

## Ультразвуковые исследования фазового перехода в ZnSe:Ni

В.В. Гудков<sup>1</sup>, А.Т. Лончаков<sup>2</sup>, И.В. Жевстовских<sup>2</sup>,  
В.И. Соколов<sup>2</sup>, Н.Б. Груздев<sup>2</sup>, С.Б. Петров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный профессионально-педагогический университет  
ул. Машиностроителей, 11, г. Екатеринбург, 620012, Россия  
E-mail: gudkov@imp.uran.ru

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН  
ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия

Статья поступила в редакцию 1 июня 2004 г.

Ультразвуковые эксперименты, выполненные на кристаллах ZnSe и ZnSe:Ni с концентрацией примеси  $5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , выявили предпереходные явления при температурах, значительно превышающих температуру структурного перехода ( $T_c = 14,5 \text{ К}$ ). Установлено, что модуль упругости  $C_{44}$  смягчается, а модули  $C_{11}$  и  $C_{12}$  становятся более жесткими по мере приближения к  $T_c$  со стороны высоких температур; деформациями, связанными с параметром порядка, являются поперечные деформации типа  $\epsilon_4$ . Дан краткий симметричный анализ возможностей образования тетрагональной фазы. Обсуждаются эффект Яна–Теллера и смещение зарядовой плотности на химических связях как вероятные причины низкотемпературного фазового перехода.

Ультразвукові експерименти, виконані на кристалах ZnSe і ZnSe:Ni з концентрацією домішки  $5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , виявили передперехідні явища при температурах, що значно перевищують температуру структурного переходу ( $T_c = 14,5 \text{ К}$ ). Встановлено, що модуль пружності  $C_{44}$  зм'якшується, а модулі  $C_{11}$  і  $C_{12}$  стають більш твердими в міру наближення до  $T_c$  з боку високих температур; деформаціями, зв'язаними з параметром порядку, є поперечні деформації типу  $\epsilon_4$ . Дано короткий симетрійний аналіз можливостей утворення тетрагональної фази. Обговорюються ефект Яна–Теллера і зсув зарядової щільності на хімічних зв'язках як ймовірні причини низькотемпературного фазового переходу.

PACS: 61.72.Vv, 43.35.+d, 64.70.Kb

### Введение

Возрастающий интерес к изучению полупроводников типа II–VI, допированных  $3d$ -элементами, обусловлен возможным упорядочением магнитных моментов примесей и использованием этих материалов в устройствах спинтроники. Недавно методами нейтронной дифрактометрии, дополненными ультразвуковыми исследованиями, обнаружен низкотемпературный структурный переход в селениде цинка, обусловленный примесью никеля [1]. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют, что это переход второго рода из кубической структуры типа цинковой обманки в тетрагональную. Природа обнаруженного перехода не вполне ясна,

поскольку он вызван примесями аномально малой концентрации ( $5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

При описании фазовых переходов рассматривают физические величины, которые являются производными термодинамических потенциалов по термодинамическим координатам. Экспериментально полученные зависимости этих производных от термодинамических параметров дают полезную информацию о типе перехода, его кинетике, а также служат критерием как феноменологических, так и микроскопических теоретических представлений. Одна из таких величин — тензор модулей упругости, представляющий собой вторую производную от свободной энергии  $F$  (при изотермическом процес-

се) или внутренней энергии  $U$  (при адиабатическом) по компонентам тензора относительных деформаций  $\varepsilon_i$ . (Здесь и далее используются обозначения Фойгта.) При структурных фазовых переходах компоненты тензора параметра порядка  $Q_j$  определенным образом связаны с деформациями  $\varepsilon_i$ . В работе [2] показано, что температурные зависимости модулей упругости в области структурных переходов второго рода, описываемые различными членам разложения  $F$ , а значит, и отражающими различный характер связи  $Q_j$  и  $\varepsilon_i$ , имеют качественные отличия. В случае перехода из кубической в тетрагональную фазу параметр порядка представляет собой скаляр  $Q = (c - a)/a$ , где  $a$  и  $c$  — параметры тетрагональной элементарной ячейки. Таким образом, по виду экспериментально полученных температурных зависимостей различных компонент тензора упругих модулей можно установить, какие из этих компонент испытывают наибольшее изменение в области перехода, определить тип деформаций, связанных с параметром порядка, и указать характер их связи. Модули упругости могут быть измерены в экспериментах двух типов: статических и динамических. Эксперименты первого типа предполагают изменение длины образца при приложении статических механических напряжений. Второй тип экспериментов основан на распространении акустических волн ультразвукового диапазона. Измеряемые при этом модули упругости являются динамическими, т.е. имеют зависящую от частоты добавку, в общем случае комплексную, и определяют фазовую скорость  $v$  и поглощение  $\Gamma$  ультразвуковой волны:

