

## НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИФОСИДА КАДМИЯ

В. В. Зарецкий, Л. Е. Сошников, С. С. Хасанов,  
В. Ш. Шехтман

Проведены температурные измерения параметров решетки  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> в области температур 4—250 К и скорости ультразвука в области температур 78—250 К. Впервые в  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> обнаружены аномалии как при гелиевых температурах, так и в температурных областях «инварного эффекта».

Кристаллы с несоизмеримой фазой являются сейчас одним из наиболее интересных и активно исследуемых объектов в физике твердого тела. В этом плане широко исследовались кристаллы  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> и было показано, что они обладают интересными физическими свойствами, в том числе недавно обнаруженной в этом кристалле длиннопериодической модуляцией [1]. В [2] было показано, что аналогичную модулированную структуру имеет и  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>, изоморфный  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>. Наиболее примечательным является существование в этих кристаллах «инварного эффекта» наряду с дьявольской лестницей [1, 2]. В [3, 4] в результате ультразвуковых исследований монокристаллов  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> и  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> на кривых температурной зависимости скоростей ультразвука в областях температур, соответствующих «инварному эффекту», обнаружены аномалии. Несколько позже в [5], где проводились аналогичные измерения на этих же кристаллах, аномалии обнаружены только в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>. В настоящей работе проведены измерения параметров решетки  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> в области температур 4—250 К и скорости ультразвука в области температур 78—250 К.

### 1. Методика эксперимента

Ультразвуковые измерения проводились на приборе ИС-3, изготовленном в Институте физики СО АН СССР, эхоимпульсным методом на частоте 10 МГц по меткам времени, которые совмещались с определенным периодом высокочастотной составляющей. Образцы кристаллов  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> перед измерениями подвергались термическому отжигу и повторно отжигались после каждого цикла измерений. Кроме того, образцы перед началом измерений выдерживались при начальной температуре в течение  $\approx 4$  часов. Измерения проводились в режиме медленного нагрева со скоростью 1—2 К/час. Отсчет экспериментальных значений проводился через 0.5—1.0 К. Погрешность измерений относительного изменения скорости ультразвука не хуже 0.01 %.

Рентгенографические измерения с-параметра решетки  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> проводились с использованием рефлексов (00.24), (00.28) и (00.52) на CuK <sub>$\alpha$</sub> -, CuK <sub>$\beta$</sub> - и MoK <sub>$\alpha$</sub> -излучениях соответственно. Измерения проводились через 0.5—1.0 К со стабилизацией температуры не хуже 0.1 К. Точность измерений составляла  $0.5 \cdot 10^{-4}$  Å.

Величина скорости продольного ультразвука как вдоль, так и перпендикулярно оси симметрии 4-го порядка (моды  $v_{001}^{001}$  и  $v_{110}^{110}$ ) в целом медленно уменьшается с увеличением температуры (рис. 1). При температурах 97—100—105, 127—130—135, 193—194.5—199, 235—240 К наблюдаются аномалии в изменении скорости ультразвука, которые имеют вид трех (или двух при 235—240 К) близко расположенных минимумов. Между областями температур с аномальными изменениями имеются большие области с монотонным, близким к линейному, изменению скорости ультразвука с температурой. Наклоны участков кривой между аномальными

