

## Гигантское теплосопrotivление ZnSeNi при низких температурах

© В.М. Михеев

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

E-mail: mikheev@imp.uran.ru

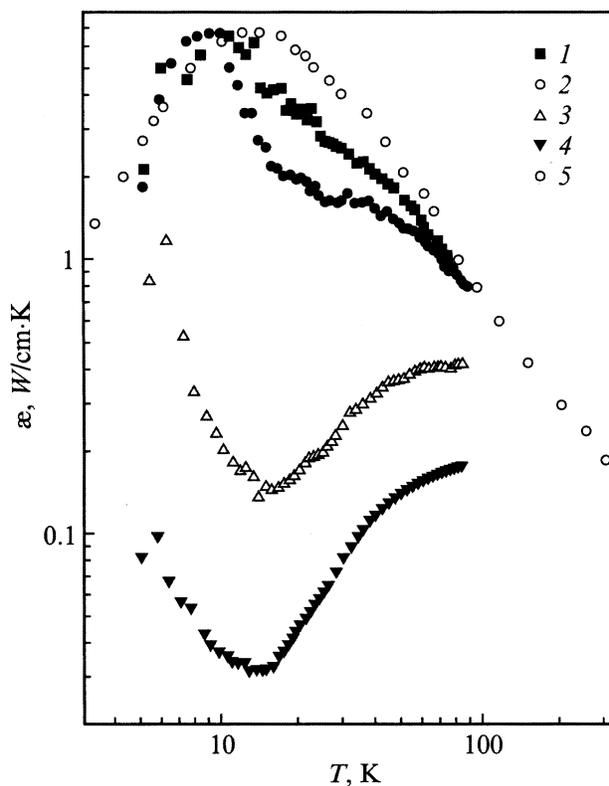
(Поступила в Редакцию 5 апреля 2002 г.)

Увеличение теплосопrotivления кристаллов ZnSe в 200 раз при температуре 15 К, связанное с легированием этих кристаллов атомами никеля, объясняется подавлением вклада тепловых фононов в теплопроводность. По нашим расчетам для достижения таких больших значений теплосопrotivления необходимо подавить вклад фононов, частоты которых расположены в интервале шириной не менее 100 К.

В старой работе Слэка [1] измерялась теплопроводность кристаллов ZnS, легированных железом, в широком интервале температур (от 3 до 300 К). На кривых, изображающих температурную зависимость коэффициента теплопроводности  $Zn_{1-x}Fe_xS$ , были обнаружены минимумы, глубина которых зависела от концентрации железа. При  $x \approx 0.01$  значение теплопроводности в минимуме ( $T = 20$  К) оказалось на два порядка меньше значения теплопроводности чистого ZnS при той же температуре. Соответствующее значение теплосопrotivления при  $T = 20$  К можно назвать гигантским. Автор [1] предложил интерпретировать столь ярко выраженные особенности теплопроводности как результат резонансного рассеяния фононов на атомах железа при совпадении частоты фонона с энергетическими зазорами между электронными состояниями атома железа в матрице ZnS. Однако эта идея не получила дальнейшего развития и эксперимент остался без теоретической интерпретации.

Интерес к этой проблеме стимулировала недавно вышедшая работа [2], в которой исследовались температурные зависимости теплопроводности кристаллов ZnSe, легированных никелем. В этой работе изучались высокоомные образцы, для которых вклад в теплопроводность от электронов пренебрежимо мал. Экспериментальные результаты работы [2] представлены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что с ростом легирования теплопроводность кристалла резко уменьшается. На образцах № 3 и 4, соответствующих концентрации никеля  $3.6 \cdot 10^{19}$  и  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , наблюдаются минимумы теплопроводности при температуре  $T = 15$  К. Теплопроводность образца № 4 при температуре минимума примерно в 200 раз меньше, чем теплопроводность чистого ZnSe при той же температуре. Авторы [2] связывают аномалии в температурной зависимости теплопроводности с резонансным рассеянием фононов, обусловленным примесью никеля. В отличие от [1], где резонансное рассеяние фононов связывали с внутрицентровыми переходами в атомах железа, авторы [2] объясняют резонансное рассеяние совпадением частоты фонона с частотой локального колебания решетки, индуцированного атомом никеля. При этом авторы считают, что необычно сильное резонансное изменение теплопроводности обусловлено лишь

