

Адиабатические модули упругости в кристаллах $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$

© 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 кристаллах $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ (концентрация примеси $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$ ($9.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) в интервале 1.4–100 К измерены температурные зависимости модулей упругости C_{44} , $(C_{11} - C_{12})/2$ и $C_l = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ на частоте 52 и 156 МГц. Восстановлены температурные зависимости адиабатических модулей упругости. Установлено, что смягчение симметричных модулей наблюдается лишь в кристалле с примесью, имеющей орбитально вырожденные состояния.

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

Первые работы по исследованию эффекта Яна–Теллера ультразвуковыми методами в основном были посвящены температурным зависимостям поглощения [1–3]. Одним из важных результатов этих исследований оказалась возможность по форме кривой поглощения восстановить температурную зависимость τ — времени релаксации $3d$ -электронной подсистемы примеси. Моделирование этой зависимости позволило определить механизмы релаксации и ряд важных физических параметров, высоту потенциального барьера, деформационный потенциал и некоторые другие. Детально процедура восстановления $\tau(T)$ описана в монографии [4].

Дополнительная информация может быть получена из данных о температурных зависимостях фазовой скорости ультразвуковых волн определенной поляризации или связанных с ними компонент тензора упругих модулей (см., например, [5]). Локальные деформации решетки являются результатом изменения определенных сил, действующих между ян-теллеровским ионом и окружением. Направление этих сил задает тип вибронных мод и характер локальных деформаций. В кристаллах, имеющих структуру цинковой обманки, в силу симметричных соображений допускаются моды ε - и τ_2 -типа. Возникающие при этом деформации имеют тетрагональный или тригональный тип соответственно. На макроскопическом уровне изменение локальных сил проявляется в изменении определенного упругого модуля [6]. Таким образом, тип локальных деформаций коррелирует с модулем, который изменяется. Иными словами, измерение температурных зависимостей таких феноменологических параметров, как упругие модули,

дает возможность определить тип вибронных мод и характер локальных искажений, т.е. получить информацию о параметрах, заданных на уровне элементарной ячейки. Это оказывается возможным, поскольку локальные деформации понижают симметрию окружения примеси, и это проявляется в соответствующем симметричном упругом модуле. В кристаллах, имеющих структуру цинковой обманки, смягчение модуля C_{44} указывает на тригональные деформации, а модуля $C_{st} = (C_{11} - C_{12})/2$ — на тетрагональные. Упругие модули могут быть измерены с высокой точностью (порядка 10^{-6}), поэтому влияние примесей даже малой концентрации может быть исследовано в ультразвуковом эксперименте.

Исходные данные таких экспериментов относятся к динамическим модулям, т.е. к модулям, зависящим от частоты. В теоретических расчетах, в которых рассматривается внутренняя или свободная энергия, в результате дифференцирования получают частотно-независимые модули: адиабатические C^S или изотермические C^T .

Взаимодействие ультразвука с какой-либо подсистемой кристалла может носить резонансный либо релаксационный характер. В экспериментальных работах, указанных выше, признаков резонансного взаимодействия обнаружено не было. Поэтому в дальнейшем будем обсуждать релаксационный характер взаимодействия. В этом случае в окрестности $\omega\tau = 1$ (ω — циклическая частота) наблюдаются аномалии поглощения α и фазовой скорости v ультразвука. Поглощение имеет форму пика, а изменение скорости отражает переход динамического модуля C от релаксационного $C^R = C(\omega\tau \rightarrow 0)$ к нерелаксированному $C^U = C(\omega\tau \rightarrow \infty)$. Удобно представить динамический модуль упругости C как сумму вклада от релаксационного процесса C_r и остальной

части C_b . Вторая составляющая также может иметь релаксационный характер, но с существенно отличным временем релаксации τ_b , а значит, иметь аномалии в другой области температур. В случае $\omega\tau_b \gg 1$ C^U представляет модуль, близкий к адиабатическому, а при $\omega\tau_b \ll 1$ C^R — модуль, близкий к изотермическому.

На частотах порядка 10^8 Hz в большинстве случаев можно считать, что C_b является адиабатическим, поэтому если определить зависимость $C^U(T)$, то она была бы температурной зависимостью адиабатического модуля упругости C^S в данном кристалле.

Ранее нами был предложен способ определения зависимостей $C^U(T)$ и $C^R(T)$ [7]. Он предполагает измерение поглощения $\alpha(T)$ и скорости $v(T)$ ультразвука и расчет модулей по формулам

$$\frac{C^U - C_0}{C_0} = 2 \left[\frac{\Delta v(T)}{v_0} + \frac{\alpha_r(T)}{k_0} \frac{1}{\omega\tau} \right], \quad (1)$$

$$\frac{C^R - C_0}{C_0} = 2 \left[\frac{\Delta v(T)}{v_0} - \frac{\alpha_r(T)}{k_0} \omega\tau \right], \quad (2)$$

где $k_0 = \omega/v_0$ — волновое число, α_r — вклад релаксационного процесса в общее поглощение. В наших экспериментах $\alpha_r = \alpha(T) - \alpha(0)$, где $\alpha(0) = \alpha(T \rightarrow 0)$ — экстраполированное на нулевую температуру значение поглощения. Динамический модуль C_0 и фазовая скорость v_0 определены при некоторой температуре T_0 .

