

Время релаксации, динамический, релаксированный и нерелаксированный модули упругости в ZnSe:Cr, исследованные с помощью ультразвуковых волн

В.В. Гудков

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

А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, И.В. Жевстовских

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Статья поступила в редакцию 7 августа 2006 г.

В кристалле ZnSe, dopированном ионами Cr²⁺, в интервале частот 32–158 МГц исследованы температурные зависимости фазовой скорости и поглощения ультразвука, распространяющегося вдоль оси [110]. Установлено, что пик поглощения и аномалии фазовой скорости, обнаруженные в интервале температур 10–20 К, имеют релаксационную природу. Восстановлены температурные зависимости времени релаксации, релаксированного (изотермического) и нерелаксированного (адиабатического) модулей упругости $C_\ell = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$. На частоте 32 МГц обнаружены осцилляции амплитуды и фазы сигнала. Предложена интерпретация этого явления.

У кристалі ZnSe, який доповано іонами Cr²⁺, в інтервалі частот 32–158 МГц досліджено температурні залежності фазової швидкості й поглинання ультразвуку, що поширюється уздовж осі [110]. Установлено, що пік поглинання й аномалії фазової швидкості, що виявлено в інтервалі температур 10–20 К, мають релаксаційну природу. Відновлено температурні залежності часу релаксації, релаксованого (ізотермічного) та нерелаксованого (адіабатичного) модулів пружності $C_\ell = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$. На частоті 32 МГц виявлено осциляції амплітуди й фази сигналу. Запропоновано інтерпретацію цього явища.

PACS: 43.35.+d Ультразвук, квантовая акустика и физические эффекты звука;
61.72.Vv Допирование и внедрение примесей в III–V и II–VI полупроводники;
62.20.Dc Упругость, константы упругости;
64.70.Kb Переходы твердое тело – твердое тело.

Ключевые слова: модули упругости, ультразвук, полупроводники, примеси.

Введение

Интерес к исследованию полупроводников типа II–VI, dopированных ионами переходных металлов, обусловлен их применением в оптоэлектронике. В частности, кристалл ZnSe:Cr²⁺ может быть использован в лазерах инфракрасного диапазона (см. [1] и ссылки, приведенные в этой работе). Исследования, выполненные нами ранее на кристалле ZnSe, но с примесью иона переходного металла Ni²⁺, вы-

явили решеточную неустойчивость, проявляющуюся в смягчении модуля упругости C_{44} . Оказалось, что это смягчение предшествует структурному фазовому переходу, существование которого установлено методом нейтронной дифрактометрии [2]. Впоследствии было доказано, что, несмотря на малую концентрацию ($6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), эта неустойчивость вызвана именно примесью переходного металла [3]. Кроме того, обнаружены пик поглощения и анома-

лии фазовой скорости при температурах ниже 20 К. Изучение этих низкотемпературных аномалий привело к пониманию того, что они имеют релаксационную природу и локализованы в области, где параметр временной дисперсии $\omega \approx 1$ (ω — циклическая частота ультразвуковой волны, τ — время релаксации) [4]. Высказано предположение, что релаксация происходит в 3d-электронной подсистеме примеси с участием электронных состояний, сформированных в результате эффекта Яна–Теллера. Столь сильное влияние примеси малой концентрации на решеточные свойства, а также в значительной мере остававшийся открытым вопрос о роли эффекта Яна–Теллера, инициировали исследования кристалла ZnSe:Cr²⁺, поскольку известно, что в этом кристалле наблюдается эффект Яна–Теллера [5]. В первую очередь были поставлены эксперименты с использованием продольных волн, распространяющихся вдоль оси [110]. В этом случае эффективный модуль упругости $C = \rho v^2$, определяющий фазовую скорость продольного звука v (ρ — плотность), содержит все компоненты тензора, заданные в системе координат, связанной с элементарной ячейкой. При точном совпадении оси [110] с нормалью к плоскостям образца, на которые наносятся пьезопреобразователи, это модуль $C_\ell = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$. Поэтому аномалии в температурной зависимости какой-либо из компонент C_{ij} , если они существуют и имеют достаточную величину, проявляются и в эффективном модуле C_ℓ . В настоящей работе приведены результаты этих исследований.