аномально большим сечением резонансного рассеяния. Однако следует заметить, что, вообще говоря, влияние рассеяния фононов на теплопроводность зависит от двух факторов: сечения рассеяния фонона и интервала фононных частот, в котором данный механизм рассеяния эффективен. Тот факт, что в образце № 4 при температуре минимума теплопроводность в 200 раз меньше, чем в чистом образце при той же температуре, означает, что в этом образце подавляющая часть тепловых фононов не вносит вклада в теплопроводность. Поэтому для того чтобы резонансное рассеяние фононов на локальных



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплопроводности кристаллов селенида цинка [2]. 1 — образец № 1 (чистый ZnSe); 2–4 — образцы ZnSeNi с различной концентрацией Ni: 2 — образец № 2 ( $4.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), 3 — образец № 3 ( $3.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), 4 — образец № 4 ( $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ); 5 — чистый ZnSe [1].

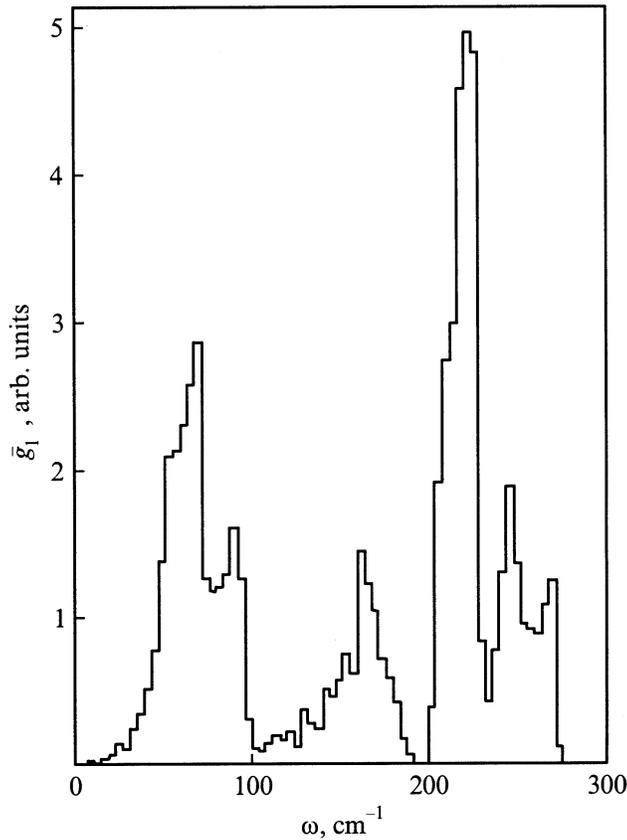


Рис. 2. Плотность состояний фононов  $\bar{g}_1$  в чистом ZnSe [3].

колебаниях понизило теплопроводность ZnSeNi на два порядка, необходимо, чтобы резонансные частоты были распределены в достаточно широком интервале (по порядку величины этот интервал частот должен быть равен интервалу частот, который занимают тепловые фононы). В нашей работе предлагается простая феноменологическая расчетная схема, которая позволяет провести количественное описание экспериментальных данных и оценить интервал частот тепловых фононов, вклад которых в теплопроводность пренебрежимо мал.

