

Низкотемпературная релаксация в кристалле ZnSe:V²⁺

© В.В. Гудков^{*,**}, А.Т. Лончаков^{***}, В.И. Соколов^{***}, И.В. Жевстовских^{***}, В.Т. Суриков^{****}

* 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 ZnSe, допированном ионами V²⁺ 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 Al₂O₃:Ni³⁺ [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 ω — круговая частота ультразвука; α_r — вклад релаксационного процесса в полное поглощение ультразвука α ; T_m — температура, при которой наблюдается максимум поглощения. При выводе этой формулы предполагалось, что α_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; ρ — плотность материала; ΔC — 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 ZnSe:Ni²⁺ [7] и ZnSe:Cr²⁺ [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 μs 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-

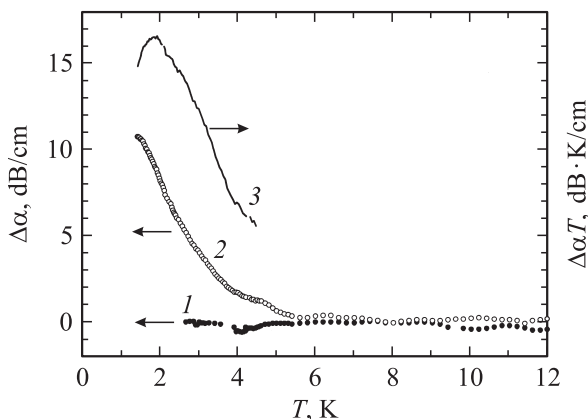


Рис. 1. Температурные зависимости поглощения ультразвуковых волн, распространяющихся в кристалле $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ вдоль оси [110]. Кривая 1 соответствует медленной поперечной моде, измеренной на частоте 55 МГц, 2 — быстрой поперечной моде, измеренной на частоте 52 МГц, 3 — произведению релаксационного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

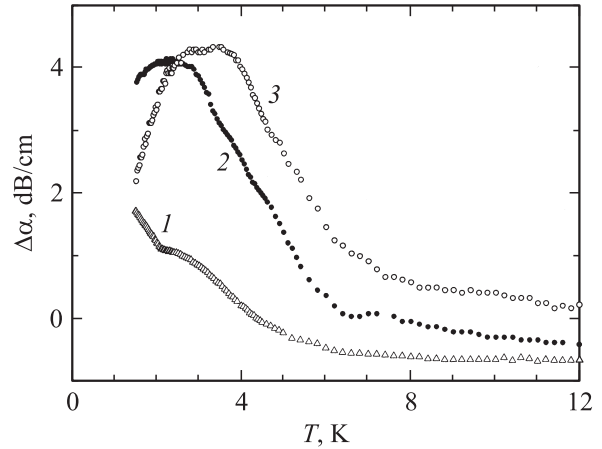


Рис. 2. Температурные зависимости поглощения продольных ультразвуковых волн, распространяющихся в кристалле $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ вдоль оси [110]. Кривая 1 получена на частоте 52 МГц, 2 — на частоте 156 МГц, 3 — на частоте 270 МГц. $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(T_0)$, $T_0 = 16$ К. Кривая 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 τ , 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:Ni²⁺ [7] и ZnSe:Cr²⁺ [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:Ni²⁺ время релаксации приблизительно на порядок, а в ZnSe:Cr²⁺ — на два порядка больше, чем в ZnSe:V²⁺. Температура изменения наклона также

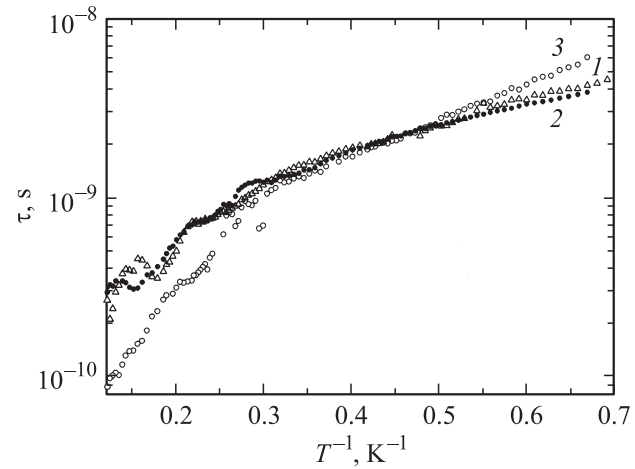


Рис. 3. Время релаксации как функция обратной температуры. Кривая 1 получена на основе данных для быстрой поперечной моды на частоте 52 МГц, 2 — для продольной моды на частоте 156 МГц, 3 — для продольной моды на частоте 270 МГц.

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 ν_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⁻¹ для ZnSe:V²⁺, 38 см⁻¹ для ZnSe:Cr²⁺ и 60 см⁻¹ для ZnSe:Ni²⁺. Очевидно, что меньшее время релаксации в кристалле ZnSe:V²⁺ 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:Cr²⁺ и ZnSe:Ni²⁺.

4. Заключение

Основными результатами наших исследований ZnSe:V²⁺ являются следующие. На частотах порядка 10⁸ Hz обнаружен пик релаксационного поглощения ультразвука при температурах ниже 4 К, который по аналогии с аномалиями поглощения в кристаллах ZnSe:Ni²⁺ и ZnSe:Cr²⁺ 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:Ni²⁺ и ZnSe:Cr²⁺.

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).