

# Низкотемпературная релаксация в кристалле $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$

© В.В. Гудков<sup>\*,\*\*</sup>, А.Т. Лончаков<sup>\*\*\*</sup>, В.И. Соколов<sup>\*\*\*</sup>, И.В. Жевстовских<sup>\*\*\*</sup>, В.Т. Суриков<sup>\*\*\*\*</sup>

\* Российский государственный профессионально-педагогический университет,  
620012 Екатеринбург, Россия

\*\* Уральский государственный технический университет (УПИ),  
620002 Екатеринбург, Россия

\*\*\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\*\*\*\* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: gudkov@imp.uran.ru

В кристалле  $\text{ZnSe}$ , допированном ионами  $\text{V}^{2+}$  в малой концентрации ( $5.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), обнаружены низкотемпературные аномалии поглощения быстрой поперечной и продольной ультразвуковых волн. Эти аномалии интерпретированы как проявление эффекта Яна–Теллера. Восстановлена температурная зависимость времени релаксации  $3d$ -электронов примеси.

Работа выполнена по плану РАН (тема № г.р. 01.02.006 133395), при частичной поддержке РФФИ (грант № 04-02-96094-р2004 урал\_a).

PACS: 43.35.+d, 61.72.Vv, 64.70.Kb

## 1. Введение

Интерес к исследованию свойств полупроводников, допированных  $3d$ -элементами, стимулируется их возможным применением в оптоэлектронике и спинтронике (см. монографию [1] и ссылки в ней). Информация об энергетических состояниях  $3d$ -примеси является весьма важной и должна быть отправной точкой при описании физических явлений в таких кристаллах. В тетраэдрическом или октаэдрическом окружении примесь, обладающая орбитально вырожденными  $3d$ -состояниями, понижает энергию кристалла за счет возникновения локальных искажений решетки и снятия вырождения. Это явление известно как эффект Яна–Теллера. В соединениях переходных металлов искажения решетки в конечном итоге приводят к структурному фазовому переходу, т.е. к кооперативному эффекту Яна–Теллера. Детальное описание этого эффекта и обсуждение экспериментальных результатов можно найти в обзоре [2] и монографиях [3–5].

Традиционными методами, используемыми для исследования эффекта Яна–Теллера, являются спектры электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения и люминесценции. В ходе ультразвуковых экспериментов вследствие малой энергии фононов не удается реализовать переходы между основным и возбужденными состояниями. Тем не менее исследование кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$  [6] показало, что переходы между расщепленными за счет деформаций низкоэнергетическими состояниями могут проявиться в ультразвуковых экспериментах. При этом появляется возможность по форме температурной зависимости поглощения восстановить время релаксации, а с помощью модельных расчетов определить ряд важных параметров  $3d$ -электронной системы: высоту потенциального барьера,

деформационный потенциал и некоторые другие. Формула, по которой восстанавливалась температурная зависимость времени релаксации  $\tau(T)$ , не была приведена авторами работы [6], но она может быть легко получена в виде

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left( \frac{\alpha_m T_m}{\alpha_r(T) T} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{\alpha_m T_m}{\alpha_r(T) T} \right)^2 - 1}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — круговая частота ультразвука;  $\alpha_r$  — вклад релаксационного процесса в полное поглощение ультразвука  $\alpha$ ;  $T_m$  — температура, при которой наблюдается максимум поглощения. При выводе этой формулы предполагалось, что  $\alpha_r$  описывается следующим выражением:

$$\alpha_r = \frac{k_0 \Delta C}{2 C_0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где  $k_0 = \omega/v_0$ ,  $v_0$  — фазовая скорость при некоторой температуре  $T_0$ ;  $C_0 = \rho v_0^2$  — динамический модуль упругости, связанный с рассматриваемой модой;  $\rho$  — плотность материала;  $\Delta C$  — разность между нерелаксированным и релаксированным модулями упругости. В работе [6] неявно предполагалось, что  $T_m$  с достаточной степенью точности соответствует условию  $\omega \tau = 1$ , т.е. температуре, при которой фактор  $\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$  достигает максимального значения. Это предположение весьма существенно, так как в действительности  $\Delta C/C_0$  также имеет температурную зависимость, которая представляется как  $E/kT$ , где  $E$  — константа размерности энергии,  $k$  — постоянная Больцмана. Таким образом, выражение (1) справедливо, строго говоря, при относительно высоких температурах.