$$v_{\langle klm \rangle, p} = \sqrt{\frac{C_{\langle klm \rangle, p}}{\rho}}, \quad (1)$$

$$\Gamma_{\langle klm \rangle, p} = \frac{\omega}{2v_{\langle klm \rangle, p}} \frac{\text{Im} \{C_{\langle klm \rangle, p}\}}{\text{Re} \{C_{\langle klm \rangle, p}\}} = \frac{\omega}{2\rho v_{\langle klm \rangle, p}^3} \text{Im} \{C_{\langle klm \rangle, p}\},$$

где индекс  $p$  указывает на тип нормальной моды, распространяющейся вдоль оси  $\langle klm \rangle$ : в случае главных кристаллографических осей  $p = \ell$  для волны продольной поляризации,  $S1$  и  $S2$  — для двух поперечных мод,  $\rho$  — плотность материала,  $C_{\langle klm \rangle, p}$  — эффективный модуль упругости,  $\omega$  — круговая частота волны. Тензор упругих модулей кубического кристалла имеет три независимых компонента. В декартовой системе координат, связанной с его главными кристаллографическими осями, это  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ .

В работе [1] использованы продольные ультразвуковые волны, распространяющиеся вдоль оси

$\langle 110 \rangle$ . В этом случае эффективный модуль упругости представляет собой линейную комбинацию всех трех независимых компонент, заданных в системе координат, связанной с главными кристаллографическими осями:

$$C_{\langle 110 \rangle, \ell} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}). \quad (2)$$

Поперечными эффективными модулями для этого направления являются

$$C_{\langle 110 \rangle, S1} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \quad C_{\langle 110 \rangle, S2} = C_{44}, \quad (3)$$

поэтому, чтобы иметь более полное представление о кинетике и характере фазового перехода в ZnSe:Ni, в дополнение к кривым для продольных волн [1] в настоящей работе исследованы температурные зависимости поглощения и скорости поперечных волн, распространяющихся вдоль оси  $\langle 110 \rangle$ , на тех же образцах.

### Эксперимент

Измерения фазовой скорости и поглощения ультразвука выполнены на ультразвуковой установке, работающей по принципу перестраиваемого по частоте ультразвукового моста [3], на частотах  $f \approx 52$  и  $154$  МГц в интервале температур  $T$  4,2–160 К. Образцы ZnSe:Ni имели форму параллелепипеда со сторонами  $5 \times 7 \times 15$  мм. Ультразвуковые волны возбуждались и регистрировались пьезопреобразователями из  $\text{LiNbO}_3$ . В данном методе относительное изменение частоты  $f$  баланса моста связано с изменениями фазовой скорости и длины пути  $L$ , пройденного волной, следующим соотношением:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta v}{v_0} - \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (4)$$

где  $\Delta f = f(T) - f_0$ ,  $\Delta v = v(T) - v_0$ ,  $\Delta L = L(T) - L_0$ ,  $v_0$ ,  $f_0$  и  $L_0$  — величины, определенные при некоторой температуре  $T_0$ . (В нашем случае  $T_0 = 90$  К.) Погрешность измерения  $\Delta f/f_0$  не превышала  $10^{-6}$ . Используя результаты работы [4] для термического коэффициента линейного расширения, определенного при  $T = 100$  К ( $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), мы установили, что выше 60 К величина  $\Delta L/L_0$  пренебрежимо мала по сравнению с  $\Delta f/f_0$ . Ниже 60 К нейтронографические данные [1] свидетельствуют о неизменности (в пределах точности измерений) объема элементарной ячейки как до перехода, так и после. Поскольку в образце отсутствует выделенное направление, в тетрагональной фазе он должен состоять из областей, отличающихся направлением оси  $c$ . Естественно предположить, что эти оси рав-

новероятно ориентированы вдоль кристаллографических осей четвертого порядка высокотемпературной кубической фазы. Тогда из условия сохранения объема элементарной ячейки следует неизменность линейных размеров образца. Таким образом, при определении  $\Delta v/v_0$  на основании соотношения (4) можно не учитывать слагаемое  $\Delta L/L_0$  во всем исследованном интервале температур.

### Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости поглощения и скорости поперечной волны, поляризованной вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  (в соответствии с формулой (3) это  $S_2$ ), измеренные нами в кристалле, допированном Ni, аналогичны зависимостям для продольных волн.

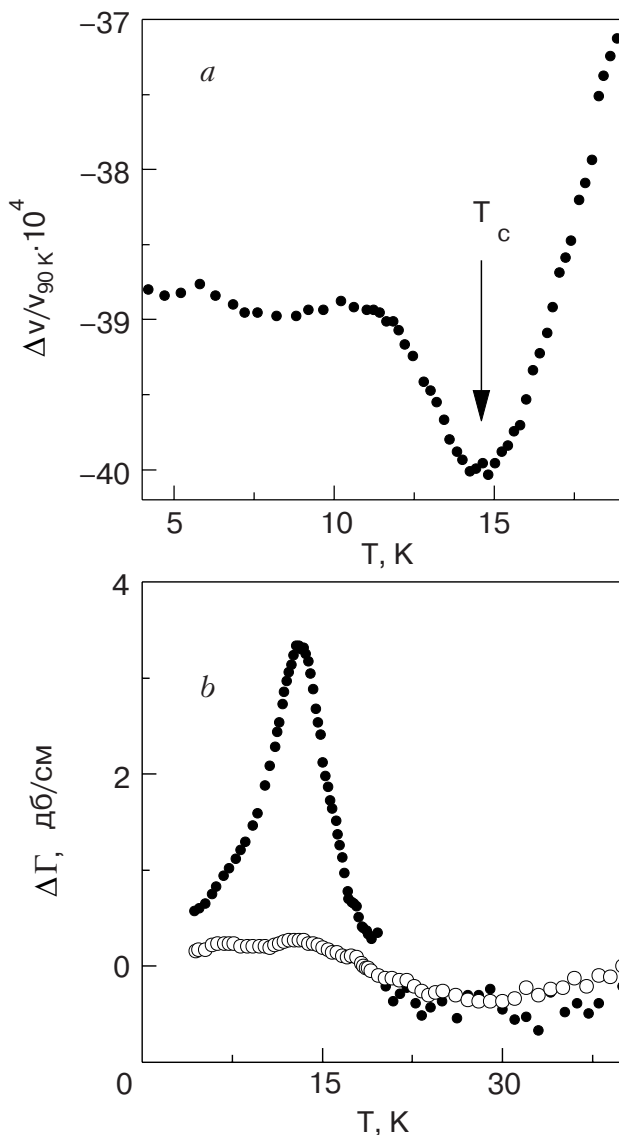


Рис. 1. Температурные зависимости скорости (а) и поглощения (б) поперечных ультразвуковых волн в ZnSe:Ni. (●) — поляризация вдоль  $\langle 100 \rangle$ , (○) —  $\langle 110 \rangle$ .  $\Delta v = v(T) - v(90 \text{ K})$ ,  $\Delta \Gamma = \Gamma(T) - \Gamma(40 \text{ K})$ .

Отличия носят количественный характер: пик поглощения значительно выше и изменения скорости ультразвука перед переходом со стороны высоких температур существенно больше. Качественные отличия имеют кривые для поперечной ультразвуковой волны типа  $S_1$  (т.е. поляризованной вдоль оси  $\langle 110 \rangle$ ): пик поглощения отсутствует (см. рис. 1, б), а температурная зависимость скорости монотонна.

