

## Фотоакустические исследования параметра Грюнайзена дифосфида кадмия в области фазового перехода соизмеримая–несоизмеримая фаза

Н. И. Одина,\* А. С. Полюшко†

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра акустики, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

(Статья поступила 15.11.2014; Подписана в печать 10.12.2014)

Приводятся результаты экспериментального исследования температурной зависимости нормированного параметра Грюнайзена монокристалла дифосфида кадмия в области фазового перехода соизмеримая–несоизмеримая фаза. Измерения производились фотоакустическим методом при лазерном гармоническом возбуждении и пьезоэлектрической регистрации в области температур 280–330 К. В интервале температур 305–322 К на температурной зависимости амплитуды фотоакустического сигнала, пропорциональной параметру Грюнайзена, обнаружены аномалии, которые связываются с протеканием фазового перехода соизмеримая–несоизмеримая фаза. Произведена оценка температурной зависимости нормированного параметра Грюнайзена по данным других авторов и сравнение с данными эксперимента.

PACS: 43.35.Sx

УДК: 534.2

Ключевые слова: дифосфид кадмия, фазовый переход соизмеримая–несоизмеримая фаза, параметр Грюнайзена.

### ВВЕДЕНИЕ

Дифосфид кадмия тетрагональной модификации  $\text{CdP}_2$  (как и дифосфид цинка) является широкозонным полупроводником группы  $A^{II}-B^V$  [1–3]. Эти полупроводники обладают рядом интересных физических свойств, делающих их привлекательными объектами исследования как в прикладном, так и в фундаментальном отношении [3–5]. Они механически прочны и химически стойки, обладают хорошими оптическими характеристиками (в частности, высокой оптической активностью), что делает их перспективными материалами лазерной техники и оптоэлектроники [3]. Кроме того, они характеризуются существованием в широком интервале температур так называемой «дьявольской» лестницы фазовых переходов соизмеримая–несоизмеримая фаза [4–8].

Сложные структурные трансформации кристаллов  $A^{II}-B^V$  обусловлены особенностями их кристаллической структуры. Кристаллическая решетка дифосфида кадмия тетрагональной модификации относится к пространственной группе  $D_4^4$  [5]. Дифосфид кадмия имеет восемь формульных единиц в кристаллической решетке. Каждый атом кадмия окружен четырьмя атомами фосфора, а каждый атом фосфора связан с двумя атомами фосфора и с двумя атомами кадмия таким образом, что элементарная ячейка состоит из четырех слоев, повернутых один относительно другого на  $90^\circ$ . Правильная последовательность упаковки слоев иногда нарушается, и вместо четырех часто наблюдается последовательности из шести или реже пяти слоев [5]. Катион-анионные тетраэдры  $MP_4$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) сильно деформированы, что приводит к нестабильности ре-

шетки, вызывающей фазовые переходы и формирование сверхструктур, причем период возникающей пространственной модуляции может быть как кратен исходному периоду решетки (соизмеримая, или соразмерная фаза), так и не кратен (несоизмеримая, или несоизмеримая фаза) [5, 8]. При этом ожидается сильное проявление нелинейных эффектов [9].

В интервале температур 77–400 К дифосфид кадмия выявляет 6 пар фазовых переходов из соизмеримой в несоизмеримую фазу и обратно, при этом области несоизмеримых фаз имеют ширину порядка 20 К, а ширина соизмеримых фаз варьируется от 30 до 60 К [4–8]. На зависимости параметра решетки от температуры наблюдаются характерные плато, на которых параметр порядка не изменяется, что соответствует нулевому коэффициенту теплового расширения [4]. Отметим, что в таких кристаллах проводились и исследования сверхструктурных рефлексов. Было установлено существование сверхструктуры во всем исследованном интервале температур (78–400 К), при этом в области плато период сверхструктуры быстро изменялся, а между плато оставался постоянным [10].