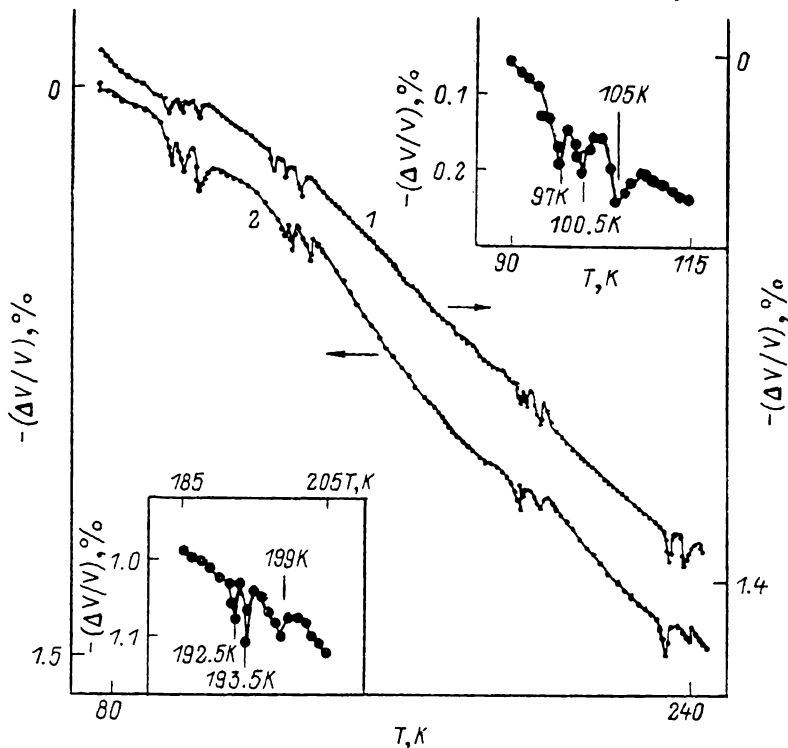


Рис. 1. Температурные зависимости относительных изменений скорости продольной ультразвуковой волны вдоль оси  $c$  (1) и перпендикулярно ей (2).

областями, особенно при низких температурах, отличаются. Обращает на себя внимание эволюция аномалий в  $v(T)$  с изменением температуры. Если в районе 230—240 К имеется два ярко выраженных минимума на кривой зависимости скорости ультразвука от температуры, то при понижении температуры в области 193—199 К нижний по температуре минимум как бы «расщепился» на два и здесь имеется уже три минимума. Величина «расщепления» увеличивается при понижении температуры от  $\Delta T \approx 1.0$  К при  $T=193$  К, до  $\Delta T \approx 2.5$  К при  $T=127$  К и  $\Delta T \approx 3.5$  К при  $T=97$  К. Следует отметить, что по величине аномалии в  $\beta\text{-CdP}_2$  значительно меньше аномалий, которые наблюдались нами в  $\alpha\text{-ZnP}_2$  при температурных ультразвуковых исследованиях [3]. В  $\alpha\text{-ZnP}_2$  величина минимумов на продольных ультразвуковых волнах составляет  $\approx 0.5\text{--}0.6\%$ , в то время как для  $\beta\text{-CdP}_2$  эта величина не превышает  $\approx 0.1\%$ .

На рис. 2 представлена температурная зависимость параметра решетки « $c$ »  $\beta\text{-CdP}_2$  в области температур 78—250 К. В некоторых областях температур наблюдается «инвариантный эффект» (отсутствие теплового расширения), что согласуется с экспериментальными результатами, полученными ранее [6]. Однако более тщательные исследования позволили обнаружить

новые особенности поведения параметра решетки в областях «инварного эффекта». Оказалось, что в областях «инварного эффекта» при температурах 97—105, 127—135, 193—199 К наблюдается скачок параметра решетки. Величина скачка мала и несколько различна в разных областях температур: от  $0.1 \cdot 10^{-3}$  до  $0.25 \cdot 10^{-3}$  Å (рис. 2). Характерно, что в интервалах температур, где наблюдаются скачки параметра решетки, на кривой температурной зависимости скорости ультразвука появляется третий мини-