Зная температурные зависимости всех эффективных модулей упругости для направления  $\langle 110 \rangle$ , можно восстановить зависимости  $C_{11}(T)$ ,  $C_{12}(T)$  и  $C_{44}(T)$ . Наша установка позволяет измерять и абсолютные значения скорости ультразвука, но со значительно меньшей точностью. Поэтому для того чтобы привести наши результаты в абсолютных единицах, мы воспользовались результатами работы [5], в которой с высокой степенью точности измерены значения модулей упругости кристалла ZnSe и зависимости  $C_{ij}(T)$  в интервале 77–300 К. Температурные интервалы наших измерений и измерений, проведенных в [5], частично перекрыва-

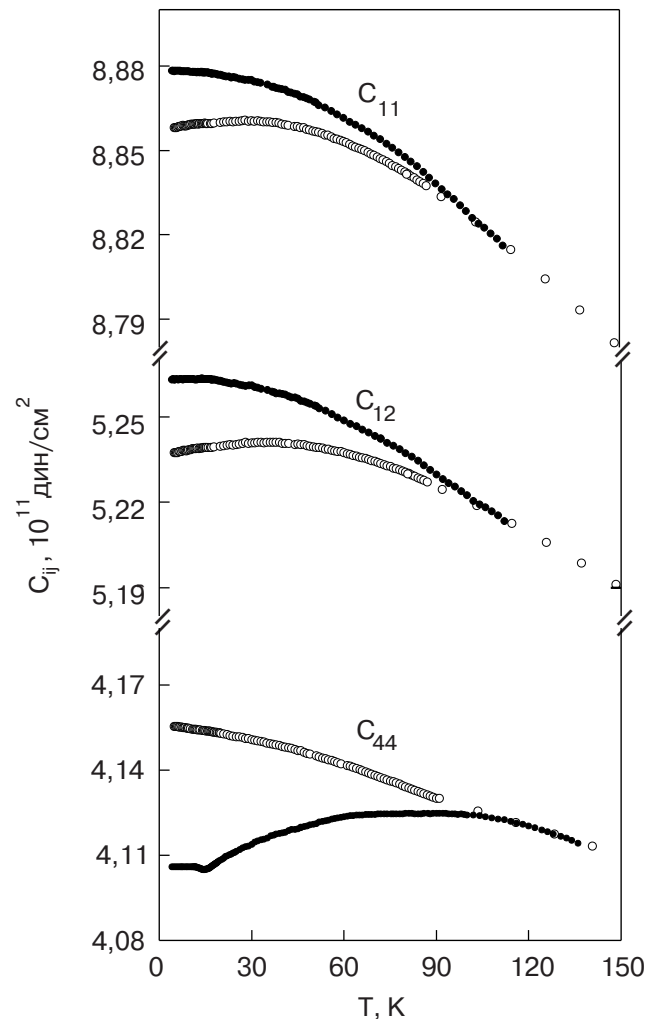


Рис. 2. Температурные зависимости модулей упругости кристаллов ZnSe:Ni (●) и ZnSe (○).

лись. Это позволило представить зависимости модулей упругости беспримесного кристалла ZnSe в широком интервале температур в абсолютных единицах. Предположив, что зависимости для чистого и примесного кристаллов совпадают при высоких температурах, мы построили температурные зависимости модулей упругости для примесного кристалла (см. рис. 2). Напомним, что ниже 14,5 К образец ZnSe:Ni уже не обладает кубической симметрией, имеет другой набор модулей упругости и, более того, не является монокристаллом. Поэтому в области температур, соответствующей новой фазе, данные, относящиеся к примесному образцу, надо принимать как результат некоторого усреднения.

Для того чтобы более наглядно представить отличия модулей упругости примесного и чистого кристаллов, на рис. 3 приведены в относительных единицах графики разности одноименных модулей  $C_{ij}^{\text{Ni}} - C_{ij}^0$ , где  $C_{ij}^0$  — модуль упругости чистого кристалла, а  $C_{ij}^{\text{Ni}}$  — кристалла с примесями Ni.

Основные результаты, полученные на основе приведенных выше экспериментальных данных, можно сформулировать следующим образом.

1. Температурные зависимости модулей упругости для примесного и чистого кристаллов отличаются ниже  $\approx 100$  К, свидетельствуя о широком интервале температур, в котором наблюдаются предпереходные явления.

2. Допирование приводит к смягчению модуля упругости  $C_{44}$  и линейному по  $T$  ужесточению (при понижении температуры) модулей  $C_{11}$  и  $C_{12}$  относительно чистого кристалла.

3. Температурные зависимости  $C_{11}$  и  $C_{12}$  для чистого кристалла ZnSe не являются монотонными: около 40 К обнаружен слабо выраженный максимум. Такое поведение следует считать аномальным, поскольку для диэлектриков характерно монотонное ужесточение модулей с понижением температуры. В квазигармоническом приближении [6] величины  $C_{ij}(T) \propto -T^4$  при  $T \rightarrow 0$  и пропорциональны  $-T$  при умеренно низких температурах.