Данный метод восстановления  $\tau(T)$  был применен нами при исследовании аномалий поглощения ультразвука в кристаллах  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  [7] и  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  [8]. В этих кристаллах пик поглощения наблюдался при

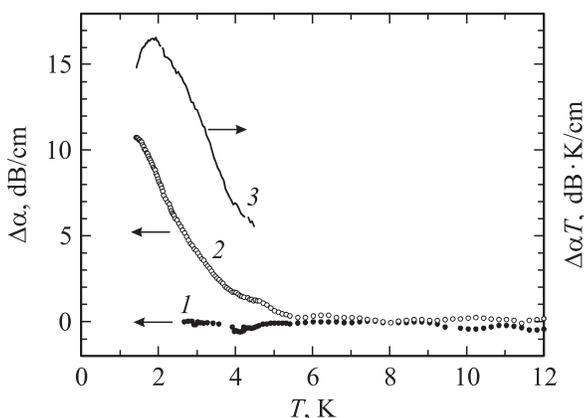
температурах 13–18 К, что позволяло с точностью не хуже 7% считать, что  $T_m$  соответствует температуре, при которой  $\omega\tau = 1$ . Было установлено, что в интервале 1.4–25 К время релаксации меняется приблизительно на три порядка. В рамках представлений о релаксации в  $3d$ -электронной системе, сформированной с учетом эффекта Яна–Теллера, это обстоятельство можно объяснить сменой механизма релаксации: термической активацией при высоких температурах и квантовым туннелированием через потенциальный барьер — при низких. Представлялось интересным исследовать кристаллы с другими примесями  $3d$ -элементов, проявляющие эффект Яна–Теллера в этой же матрице. С этой целью были выполнены ультразвуковые исследования кристалла  $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ . В настоящей работе изложены результаты измерений поглощения ультразвука в этом кристалле.

## 2. Эксперимент

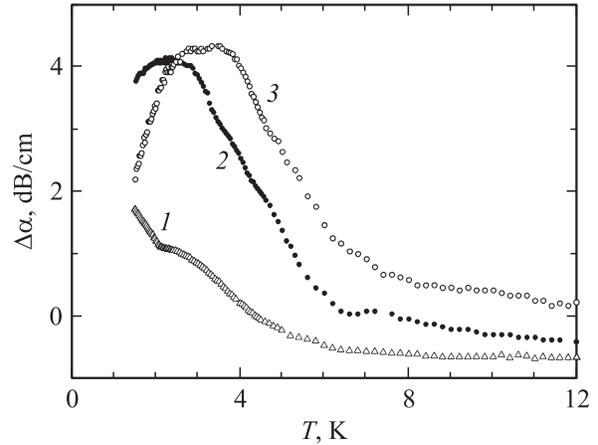
Монокристалл  $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$  был выращен в Институте физики твердого тела РАН методом Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа [9]. Концентрация примеси  $n_V = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  была определена методом масс-спектрологии (Spectromass 2000) с индуктивно связанной плазмой.

Измерения поглощения ультразвука выполнены на импульсной высокочастотной установке, обеспечивающей точность измерения поглощения не менее 0.02 dB. Ультразвуковые радиоимпульсы длительностью 0.7  $\mu\text{s}$  распространялись вдоль направления [110]. В этом направлении образец имел длину 4.76 мм. Использовались частоты 52, 156 и 270 МГц.

Напомним, что модули упругости можно рассматривать как комплексные величины. В этом случае по-



**Рис. 1.** Температурные зависимости поглощения ультразвуковых волн, распространяющихся в кристалле  $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$  вдоль оси [110]. Кривая 1 соответствует медленной поперечной моде, измеренной на частоте 55 МГц, 2 — быстрой поперечной моде, измеренной на частоте 52 МГц, 3 — произведению релаксационного поглощения быстрой моды на температуру.  $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(T_0)$ ,  $T_0 = 8$  К.



**Рис. 2.** Температурные зависимости поглощения продольных ультразвуковых волн, распространяющихся в кристалле  $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$  вдоль оси [110]. Кривая 1 получена на частоте 52 МГц, 2 — на частоте 156 МГц, 3 — на частоте 270 МГц.  $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(T_0)$ ,  $T_0 = 16$  К. Кривая 1 смещена вниз на 0.7 dB/cm.

