

# Особенности фононной теплопроводности полупроводников II–VI, содержащих ионы 3d-переходных металлов

© А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: lonchakov@imp.uran.ru

Представлены результаты исследования фононной теплопроводности полупроводников II–VI, содержащих ионы 3d-переходных металлов. Обнаруженные температурные аномалии анализируются с привлечением динамического эффекта Яна–Теллера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-96094-р2004 урал\_a).

## 1. Введение

Для практического применения систем II–VI: 3d необходимо всестороннее исследование их физических свойств, среди которых несомненный интерес представляет фононная теплопроводность (ФТП) как одна из фундаментальных характеристик процессов релаксации колебаний решетки. Недавно в кристаллах  $ZnX:Ni^{2+}$  ( $X = Se, S$ ) было обнаружено необычайно сильное резонансноподобное изменение ФТП при низких температурах [1]. Природа этой аномалии и связанной с ней нестабильности решетки  $ZnSe:Ni^{2+}$  [2,3] остается не вполне ясной. В настоящей работе с целью получения более полного представления о механизмах резонансного рассеяния акустических фононов в  $ZnX:Ni^{2+}$  и причинах решеточной неустойчивости  $ZnSe:Ni^{2+}$  проведены измерения ФТП монокристаллов  $ZnX$ , содержащих ионы различных 3d-переходных металлов ( $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$  и  $V^{2+}$ ).

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы были выращены по методу Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа [4]. Концентрация примеси в образцах определялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы (ISP/OES) и рентгеновского микроанализа.

