

Особенности поглощения и фазовой скорости ультразвука вблизи низкотемпературного фазового перехода, индуцированного 3d-примесью в кристалле ZnSe

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

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

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

E-mail: gudkov@imp.uran.ru

Приведены результаты температурных исследований поглощения и скорости ультразвука в диапазоне частот 33–268 МГц в кристаллах ZnSe:Ni и ZnSe:Cr. Проанализирована частотная зависимость пика поглощения и получено значение энергии возбужденного состояния иона Ni²⁺. Выделен динамический вклад в эффективный модуль упругости, на основе чего получены температурные зависимости отрелаксированного и неотрелаксированного модулей.

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

1. Введение

Недавно методом нейтронной дифрактометрии в кристалле ZnSe обнаружен индуцированный примесью Ni низкотемпературный фазовый переход [1], исследованный в дальнейшем и ультразвуковыми методами. Было установлено [2], что при $T \approx 14$ К наблюдаются максимум поглощения и минимум фазовой скорости ультразвука, причем с понижением T смягчается упругий модуль C_{44} [3]. Структурные фазовые переходы, как правило, приводят к заметным изменениям комплексных модулей упругости в непосредственной окрестности T_c . Однако достаточно широкая температурная область их изменений в ZnSe:Ni и частотная зависимость положения обнаруженных аномалий по шкале температур потребовали дальнейшего изучения эффекта решеточной неустойчивости. Для установления степени общности этого явления были проведены измерения ультразвуковых характеристик кристалла ZnSe, содержащего ионы другого 3d-элемента, а именно Cr. Результатам этих исследований посвящена настоящая работа.

2. Эксперимент

Монокристаллы ZnSe:3d с концентрацией примесей Ni ($5.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) и Cr ($1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) были выращены по методу Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа. Исследованные образцы имели форму параллелепипеда со сторонами несколько миллиметров. Измерения фазовой скорости и поглощения продольного ультразвука были выполнены на ультразвуковой установке, работающей по принципу перестраиваемого по частоте ультразвукового моста, в интервале частот от 33 до 268 МГц при $T = 4.2\text{--}160$ К. Ультразвуковые волны возбуждались и регистрировались пьезопреобразователями из LiNbO₃. Методика исследований, принятые допущения и их обоснования

приведены в [2]. В обсуждаемых далее экспериментах использовались продольные волны, распространяющиеся вдоль кристаллографической оси [110]. В этом случае эффективный модуль упругости, т. е. комплексная величина, определяющая скорость v и поглощение Γ ультразвука в соответствии с формулами

$$v = \sqrt{\frac{\text{Re}\{C_{\text{eff}}\}}{\rho}},$$

$$\Gamma = \frac{\omega}{2v} \frac{\text{Im}\{C_{\text{eff}}\}}{\text{Re}\{C_{\text{eff}}\}} = \frac{\omega}{2\rho v^3} \text{Im}\{C_{\text{eff}}\}, \quad (1)$$

является линейной комбинацией всех независимых компонент тензора модулей упругости кубического кристалла: $C_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$; ρ — плотность материала, ω — круговая частота волны.

3. Результаты

В ходе исследований кристалла ZnSe:Ni установлено, что с ростом частоты пик поглощения (рис. 1) и минимум скорости ультразвука заметно смещаются в область высоких температур. В работе [2] по температуре, соответствующей минимуму скорости ультразвука определялась T_c . Минимум или излом кривой $v(T)$ и пик $\Gamma(T)$ часто наблюдаются при фазовых переходах. Проанализирована возможная природа пика поглощения. Он мог быть результатом флуктуаций параметра порядка вблизи критической температуры, как например, в [4], т. е. напрямую связан с фазовым переходом. В этом случае сильная частотная зависимость его положения не наблюдалась бы. В легированных кристаллах максимум $\Gamma(T)$ может быть следствием релаксации в системе электронных уровней примесных центров [5]. При этом