Эксперимент

Образцы были вырезаны из одного кристалла с концентрацией примеси 10^{20} см⁻³. Концентрацию определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии. Образцы имели форму, близкую к цилиндрам высотой $\ell_1 = 2,39$ мм и $\ell_2 = 4,95$ мм.

Ультразвуковые исследования проводили на установке, работающей по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста [6]. Продольные ультразвуковые волны возбуждали и регистрировали пьезопреобразователями из ниобата лития, имеющими резонансную частоту приблизительно 52 МГц. В данном методе относительное изменение фазы сигнала $\Delta\varphi/\varphi_0$, вызванное изменением фазовой скорости волны, компенсируется подстройкой частоты так, что выполняются соотношения

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} = \frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta\omega}{\omega_0}, \quad (1)$$

где φ_0 , v_0 и ω_0 — значения параметров при некоторой температуре T_0 , относительно которых определяются их изменения (т.е. $\Delta\varphi = \varphi(T) - \varphi_0$). Формула (1) справедлива, когда относительное изменение длины образца $\Delta\ell/\ell_0$ мало по сравнению с относительным изменением скорости или меньше погрешности измерения $\Delta v/v_0$. В наших измерениях погрешность была порядка 10^{-6} . Есть основания считать, что $\Delta\ell/\ell_0$ не превышает эту величину, во всяком случае в области низких температур.

Результаты измерений, выполненных на частоте 54,2 МГц и расстоянии, пройденном волной $L_1 = 3\ell_1$, приведены на рис. 1. Они представлены в виде температурной зависимости волнового числа $k = \text{Re } k + i \text{Im } k = (\omega/v) - i\alpha$, где α — коэффициент поглощения, заданный в нп/см. Все выражения записаны для случая, когда временная и пространственная зависимости переменных имеют вид $\exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})]$. Измерения зависимости волнового числа от внешнего параметра (в данном случае температуры) не зависят от того, какое расстояние проходит ультразвуковой сигнал в образце. Более того, совпадение результатов, выполненных с разными значениями L , служит критерием того, что измеряются именно составляющие волнового числа. Эти аномалии хорошо воспроизводились при измерениях на разных импульсах, а высота пика поглощения, выраженная в децибелах или неперах (нп), а не удельных единицах, пропорциональна расстоянию, пройденному волной. Качественно подобные

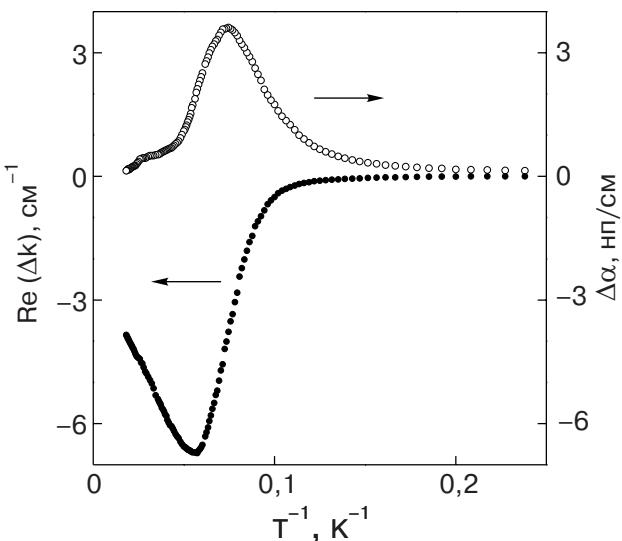


Рис. 1. Зависимости изменений действительной составляющей волнового вектора (●) и коэффициента поглощения (○) продольной моды от обратной температуры, измеренные на частоте 54 МГц. $\text{Re } \Delta k = \text{Re } [k(1/T) - k(1/T_0)]$, $\Delta \alpha = \alpha(1/T) - \alpha(1/T_0)$, $T_0 = 0$ К.