Линейные упругие свойства дифосфида кадмия в области фазовых переходов соизмеримая–несоизмеримая фаза достаточно хорошо исследованы [6–8]. Характерная картина поведения скорости звука выглядит следующим образом. Скорость ультразвука с ростом температуры медленно уменьшается (на 1–2% в интервале температур 78–400 К). В областях существования несоизмеримых фаз наблюдаются аномалии в виде двойных (при высоких температурах) или тройных (при низких температурах) острых минимумов гораздо меньшего масштаба — порядка 0,1–0,2%. Наклон кривых в областях существования соизмеримых фаз различен (уменьшается при понижении температуры) [6–8]. Исследования поведения нелинейных упругих модулей дифосфида кадмия в литературе нами не обнаружено.

\*E-mail: ni.odina@physics.msu.ru

†E-mail: pola\_2007@mail.ru

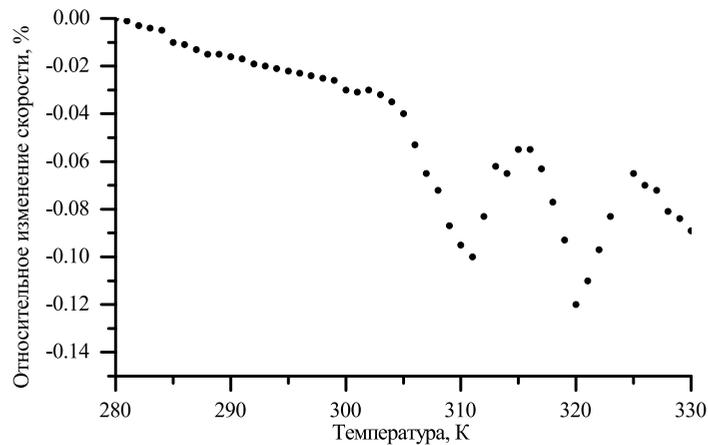


Рис. 1: Экспериментально измеренная зависимость относительного изменения скорости продольных ультразвуковых волн  $v_{001}^{001}$  от температуры

В настоящей работе для монокристалла  $\text{CdP}_2$  было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости амплитуды фотоакустического сигнала, пропорциональной параметру Грюнайзена, в области одной ступеньки «дьявольской лестницы» в интервале температур 280–330 К.

### 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Предварительно для оценки качества выращенного образца  $\text{CdP}_2$  и его пригодности для дальнейших измерений в области той же ступеньки была экспериментально измерена температурная зависимость скорости продольного ультразвука частотой 5 МГц. Измерения производились эхо-импульсным методом на автоматизированной ультразвуковой установке, описанной в [11].

Исследуемый образец был вырезан из монокристалла  $\text{CdP}_2$ , выращенного методом Бриджмена, и представлял собой прямоугольный параллелепипед размерами порядка  $2 \times 3 \times 4$  мм. Продольная волна частотой 5 МГц запускалась в направлении [001]. Измерения производились при охлаждении. Была экспериментально измерена зависимость относительного изменения скорости продольной волны  $v_{001}^{001}$  от температуры в интервале температур 280–330 К. В интервале температур 305–322 К был обнаружен двойной минимум, аналогичный тем, которые наблюдались ранее в дифосфиде кадмия и дифосфиде цинка [6, 8, 11].

На рис. 1 приведена зависимость относительного изменения скорости продольной волны  $v_{001}^{001}$  от температуры в интервале температур 280–330 К. Изменение скорости в исследуемом интервале температур составило порядка 0,1%. В интервале температур 305–322 К ви-

ден двойной минимум порядка 0,1%, аналогичный тем, которые наблюдались в работах других авторов [4, 8]. Кроме того, видно, что наклон прямых в области соизмеримой фазы слева и справа от перехода различен, причем больший наклон наблюдается в области больших температур. Этот результат также согласуется с данными других авторов [4, 8].

Проведенные измерения показали высокое качество образца и его пригодность для дальнейших измерений.

Основной задачей было измерение параметра Грюнайзена в области фазового перехода. Для этой цели был использован фотоакустический (ФА) метод при пьезоэлектрической регистрации. В этом случае снимаемое с обкладок пьезодатчика напряжение  $U$  имеет вид [12]:

$$U \approx \frac{P_a}{f l \rho} \left[ \frac{\alpha B}{c_p} \right].$$

Здесь  $P_a$  — поглощенная оптическая мощность,  $f$  — частота модуляции интенсивности света,  $\rho$  и  $l$  — плотность и толщина образца,  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении,  $\alpha$  — линейный коэффициент теплового расширения,  $B$  — модуль объемной упругости.