В основу наших оценок положена феноменологическая формула для теплопроводности фононного газа

$$\kappa \sim C_V v_f^2 \tau, \quad (1)$$

где  $C_V$  — теплоемкость фононного газа,  $v_f$  — скорость фонона,  $l = v_f \tau$  — длина свободного пробега фонона. Теплоемкость фононного газа вычисляется по формуле

$$C_V \sim \int_0^\infty d\omega \omega^2 g(\omega) \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}, \quad (2)$$

где  $g(\omega)$  — плотность фононных состояний чистого ZnSe [3] (рис. 2).

Предположим, что легирование кристаллов ZnSe никелем приводит к включению нового мощного механиз-

ма рассеяния фононов (к примеру, резонансного рассеяния на локальных модах), вследствие которого вклад фононов в теплопроводность из конечного интервала частот  $\omega_0 - \Delta\omega < \omega < \omega_0 + \Delta\omega$  становится пренебрежимо малым. В принятой нами модели вклад в тепловой поток в ZnSeNi вносят фононы, частоты которых лежат за пределами указанного интервала частот. Это те фононы, для которых новый механизм рассеяния мало эффективен. Поэтому длина свободного пробега этих фононов мало отличается от длины свободного пробега фонона в чистом ZnSe. Таким образом, фононы в ZnSeNi мы разделили на две группы. К первой группе отнесли фононы, для которых эффективен новый механизм рассеяния. Вкладом этих фононов в тепловой поток пренебрегаем. Ко второй группе относятся фононы, которые вносят основной вклад в тепловой поток. Для этих фононов длина свободного пробега определяется теми же механизмами рассеяния, которые имеют место в чистом ZnSe.

Расчет теплопроводности  $\kappa(T)$  в кристаллах, легированных никелем, производим по следующей схеме.

Сначала вычислим время релаксации фонона в чистом ZnSe

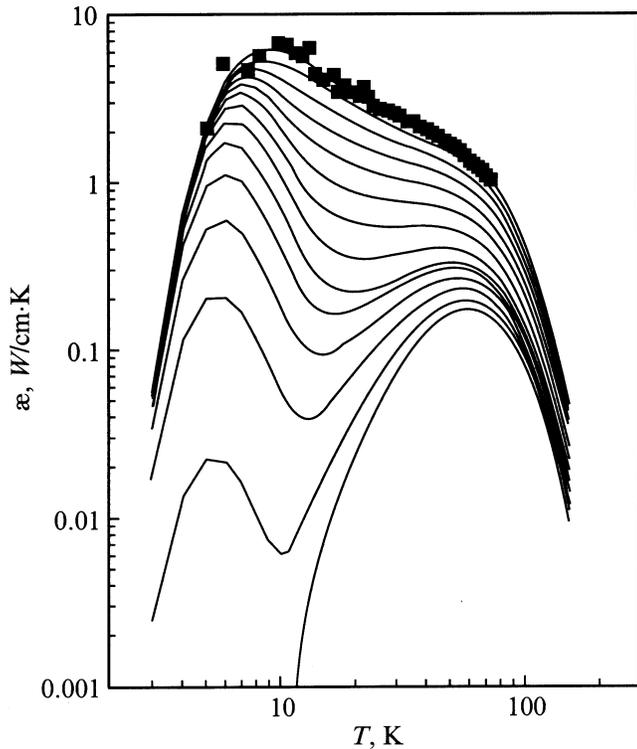
$$\tau_0(T) = \kappa_0(T)/C_V(T)v_f^2.$$

Здесь  $\kappa_0(T)$  — экспериментальное значение теплопроводности для чистого ZnSe (кривая 1 на рис. 1), а теплоемкость вычисляется по формуле (2). При вычислении теплопроводности ZnSeNi отождествим время релаксации фонона с величиной  $\tau_0(T)$  и учтем вклад в тепловой поток лишь тех фононов, для которых неэффективен новый механизм рассеяния, связанный с наличием примеси никеля. Поэтому при вычислении теплоемкости учтем вклад в теплоемкость лишь тех фононов, частоты которых лежат вне интервала  $\omega_0 - \Delta\omega < \omega < \omega_0 + \Delta\omega$ . В результате получим простое выражение для оценки теплопроводности ZnSeNi

$$\kappa(T) = \kappa_0(T)(1 - I(\omega_0 - \Delta\omega, \omega_0 + \Delta\omega)/I(0, \infty)),$$

$$I(a, b) = \int_a^b d\omega \omega^2 g(\omega) v_f^2(\omega) \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}. \quad (3)$$