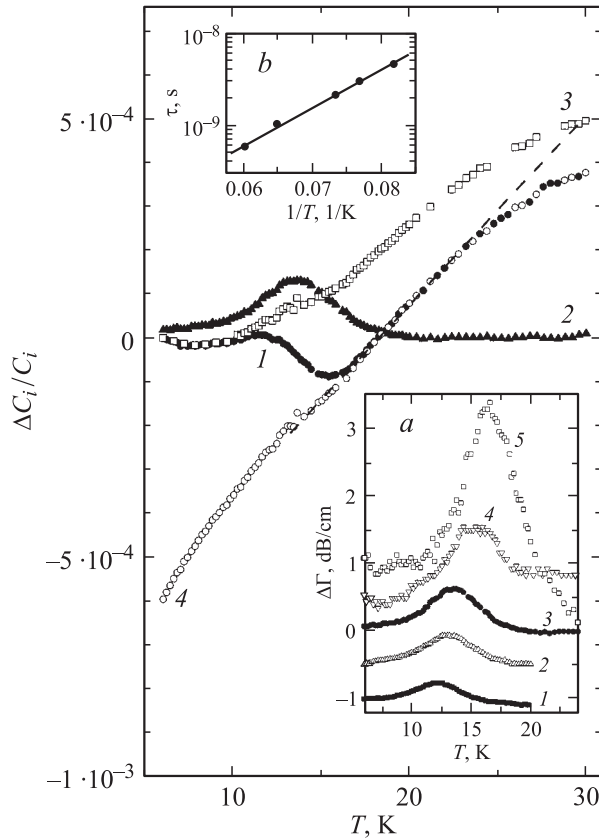


Рис. 1. Температурные зависимости модулей упругости кристалла ZnSe:Ni, измеренные на частоте 74 МГц. $\Delta C_i = C_i(T) - C_i(0)$, где $C_i(0)$ — значение данного модуля при экстраполяции кривой до 0 К. Кривая 1 соответствует $C_i = \text{Re}\{C_{\text{eff}}\}$, 2 — $C_i = \text{Im}\{C_{\text{eff}}\}$, 3 — $C_i = C_U$, 4 — C_R . Вставка *a* — температурные зависимости поглощения $\Delta\Gamma = \Gamma(T) - \Gamma(5\text{ К})$, смещенные по вертикали относительно кривой 3. Кривая 1 соответствует частоте 33 МГц, 2 — 53, 3 — 74, 4 — 156, 5 — 268 МГц. Вставка *b* — зависимость времени релаксации от обратной температуры в логарифмической шкале.

поглощение ультразвука может быть записано как

$$\Gamma = \frac{A}{kT} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где A — параметр, слабо зависящий от T ; k — постоянная Больцмана и τ — время релаксации. Максимум $\Gamma(T)$ соответствует условию $\omega\tau = 1$. Поэтому измерения, выполненные на разных частотах, позволяют получить температурную зависимость τ . На вставке *b* рис. 1 показана зависимость времени релаксации от обратной температуры в логарифмической шкале. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Это значит, что в нашем случае, как и в [5], реализуется механизм релаксации через возбужденные состояния примесного центра: $\tau(T) \propto \exp(\Delta/kT)$. Здесь $\Delta = 3.5\text{ meV}$ — энергия возбужденного состояния иона Ni^{2+} относительно основного, определенная из угла наклона прямой на вставке *b* рис. 1. Происхождение такого уровня может

быть обусловлено эффектом Яна–Теллера для основного состояния 3T_1 иона Ni^{2+} в тетраэдрическом окружении. Проявление этого эффекта недавно было обнаружено в ходе исследования теплопроводности полупроводников II-VI:3d [6].