4. Поскольку в примесном кристалле в области фазового перехода немонотонная зависимость наблюдается только для модуля  $C_{44}$ , то с параметром порядка связаны деформации типа  $\epsilon_4$ . По внешнему виду кривая  $C_{44}(T)$  похожа на зависимость, приведенную в [2], которая соответствует линейной связи параметра порядка с деформациями.

Симметричный анализ, проведенный на основе нейтронографических данных, показывает, что переход в тетрагональную фазу не может произойти с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ . Тетрагональная фаза возникает только по каналам перехода лифшицевских звезд  $\{k_8\}$  и  $\{k_{10}\}$  в обозначениях Ковалева [7]. Звезда  $\{k_{10}\}$  образует тетрагональную фазу при переходе по одному лучу или по любым двум лучам, а звезда  $\{k_8\}$  — при определенных наборах лучей, перечень которых приведен в монографии [8]. Для всех каналов перехода тетрагональная фаза получается смещениями атомов Se, за исключением одного из каналов звезды  $\{k_8\}$ , имеющего наибольшее увеличение объема элементарной ячейки (в 16 раз). В последнем канале перехода тетрагональная фаза может быть получена смещением как атомов Se, так и атомов Zn. Сказанное выше означает, что переход в тетрагональную фазу должен происходить с образованием сверхструктуры. Для подтверждения этого вывода требуются дальнейшие детальные нейтронографические исследования.

Рассматривая вероятные причины фазового перехода в кристалле ZnSe, вызванного столь малой концентрацией примеси, обратим внимание на эффект Яна—Теллера и изменение величины и положения максимума зарядовой плотности на химических связях вблизи примеси.

Эффект Яна—Теллера (см. обзор [9]) заключается в снятии вырождения энергетических уровней  $3d$ -элементов, находящихся первоначально в высокосимметричном окружении. Снятие вырождения достигается за счет локальных деформаций кристаллической решетки, понижающих симметрию. Ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , замещая Zn в кристалле ZnSe, имеют орбитально вырожденное основное состояние  ${}^3T_1$  в тетраэдрическом окружении [10]. Это состояние допускает тетрагональные искажения решетки за счет взаимодействия  $3d$ -электронов никеля с акустиче-

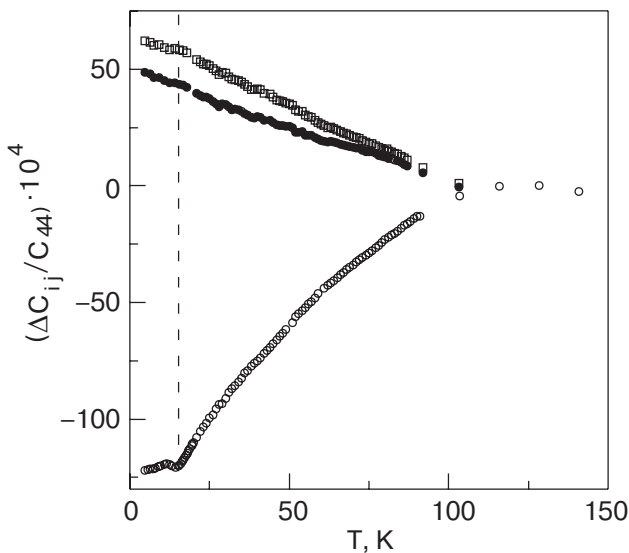


Рис. 3. Температурные зависимости разности одноименных модулей примесного  $C_{ij}^{\text{Ni}}$  и чистого  $C_{ij}^0$  кристаллов  $\Delta C_{ij} = C_{ij}^{\text{Ni}} - C_{ij}^0$  в относительных единицах: (O) —  $\Delta C_{44}$ , (●) —  $\Delta C_{11}$ , (□) —  $\Delta C_{12}$ . Вертикальная линия соответствует  $T = T_c$ .

скими фононами  $E$ -симметрии. Эффект Яна—Теллера может привести к локальным искажениям решетки, однако не ясно, каким образом эти искажения распространяются в кристалле, приводя к фазовому переходу.