Выражение в квадратных скобках с точностью до разности между теплоемкостью при постоянном давлении и постоянном объеме (которая в случае твердых тел достаточно мала) пропорционально параметру Грюнайзена:

$$\gamma = \frac{\beta B}{c_V} = \frac{3\alpha B}{c_V}, \quad (1)$$

где  $\beta = 3\alpha$  — объемный коэффициент теплового расширения,  $c_V$  — теплоемкость при постоянном объеме.

Разделив амплитуду фотоакустического сигнала при произвольной температуре на его амплитуду при фиксированной температуре, получим нормированное значение параметра Грюнайзена.

Такую простую модель к полупроводниковым образцам можно применять только в термоупругой области, когда электроно-дырочная подсистема не оказывает воздействия на величину ФА сигнала [13]. Для создания термоупругого источника исследуемый образец покрывался тонким слоем сажи такой толщины, чтобы свет в нем полностью поглощался, и источник был чисто тепловым. Кроме того, использование поглощающего слоя устраняло зависимость ФА сигнала от коэффициента оптического поглощения образца. Такая модель двухслойного образца использовалась ранее для исследования диэлектриков, и эксперимент показал, что наличие тонкого второго слоя не сильно искажает поведение ФА сигнала в области фазового перехода [14].

Для проведения исследований была использована разработанная ранее фотоакустическая установка, блок-схема которой представлена на рис. 2.

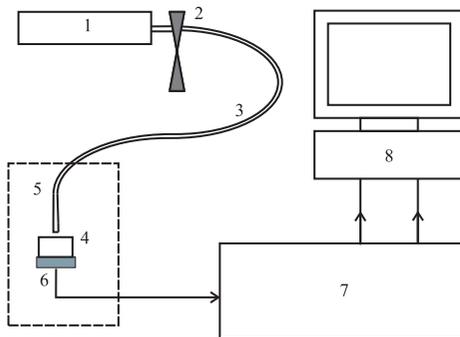


Рис. 2: Блок-схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — модулятор, 3 — оптический волновод, 4 — образец, 5 — низкотемпературная вставка, 6 — пьезоэлектрический преобразователь, 7 — синхронный детектор, 8 — компьютер)

Для освещения образца использовался гелий-неоновый лазер (1) с длиной волны 630 нм и мощностью 25 мВт. После прохождения через механический модулятор (2), обеспечивающий модуляцию лазерного излучения интенсивности на частоте 32 Гц, свет через оптический волновод (3) передавался от излучателя к образцу (4), размещенному в низкотемпературной ячейке (5). Ячейка помещалась в латунный термостат, который монтировался на трубке из нержавеющей стали (для уменьшения теплоотвода), внутри которой проходили электрические кабели и оптический волновод. На верхнем конце вертикально расположенной трубки располагались разъемы для подключения кабелей. Для регистрации фотоакустического сигнала использовался пьезоэлектрический преобразователь (6), сигнал с обкладок которого подавался на вход синхронного усилителя (7). В качестве склейки использовалось силиконовое масло. Синхронный детектор определял амплитуду и фазу фотоакустического сигнала и передавал их в компьютер (8). Температура измерялась с помощью полупроводникового диода (на рисунке не показан), сигнал с которого также посту-

пал в компьютер. Для получения данных в режиме реального времени и управления ходом эксперимента была написана программа на языке C++. Эксперименты производились при охлаждении. После нагревания образец выдерживался при высокой температуре в течение 15 мин. Скорости нагрева составляла в области перехода порядка 1 град/мин. Измерения производились с интервалом в 6 с.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментально измеренная температурная зависимость амплитуды фотоакустического сигнала в монокристалле  $\text{CdP}_2$  в области температур 280–330 К приведена на рис. 3. Видно, что в области температур 305–322 К имеется аномалия в виде провала с небольшими пиками по краям. На контрольном образце, выполненном из дюралюминия, в этом температурном интервале никаких особенностей отмечено не было. Это позволяет связать аномальное поведение амплитуды ФА сигнала в дифосфиде кадмия в исследованном интервале температур с фазовым переходом соизмеримая–несоизмеримая фаза.