Поскольку поглощение ультразвука является динамическим эффектом, мы исследовали возможность определения динамического вклада в действительную составляющую модуля упругости. Эффективный упругий модуль с учетом динамического вклада в соответствии с работой [7] может быть описан в терминах τ , отрелаксированного C_R и „мгновенного“ (неотрелаксированного) C_U модулей как

$$c_{\text{eff}} = C_U - \frac{\Delta C}{1 + \omega^2 \tau^2} (1 - i\omega\tau) = C_R + \frac{\Delta C}{1 + \omega^2 \tau^2} (\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau), \quad (3)$$

где $\Delta C = C_U - C_R \ll C_U, C_R, \text{Re}\{C_{\text{eff}}\}$. Ясно, что C_U и C_R — действительные величины и они являются предельными значениями C_{eff} как функции параметра $\omega\tau$: $C_U = C_{\text{eff}}(\infty)$ и $C_R = C_{\text{eff}}(0)$. Тогда выражение для поглощения имеет вид

$$\Gamma = \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C_U} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C} \text{Rek} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4)$$

где $k = \omega/v - i\Gamma$ — комплексное волновое число, а из-за малости $C_U - C_R$ в качестве C можно рассматривать C_U, C_R или $\text{Re}\{C_{\text{eff}}\}$. Это соотношение с учетом (2) дает возможность выразить τ как функцию T, Γ и ω . Более того, поскольку максимум Γ достигается при $\omega\tau = 1$, τ можно записать как функцию измеряемых на эксперименте величин

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left(\frac{\Gamma_m T_m}{\Gamma T} \pm \sqrt{\frac{\Gamma_m^2 T_m^2}{\Gamma^2 T^2} - 1} \right), \quad (5)$$

где Γ_m — максимум $\Gamma(T)$, а T_m — температура, при которой он достигается. Уравнения (3) и (4) также позволяют представить $C_U(T)$ и $C_R(T)$ как функции измеряемых величин

$$C_U = \text{Re}C_{\text{eff}} + 2 \frac{\Gamma}{\text{Rek}} \frac{C}{\omega\tau}, \quad C_R = \text{Re}C_{\text{eff}} - 2 \frac{\Gamma}{\text{Rek}} C\omega\tau. \quad (6)$$

На рис. 1 показаны результаты измерений и их обработки в соответствии с формулами (5) и (6). Видно, что минимум, обнаруженный на кривой температурной зависимости действительной части C_{eff} , отсутствует как на кривой $C_U(T)$, так и $C_R(T)$. Из этого следует, что минимум $C_{\text{eff}}(T)$ имеет динамическую природу и не связан напрямую с фазовым переходом. Критической температуре, по-видимому, соответствует изменение характера кривой $C_R(T)$ — отклонение от линейной зависимости несколько выше 20 К.

Исследования кристалла ZnSe:Cr показали, что при низких температурах также наблюдается максимум $\Gamma(T)$