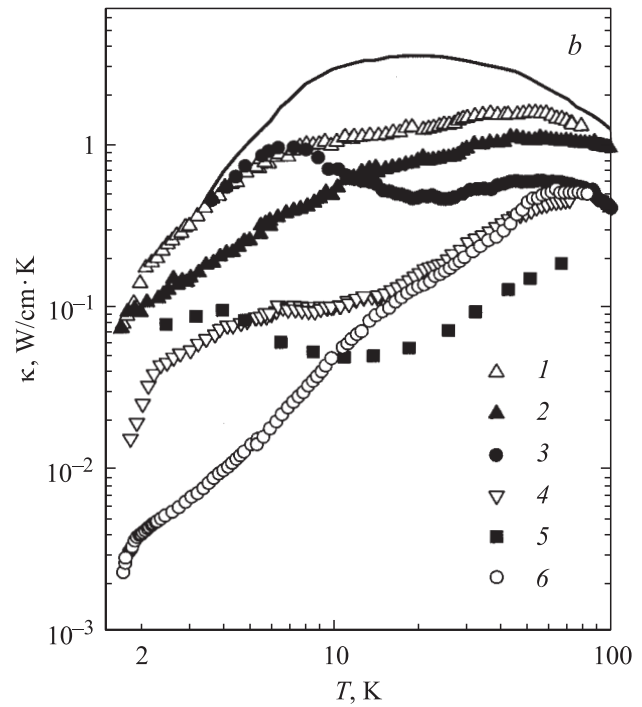
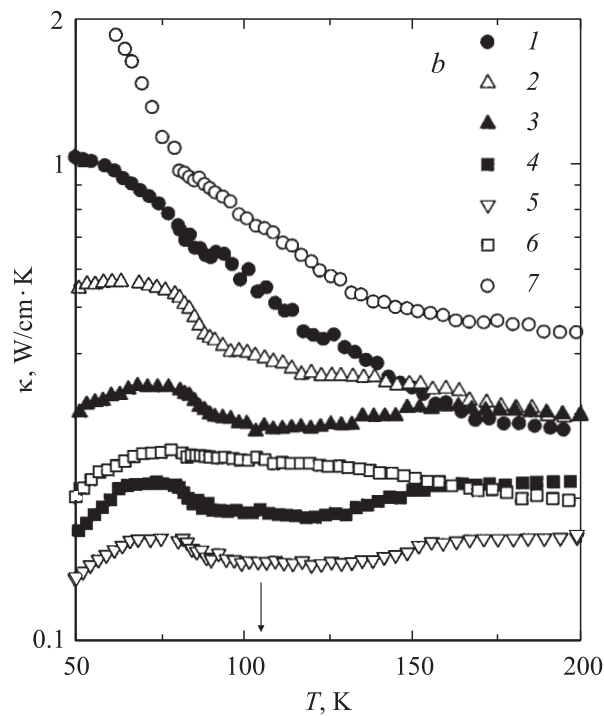
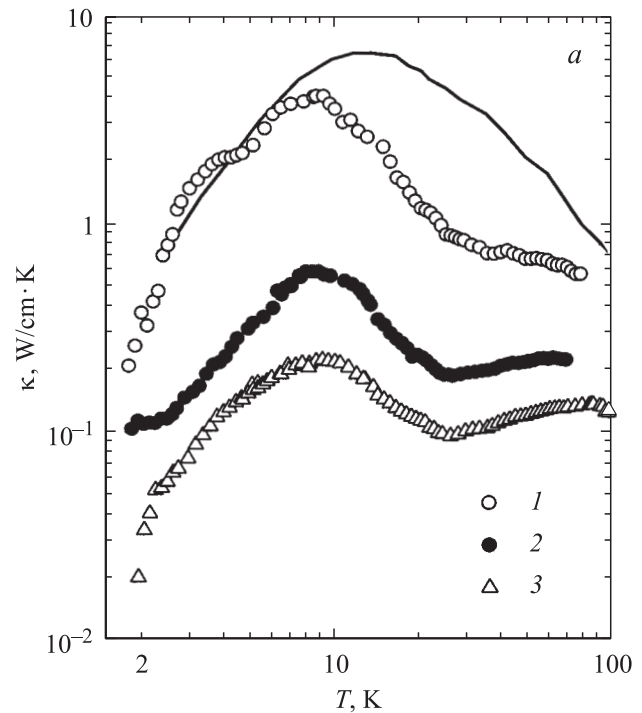
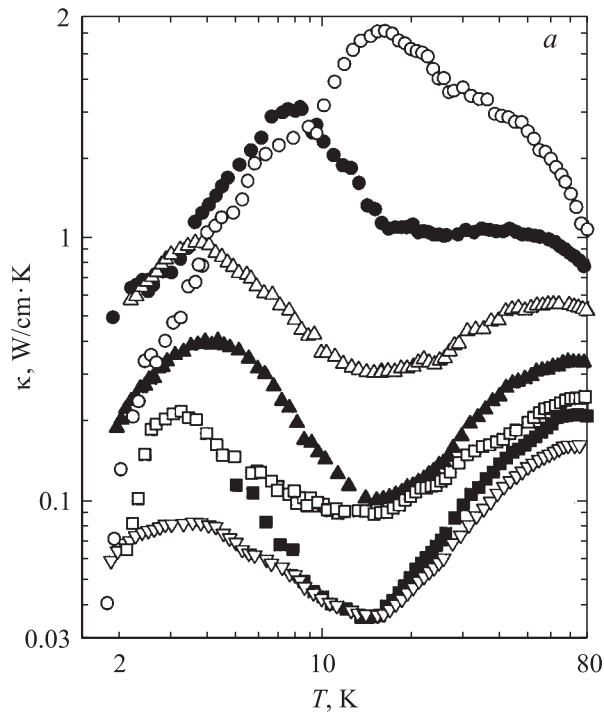
Теплопроводность измерялась в интервале температур 1.8–200 К методом стационарного теплового потока. Температурный градиент и средняя температура образца измерялись при  $T \geq 10$  К двумя термопарами (Au+0.012% Fe)–Cu, а при  $T \leq 10$  К — парой германиевых термометров. Средний размер образцов составлял  $1.5 \times 2.5 \times 10$  mm.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим сначала область низких температур (1.8–80 К). На рис. 1, а представлены кривые температурной зависимости коэффициента теплопроводности  $\kappa$