Однако определить величину нелинейного параметра в области несоизмеримой фазы, исходя из рассмотренной выше модели, из этого измерения нельзя. Действительно, известно, что коэффициент теплового расширения в области несоизмеримой фазы обращается в ноль, однако на приведенном графике амплитуда фотоакустического сигнала в ноль не обращается. Это связано с тем, что при нулевом тепловом расширении роль в генерации фотоакустического сигнала начинает играть его градиент [13]. Таким образом, из этих измерений можно определить только относительное изменение нелинейного параметра при приближении к несоизмеримой фазе со стороны высоких и низких температур.

Поскольку температурная зависимость физических величин, входящих в формулу (1), имеются в литературе, по литературным данным можно вычислить параметр Грюнайзена и сравнить его поведение с экспериментально измеренной зависимостью ФА сигнала от температуры. В настоящей работе по литературным данным [4, 15] вычислено отношение коэффициента теплового расширения к теплоемкости  $\alpha/c_p$ , которое вносит наибольший вклад в изменение нелинейного параметра в области фазового перехода. Эта зависимость приведена на рис. 4.

Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что имеется качественное соответствие рассчитанной величины с результатами ФА измерений: при приближении со стороны соизмеримых фаз происходит нарастание  $\alpha/c_p$ , а в области несоизмеримой фазы имеется провал с резкими краями. Также видно, что масштаб изменений рассчитанной величины  $\alpha/c_p$  значительно больше, чем измеренной амплитуды ФА сигнала. Это может быть

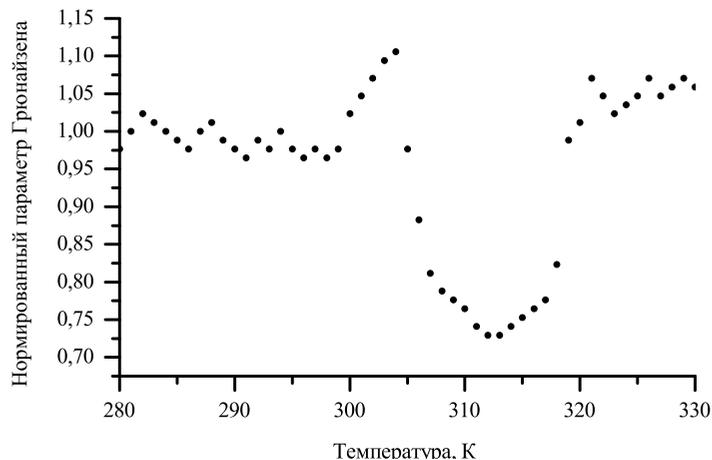


Рис. 3: Температурная зависимость нормированного параметра Грюнайзена, рассчитанного по экспериментально измеренной зависимости амплитуды ФА сигнала от температуры

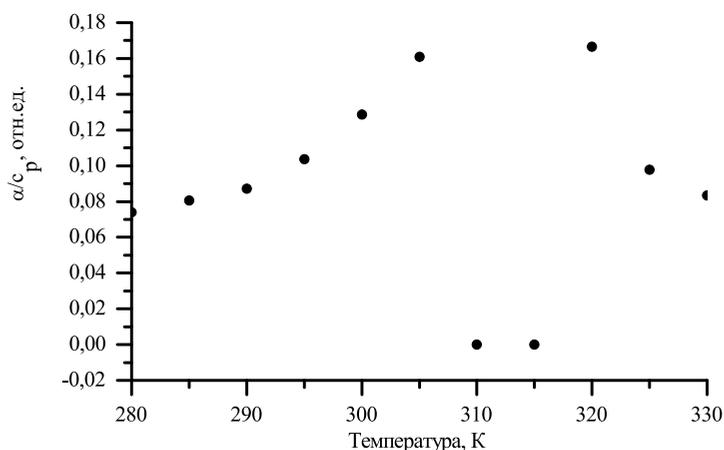


Рис. 4: Температурная зависимость отношения коэффициента теплового расширения к теплоемкости  $\alpha/c_p$  по данным [4, 15]

связано как с тем, что скорость изменения температуры была слишком велика, так и с тем, что поглощающий слой местами был слишком тонким и произошла частичная засветка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные измерения позволяют сделать вывод о том, что из фотоакустических данных можно рассчи-

тать температурную зависимость относительного изменения параметра Грюнайзена при приближении к несоизмеримой фазе со стороны высоких и низких температур.