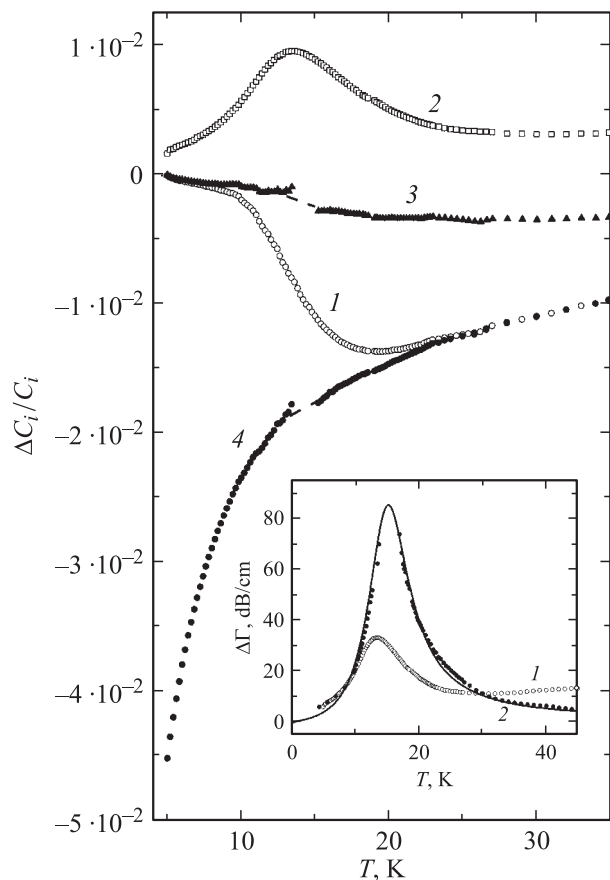


Рис. 2. Температурные зависимости модулей упругости кристалла ZnSe:Cr, измеренные на частоте 56 МГц. $\Delta C_i = C_i(T) - C_i(0)$, где $C_i(0)$ — значение данного модуля при экстраполяции кривой до 0 К. Кривая 1 соответствует $C_i = \text{Re}\{C_{\text{eff}}\}$, 2 — $C_i = \text{Im}\{C_{\text{eff}}\}$, 3 — $C_i = C_U$, 4 — $C_i = C_R$. Вставка: температурные зависимости поглощения $\Delta\Gamma = \Gamma(T) - \Gamma(0\text{ К})$ на частоте 56 МГц (кривая 1) и 157 МГц (кривая 2). Символы — эксперимент, сплошная кривая — подгонка по формуле $\Gamma = 0.4T / [(1 - T/14.75)^2 + 0.07]$. Кривая 1 смещена по вертикали относительно кривой 2.

(вставка на рис. 2), но характер $\nu(T)$ отличается от измеренной в ZnSe:Ni. Полученные с использованием формул (2)–(6) зависимости показаны на рис. 2. Видно, что модуль C_U при понижении температуры ужесточается, тогда как в ZnSe:Ni он сначала смягчается, а ниже 10 К слабо зависит от T . В то же время модуль C_R , как в ZnSe:Ni, испытывает сильное смягчение. На наш взгляд, это может быть связано с тем, что разные 3d-ионы приводят к различным типам ян-теллеровских искажений: тетрагональным в ZnSe:Cr [8] и, по-видимому, в тригональным в ZnSe:Ni.

4. Заключение

Анализ частотной зависимости максимума $\Gamma(T)$ позволил определить значение энергии возбужденного уровня иона Ni^{2+} относительно основного, которое со-

ставило 3.5 MeV. Высказано предположение о ян-теллеровской природе этого возбужденного состояния. Получены температурные зависимости отрелаксированного и неотрелаксированного моделей упругости в кристаллах ZnSe:Ni и ZnSe:Cr. Показано, что на этих зависимостях отсутствует минимум, наблюдаемый на кривых $\nu(T)$, свидетельствуя о том, что данная аномалия обусловлена динамическим вкладом в эффективный модуль упругости и не связана напрямую с фазовым переходом.

Список литературы

- [1] В.И. Соколов, А.В. Лукоянов, И.А. Некрасов, Н.Б. Груздев, Е.А. Широков, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, А.Т. Лончаков, А.В. Соколов, В.И. Анисимов. XXXIII Совещ. по физике низких температур. Тез. докл. секций S и N. Екатеринбург (2003). С. 278.
- [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] S. Zherlitsyn, G. Bruls, A. Goltsev, B. Alavi, M. Dressel. Phys. Rev. B **59**, 21, 13 861 (1999).
- [5] K. Lassmann, Hp. Schad. Solid State Commun. **18**, 4, 449 (1976).
- [6] A.T. Lonchakov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev. 11th Int. Conf. on Phonon Scattering in Condensed Matter. Book of Abstracts. St.Petersburg, Russia (2004). P. 222.
- [7] M. Pomerantz. Proc. IEEE **53**, 10, 1438 (1965).
- [8] T.L. Estle, W.C. Holton. Phys. Rev. **150**, 1, 159 (1966).