Механизмом, обладающим большим дальнедействием, может рассматриваться перераспределение зарядовой плотности между примесным центром и ближайшим окружением. Это перераспределение проявляется в изменении положения и величины максимума плотности заряда на химической связи, который (заряд) обеспечивает дальнедействие в ионно-ковалентных кристаллах [11]. Перераспределение заряда на связи можно проследить в ряду Ge, GaAs, ZnSe и CuBr. Эти вещества имеют приблизительно равные длины связей и, за исключением Ge, кристаллизуются в структуре типа цинковой обманки. При этом в Ge максимум плотности заряда на связи наибольший и равноудален от ионов, а в GaAs, ZnSe и CuBr максимум плотности заряда уменьшается и смещается в сторону аниона. Таким образом, указанный ряд соответствует уменьшению ковалентности и увеличению ионности от ковалентного Ge до наиболее ионного в этом ряду CuBr. Для этого ряда кристаллов с уменьшением степени ковалентности и увеличением степени ионности происходит и заметное уменьшение модуля упругости  $C_{44}$ : Ge — 6,71, GaAs — 5,92, ZnSe — 4,91, CuBr — 1,51 в единицах  $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>. В кристаллах ZnSe примесь Ni приводит к увеличению степени ионности связи на примесном центре, и в то же время ниже 100 К экспериментально наблюдается размягчение именно модуля  $C_{44}$ . Если предположить, что эти явления связаны, то размягчение модуля упругости, обусловленная им решеточная неустойчивость и структурный переход, происходящий при низких температурах, имеют электронную природу.

### Заключение

На основе полученных данных можно сформулировать следующие выводы.

В ходе ультразвуковых экспериментов, выполненных на кристаллах ZnSe и ZnSe:Ni с концентрацией примеси  $5,5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, обнаружены предпереходные явления при температурах ниже 100 К, т.е. почти на порядок превышающих температуру структурного перехода  $T_c = 14,5$  К. Установлено, что модуль упругости  $C_{44}$  смягчается, а модули  $C_{11}$  и  $C_{12}$  становятся более жесткими по мере приближения к  $T_c$  со стороны высоких температур; деформациями, связанными с параметром порядка, являются

поперечные деформации типа  $\epsilon_4$ . Симметричный анализ позволяет сделать вывод, что переход в тетрагональную фазу должен происходить с образованием сверхструктуры. Эффект Яна—Теллера и смещение зарядовой плотности на химических связях можно рассматривать как вероятные причины низкотемпературного фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-96094-р2004 урал\_а).

1. V.I. Sokolov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, A.T. Lonchakov, V.V. Gudkov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, and N.B. Gruzdev, *Solid State Commun.* **129**, 507 (2004).
2. W. Rehwald, *Adv. Phys.* **22**, 721 (1973).
3. В.В. Гудков, *Деп. в ВИНТИ*. 22.08.90 № 4741.
4. *Physics of II–VI Compounds, in Landolt-Börnstein*, vol. 17, O. Madelung (ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1982).
5. B.Y. Lee, *J. Appl. Phys.* **41**, 2984 (1970).
6. J.A. Garber and A.V. Granato, *Phys. Rev.* **B11**, 3990 (1975).
7. О.В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Изд-во АН УССР, Киев (1961).
8. Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров, *Нейтроннография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981).
9. M.D. Sturge, *The Jahn-Teller Effect in Solids. Solid State Physics*, vol. 20, Academic Press, London (1967).
10. H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* **36**, 2117 (1962).
11. W. Weber, *Phys. Rev.* **B15**, 4789 (1977).

### Ultrasonic investigation of phase transitions in ZnSe:Ni

V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, I.V. Zhevstovskikh, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, and S.B. Petrov

The ultrasonic experiments on ZnSe and ZnSe:Ni crystals with an impurity concentration of  $5,5 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> revealed precursor phenomena at temperatures much higher the transition point ( $T_c = 14.5$  K). It is found that the elastic modulus  $C_{44}$  becomes softer and the moduli  $C_{11}$  and  $C_{12}$  become harder with approaching  $T_c$  from higher temperatures; the deformations associated with the order parameter are transverse deformations of  $\epsilon_4$  type. A brief symmetry analysis of possible formations of the tetragonal phase is given. The Jahn—Teller effect and the chemical bond shift of charge density are discussed as possible reasons of the low temperature phase transition.