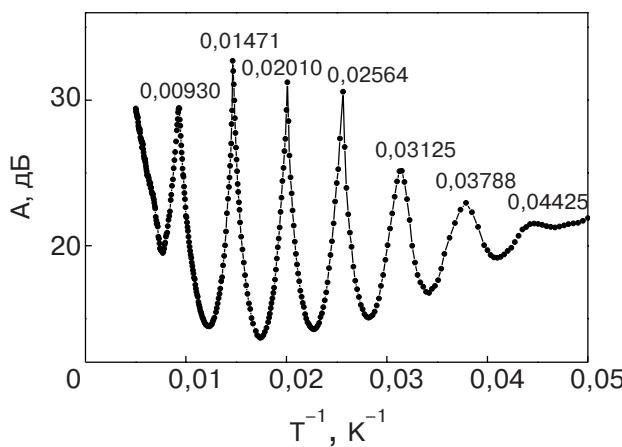


Рис. 2. Зависимости затухания от обратной температуры, измеренные на частоте 32 МГц в образце длиной $\ell_1 = 2,39$ мм на втором импульсе. Числа указывают значения температуры, соответствующие максимумам.

зависимости получены и на частотах 43, 75 и 157 МГц, при этом высота пика и его положение на шкале температур зависели от частоты.

На частоте 32 МГц выше 20 К обнаружены искажения первоначально прямоугольной формы зондирующего импульса и осцилляции амплитуды и фазы сигнала, измеренные в центре импульса (см. рис. 2 и 3). Особо отметим, что эти явления наблюдались только на частоте 32 МГц при измерении на втором импульсе (т.е. сигнале от продольной волны, соответствующем трехкратному прохождению длины образца).

Обсуждение

В первую очередь рассмотрим аномалии, наблюдающиеся при $T < 20$ К. По внешнему виду они

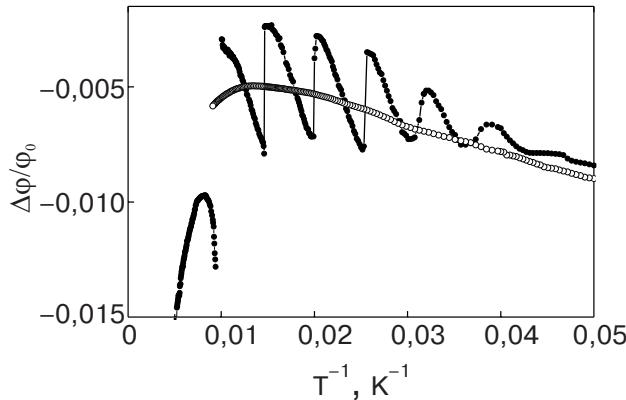


Рис. 3. Зависимости относительного изменения фазы сигнала от обратной температуры, измеренные на образце длиной $\ell_1 = 2,39$ мм на втором импульсе на частотах 32 МГц (●) и 43,3 МГц (○). $\Delta\phi = \phi(1/T) - \phi(1/T_0)$, $T_0 = 0$ К.

близки к тем, что были обнаружены в ZnSe:Ni $^{2+}$, поэтому к ним была применена процедура обработки данных, изложенная в работе [4]. В кратком изложении она состоит в следующем.

Предполагается, что эти аномалии обусловлены релаксационным процессом и пик поглощения соответствует условию $\omega\tau = 1$. По измерениям температурных зависимостей фазовой скорости и поглощения ультразвука можно восстановить соответствующие зависимости действительной и мнимой составляющих динамического модуля упругости. Термин «динамический» указывает на то, что эта величина получена из измерений, выполненных на некоторой частоте, а значит, в общем случае частотно-зависима (в отличие от изотермического или адиабатического модулей). Исходными выражениями для этих преобразований являются

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{2} \frac{\operatorname{Re} \Delta C}{\operatorname{Re} C_0}, \quad \alpha = \frac{1}{2} \operatorname{Re} k_0 \frac{\operatorname{Im} C}{\operatorname{Re} C_0}, \quad (2)$$

где величины k_0 и C_0 определены, как и ранее, при $T = T_0$, а волновое число связано с комплексным модулем упругости следующим образом:

$$k = \omega / \sqrt{C / \rho}. \quad (3)$$

Здесь и далее при записи модуля упругости индекс, указывающий на поляризацию волны (ℓ в данном случае), опускаем для простоты выражений до тех пор, пока речь не пойдет и о поперечных модулях.