Данная процедура, а также метод восстановления $\tau(T)$ были применены нами при исследовании кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ [7] и $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ [8]. В этих кристаллах было обнаружено смягчение симметричных модулей: C_{44} в кристалле, допированном Ni, и $C_{st} = (C_{11} - C_{12})/2$ — в кристалле с примесью Cr. В рамках представлений об эффекте Яна–Теллера это обстоятельство можно объяснить возникновением тригональных и тетрагональных деформаций в окрестности примеси, имеющей орбитально вырожденные $3d$ -состояния. Представлялось интересным исследовать влияние других примесей $3d$ -элементов, как имеющих, так и не имеющих орбитально вырожденные состояния в этой же матрице. С этой целью были выполнены ультразвуковые исследования кристаллов $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ с триплетным основным состоянием 4T_1 (электронная конфигурация e^2t^1) и $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$, основное состояние которого синглетное ${}^6A_1(e^2t^3)$ [9]. В настоящей работе изложены результаты этих исследований.

2. Эксперимент

Монокристаллы $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$ были выращены в Институте физики твердого тела РАН методом Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа [10]. Концентрации примесей $n_V = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $n_{\text{Mn}} = 9.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ были определены методом масс-спектрологии (Spectromass 2000) с индуктивно связанной плазмой.

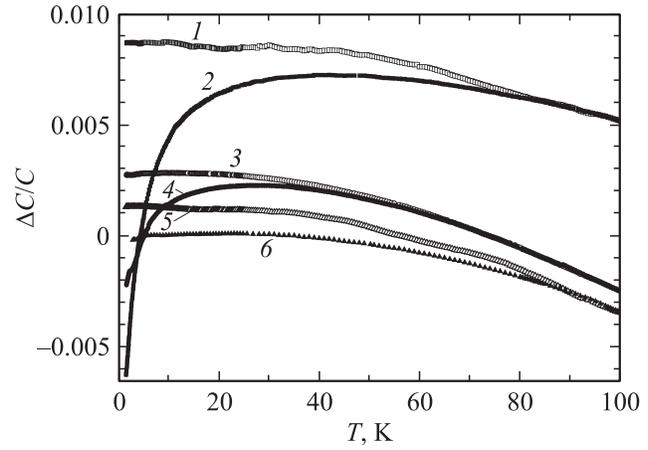


Рис. 1. Температурные зависимости динамических модулей упругости. 1 — $\Delta C_{44}/C_{44}$ в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$; 2 — $\Delta C_{44}/C_{44}$ в $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$; 3 — $\Delta C_1/C_1$ в $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$; 4 — $\Delta C_1/C_1$ в $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$; 5 — $\Delta C_{st}/C_{st}$ в $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$; 6 — $\Delta C_{st}/C_{st}$ в $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$. Частота 52 MHz. $\Delta C_i/C_i = (C_i(T) - C_i(T_0))/C_i(T_0)$. Для кристалла $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ $T_0 = 4.2$ K. Графики для кристалла $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$ смещены так, чтобы одинаковые модули разных кристаллов совпадали при $T = 100$ K.

Измерения были выполнены на установке, работающей по принципу высокочастотного моста, обеспечивающей точность определения изменения поглощения в зависимости от внешнего параметра (в данном случае — температуры) не менее 0.02 dB, а скорости — порядка 10^{-6} . Ультразвуковые радиопульсы длительностью 0.7 μs распространялись вдоль направления [110]. В этом направлении образцы имели длину около 5 mm. Использовались несущие частоты 52 и 156 MHz.

Время релаксации определялось по формуле

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left(\frac{\alpha_1 T_1}{\alpha_r(T) T} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_1 T_1}{\alpha_r(T) T} \right)^2 - 1}, \quad (3)$$

где T_1 — температура, при которой $\omega\tau = 1$, $\alpha_1 = \alpha_r(T_1)$.

Низкотемпературное смягчение (рис. 1) было обнаружено для модулей C_{44} и $C_1 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ в кристалле с примесью V. Очевидно, что смягчение модуля C_1 происходит за счет того, что C_{44} входит в C_1 слагаемым. Важным обстоятельством является то, что модуль C_{st} смягчения не проявил. Следовательно, локальные деформации в кристалле $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ имеют тригональный тип. Также не проявили смягчения и все модули кристалла с примесью Mn, подтверждая ян-теллеровскую природу ультразвуковых аномалий в кристаллах $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$, $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$.

