

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 Ni^{2+} . 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 $LiNbO_3$. 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

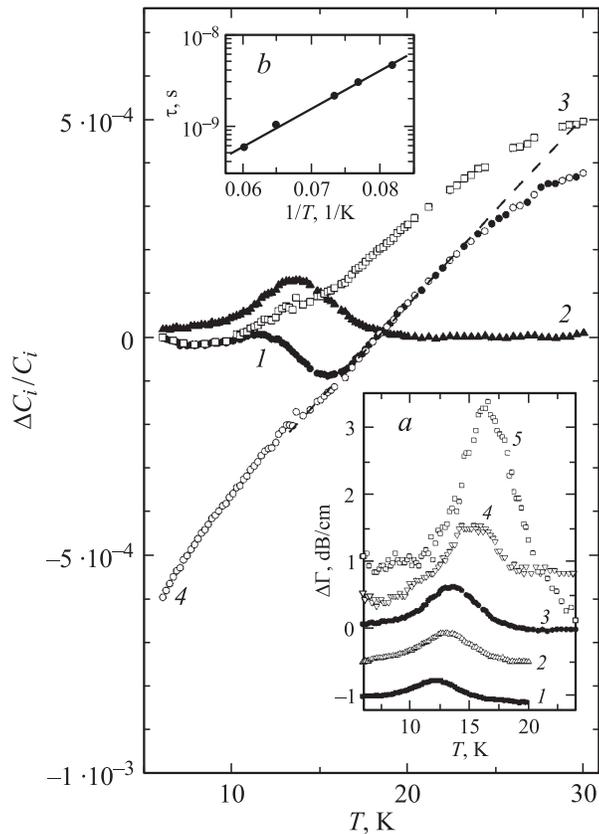


Рис. 1. Температурные зависимости модулей упругости кристалла ZnSe:Ni, измеренные на частоте 74 МГц. $\Delta C_i = C_i(T) - C_i(0)$, где $C_i(0)$ — значение данного модуля при экстраполяции кривой до 0 К. Кривая 1 соответствует $C_i = \text{Re}\{C_{\text{eff}}\}$, 2 — $C_i = \text{Im}\{C_{\text{eff}}\}$, 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 $\Gamma(T)$

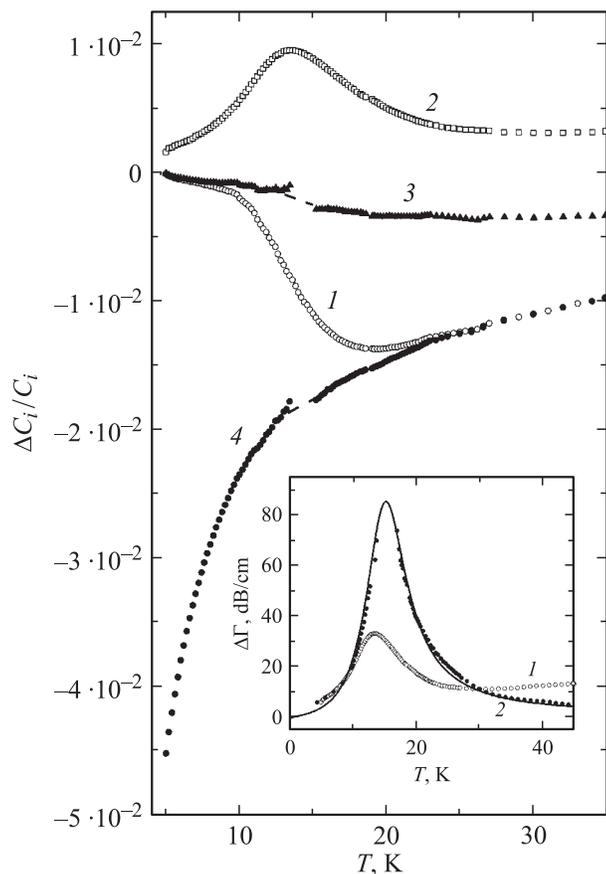


Рис. 2. Температурные зависимости модулей упругости кристалла ZnSe:Cr, измеренные на частоте 56 МГц. $\Delta C_i = C_i(T) - C_i(0)$, где $C_i(0)$ — значение данного модуля при экстраполяции кривой до 0 К. Кривая 1 соответствует $C_i = \text{Re}\{C_{\text{eff}}\}$, 2 — $C_i = \text{Im}\{C_{\text{eff}}\}$, 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).