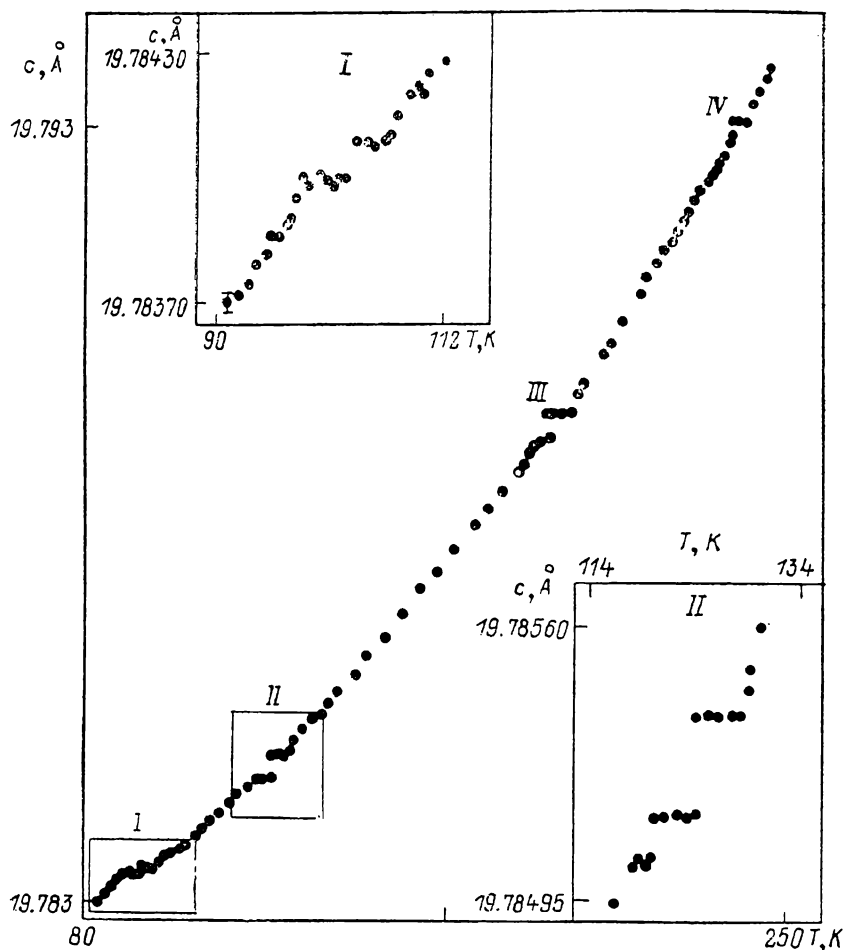


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки с  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>.

мум. В области «инварного эффекта» при 235—240 К не было обнаружено ни скачка параметра решетки, ни третьего минимума. Прямой и обратный ход по температуре при измерении параметров решетки позволил в области «инварного эффекта» обнаружить небольшой гистерезис (рис. 3).

Измерения при гелиевых температурах показали, что в области температур 78—60 К параметр решетки не изменяется, при понижении температуры от 60 до 40 К он растет и при дальнейшем уменьшении температуры вплоть до 4 К практически остается постоянным (рис. 4). Область «инварного эффекта» при 97—105 К на рис. 4 из-за большого температурного шага не показана.

### 3. Обсуждение результатов

Как было показано в [2], кристаллы  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> обладают длиннопериодической модуляцией с периодом того же порядка величины, что и в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> [7]. Следует отметить, что изменение параметров решетки [6], тепловых [8]

и упругих свойств с температурой кристаллов  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> аналогичны поведению этих свойств в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>, изоморфному  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>. Как было показано в [1], в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>, по крайней мере в области низких температур, наблюдается неполная дьявольская лестница. При этом в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> в температурных областях «инварного эффекта»  $q$  изменяется, а между ними остается постоянным ( $q$  — волновой вектор модуляции). Характер поведения макросвойств в  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>, вероятнее всего, таким же образом связан со смесью длиннопериодических фаз с изменением температуры, как и в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>. В областях температур, соответствующих «инварному эффекту», параметр решетки испытывает скачок, а на кривой зависимости ультразвука от температуры появляется третий минимум (рис. 1, 2). Возможно, при этой

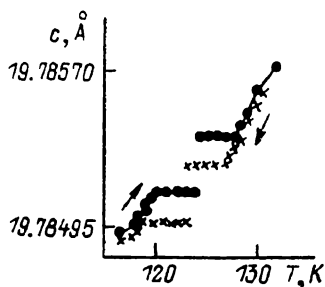


Рис. 3. Температурный гистерезис параметра решетки с  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> в области «инварного эффекта».

температуре в области «инварного эффекта» происходит фазовый переход из одной несоизмеримой фазы в другую несоизмеримую фазу. В настоящее время прямые данные, указывающие на такую смену фаз в  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>, отсутствуют и работы в этом направлении продолжаются.

