

03,05

Тонкая структура и магнетизм массивных монокристаллических кубических соединений $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.045$)

© В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, А.В. Королев

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 7 марта 2013 г.)

Методами дифракции тепловых нейтронов и магнитных измерений исследовался характер структурных и магнитных особенностей кубической решетки массивных кристаллов $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.045$). Обнаружено, что дифракционные картины легированных кристаллов содержат эффекты ядерного диффузного рассеяния, обусловленные локальными статическими смещениями атомов в гранцентрированной кубической решетке. Результаты магнитных измерений легированных кристаллов свидетельствуют о наличии в них слабых антиферромагнитных корреляций, которые являются следствием структурных особенностей данных соединений.

Работа выполнена при частичной поддержке государственного контракта Министерства образования и науки № 14.518.11.7020, программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ (проект № 12-Т-2-1006).

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям легированных $3d$ -элементами полупроводниковых соединений $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B$ ($Me^{3d} = Cr, Fe, Co, Ni$ и др., $B = Se, S, O$), которые относятся к широкому классу веществ группы A^2B^6 . Главным образом этот интерес связан с перспективами их использования в электронно-оптических устройствах и приборах со спиновой поляризацией тока. Физическая возможность замещения исходного соединения ZnB ионами с частично заполненными d -оболочками заключается в том, что ионы переходных металлов имеют валентность замещенных ими атомов. При этом относительная простота кристаллической структуры и знание физических свойств исходных матриц позволяют рассматривать указанные соединения в качестве модельных объектов для изучения динамики тонких структурных особенностей при варьировании элементов Me^{3d} и B . Отметим, что рассматриваемые разбавленные магнитные полупроводники (РМП) $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B$ имеют в равновесном состоянии либо структуру сфалерита (ГЦК-кристаллическая решетка), либо структуру вюрцита (гексагональная решетка). К классическим кубическим соединениям относится кристалл $ZnSe$, а к гексагональным соединениям, полученным в условиях равновесной термодинамики, относятся, например, кристаллы ZnS и ZnO .

Одним из замечательных свойств веществ рассматриваемого типа является то, что некоторые из них способны образовывать друг с другом квазибинарные системы (путем катионного или анионного замещения) [1]. К данному классу относится, например, система ZnS_xSe_{1-x} , в которой атомы селена могут замещаться атомами серы без видимого ущерба для однофазности получаемых растворов [2].

Ранее методом дифракции тепловых нейтронов было показано [3–9], что в легированных соединениях на основе $ZnSe$ в широкой температурной области имеют место два типа локальных ян-теллеровских искажений кубической кристаллической решетки: 1) нанодформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni и V ; 2) искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами железа. При этом искаженные локальные области кристаллической структуры могут иметь значительную протяженность (~ 10 nm) по сравнению с размерами элементарной ячейки исходного соединения $ZnSe$. В основе механизма распространения искажений на значительные расстояния в решетке могут лежать изменения электронной плотности вдоль химической связи [10] как результат легирования ионами с частично заполненной $3d$ -оболочкой (таким образом, сами ян-теллеровские искажения в данном случае представляются „затравочными“, разрастающимися вокруг отдельной примеси). В настоящей работе поставлена задача исследования тонких особенностей кристаллической и магнитной структуры монокристаллов кубических соединений, выращенных методом химического транспорта из газообразной фазы, в широком интервале составов $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.0006, 0.0015, 0.0029, 0.045$).

2. Методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые в [3–9] нейтрон-дифракционные и магнитные исследования монокристаллических соединений $Zn_{1-x}Cr_xSe$. Отметим, что средний линейный размер монокристаллических образцов составлял ~ 0.005 м. Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов,

сформированная двойным кристаллом-монокристаллом из пиролитического графита и германия, составляла $\lambda = 1.57 \text{ \AA}$. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили подавить на дифракционной картине кристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики.

3. Результаты нейтронного эксперимента и их обсуждение

Перейдем теперь к обсуждению особенностей структурного состояния монокристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$. Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\mathbf{k} = \mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q}$ [10], где \mathbf{k} — вектор рассеяния, \mathbf{V}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор (вектор сканирования).

Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором \mathbf{u} . Как мы установили в наших предыдущих работах [3–9], диффузное рассеяние нейтронов за счет сдвиговых смещений ионов в кристаллах типа $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ наблюдается в том случае, когда вектор \mathbf{q} перпендикулярен, а вектор \mathbf{u} параллелен вектору \mathbf{V}_{hkl} .