кристаллов  $ZnSe$ , содержащих ионы  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ . Видно, что на кривых  $\kappa(T)$  образцов  $ZnSe:Ni^{2+}$  при  $T_{min} \cong 15$  К наблюдается глубокий резонансного типа минимум, положение которого не зависит от концентрации ионов  $Ni^{2+}$ . Минимум  $\kappa(T)$  обнаружен также для образца  $ZnSe:Fe^{2+}$  при  $T_{min} \cong 13$  К. На рис. 2, а показаны зависимости  $\kappa(T)$  для кристаллов  $ZnSe:Cr^{2+}$  и чистого  $ZnSe$  [5]. Видно, что на кривых  $\kappa(T)$  примесных образцов наблюдается минимум при  $T_{min} \cong 27$  К. В отличие от ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Cr^{2+}$  легирование  $ZnSe$  кобальтом не приводит к какой-либо резонансноподобной аномалии  $\kappa(T)$  вплоть до  $T \approx 100$  К. Отметим, что  $Co^{2+}$  является единственным среди представленных на рис. 1 и 2, а ионом с орбитально невырожденным в кристаллическом поле  $T_d$ -симметрии основным состоянием (синглет  $^4A_2$ ), тогда как основные термы ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cr^{2+}$  — соответственно орбитальные триплеты  $^3T_1$  и  $^5T_2$ , а иона  $Fe^{2+}$  — дублет  $^5E$ . Другим 3d-ионом с орбитально невырожденным основным состоянием в тетраэдрическом окружении является  $Ti^{2+}$  (синглет  $^3A_2$ ). Как видно из рис. 2, b, зависимость  $\kappa(T)$  для образца  $ZnS:Ti^{2+}$ , так же как и для  $ZnS:Co^{2+}$ , не имеет выраженной аномалии резонансного типа. С другой стороны, на кривых  $\kappa(T)$  кристаллов  $ZnS:Ni^{2+}$  и  $ZnS:Fe^{2+}$  наблюдаются минимумы при  $T_{min} \cong 22$  и 10 К соответственно. Зависимость  $\kappa(T)$  для образца  $ZnS$ , содержащего ионы  $V^{2+}$  (основное состояние — триплет  $^4T_1$ ), также необычна: легирование ванадием до концентрации  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  приводит к уменьшению  $\kappa$  при  $T \approx 4$  К приблизительно на два порядка по сравнению с чистым  $ZnS$ .

Зависимости  $\kappa(T)$  для кристаллов  $ZnSe:3d$  в области высоких температур ( $T > 80$  К) показаны на рис. 1, b. Видно, что на кривых  $\kappa(T)$  образцов  $ZnSe:Ni^{2+}$  наблюдается минимум, положение которого ( $T_{min} \cong 115$  К) не зависит от концентрации примеси. Из сравнения рис. 1, а и b следует, что для появления высокотемпературного минимума  $\kappa(T)$  требуется более высокая концентрация  $Ni^{2+}$ , чем для появления низкотемпературного. Как видно из рис. 1 b, высокотемпературный минимум  $\kappa(T)$  отсутствует для кристаллов  $ZnSe:Fe^{2+}$ ,  $ZnSe:Co^{2+}$  и образцов  $ZnSe$  со сравнительно малым содержанием  $Ni^{2+} \approx (1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .



**Рис. 1.** Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\kappa$  в области низких (*a*) и более высоких (*b*) температур для образцов ZnSe, содержащих разные 3*d*-ионы (в скобках приведена концентрация в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 —  $\text{Ni}^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{19}$ ); 2 —  $\text{Ni}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{19}$ ); 3 —  $\text{Ni}^{2+}$  ( $5.5 \cdot 10^{19}$ ); 4 —  $\text{Ni}^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{20}$ ); 5 —  $\text{Ni}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{20}$ ); 6 —  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3.8 \cdot 10^{20}$ ); 7 —  $\text{Co}^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{19}$ ). Стрелкой отмечена температура Дебая (104 K) для поперечных акустических фононов в ZnSe [10].