В (3) учтена зависимость скорости акустического фонона от частоты. Мы промоделировали эту зависимость исходя из выражения для спектра одномерной цепочки:  $v(q) \sim \sin qa(\omega_{\max}a = \pi/2)$ . Поэтому в формуле (3) положили  $v_f(\omega) \sim \sqrt{1 - (\omega/\omega_{\max})^2}$ . Выражение (3) позволяет вычислить теплопроводность фононной системы, в которую включен дополнительный механизм рассеяния, настолько эффективный в некотором интервале фононных частот, что вкладом этих фононов в тепловой поток можно пренебречь. При этом необходимо знать лишь теплопроводность и фононный спектр исходной системы, а также интервал частот, в котором существен новый механизм рассеяния. Этот интервал частот фиксируется двумя параметрами:  $\omega_0$  и  $\Delta\omega$ , которые являются

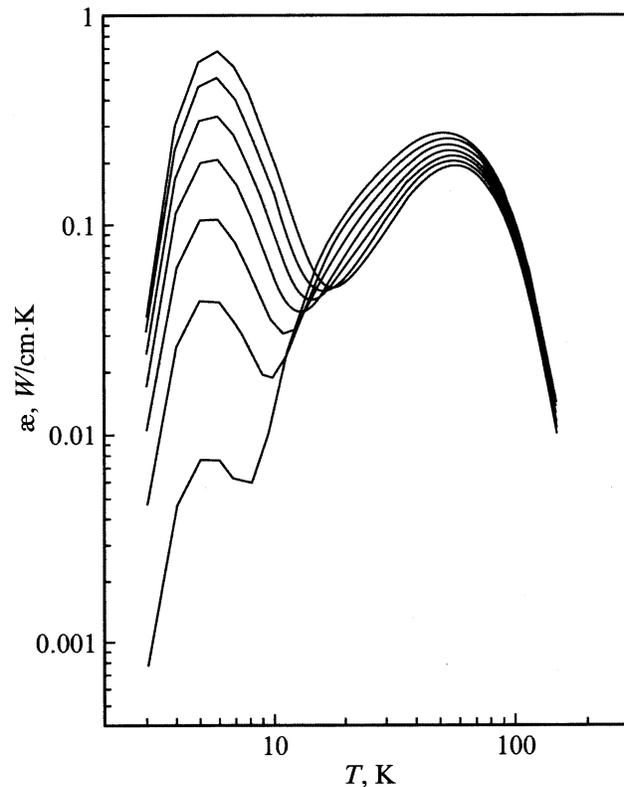


**Рис. 3.** Температурные зависимости теплопроводности. Точки — эксперимент для чистого ZnSe [2]. Сплошные кривые — результаты модельного расчета. Центр выделенного интервала фоновых частот  $\omega_0 = 68$  К, полуширина интервала частот  $\Delta\omega$  меняется от нуля (верхняя кривая) до 65 К (нижняя кривая) с шагом 5 К.