Это означает, что наблюдающиеся в упомянутых работах дифракционные эффекты обусловлены поперечными относительно вектора рассеяния нейтронов \mathbf{k} смещениями ионов в плоскости рассеяния кристалла. Таким образом, поперечные смещения ионов в решетке будем характеризовать двумя векторами: $\langle \mathbf{q} \rangle$ и $[\mathbf{u}]$.

Отметим еще раз, что основной структурный мотив соединений $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, полученных методом химического транспорта, соответствует ГЦК-кристаллической решетке. При этом структура монокристаллического соединения ZnSe соответствует идеальной гранецентрированной кубической решетке. В качестве примера на рис. 1 в крупном масштабе представлена нейтрон-дифракционная картина данного кристалла в окрестности основания структурного рефлекса (220), измеренная при 300 К вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Точками на этом рисунке показаны экспериментальные значения, сплошные линии соответствуют гауссову профилю данного рефлекса. На вставке к рис. 1 представлен полный профиль брэгговского рефлекса (220). Как и ожидалось, функция Гаусса хорошо описывает экспериментальную ситуацию в идеальном ГЦК-кристалле.

Представляет интерес картина тонких дифракционных эффектов, обусловленных уровнем легирования ионами хрома соединения ZnSe в широкой области составов.

Экспериментальную ситуацию удобно рассмотреть в следующем порядке. Представим сначала наиболее характерные картины рассеяния для образца $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.0029$), а затем рассмотрим эволюцию наблюдаемых эффектов рассеяния в областях с меньшим

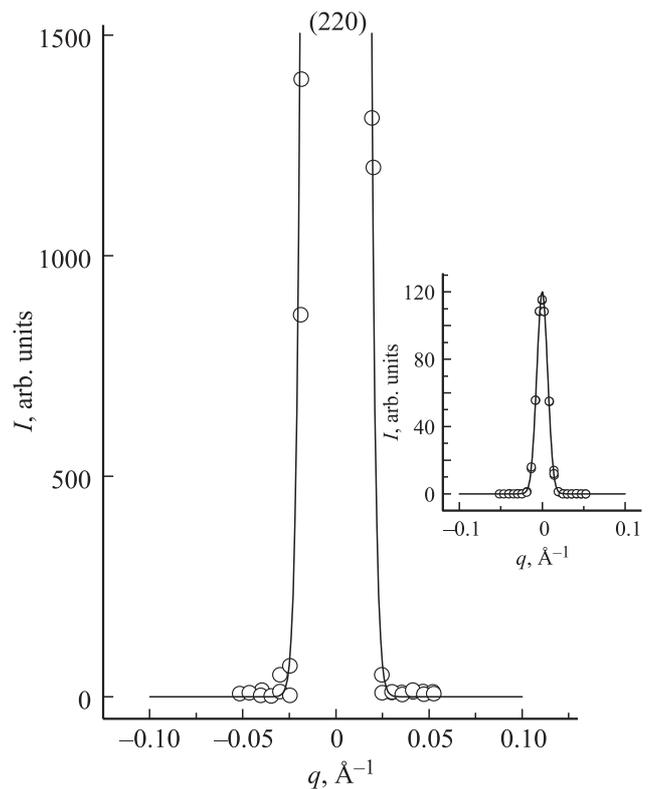


Рис. 1. Дифрактограмма монокристалла ZnSe вблизи брэгговского рефлекса 220, измеренная в направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — гауссов профиль рефлекса. На вставке — полный профиль брэгговского рефлекса.

и большим содержанием ионов хрома в соединениях данного класса.

На рис. 2 приведены картины нейтронной дифракции монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.0029$) в окрестности узлов обратной решетки (400), (022), (220), измеренные вдоль кристаллографических направлений $\langle 011 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ соответственно при температурах 300 и 78 К. Сплошными линиями на этом рисунке показаны интервалы диффузного рассеяния нейтронов. Отметим, что отсутствие такого типа максимума на экспериментальной картине при 78 К, измеренной в окрестности узла (220) вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, свидетельствует, по нашему мнению, не об отсутствии эффекта диффузного рассеяния, а о его малой полуширине, связанной со значительной протяженностью эффекта рассеяния при низкой температуре вдоль данного кристаллографического направления. Нетрудно оценить, что объемная доля деформированной микрообласти в соединении $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.0029$) составляет около 1%. Приведенная оценка по порядку величины совпадает со значением отношения интенсивности диффузного рассеяния на рис. 2 к интенсивности брэгговского пика, в окрестности которого оно наблюдается.

