки указывают на температуры, для которых теплопроводность чистого кристалла приблизительно равняется минимуму теплопроводности образцов 3 и 4, соответственно. На вставке изображена разность теплопроводностей образца 2 и чистого ZnSe [4]

При температурах  $T > T_{\min}$  наблюдается резкий подъем  $\kappa(T)$ , завершающийся тенденцией перехода к значениям теплопроводности для чистого ZnSe. Ранее столь ярко выраженный резонансный характер температурной зависимости теплопроводности с очень крутым левым спадом и с четким подъемом с правой стороны относительно  $T_{\min}$  не наблюдался ни в полупроводниках, ни в диэлектриках. Таким образом, температурные зависимости теплопроводности для образцов 2–4 имеют общие черты, минимум теплопроводности  $\kappa$  или разности  $\Delta\kappa$  при температуре  $T_{\min} 15 \pm 1 \text{ К}$  и крутой спад теплопроводности при  $T < T_{\min}$  в интервале (5–15) К для образцов 3, 4 и в интервале (10–16) К для образца 2. Но сравнение этих зависимостей затруднено, так как изменение теплопроводности исследованных образцов происходит в интервалах значений  $\kappa$ , отличающихся на порядок у образцов 2,3 и 3,4, соответственно. С целью сравнения эти кривые  $\kappa(T)$  для этих образцов на рис.2 представлены в виде зависимости относительной теплопроводности  $\kappa(T)/\kappa_{\min}$  от относительной тем-

пературы  $T/T_{\min}$ . Видно, что при  $T < T_{\min}$  кривые относительной теплопроводности для образцов 2–4 отличаются максимум в 2 раза. Они описываются общей эмпирической зависимостью вида

$$\log(\kappa(T)/\kappa_{\min}) = B\{\log(T/T_{\min})\}^n. \quad (1)$$

Близость кривых относительной теплопроводности для трех образцов при  $T < T_{\min}$  означает, что для этих образцов действует общий механизм рассеяния фононов нового типа с очень сильной температурной зависимостью, преодолевающей зависимость  $T^3$ , определяемой теплоемкостью решетки. Параметры температурной зависимости (1) проще выявить при  $T < T_{\min}$  потому, что в этой области температур рассеяние фононов на границе образца не зависит от  $T$ , а другие известные механизмы рассеяния при  $T < T_{\min}$  проявляются очень слабо. Анализ экспериментальных данных показывает, что  $B \approx (2.5-3.0)$ ,  $n \approx 2$ . Для  $T > T_{\min}$  теплопроводность для образца 2 уменьшается. Это обусловлено дополнительным рассеянием фононов за счет  $U$ -процессов, наиболее интенсивным механизмом рассеяния фононов при высоких температурах. Для образцов 3 и 4 теп-

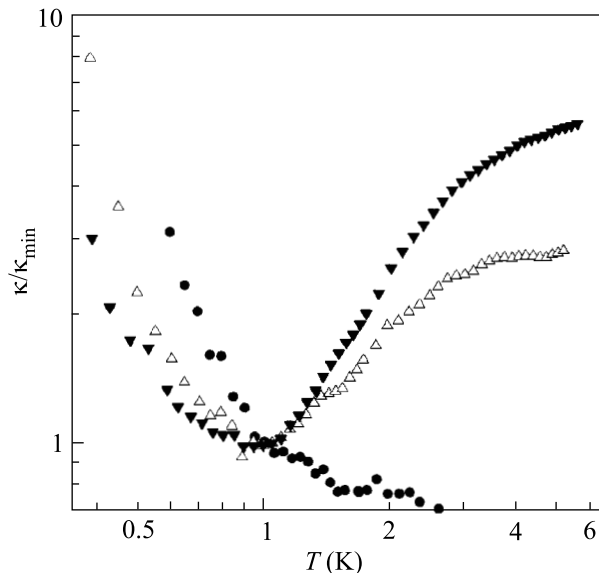


Рис.2. Относительная теплопроводность  $\kappa/\kappa_{\min}$  как функция относительной температуры  $T/T_{\min}$  для образцов 2–4 (обозначения соответствуют рис.1)

лопроводность растет, и значит, доминирующим процессом является рассеяние нового типа, а рассеяние фононов за счет  $U$ -процессов только ослабляет этот доминирующий процесс.

