

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОДОЛЬНОГО УЛЬТРАЗВУКА В α -ZnP₂ В ОБЛАСТИ 78–300 К

Л.А.Гайдук, С.В.Жерлицын, Л.Е.Сошников

1. Соединение дифосфид цинка тетрагональной модификации α -ZnP₂ проявляет необычные физические свойства: несоразмерная сверхструктура с периодом 60–30 nm наблюдается в широком температурном диапазоне 78–400 К, последовательность структурных фазовых переходов существует в том же интервале, обнаружены эффекты памяти и глобальный гистерезис [1–3]. Многие исследователи отмечают неоднозначность имеющихся экспериментальных данных, виртуальность фазовых преобразований и зависимость температур фазовых переходов от начальных условий эксперимента и скорости изменения температуры.

Исследования монокристаллов α -ZnP₂ ультразвуковыми методами благодаря их высокой чувствительности к фазовым преобразованиям способны дать важную информацию для выяснения характера и механизмов структурных преобразований и фазовых переходов.

2. α -ZnP₂ имеет сложную элементарную ячейку из восьми формульных единиц (24 атома) и состоящую из четырех слоев, параллельных плоскости *c* и повернутых относительно друг друга на 90°. Правильная упаковка слоев *abcd* нарушается присутствием двух или сингулярного одного дополнительных слоев, что приводит к тому, что эффективный средний по объему размер элементарной ячейки несколько отличается от суммы размеров четырех слоев, а в α -кристалле присутствует β -фаза [1].

Тепловое расширение кристалла имеет особенности в виде небольших плоских участков (ступенек или «плато»), которые наблюдаются на монотонных кривых зависимостей параметров решетки от температуры. В области «ступенек» параметры решетки обнаруживают гистерезис, а период сверхструктуры быстро изменяется, оставаясь постоянным между ступеньками, что послужило причиной определения несоразмерной фазы в области «плато» и соразмерной фазы между ступеньками [2], хотя в аналогичном случае авторы [4] определили фазы наоборот. Интенсивность сверхструктурного рефлекса растет при повышении температуры до максимального значения при $T \cong 300$ К и затем резко уменьшается, примерно совпадая по характеру кривой и температуре максимума с кривой пиротока [5].

По электрическим свойствам α -ZnP₂ принадлежит к широкозонным полупроводникам ($E_g \cong 2.2$ eV), и электронная подсистема несомненно оказывает влияние на физические свойства кристалла как вблизи структурных преобразований, так и в области существования несоразмерной фазы [6,7]. Кривая пиротока в несегнетоэлектрике α -ZnP₂ обусловлена, по-видимому, термостимулированными токами [6] лока-

лизованных на дефектах (доменных стенках, поверхностях раздела) носителей.

Упругие постоянные α -ZnP₂ смягчаются в области «ступенек», а в низкотемпературной области 78–200 К наблюдается гистерезис скорости ультразвука «глобального» характера [3,8]. Рентгенодифракционные и ультразвуковые исследования изоморфного соединения β -CdP₂ выявили более сложную картину поведения кристалла в области «плато» [9], и в настоящей работе проводится более тщательное исследование упругих свойств α -ZnP₂ в области температур ниже комнатной, где в основном проявляются аномалии.

3. Измерения скорости ультразвука проводились эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц и импульсно-фазовым методом на частоте 150 МГц вдоль кристаллографических направлений [001] и [110] монокристалла тетрагонального дифосфида цинка. Точность измерений абсолютных значений скорости звука не хуже 0.5%, точность измерений относительных изменений скорости звука $\sim 10^{-5}$. Измере-