Отметим теперь эволюцию тонкой дифракционной картины в кристаллах с меньшим и большим содержа-

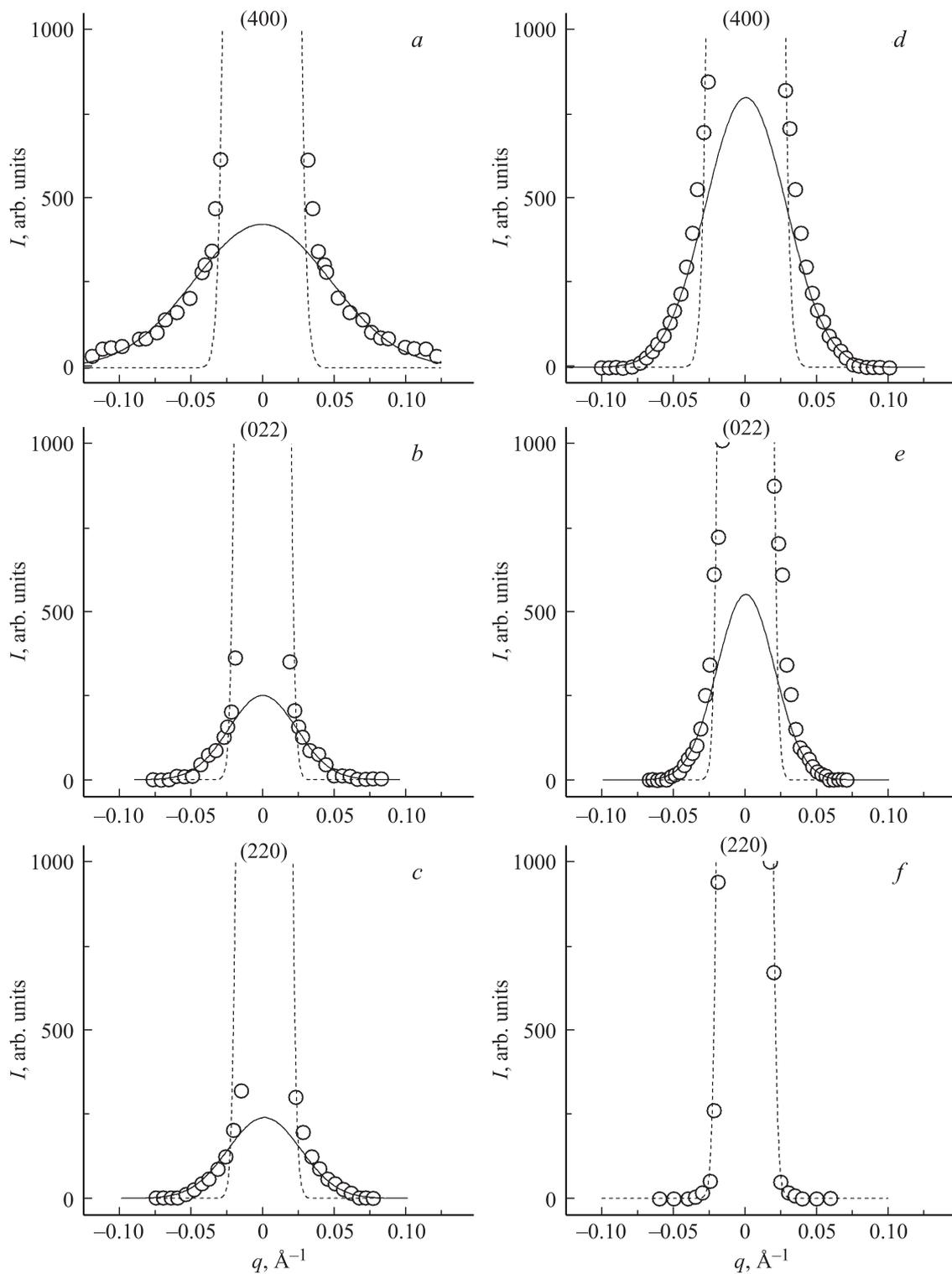


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{CrSe}$ ($x = 0.0029$), измеренные при температурах 300 (a–c) и 78 К (d–f), около узлов обратной решетки вдоль различных кристаллографических направлений: a, d — (400), (011); b, e — (022), (100); c, f — (220), (110). Точки — эксперимент, штриховые линии — основания брэгговских рефлексов, сплошные кривые — максимумы диффузного рассеяния.