Для описания аномалий релаксационной природы используем уравнение Зинера [7], записанное в виде

$$\varepsilon + \tau \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{C^R} + \frac{\tau}{C^U} \frac{d\sigma}{dt}, \quad (4)$$

где ε — относительные деформации, σ — упругие напряжения, C^R — релаксированный (изотермический) и C^U — нерелаксированный (адиабатический) модули упругости. Предполагается, что $1/C^R - 1/C^U \ll 1/C^R, 1/C^U$. В этом случае решение уравнения (4) для динамического модуля имеет вид

$$\begin{aligned} C &= C^U - \frac{C^U - C^R}{1 + \omega^2 \tau^2} (1 - i\omega\tau) = \\ &= C^R + \frac{C^U - C^R}{1 + \omega^2 \tau^2} (\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau). \end{aligned} \quad (5)$$

Из этого выражения видно, что C^U и C^R представляют предельные значения C как функции $\omega\tau$: $C^U = C(\infty)$, а $C^R = C(0)$. Выражение для погло-

щения ультразвука с учетом уравнения (5) можно записать как

$$\alpha = \frac{1}{2} k_0 \frac{C^U - C^R}{C_0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (6)$$

Выражение (6) получено в предположении, что рассмотренный механизм поглощения единственный, а значит, при $T_0 = 0$ поглощение отсутствует. Тогда $k_0 = \omega / v_0$, $C_0 = \text{Re } C_0$. Следующее предположение связано с зависимостью от температуры $(C^U - C^R)/C_0$. Если рассмотреть конкретные механизмы поглощения (см., например, [8]), то можно сделать вывод, что во многих случаях эта зависимость сводится к обратной от температуры. Поэтому заменим $(C^U - C^R)/C_0$ на $E/\kappa T$, где E — константа размерности энергии, а κ — постоянная Больцмана. Максимальное значение коэффициента поглощения α_{\max} будет равно $k_0 E / 4\kappa T_{\max}$, где T_{\max} — температура, соответствующая максимуму поглощения. В результате уравнение (6) можно решить относительно τ так, что в правой части будут только величины, измеряемые экспериментально:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left[\frac{\alpha_{\max} T_{\max}}{\alpha T} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\max} T_{\max}}{\alpha T} \right)^2 - 1} \right]. \quad (7)$$

Корректные с физической точки зрения решения обеспечиваются знаком «+» перед квадратным корнем при $T < T_{\max}$ и знаком «-» при $T > T_{\max}$.

Температурная зависимость времени релаксации, восстановленная по формуле (7) с использованием результатов измерений на частоте 54,2 МГц, приведена на рис. 4. Там же треугольниками отмечены времена релаксации, определенные по температурам максимумов, полученных на частотах 32,5 и

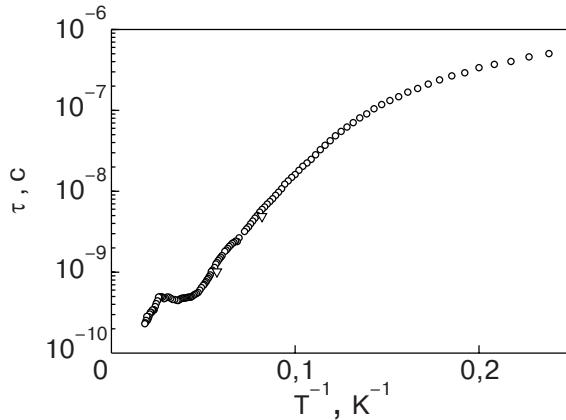


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от обратной температуры.

157 МГц. В последнем случае использовано единственное предположение о релаксационной природе аномалий, т.е. выполнение равенства $\omega \tau = 1$ при $T = T_{\max}$. Таким образом, степень совпадения этих данных с результатами, полученными на основе выражения (7), служит критерием применимости допущений, принятых при выводе этого выражения. Восстановить температурную зависимость времени релаксации можно было бы только этим вторым способом, но тогда потребовалось бы проведение экспериментов в очень широком интервале частот. На рис. 4 видно, что достигнуто вполне удовлетворительное согласие результатов, полученных этими двумя способами.