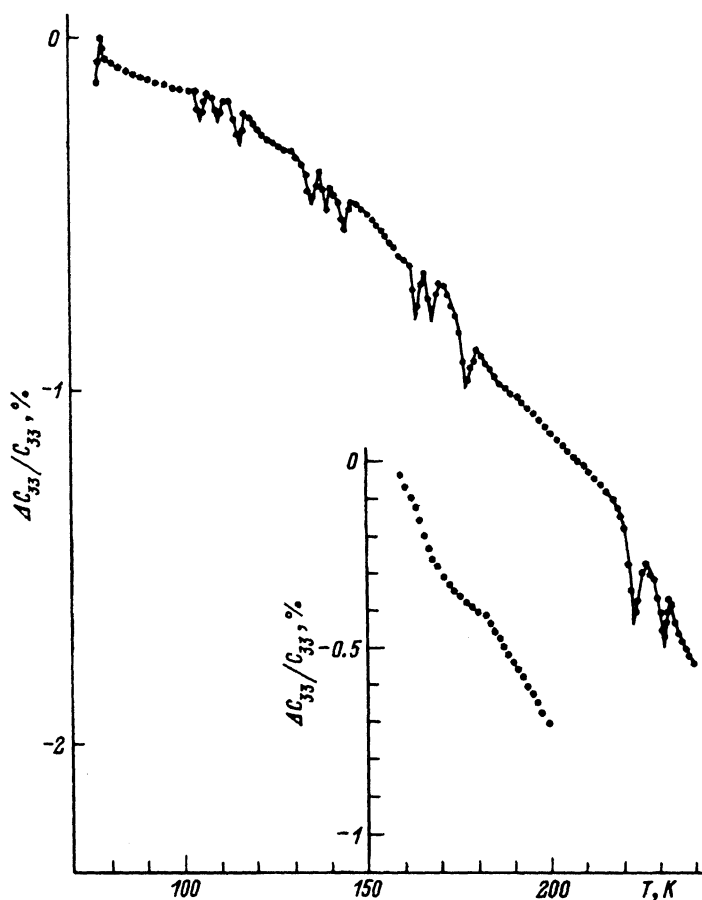


Рис. 1. Температурная зависимость продольного упругого модуля $C_{33}(T)$, измеренная эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц и импульсно-фазовым методом на частоте 150 МГц (вставка).

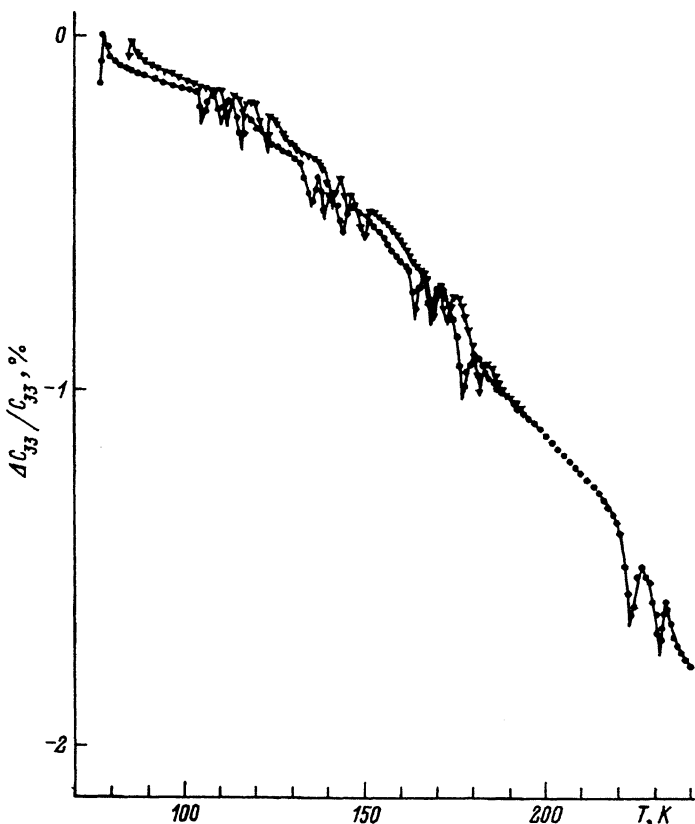


Рис. 2. Температурный гистерезис упругого модуля C_{33} (мода ν_{001}^{001}). Верхняя кривая получена при нагреве, нижняя — при охлаждении. Частота 10 МГц.

ния проводились в режиме медленного нагрева/охлаждения со скоростью 0.05–0.1 K/min и с выдержкой перед измерениями при температурах, близких к азотным, в течение 4–12 h при использовании эхо-импульсного метода, а также со скоростью 1–5 K/min при использовании импульсно-фазового метода. На рис. 1, 2 представлены типичные результаты измерений. Величина скорости продольного ультразвука как вдоль, так и перпендикулярно оси симметрии 4-го порядка (моды ν_{001}^{001} и ν_{110}^{110}) в общем медленно уменьшается при росте температуры. Модули упругости C_{33} и $C' = 1/2(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})$ изменяются на $\sim 2\%$ при изменении температуры от 78 K до комнатной. На кривых наблюдаются аномалии, которые имеют вид либо слабых изломов (импульсно-фазовый метод), либо трех (или двух при $T \cong 230$ K) близко расположенных небольших ($\sim 0.1\%$) острых минимумов. Между осцилляциями упругие модули изменяются почти линейно и имеют разные наклоны к оси температур. Картина аномалий эволюционирует с температурой. Если при $T \cong 230$ K наблюдается аномалия из двух минимумов, то при понижении температуры — три острых минимума; расположенный ниже по температуре минимум как бы расщепился на два, и расстояние между ними увеличивается при понижении температуры. Различие в результатах, полу-

ченных разными методами, вероятно, связано с разными условиями проведения эксперимента — скоростью изменения температуры и выдержкой образца при определенных температурах перед измерениями.

При измерениях в режиме нагрев/охлаждение в области низких температур (ниже 200 К) наблюдается ярко выраженный для моды ν_{001}^{001} (упругий модуль C_{33}) гистерезис «глобального» характера. Величина гистерезиса растет при понижении температуры и уменьшении скорости изменения температуры. Для моды ν_{110}^{110} (упругий модуль C') гистерезис выражен слабо.