**Рис. 2.** Зависимость коэффициента теплопроводности  $\kappa$  от температуры. *a* — для образцов ZnSe:Cr<sup>2+</sup> с концентрациями Cr<sup>2+</sup>  $1 \cdot 10^{19}$  (1),  $6.5 \cdot 10^{19}$  (2) и  $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (3); *b* — для образцов ZnS, содержащих разные 3*d*-ионы (в скобках приведена концентрация в  $\text{см}^{-3}$ ): 1 — Ti<sup>2+</sup> ( $3.8 \cdot 10^{19}$ ); 2 — Co<sup>2+</sup> ( $5 \cdot 10^{19}$ ); 3 — Ni<sup>2+</sup> ( $2.6 \cdot 10^{19}$ ); 4 — Fe<sup>2+</sup> ( $6 \cdot 10^{19}$ ); 5 — Fe<sup>2+</sup> ( $3.5 \cdot 10^{20}$ ) [5]; 6 — V<sup>2+</sup> ( $5 \cdot 10^{19}$ ). Сплошные кривые — теплопроводность чистых кристаллов ZnSe и ZnS (по данным [5]).

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{2+}$  не являются источниками резонансного рассеяния фононов в полупроводниках  $\text{ZnX}$ , тогда как  $3d$ -ионы, основное состояние которых в тетраэдрическом окружении является орбитально вырожденным ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{V}^{2+}$ ), оказывают необычайно сильное влияние на ФТП. В последнем случае взаимодействие электронного состояния примеси с вырожденными колебаниями решетки снимает вырождение основного состояния иона. Этот эффект, известный как динамический эффект Яна–Теллера (ЯТ), может привести к дополнительному рассеянию акустических фононов, имеющему резонансную природу, и поэтому значительно повлиять на  $\kappa(T)$  полупроводников [6].

Резонансное рассеяние фононов в кристаллах  $\text{ZnX}:3d$ , приводящее к минимуму  $\kappa(T)$ , должно сопровождаться переходом электрона примеси из основного состояния в возбужденное. Рассмотрим конкретную систему  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ . Известно, что учет спин-орбитального взаимодействия (СОВ) приводит к расщеплению основного состояния иона  $\text{Ni}^{2+}$  в поле  $T_d$ -симметрии на четыре подуровня [7]. Расстояние  $\delta$  между основным состоянием  $A_1$  (или  $\Gamma_1$ ) и ближайшим к нему верхним подуровнем  $T_1$  ( $\Gamma_4$ ) в первом порядке теории возмущений по СОВ равно  $\approx (3/2)\lambda$ , где  $\lambda$  — константа СОВ. К сожалению, значение этого параметра для  $\text{Ni}^{2+}$  в кубических соединениях II–VI неизвестно. Если взять величину  $\lambda \approx 100\text{--}150\text{ см}^{-1}$ , которая, по-видимому, близка к  $\lambda$  для свободного иона  $\text{Ni}^{2+}$  [8], получим  $\delta \approx 20\text{--}30\text{ meV}$ , что значительно больше предполагаемой величины резонансной энергии  $4\text{ meV}$  [3]. Ситуация может кардинально измениться при включении в гамильтониан задачи взаимодействия ЯТ. Если энергия ЯТ-взаимодействия окажется больше энергии СОВ (случай сильного взаимодействия ЯТ), то, согласно [9], имеет место значительное сжатие картины спин-орбитального расщепления, что может вполне обеспечить для  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  требуемую величину резонансной энергии в несколько  $\text{meV}$ .

Таким образом, глубокий низкотемпературный ( $T_{\min} \approx 15\text{ K}$ ) минимум  $\kappa(T)$  для кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  можно рассматривать как следствие резонансного рассеяния фононов в системе с сильным ЯТ-взаимодействием.