Используя данные по температурной зависимости времени релаксации, можно получить зависимости релаксированного и нерелаксированного модулей. Для этого уравнение (5) надо разрешить относительно C^R и C^U :

$$C^R = \text{Re } C - 2 \frac{\alpha}{k_0} \text{Re } C \omega \tau, \quad C^U = \text{Re } C + 2 \frac{\alpha}{k_0} \frac{\text{Re } C}{\omega \tau}, \quad (8)$$

а затем подставить в эти выражения экспериментально полученные данные $\text{Re } C(T)$ и $\tau(T)$. Результат выполнения такой процедуры показан на рис. 5. Видно, что в области высоких температур ($T > T_{\max}$) динамический модуль близок к релаксированному модулю, в то время как при низких температурах ($T < T_{\max}$) — к нерелаксированному. В области $T \approx T_{\max}$ происходит переход от одной асимптотики к другой. Отметим, что речь идет только о малой добавке, обусловленной влиянием примеси. В целом же модуль упругости кристалла, конечно же, близок к адиабатическому.

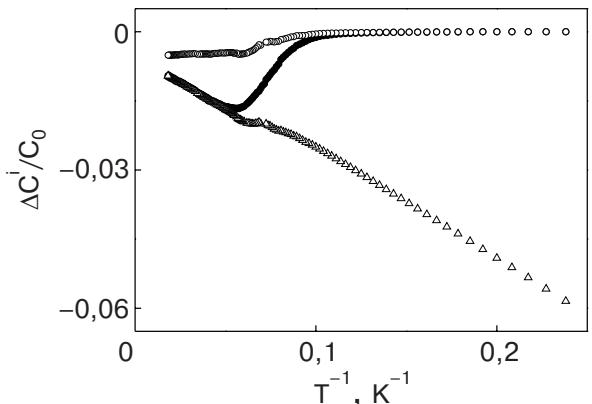


Рис. 5. Зависимости относительных изменений модуля упругости $C_\ell = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$ от обратной температуры. $\Delta C^i = C^i(1/T) - C(1/T_0)$, $C_0 = C(1/T_0)$, $T_0 = 0$ К. (●) — динамический модуль C , измеренный на частоте 54 МГц, (Δ) — релаксированный модуль ($i = R$) и (\circ) — нерелаксированный модуль ($i = U$).

Процедура восстановления времени релаксации, приведенная выше, не является новой. Она описана в монографии [9]. Что касается восстановления релаксированного и нерелаксированного модулей упругости, то упоминание в литературе подобного метода нам не известно.

Осцилляции амплитуды и фазы сигнала в области температур выше 20 К, на наш взгляд, связаны с тем, что пьезопреобразователь, имеющий резонансную частоту 52 МГц для продольных волн, на частоте около 30 МГц генерирует поперечную составляющую колебаний, сопоставимую по амплитуде с продольной (естественно, на этой же частоте). Нами были измерены скорости волн в кристалле ZnSe, распространяющихся в направлении [110] при $T = 4,2$ К: продольной, медленной поперечной, связанной с модулем $C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$, и быстрой поперечной, определяемой C_{44} . Они оказались равны $v_\ell = 4,22 \cdot 10^5$ см/с, $v_s = 1,76 \cdot 10^5$ см/с, $v_f = 2,62 \cdot 10^5$ см/с соответственно. При импульсной методике измерений, длине образца $\ell_1 = 2,39$ мм и длительности радиоимпульса 0,7 мкс сигнал от второго продольного импульса более чем на 50% перекрывает по времени с сигналом от первого медленного поперечного импульса. Интерференция этих двух импульсов и приводит кискажениям формы радиоимпульса и осцилляциям амплитуды и фазы сигнала, измеряемым в центре импульса. При этом наибольшие изменения при изменении температуры происходят с модулем $C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$. Эти изменения проявляются в виде смягчения действительной составляющей C_s при понижении тем-

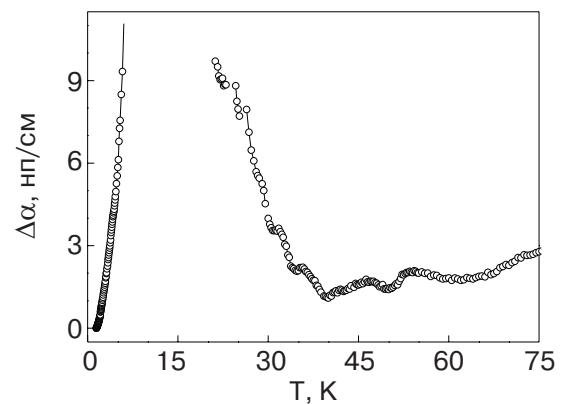


Рис. 7. Температурная зависимость поглощения медленной поперечной моды, измеренная на частоте 52 МГц. $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(1,4$ К).