Работа была выполнена в Центре коллективного пользования физического факультета МГУ по нелинейной акустической диагностике и неразрушающему контролю при поддержке гранта Президента Российской Федерации № НШ-283.2014.2 и гранта РФФИ № 12-02-00507-а.

[1] Sobolev V.V., Kozlov A.I., Polygalov Yu.I., Tupitsyn V.E., Poplavnoi A.S. Phys. Stat. Sol. B. **154**, N 1. P. 377. (1989).

[2] Berg R.S., Yu P.Y. Solid State Commun. **46**, N 2. P. 101.

(1983).

[3] Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Л.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы А(II)В(V). (М.: Наука, 1976).

- [4] Шелег А.У., Новиков В.П. ФТТ. **24**. С. 3508 (1982).
- [5] Manolikas C., van Tendeloo J., Amelinckx S. Phys. Stat. Sol.(a). **97**, P. 87. (1986).
- [6] Sheleg A.U., Soshnikov L.E., Plyushch O.B. Phase Transitions. **16/17**, P. 463. (1989).
- [7] Зарецкий В.В., Сошников Л.Е., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш. ФТТ. **30**, В. 4. С. 952. (1988).
- [8] Soshnikov L.E., Trukhan V.M., Golyakevich T.V., Soshnikova H.L. Crystallography reports. **50**, Suppl. 1. S 37. (2005).
- [9] Kruthansl J.A., Gooding R.J. Phys. Rev. B. **39**, N5. P. 3047. (1989).
- [10] Шелег А.У., Зарецкий В.В. Письма в ЖЭТФ. **39**. С. 166. (1984).
- [11] Одина Н.И., Семенова А.Н. Сб. трудов научной конференции «Сессия научного совета РАН по акустике и XXV сессия Российского Акустического Общества. **1**. С. 49. (2012).
- [12] Biswas A., Ahmed T., Johnson K.W., Telschow K.L., Crelling J.S., Myers J.M. Can J. Phys. **64**, N9. P. 1184. (1986).
- [13] Гусев В.Э., Карабутов А.А. Лазерная оптоакустика. (М.: Наука, 1991).
- [14] Одина Н.И., Коробов А.И., Семенов Д.Н., Кныш А.Н., Агеева А.В. Приборы и техника эксперимента. № 2. С. 153. (2008).
- [15] Шелег А.У., Теханович Н.П., Якубенко Т.И. Неорганические материалы. **23**. С. 714. (1987).

## Photoacoustic investigations of the Gruneisen parameter for cadmium diphosphide in the field of commensurate-incommensurate phase transition

N.I. Odina<sup>a</sup>, A.S. Polushko<sup>b</sup>

*Department of Acoustics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*  
*E-mail: <sup>a</sup>ni.odina@physics.msu.ru, <sup>b</sup>pola\_2007@mail.ru*

The results of the experimental studies of the temperature dependence of the normalized Gruneisen parameter for cadmium diphosphide single crystal in the field of commensurate–incommensurate phase transition are presented. Measurements were made using laser photoacoustic method with harmonic excitation and piezoelectric registration in the temperatures interval of 280–330 K. Anomalies of the temperature dependence of the amplitude of the photoacoustic signal is proportional to the Gruneisen parameter were observed in the temperature range of 305–322 K. These anomalies are associated with the occurrence of phase transitions from commensurate to incommensurate phase. The estimation of the temperature dependence of the normalized Gruneisen parameter using literature data and comparison with experimental data were made.

PACS: 43.35.Sx

Keywords: cadmium diphosphide, phase transition, commensurate–incommensurate phase, Gruneisen parameter.

Received 15.11.2014.

### Сведения об авторах

1. Одина Наталья Ивановна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; тел.: (495) 939-18-21, e-mail: ni.odina@physics.msu.ru.
2. Полюшко Анна Сергеевна, студентка; (495) 939-18-21, e-mail: pola\_2007@mail.ru.