глощение волны связано с мнимой частью того модуля, действительная часть которого определяет фазовую скорость данной моды. Низкотемпературные аномалии поглощения были обнаружены для быстрой поперечной моды, скорость которой определяется действительной частью модуля  $C_{44}$  (рис. 1), и для продольной моды, связанной с модулем  $C_l = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ . Величина поглощения быстрой поперечной моды была настолько большой, что провести измерения удалось только на частоте 52 МГц. Поглощение продольной моды всегда меньше поглощения быстрой поперечной за счет того, что  $C_{44}$  входит в  $C_l$  только слагаемым. Поэтому измерения на продольных волнах удалось выполнить и на более высоких частотах. Из рис. 1 и 2 видно, что на частоте 52 МГц наблюдается только высокотемпературное крыло пика поглощения, и температура 1.4 К оказалась недостаточной, чтобы зарегистрировать его максимум. На более высоких частотах пик фиксируется достаточно хорошо. В поглощении медленной поперечной моды, скорость которой определяется модулем  $C_{st} = (C_{11} - C_{12})/2$ , низкотемпературных аномалий не обнаружено.

## 3. Обсуждение

Существенным обстоятельством, отличающим кристалл  $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$  от  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , является то, что пик поглощения наблюдается при значительно более низкой температуре. В этом случае применение формулы (1) оказалось невозможным из-за того, что температурная зависимость  $\Delta C/C_0 \propto 1/T$  сдвигает пик поглощения в область низких температур относительно максимума, определяемого фактором  $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ .

Для вывода формулы, пригодной для определения времени релаксации и при низких температурах, умножим правую и левую части выражения (2) на  $T$

$$\alpha_r T = \frac{k_0 E}{2k} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (3)$$

В правой части этого уравнения от температуры зависит только фактор  $\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ , имеющий максимум при температуре, соответствующей условию  $\omega \tau = 1$ . Обозначим ее как  $T_1$ . Значение  $T_1$  легко найти, умножив  $\alpha_r = \alpha(T) - \alpha(T_0)$  на температуру. Здесь  $\alpha(T)$  — экспериментальные данные,  $\alpha(T_0)$  — значение поглощения при температуре  $T_0$ , где кривая  $\alpha(T)$  вышла на уровень фонового поглощения (т.е. поглощения, обусловленного иными механизмами). При этом предполагается, что фоновое поглощение при температурах  $T \leq T_0$  неизменно. Из выражения (3) видно, что  $T_1$  будет соответствовать максимуму кривой  $[\alpha(T) - \alpha(0)]T$ . Таким образом, введя обозначение  $\alpha_1 = \alpha_r(T_1)$ , можно записать

$$\alpha_1 = \frac{k_0 E}{4 k T_1}. \quad (4)$$

Разделив уравнение (2) на уравнение (4), получим

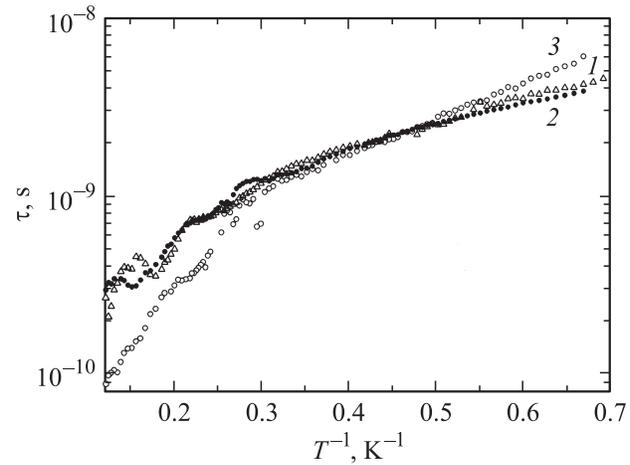
$$\frac{\alpha_r(T)}{\alpha_1} = 2 \frac{T_1}{T} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (5)$$

Решая это уравнение относительно  $\tau$ , получим выражение, содержащее в правой части только величины, измеряемые в ходе эксперимента,

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left( \frac{\alpha_1 T_1}{\alpha_r(T) T} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{\alpha_1 T_1}{\alpha_r(T) T} \right)^2 - 1}. \quad (6)$$

Знак перед корнем выбирается на основе представлений о температурной зависимости времени релаксации: при повышении температуры время релаксации должно уменьшаться. В результате знак „+“ берется для  $T < T_1$ , а знак „-“ — для  $T > T_1$ . Кривая 3 на рис. 1 показывает, как по максимуму  $\alpha_r(T)T$  на частоте 52 МГц можно определить  $T_1$ . Оказалось, что для 52 МГц  $T_1 = 1.85$  К, для 156 МГц  $T_1 = 3.55$  К, а для 270 МГц  $T_1 = 3.95$  К. Отметим, что пики поглощения на 156 и 270 МГц наблюдались приблизительно при 2 и 3 К соответственно.