пературы от 75 до 20 К (рис. 6) и появления значительной мнимой составляющей, т.е. очень большом поглощении ультразвука, ниже 25 К. На рис. 7 видно, что поглощение настолько велико, что в интервале 7–20 К не представляется возможным его даже оценить. Данные, приведенные на рис. 6, свидетельствуют о том, что в интервале температур, в котором модуль $C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ испытывает смягчение, зависимость близка к линейной от обратной температуры. По сути, это проявление того факта, что $(C^U - C^R)/C_0 \propto T^{-1}$ в области, где динамический модуль асимптотически приближается к релаксированному, т.е. при $T > T_{\max}$. Поперечный модуль $C_f = C_{44}$, связанный с распространением быстрой поперечной волны, имеет слабую монотонную зависимость в области температур данных экспериментов.

Доказательствами того, что наличие медленной поперечной волны обусловливает обнаруженные осцилляции амплитуды и фазы сигнала являются: отсутствие осцилляций при температурах выше 150 К, т.е. соответствующих жидкому состоянию склейки преобразователей с образцом; уменьшение амплитуды осцилляций ниже 40 К, где медленная поперечная мода испытывает очень сильное поглощение; близкая к периодической зависимость осцилляций в шкале обратных температур, обусловленная линейной от обратной температуры зависимостью скорости медленной поперечной моды, и отсутствие осцилляций на частотах, далеких от резонансной частоты для поперечных колебаний пьезопреобразователя. Оценки, выполненные на основе измеренных температурных зависимостей скоростей продольной и медленной поперечной волн, показывают, что положения двух соседних максимумов затухания (в данном случае это именно затухание, а не поглощение) или фазы сигнала соответствуют из-

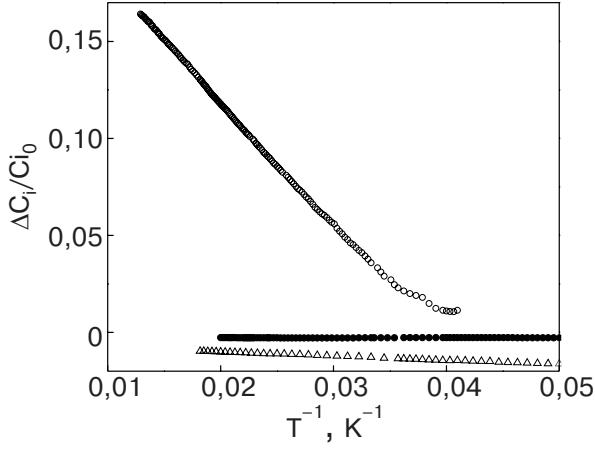


Рис. 6. Зависимости относительных изменений динамических модулей упругости от обратной температуры $\Delta C_i = C_i(1/T) - C_{i0}$, $C_{i0} = C_i(1/T_0)$, $T_0 = 0$ К. (○) – C_s , (\triangle) – C_ℓ и (●) – C_f . Кривая для модуля C_s смещена на неопределенный уровень вследствие отсутствия сигнала в некотором интервале температур.

менению разности фаз сигналов, связанных с продольной и медленной поперечной волн, на 2π .

На первый взгляд, обнаруженные осцилляции, при условии правильности предложенной нами интерпретации, не представляют особого научного интереса, даже несмотря на то, как эффектно выглядят приведенные графики. Однако любое явление, приводящее к резким или существенным изменениям амплитуды или фазы сигнала, а это именно так в данном случае, в будущем может найти практическое применение. Кроме того, если вспомнить, что фаза сигнала между пиками поглощения изменяется на 2π , то появляется возможность с достаточно высокой точностью (связанной с тем, что используется интерференционный метод измерения) воспроизвести температурную зависимость медленной поперечной моды с помощью пьезопреобразователей, изначально предназначенных для исследования продольных волн. Для этого на частоте, близкой к резонансной для продольных колебаний, надо измерить температурную зависимость фазовой скорости. Естественно, эта кривая будет относиться к продольным волнам. Затем в точках, соответствующих осцилляционным максимумам затухания, измеренным на более низкой частоте, к кривой $v_\ell(T)$ прибавить величины, соответствующие разности фаз между сигналами, связанными с продольной и медленной поперечной волнами, кратные 2π . Конечно, для однозначного ответа необходимо знать приблизительный ход кривой $v_s(T)$ либо провести измерения на образцах разной длины.