При интерпретации высокотемпературного минимума  $\kappa(T)$  учтем, что  $T_{\min} \approx 115\text{ K}$  близка к температуре Дебая  $\Theta = 104\text{ K}$  для поперечных акустических фононов, которые в  $\text{ZnSe}$  вносят основной вклад в ФТП [10]. Согласно [6], резонансная энергия фононов при рассеянии на двухуровневой системе должна по крайней мере в 2–3 раза превышать  $T_{\min}$ . Поэтому высокотемпературный минимум в  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  в отличие от низкотемпературного не может иметь резонансную природу. На наш взгляд, он является следствием специфического рассеяния эффективных ЯТ-фононов в кристаллах с высокой концентрацией  $\text{Ni}^{2+}$ . Специфика рассеяния определяется самой природой динамического эффекта ЯТ, связанной с переориентацией искажений ЯТ [11]. Фононные спектры  $\text{ZnSe}$  [12] дают основание

предполагать, что ЯТ-фононами в  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  могут быть либо  $TA(L)$ -, либо  $TA(X)$ -фононы. Взаимодействие иона  $\text{Ni}^{2+}$  с первыми приводит к тетрагональным искажениям решетки [13], а со вторыми ведет, по-видимому, к тригональным. Известно, что для основного состояния  $^5E$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  в соединениях II–VI характерно слабое ЯТ-взаимодействие [14]. Вероятно, с этим связано отсутствие высокотемпературного минимума  $\kappa(T)$  для  $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$ .

## 4. Заключение

В интервале температур  $1.8\text{--}200\text{ K}$  исследована ФТП кристаллов  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnS}$ , содержащих ионы различных  $3d$ -переходных металлов. Выявлены две главные особенности  $\kappa(T)$  для этих соединений: 1) сильное резонансное рассеяние фононов на  $3d$ -ионах с орбитально вырожденным основным состоянием; 2) высокотемпературный минимум  $\kappa(T)$  для кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  при  $T_{\min} \approx 115\text{ K}$ , близкой к  $\Theta$  для поперечных акустических фононов. Предполагается, что обнаруженные аномалии являются проявлением в  $\kappa(T)$  соединений II–VI динамического эффекта ЯТ на глубоких примесных центрах.

## Список литературы

- [1] В.И. Соколов, А.Т. Лончаков. Письма в ЖЭТФ **73**, 11, 708 (2001); А.Т. Лончаков, Н.Б. Груздев, В.И. Соколов. ФТТ **44**, 8, 1462 (2003).
- [2] V.I. Sokolov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, A.T. Lonchakov, V.V. Gudkov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, N.B. Gruzdev. Solid State Commun. **129**, 8, 507 (2004).
- [3] V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev. JEM **33**, 7, 815 (2004).
- [4] М.П. Кулаков, А.В. Фадеев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 3, 392 (1986).
- [5] G.A. Slack. Phys. Rev. B **6**, 10, 3791 (1972).
- [6] E. Sigmund, K. Lassmann. Phys. Stat. Sol. (b) **111**, 2, 631 (1982); J. Maier, E. Sigmund. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 23, 4141 (1984); A. Puhl, E. Sigmund, J. Maier. Phys. Rev. B **32**, 12, 8234 (1985).
- [7] H.A. Weakliem. J. Chem. Phys. **36**, 8, 2117 (1962).
- [8] G. Goetz, G. Roussos, H.-J. Schulz. Solid State Commun. **57**, 5, 343 (1986).
- [9] F.S. Ham. Phys. Rev. **138**, 6A, A1727 (1965).
- [10] R.D. Bijalwan, P.N. Ram, M.D. Tiwari. J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 13, 2537 (1983).
- [11] M.D. Sturge. The Jahn–Teller Effect in Solids. Solid State Physics. Academic Press, London (1967). V. 20. P. 126–127.
- [12] K. Kunc, M. Balkanski, M.A. Nusimovich. Phys. Stat. Sol. (b) **72**, 1, 229 (1975).
- [13] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts. Phys. Rev. B **2**, 11, 4313 (1970).
- [14] G.A. Slack, F.S. Ham, R.M. Chrenko. Phys. Rev. **152**, 1, 376 (1966); F.S. Ham, G.A. Slack. Phys. Rev. B **4**, 3, 777 (1971).