Фазовые переходы несоизмеримая—несоизмеримая фаза рассматривались в [9]. Однако принятый в [9] механизм предполагает фазовый переход несоизмеримая—несоизмеримая фаза второго рода, что не согласуется с нашими результатами.

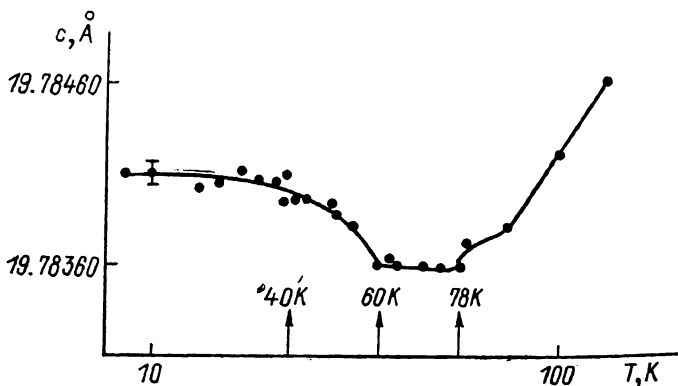


Рис. 4. Изменение параметра  $c$   $\beta$ -CdP<sub>2</sub> при гелиевых температурах.

Рентгенографические исследования  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> при низких температурах вплоть до 4 К показали, что этот кристалл остается тетрагональным и изменения сингонии не наблюдается. Как видно из рис. 4, в области температур 60—40 К в  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> коэффициент теплового расширения (КТР) становится отрицательным. Отрицательный КТР в физике твердого тела не такое уж редкое явление [10]. Отрицательные значения КТР, как указано в [10], появляются в результате дальнедействующих сил связи в кристалле. Появление отрицательного КТР можно ожидать скорее в веществах с открытой (рыхлой) структурой, чем в структурах с плотной упаковкой. Отрицательные или равные нулю КТР в области низких температур наблюдаются практически во всех тетраэдрически координированных полупроводниках типа A<sup>4</sup>, A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>, A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sup>5</sup> [10, 11]. Дифосфид кадмия как раз и принадлежит к полупроводникам с рыхлой структурой и тетраэдрической координации атомов в элементарной ячейке.

Таким образом, детальные исследования макроскопических (упругих) и микроскопических (параметров решетки) свойств  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> при изменении

температуры от 250 до 4 К выявили новые особенности поведения тетрагонального дифосфида кадмия в виде скачков параметра решетки и смягчения упругих постоянных кристалла в соответствующих скачкам температурных точках, а также аномальное тепловое расширение (отрицательный КТР  $\alpha_c$ ) при температурах 60—40 К. Отмеченные аномалии, по-видимому, связаны с процессами преобразования несоизмеримых структур.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Шелег А. У., Зарецкий В. В. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 4, с. 166—169.
- [2] Manolikas C., J. van Tendeloo, Amelinckx S. Phys. St. Sol., 1986, vol. A97, p. 87—102.
- [3] Шелег А. У., Сошников Л. Е. ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3685—3687.
- [4] Курячий В. Я. Автореф. канд. дис., 1984, Черновцы, Госуниверситет.
- [5] Силавичюс З., Рекнис Р., Самуленис В., Скрицкий В., Якимович В. Лит. физ. сб., 1986, № 4, с. 501—503.
- [6] Шелег А. У., Новиков В. П. ФТТ, 1982, т. 24, № 11, с. 3508—3512.
- [7] Зарецкий В. В., Шелег А. У. ФТТ, 1986, т. 28, № 1, с. 63—71.
- [8] Шелег А. У., Теханович Н. П., Якубенко Т. И. Изв. АН СССР, Неорганич. материалы, 1987, т. 23, № 5, с. 714—716.
- [9] Aizu K. J. Phys. Soc. Jap., 1985, vol. 54, N 11, p. 4213—4220.
- [10] Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел, 1974, М.: Наука. 290 с.
- [11] Шелег А. У., Новиков В. В., Зарецкий В. В. Системы особых температурных точек твердых тел. М.: Наука, 1986.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН БССР  
Минск

Поступило в Редакцию  
30 июля 1987 г.