Рис. 2 и 3 показывают температурные зависимости релаксированных и нерелаксированных модулей в кристалле $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$, полученные в результате обработки данных о поглощении и скорости ультразвука по формулам (1)–(3). Видно, что на частоте 156 MHz

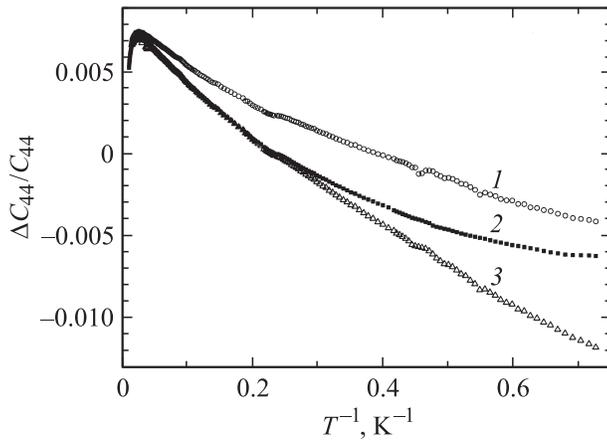


Рис. 2. Нерелаксированный (адиабатический), динамический, измеренный на частоте 52 МГц, и релаксированный модуль C_{44} в кристалле $ZnSe:V^{2+}$ как функции обратной температуры. 1 — $\Delta C_{44}^U/C_{44}$, 2 — $\Delta C_{44}/C_{44}$, 3 — $\Delta C_{44}^R/C_{44}$. $\Delta C_{44}^i/C_{44} = (C_{44}^i(T) - C_{44}(T_0))/C_{44}(T_0)$, $T_0 = 4.2$ К.

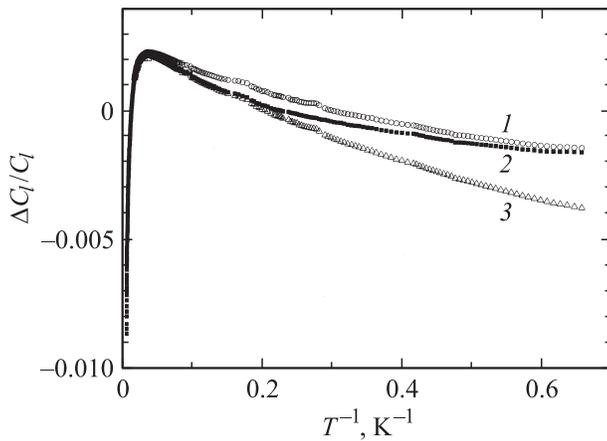


Рис. 3. Нерелаксированный (адиабатический), динамический, измеренный на частоте 156 МГц, и релаксированный модуль C_1 в кристалле $ZnSe:V^{2+}$ как функции обратной температуры. 1 — $\Delta C_1^U/C_1$, 2 — $\Delta C_1/C_1$, 3 — $\Delta C_1^R/C_1$. $\Delta C_1^i/C_1 = (C_1^i(T) - C_1(T_0))/C_1(T_0)$, $T_0 = 4.2$ К.

динамический модуль упругости в исследованном интервале температур трансформируется из релаксированного в нерелаксированный. На частоте 52 МГц этого не происходит в полной мере, поскольку с частотой температура T_1 уменьшается, а вместе с ней понижается и температура области такой трансформации.

3. Заключение

К основным результатам наших исследований кристаллов $ZnSe:V^{2+}$, $ZnSe:Mn^{2+}$ можно отнести следующие.

Показано, что низкотемпературного смягчения модулей не наблюдается в кристалле с синглетным со-

стоянием $3d$ -примеси, что поддерживает интерпретацию обнаруженных в кристаллах $ZnSe:V^{2+}$, $ZnSe:Ni^{2+}$ и $ZnSe:Cr^{2+}$ аномалий как проявление эффекта Яна–Теллера. Установлено, что локальные деформации в кристалле $ZnSe:V^{2+}$ имеют тригональный тип. Восстановлены температурные зависимости нерелаксированного (адиабатического) и релаксированного модулей упругости.

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

Список литературы

- [1] И.Б. Берсукер. ЖЭТФ **44**, 1577 (1963).
- [2] E.M. Gyorgy, M.D. Sturge, D.B. Fraser, R.C. Le Craw. Phys. Rev. Lett. **15**, 19 (1965).
- [3] M.D. Sturge, J.T. Krause, E.M. Gyorgy, R.C. Le Craw, F.R. Merritt. Phys. Rev. **155**, 218 (1967).
- [4] M.D. Sturge. Solid state physics. Academic Press, N.Y.–London (1967). V. 20. P. 92.
- [5] B. Luthi. Physical acoustics in the solid state. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2004). P. 119.
- [6] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов. ФТТ **28**, 2959 (1986).
- [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] K.A. Kikoin, V.N. Flerov. Transition metal impurities in semiconductor: electronic structure and physical properties. World Scientific, Singapore (1994). P. 163.
- [10] М.П. Кулаков, А.В. Фадеев, Н.Н. Колесников. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **22**, 39 (1986).