Резонансный характер рассеяния фононов при наличии примесей может быть обусловлен совпадени-

ем частоты фононов либо с энергетическим зазором между электронными состояниями примесного центра [4], либо с частотой колебания решетки, индуцированного примесным центром [5]. Первый вариант был использован для интерпретации температурной зависимости теплопроводности в CdTe:Fe и ZnS:Fe, для которых расстояние между электронными термами иона  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ -конфигурация) составляет приблизительно (2–2.5) мэВ, и акустические фононы рассеиваются, вызывая переходы между такими состояниями [4]. Для иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ -конфигурация) расщепление основного состояния  ${}^3T_1$  приблизительно на порядок больше расщепления для иона  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому при температуре 15 К энергия фононов слишком мала для внутрицентрального перехода и такой механизм не может описать резонансного изменения теплопроводности образцов ZnSe:Ni. Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  легче ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и поэтому нельзя ожидать, что в ZnSe:Ni возникнет низкочастотное резонансное колебание, обычно появляющееся для примесного центра с большей массой по сравнению с массой замещаемого атома, например, KI:Ag [5].

Для интерпретации наших результатов важно наличие электронной термодс в низкоомном образце 4. Это свидетельствует о наличии мелких доноров в этом образце. Электроны с доноров переходят на ионы никеля, акцепторный уровень (0/–) которых лежит приблизительно в середине запрещенной зоны ZnSe. В результате этого возникают отрицательно заряженные относительно решетки ионы  $\text{Ni}^+(d^9)$ . Избыточный электрон отрицательного иона  $\text{Ni}^+(d^9)$  находится в  $3d$ -оболочке примесного центра. Для ZnSe:Ni показано, что кулоновское поле отрицательного иона  $\text{Ni}^+(d^9)$  смещает ионы  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в новые положения равновесия. Изменение расстояний  $\text{Ni}^+ \rightarrow \text{Se}^{2-}$  и  $\text{Ni}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  составляет 10% и 1%, соответственно, от этих расстояний в кристалле с нейтральной примесью  $\text{Ni}^{2+}$  [3, 6]. Отметим для сравнения, что при удлинении связей приблизительно на 3% при нагревании кристаллов происходит их плавление. Это дает основание полагать, что при изменении заряда примесного центра вблизи него происходит значительная деформация решетки и появляются колебательные моды кластера  $\text{Ni}^+\text{Se}_4\text{Zn}_{12}$ . Согласно результатам, полученным методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии, эти моды интенсивно взаимодействуют между собой благодаря их значительной ангармоничности [2, 3].

С учетом вышесказанного мы предлагаем следующую качественную интерпретацию наблюдаемого на эксперименте значительного резонансного изменения теплопроводности  $\kappa(T)$  образцов ZnSe:Ni. В

наших образцах, кроме примесей никеля, есть также мелкие примесные центры донорного типа. Поэтому в образцах сосуществуют как нейтральные примесные центры  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ , так и отрицательно заряженные  $\text{Ni}^+(d^9)$ . Мы полагаем, исходя из полной концентрации никеля, что наименьшая концентрация ионов  $\text{Ni}^+(d^9)$  в образце 2, а наибольшая – в образце 4, но независимого измерения концентрации ионов  $\text{Ni}^+(d^9)$  не проводилось. Отрицательно заряженные центры  $\text{Ni}^+(d^9)$  деформируют решетку и индуцируют резонансные ангармонические моды. Они создают сильное рассеяние фононов, которое мы назовем как *A*-процесс, чтобы подчеркнуть, что большая ангармоничность колебательных мод есть важнейший элемент предлагаемого механизма. Можно ориентировочно сравнить интенсивность *A*-процессов при температуре 15 К с рассеянием фононов за счет процессов переброса (*U*-процессов) в чистом кристалле при высоких температурах. Для образца 2 уменьшение теплопроводности с ростом *T* на 4 Вт/см·К происходит в диапазоне температур (10–16) К, в то время как для чистого кристалла ZnSe спад от максимума на  $\approx 4$  Вт/см·К происходит приблизительно в диапазоне температур (16–50) К. Для образца 3 резкое изменение теплопроводности  $\Delta\kappa$  от 1.2 до 1.14 Вт/см·К в диапазоне температур (6–15) К эквивалентно изменению теплопроводности чистого ZnSe в диапазоне температур приблизительно (100–400) К, а для образца 4 изменение  $\Delta\kappa$  от 0.1 до 0.03 Вт/см·К соответствует изменению теплопроводности ZnSe в диапазоне температур приблизительно (500–1200) К. Высокая эффективность *A*-процессов при низких температурах 7–15 К может быть понята на качественном уровне следующим образом. Ангармонические колебания реализуются движением ионов первой и второй координационных сфер. Эта область кристалла сопоставима по размеру с элементарной ячейкой и, значит, ангармонической моде соответствует квазиимпульс, сравнимый с вектором обратной решетки. Поэтому импульс длинноволнового акустического фонона при рассеянии на такой моде может стать равным вектору обратной решетки, как это происходит для *U*-процессов. Значит *A*-процессы есть процессы переброса при рассеянии акустических фононов на ангармонических колебательных модах, индуцированных заряженными примесями никеля. Это делает *A*-процессы при низких температурах столь же эффективными, как и *U*-процессы при высоких температурах в чистом кристалле.