4. «Дьявольская лестница» структурных фазовых переходов соразмерная-несоразмерная фаза в α -ZnP₂ [2] трактовалась в [1] как последовательность микрофаз ... $\alpha_{n-1}\beta$, $\alpha_{n-2}\beta$, ..., $\alpha\beta$, ..., $\alpha_n\beta_n$, ... с активными процессами преобразования фаз в области «плато». Резкие изменения периода модуляции и гистерезис параметра решетки в области ступенек, по-видимому, дают возможность рассматривать эту область как проявление сильного ангармонизма решетки. Мы предполагаем, что в области «плато» кристалл описывается моделью нелинейной решетки, которая представляет собой цепочку частиц, связанных в общем случае нелинейным взаимодействием и помещенных в потенциал подложки так, что каждая частица находится в асимметричном двухъямном потенциале (асимметричная φ^4 -модель) [10]. Решение более простого случая линейной цепочки в асимметричном двухъямном потенциале [11] описывает изоструктурный фазовый переход [12] со скачком параметра порядка в точке перехода. Таким образом, в нелинейной области система обнаруживает критическое поведение типа структурного фазового перехода 1-го рода.

На физические свойства широкозонных полупроводников сильно влияет концентрация носителей на уровнях прилипания [7]. Электроны (дырки), захваченные на ловушки, могут влиять на температуру структурного фазового перехода [6] и величину области существования несоразмерной фазы [13]. Время релаксации концентрации носителей на уровнях прилипания составляет, по оценкам, 5–300 мкс [7], что и является, по-видимому, причиной появления эффектов термической памяти и аномального глобального гистерезиса [14] в тетрагональном дифосфиде цинка.

Список литературы

- [1] Manolikas C., van Tendeloo J., Amelinckx S. // Phys. Status Solidi. 1986. V. 97A. N 1 P. 87–102.
- [2] Шелег А.У., Зарецкий В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 4. С. 166–169.
- [3] Шелег А.У., Сошников Л.Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3585–3587.
- [4] Зайнуллина Р.И., Миляев М.А., Устелемова Е.В., Власов К.Б., Сыромятников В.Н., Будрина Г.Л. // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 892–895.
- [5] Зуев В.А., Федотов В.Г., Бычков А.Г., Горыня Л.М., Федотова Л.И. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 2. С. 197–200.
- [6] Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. С. 264.
- [7] Мамин Р.Ф. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2609–2615.
- [8] Силявичюс Э., Рекнис Р., Самуленис В., Скрицкий В., Якимович В. // Лит. физ. сб. 1986. № 4. С. 501–503.
- [9] Зарецкий В.В., Сошников Л.Е., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 952–956.

- [10] Pnevmatikos St., Flytzanis N., Bishop A.R. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 19. P. 2829-2851.
 [11] Сошников Л.Е., Сайко А.П., Гусаков В.Е. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2447-2450.
 [12] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. С. 248.
 [13] Мамин Р.Ф., Тейтельбаум Г.Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3536-3540.
 [14] Мамин Р.Ф. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 1. С. 140-143.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Белоруссии
Минск

Поступило в Редакцию
1 марта 1994 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 36, № 9, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 9, 1994

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО АЗИДА ТАЛЛИЯ

А.Б.Гордиенко, Ю.Н.Журавлев, А.С.Поплавной

Азиды металлов, к которым относится и объект данного исследования TiN_3 , представляют собой большую группу ионно-молекулярных кристаллов, принадлежащих к энергетическим материалам [1]. Эти соединения, с одной стороны, кристаллохимически близки к бинарным галогенидам, а с другой — из-за наличия сложного аниона имеют и существенные отличия. Такое сочетание свойств позволяет рассматривать их как новый класс модельных систем в физике твердого тела.

В [2-4] рассмотрена электронная структура азидов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), а в [5] рассчитана зонная структура одного из представителей азидов тяжелых металлов, азид серебра — AgN_3 . В данной работе приведены результаты для TiN_3 . Как и в [4,5], вычисления проводились на основе теории функционала плотности [6], в смешанном базисе [7] с использованием псевдопотенциалов, сохраняющих норму [8]. Локализованный базис содержит s - и p -гауссовы функции на атомах азота и таллия, при этом, согласно методу расчета, учитывается порядка 700 плоских волн. Плотность состояний вычислялась по методу Фурье-интерполяции [9].

Азид таллия имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 6.208$ и $c = 7.355$ Å, кристаллическая структура изоморфна KN_3 [1], с двумя молекулами в элементарной ячейке, пространственная группа симметрии D_{4h}^{18} . Помимо тетрагональной для азид таллия возможны низкотемпературная орторомбическая и высокотемпературная кубическая фазы, которые в данной работе не рассматривались.

Зонная структура и плотность состояний TiN_3 приведены на рисунке. Нумерация непроводимых представлений соответствует [10]. Для сопоставления также приведены энергии молекулярных орбиталей изолированного азид-иона N_3^- [11].

Зонная структура азид таллия, как и азид серебра [5], в значительной степени отличается от азидов щелочных металлов [2,4]. В TiN_3