нием ян-теллеровских ионов хрома относительно рассмотренного выше соединения. Обратимся сначала к эффекту диффузного рассеяния в кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

($x = 0.0006$). На рис. 3, a и b сплошными линиями показаны профили эффектов диффузного рассеяния в монокристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с $x = 0.0006$ и 0.0029 со-

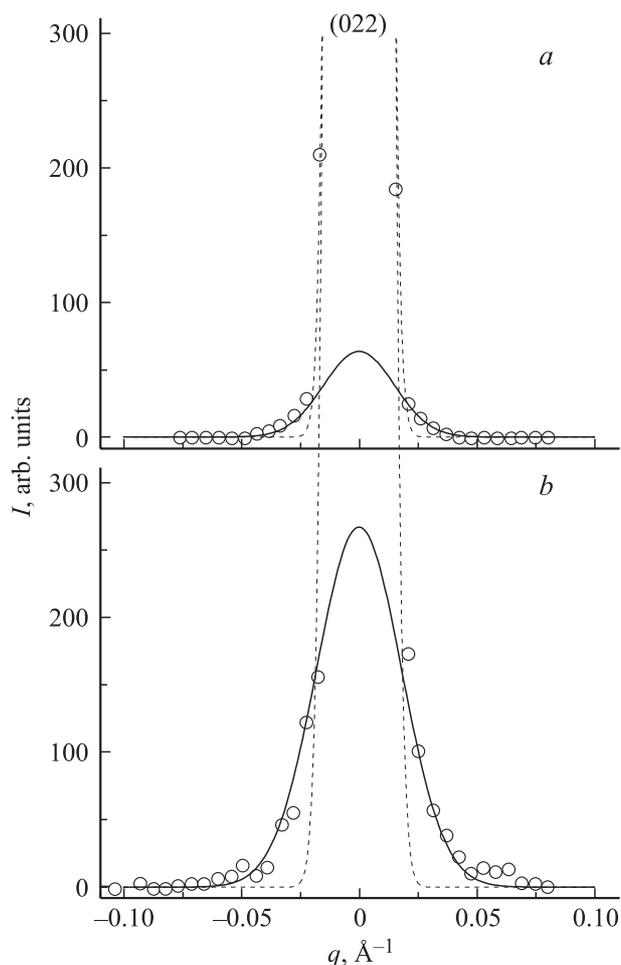


Рис. 3. Профили оснований рефлексов (022) на картинах нейтронной дифракции монокристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с $x = 0.0006$ (a), 0.0029 (b), измеренные вдоль $\langle 100 \rangle$ при 300 К. Обозначения те же, что на рис. 2.

ответственно, измеренные вдоль направления $\langle 100 \rangle$ при 300 К. Как видно из данного рисунка, полуширины диффузных максимумов в пределах погрешности эксперимента совпадают, а их интенсивности соотносятся в соответствии с содержанием ян-теллеровских ионов хрома. Более сложную трансформацию относительно соединения $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.0029$) претерпевают дифракционные картины монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.045$), измеренные вдоль симметричного направления $\langle 110 \rangle$. Они показаны жирными сплошными линиями на рис. 4, a и b при температурах 300 и 30 К соответственно. Штриховые линии на этих рисунках соответствуют профилям рефлекса (220) в нелегированном монокристалле ZnSe. Слева и справа от основного отражения тонкими линиями показаны дополнительные сверхструктурные рефлексы вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в кристалле существует длинноволновая модулированная сверхструктура. Очевидно, что модулированная сверхструктура, например, в области комнатных температур не может быть магнитного происхождения.

Прежде чем мы выскажем мнение относительно происхождения ядерной сверхструктуры на рис. 4, a, определим ее период $L = 2\pi/\Delta q$ (где Δq — величина расстояния от наблюдаемого спутника до инструментального брэгговского максимума (220) в обратных нанометрах). Итак, период этой сверхструктуры в пределах погрешности эксперимента составляет $L \cong 20$ nm. По нашему мнению, происхождение длинноволновой сверхструктуры является прямым следствием ян-теллеровских искажений, о которых речь шла в начале настоящей работы. Напомним, что ранее в работе [4], для соединения с низким уровнем легирования $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.0029$) был обнаружен факт структурной неоднородности данных кристаллов, при этом максимальные размеры искаженных областей имели место в окрестности направления $[110]$. Логично предположить, что по мере увеличения легирующего элемента в данном соединении размер деформированных кластеров будет увеличиваться даже при относительно высоких температурах