Резонансного типа температурная зависимость *A*-процессов может быть обусловлена формой потен-

циальной энергии осциллятора как суммы членов третьей и четвертой степени по смещению из положения равновесия:

$$U(x) = U_0 + K_2x^2 + K_3x^3 + K_4x^4. \quad (2)$$

Если константы ангармоничности  $K_3$  и  $K_4$  достаточно велики, то потенциал становится двуячным. При низкой температуре осциллятор находится в основном минимуме и является гармоническим. С ростом температуры при взаимодействии с фононами он переходит в область более высоких энергий, где существенно возрастает роль ангармоничности  $K_4x^4$ , а частота колебаний осциллятора зависит от амплитуды колебаний. Вид этой зависимости для мод кластера  $\text{Ni}^+\text{Se}_4\text{Zn}_{12}$  неизвестен, но он должен соответствовать условию образования ангармонической резонансной моды аналогично тому, как образуются ангармонические резонансные колебания для линейной монокристаллической цепочки с “мягкой” ангармоничностью [7]. Поэтому на таком осцилляторе могут рассеиваться только те фононы, энергия которых будет соответствовать зависящей от амплитуды частоте колебаний осциллятора. Но только часть из них имеет квазиимпульсы, отвечающие процессам переброса. Если этим двум условиям удовлетворяют фононы, соответствующие максимуму распределения фононов при заданной температуре  $T$ , то диссипация теплового потока будет максимальна. Для низкой температуры  $T$  максимум в распределении акустических фононов по частотам соответствует частоте  $h\nu \approx 1.6 \text{ kT}$ . В нашем случае минимальный поток фононов наблюдается при температуре 15 К, что соответствует частоте акустических фононов  $\nu \approx 0.5 \text{ ТГц}$ .

Таким образом, для кристалла  $\text{ZnSe:Ni}$  экспериментально обнаружено очень сильное изменение фоновой теплопроводности, которое выглядит как изменение резонансного типа. Для объяснения этого результата мы предполагаем, что механизм рассеяния фононов на ангармонических модах кластера  $\text{Ni}^+\text{Se}_4\text{Zn}_{12}$  ( $A$ -процесс) представляет собой процес-

сы переброса при рассеянии фононов на примесных ангармонических модах. Поэтому эффективность  $A$ -процессов при температуре 15 К сравнима с эффективностью рассеяния фононов за счет  $U$ -процессов при температурах 100–1200 К. Близкая эффективность  $A$ - и  $U$ -процессов дает более ясное представление о роли большой ангармоничности колебательных мод кластера  $\text{Ni}^+\text{Se}_4\text{Zn}_{12}$  по сравнению с результатами, полученными методом полевой экситонно-колебательной спектроскопии [2, 3]. Предложенная интерпретация обнаруженного аномально сильного рассеяния фононов на примесной ангармонической моде носит предварительный характер. Новый механизм рассеяния фононов нуждается как в дальнейшем экспериментальном изучении, так и во всестороннем теоретическом анализе.

Авторы выражают благодарность Н. Б. Груздеву за помощь в изготовлении образцов и В. В. Федоренко за измерение концентрации примесей Ni в образцах  $\text{ZnSe:Ni}$  на микрорентгеновском анализаторе. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-02-16299).

1. S. Flach and C. R. Willis, Phys. Reports **295**, 181 (1998).
2. V. I. Sokolov, E. A. Shirokov, A. N. Kislov, and V. G. Mazurenko, Phys. Rev. Stat. Sol. **221**, 553 (2000).
3. V. I. Sokolov, E. A. Shirokov, A. N. Kislov, and V. G. Mazurenko, J. Crystal Growth **214/215**, 304 (2000).
4. G. A. Slack, Phys. Rev. **B6**, 3791 (1972).
5. А. Марадудин, *Дефекты и колебательный спектр кристаллов*, М.: Мир, 1968. (A. A. Maradudin, *Theoretical and experimental aspects of the effects of point defects and disorder on the vibrations of crystals*, Sol. St. Phys. **18**, 273 (1966); **19**, 1 (1966); Academic Press, New-York-London, 1966).
6. А. Н. Кислов, В. Г. Мазуренко, В. И. Соколов, А. Н. Вараксин, ФТТ **39**, 2147 (1997).
7. S. Takeno and A. J. Sievers, Sol. St. Comm. **67**, 1023 (1988).