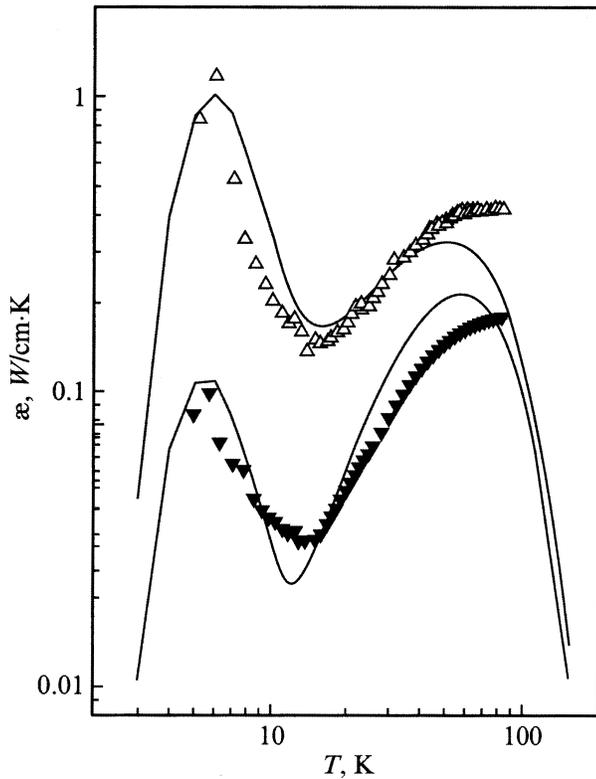
подгоночными параметрами нашей феноменологической теории. Предполагается, что все существенные изменения в фоновом спектре приходятся на этот интервал частот, в котором эффективен новый механизм рассеяния.

Мы произвели расчеты теплопроводности фоновонного газа в рамках нашей модели, взяв в качестве исходной системы чистый ZnSe (образец № 1 [2]). Температурная зависимость теплопроводности представлена экспериментальными точками (темные квадраты) на рис. 1. Плотность состояний фононов взята из работы [3] (рис. 2). При вычислении теплоемкости мы ограничились областью низких температур и учли лишь акустическую ветвь фоновонного спектра. Эксперименты [2] показывают, что при легировании ZnSe атомами никеля появляется мощный дополнительный механизм рассеяния, который может привести к понижению теплопроводности на два порядка. Для феноменологического описания этого явления вводим интервал частот, в котором фононы испытывают аномально большое рассеяние. При этом полагаем, что ширина этого интервала — монотонно возрастающая функция концентрации никеля. Таким образом, наша модель содержит два подгоночных параметра: положение центра интервала  $\omega_0$  и полуширина интервала  $\Delta\omega$ . Результаты модельных расчетов

представлены на рис. 3–5. На рис. 3 изображена серия расчетных кривых, каждая из которых соответствует параметру  $\omega_0 = 68$  К и значениям полуширины, которые меняются от 0 до 65 К с шагом 5 К. Расчетная кривая, отвечающая значению  $\Delta\omega = 0$ , проходит через экспериментальные точки, соответствующие чистому ZnSe. С ростом параметра  $\Delta\omega$  на кривой зависимости теплопроводности от температуры появляется уплотнение, которое переходит в ярко выраженный минимум. При  $\Delta\omega = 55$  К значение теплопроводности в минимуме на два порядка меньше теплопроводности чистого ZnSe. Наличие характерного минимума теплопроводности объясняется следующим образом. При очень низких температурах, когда преобладает рассеяние на границе, длина свободного пробега фонона не зависит от температуры и теплопроводность возрастает вместе с ростом теплоемкости. Это происходит потому, что с ростом температуры возбуждаются фононы с частотами  $\omega < \omega_0 - \Delta\omega$ , для которых неэффективен новый механизм рассеяния. С дальнейшим увеличением температуры начинают возбуждаться фононы из интервала частот  $\omega_0 - \Delta\omega < \omega < \omega_0 + \Delta\omega$ , которые не вносят вклада в теплопроводность. В то же время с ростом температуры уменьшается вклад в теплопроводность фононов с частотами  $\omega < \omega_0 - \Delta\omega$  вследствие увеличения рассеяния, поэтому теплопроводность уменьшается. С дальнейшим



**Рис. 4.** Температурные зависимости теплопроводности (расчетные кривые). Параметр  $\Delta\omega = 55$  К. Значения параметра  $\omega_0$  меняются от 62 К (нижняя кривая) до 74 К (верхняя кривая) с шагом 2 К.