Обработка результатов измерения поглощения ультразвука с применением выражения (6) показана на рис. 3. Характер кривой  $\tau(T^{-1})$  аналогичен данным, полученным ранее для ZnSe:Ni<sup>2+</sup> [7] и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> [8]. В логарифмической шкале это линейные зависимости с изменением наклона при температуре, соответствующей смене механизма релаксации: термической активации при высоких температурах и туннелированию через потенциальный барьер — при низких. Отметим, что в ZnSe:Ni<sup>2+</sup> время релаксации приблизительно на порядок, а в ZnSe:Cr<sup>2+</sup> — на два порядка больше, чем в ZnSe:V<sup>2+</sup>. Температура изменения наклона также



**Рис. 3.** Время релаксации как функция обратной температуры. Кривая 1 получена на основе данных для быстрой поперечной моды на частоте 52 МГц, 2 — для продольной моды на частоте 156 МГц, 3 — для продольной моды на частоте 270 МГц.

отличается для всех этих кристаллов. Скорость релаксации, обусловленная термической активацией, задается выражением (см., например, [2])

$$\tau^{-1} = 2\nu_0 e^{-V_0/kT}, \quad (7)$$

где  $\nu_0$  — константа размерности частоты,  $V_0$  — высота барьера. Значение  $V_0$  определяет наклон прямой  $\tau(T^{-1})$  в высокотемпературной области. Подбор этого наклона, а значит, и оценка барьера по зависимостям  $\tau(T^{-1})$  дали следующие результаты:  $V_0 = 5.6$  см<sup>-1</sup> для ZnSe:V<sup>2+</sup>,  $38$  см<sup>-1</sup> для ZnSe:Cr<sup>2+</sup> и  $60$  см<sup>-1</sup> для ZnSe:Ni<sup>2+</sup>. Очевидно, что меньшее время релаксации в кристалле ZnSe:V<sup>2+</sup> связано с тем, что механизм туннелирования через низкий потенциальный барьер включается при более низких температурах, а само туннелирование через такой барьер происходит легче, чем в ZnSe:Cr<sup>2+</sup> и ZnSe:Ni<sup>2+</sup>.

## 4. Заключение

Основными результатами наших исследований ZnSe:V<sup>2+</sup> являются следующие. На частотах порядка 10<sup>8</sup> Hz обнаружен пик релаксационного поглощения ультразвука при температурах ниже 4 К, который по аналогии с аномалиями поглощения в кристаллах ZnSe:Ni<sup>2+</sup> и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> естественно интерпретировать как проявление эффекта Яна–Теллера. Модифицирована методика определения времени релаксации. Восстановлена температурная зависимость времени релаксации, показавшая, что этот параметр существенно меньше измеренного ранее в кристаллах ZnSe:Ni<sup>2+</sup> и ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

Авторы признательны Н.Н. Колесникову за изготовление кристалла, использованного в настоящей работе.

## Список литературы

- [1] K.A. Kikoin, V.N. Flerov. Transition metal impurities in semiconductor: electronic structure and physical properties. World Scientific, Singapore (1994). 349 p.
- [2] M.D. Sturge. Solid state physics. Academic Press, N.Y.–London (1967). V. 20. P. 92.
- [3] И.Б. Берсукер. Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Наука, М. (1987). 344 с.
- [4] B. Luthi. Physical acoustics in the solid state. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2004). 426 p.
- [5] I.B. Bersuker. The Jahn–Teller effect. Cambridge University Press, Cambridge (2006). 632 p.
- [6] M.D. Sturge, J.T. Krause, E.M. Gyorgy, R.C. Le Craw, F.R. Merritt. Phys. Rev. **155**, 218 (1967).
- [7] V. Gudkov, A. Lonchakov, V. Sokolov, I. Zhevstovskikh, N. Gruzdev. Phys. Status Solidi B **242**, R 30 (2005).
- [8] V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, V.I. Sokolov, I.V. Zhevstovskikh. Phys. Rev. B **73**, 035 213 (2006).
- [9] М.П. Кулаков, А.Ф. Фадеев, Н.Н. Колесников. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 39 (1986).