Так или иначе появляется возможность с помощью преобразователей, изготовленных для возбуждения и регистрации продольных колебаний, определить температурные зависимости фазовых скоростей как продольной, так и медленной поперечной волн. Отметим, что для этого необходимо, чтобы преобразователи хоть в малой степени были чувствительны и к поперечным колебаниям. На практике абсолютно точно сориентировать и вырезать кристаллы не представляется возможным. По этой причине поперечная компонента в малой доле всегда присутствует и в «продольных» преобразователях.

Заключение

В настоящей работе ультразвуковыми методами исследованы кристаллы ZnSe:Cr²⁺. Направление распространения волн соответствовало кристаллографической оси [110]. При температурах ниже 20 К в интервале частот 32–158 МГц обнаружены пик поглощения и аномалии фазовой скорости. Наиболее значительно эти особенности распространения ультразвука проявились для медленной по-

перечной моды. Показано, что эти аномалии имеют релаксационную природу, т.е. соответствуют интервалу температур, в которой параметр временной дисперсии δt сопоставим или равен единице. По данным, полученным на продольных волнах, восстановлены температурные зависимости времени релаксации, релаксированного и нерелаксированного модулей упругости. В температурном интервале 20–150 К на втором ультразвуковом импульсе обнаружены осцилляции амплитуды и фазы сигнала на частоте 32 МГц, интерпретированные как результат интерференции продольной и медленной поперечной волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 03-02-16246 и № 04-02-96094-р2004 урал_a).

1. A. Gallian, V.V. Fedorov, J. Kernal, J. Allman, S.B. Mironov, E.M. Dianov, A.O. Zabeshaylov, and I.P. Kazakov, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091105 (2005).
2. V.I. Sokolov, S.F. Dubinin, S.G. Teplokhov, V.D. Parkhomenko, V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, and N.B. Gruzdev, *Solid State Commun.* **129**, 507 (2004).
3. В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, И.В. Жевстовских, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, С.Б. Петров, *ФНТ* **30**, 1214 (2004).
4. V. Gudkov, A. Lonchakov, V. Sokolov, I. Zhevstovskikh, and N. Gruzdev, *Phys. Status Solidi* **B242**, R30 (2005).
5. T.L. Estle and W.C. Holton, *Phys. Rev.* **150**, 159 (1966).
6. В.В. Гудков, Деп. в ВИНТИ. 22.08.90 №4741.
7. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Chicago, University of Chicago Press (1948).
8. W. Rehwald, *Adv. Phys.* **22**, 721 (1973).
9. M.D. Sturge, *The Jahn-Teller Effect in Solids*, in: F. Seitz, D. Turnell, and H. Ehrenreich (eds.), *Solid State Phys.* Vol. 20, New York, London, Academic Press (1967).

Relaxation time, dynamic, relaxed, and unrelaxed elastic moduli in ZnSe:Cr investigated with ultrasonic waves

V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, V.I. Sokolov, and I.V. Zhevstovskikh

The temperature dependences of absorption and phase velocity of ultrasound propagating along the [110] axis were investigated in the ZnSe crystal doped with Cr²⁺ ions at frequencies 32–158 MHz. It is found that the absorption peak and phase velocity anomalies, observed in the interval 10–20 K, are of relaxation origin.

The temperature dependences of relaxation time, relaxed (isothermal), and unrelaxed (adiabatic) elastic modulus $C_\ell = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$ are reconstructed. Oscillations of amplitude and phase of the signal were found at the frequency 32 MHz. An interpretation of the phenomenon is suggested.

PACS: **43.35.+d** Ultrasonics, quantum acoustics and physical effects of sound;
61.72.Vv Doping and impurity implantation in III-V and II-VI semiconductors;
62.20.Dc Elasticity, elastic constants;
64.70.Kb Solid-solid transitions.

Keywords: elastic moduli, ultrasound, semiconductors, impurities.