**Рис. 5.** Температурные зависимости теплопроводности. Светлые треугольники — экспериментальные точки для образца № 3 [2] (концентрация Ni  $3.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), расчетная кривая соответствует выделенному интервалу частот  $22 < \omega < 109 \text{ K}$ . Темные треугольники — экспериментальные точки для образца № 4 [2] (концентрация Ni  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), расчетная кривая соответствует выделенному интервалу частот  $11 < \omega < 125 \text{ K}$ .

повышением температуры начинают возбуждаться фононы с частотами  $\omega > \omega_0 + \Delta\omega$ , для которых неэффективен новый механизм рассеяния. Поэтому в данном интервале температур теплопроводность проходит через минимум и начинает возрастать. Глубина минимума с ростом параметра  $\Delta\omega$  увеличивается.

На рис. 4 представлена серия кривых, демонстрирующих зависимость теплопроводности от температуры при различных значениях параметра  $\omega_0$ . Кривые (начиная с нижней) соответствуют полуширине интервала частот  $\Delta\omega = 55 \text{ K}$  и положению центра полосы, которое меняется с шагом  $2 \text{ K}$  от  $62$  до  $74 \text{ K}$ . Как следует из наших расчетов, со сдвигом центра выделенной полосы частот  $\omega_0$  в область больших значений положение минимума на кривой сдвигается в сторону больших температур. При этом на порядок возрастает значение теплопроводности при температуре минимума.

На рис. 5 расчетные кривые сопоставлены с экспериментальными данными. Верхняя кривая (светлые треугольники) соответствует интервалу частот  $22 < \omega < 109 \text{ K}$ . Экспериментальные точки [2] относятся к образцу № 3 с концентрацией никеля  $3.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Нижняя кривая (темные треугольники)

соответствует интервалу частот  $11 < \omega < 125 \text{ K}$ . Экспериментальные данные [2] относятся к образцу № 4 с концентрацией никеля  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . В обоих случаях центр выделенной полосы частот имеет значение  $\omega_0 \cong 67 \text{ K}$ . Таким образом, наши расчеты показывают, что для того, чтобы подавить вклад в теплопроводность от тепловых фононов (и понизить значение теплопроводности на два порядка) при температуре  $15 \text{ K}$ , необходимо включение нового мощного механизма рассеяния, который эффективен в широком интервале фононных частот ( $2\Delta\omega \cong 100 \text{ K}$ ). Трудно представить себе причину, по которой могли бы наблюдаться резонансные пики рассеяния в столь широком интервале частот. Тем более что, сделав предположение о том, что сечение рассеяния фонона в выделенном интервале частот бесконечно велико, мы получили заведомо заниженное значение этого интервала. Поэтому мы считаем нереалистичным предположение авторов [2] о том, что резонансное рассеяние фононов на модах, индуцированных атомами никеля, приводит к минимумам теплопроводности в ZnSeNi. Мы полагаем, что причиной подавления фононного вклада в теплопроводность может служить либо включение некоего нового механизма рассеяния, эффективного в этом интервале частот, либо перестройка фононного спектра в указанном интервале частот. Поскольку перестройка фононного спектра приводит к изменению плотности фононных состояний, для дальнейшего изучения этой проблемы были бы полезны измерения температурных зависимостей теплоемкости в кристаллах ZnSe, легированных никелем.

## Список литературы

- [1] G.A. Slack. Phys. Rev. B **6**, 10, 3791 (1972).
- [2] В.И. Соколов, А.Т. Лончаков. Письма в ЖЭТФ **73**, 11, 708 (2001).
- [3] K. King, M. Balkonski, M.A. Nusimovici. Phys. Stat. Sol. (b) **72**, 1, 229 (1975).