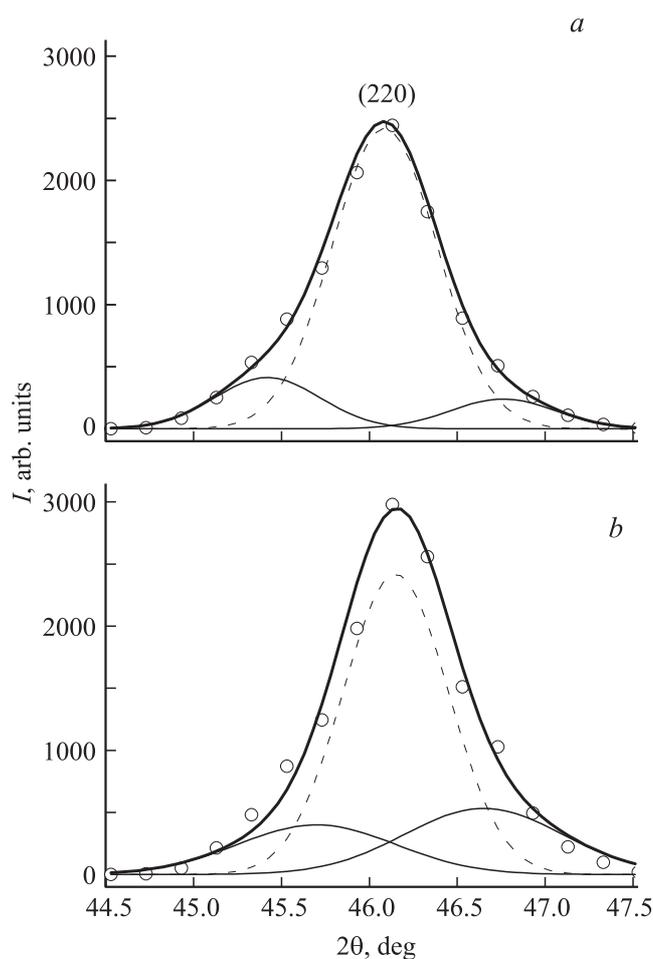


Рис. 4. Профильный анализ брэгговского рефлекса (220) на картинах нейтронной дифракции кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.045$), измеренных при температурах 300 (a) и 30 К (b). Жирные сплошные линии — дифракционные картины, штриховые — профили рефлекса (220) в нелегированном кристалле ZnSe.

(известно, что локальные ян-теллеровские деформации существуют в области температур, при которых осуществляются статические смещения ионов [6]). В свою очередь увеличение размеров микрообластей с поперечными смещениями ионов должно обуславливать возрастание упругих напряжений в кристалле вдоль [110]. В этом случае на картинах нейтронной дифракции $Zn_{1-x}Cr_xSe$ должно было бы наблюдаться увеличение угловой полуширины рефлекса (220). Однако, как видно из рис. 4, *a* экспериментальная полуширина рефлекса практически совпадает с инструментальной величиной. По нашему мнению, этот факт является следствием так называемого эффекта самоорганизации кристаллической решетки [10]. В монографии [10] разобраны примеры дефектных соединений, в которых существенное снижение их упругой энергии осуществляется посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке. На наш взгляд, в исследуемом нами кристалле РМП эффект самоорганизации также является вероятным, а именно при относительно высоких температурах осуществляется длинноволновое упорядочение ионов Cr^{2+} вдоль направления [110]. Это упорядочение обусловлено регулярными отклонениями концентрации хрома от среднего значения. В свою очередь флуктуации легирующего элемента индуцируют однородные области, в которых имеют место периодические сжатия и растяжения решетки. Именно эти регулярные деформации решетки и наблюдаются, по нашему мнению, на картине нейтронной дифракции (рис. 4, *a*).

4. Магнитное состояние массивных кристаллов $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.0015, 0.045$)

Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости выполнялись в магнитных полях до 50 кОе в температурном интервале 2–100 К на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Для магнитных исследований были приготовлены образцы пластинчатой формы, толщина которых составляла 0.15 см, а ширина большой грани кристалла составляла 0.5 см. Плоские грани образцов соответствовали кристаллографическим плоскостям (100).

Обратимся теперь к результатам магнитных измерений. На рис. 5, *a* и *b* точками представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} в соединениях $Zn_{1-x}Cr_xSe$ с $x = 0.0015$ и 0.045 соответственно. Отметим, что зависимости $\chi^{-1}(T)$ очень чувствительны к наличию в соединениях данного класса малого количества ферромагнитных либо антиферромагнитных корреляций. При этом тип магнитных корреляций в соединениях определяется характером отклонения величин $\chi^{-1}(T)$ относительно линейного температурного хода обратной парамагнитной восприимчивости конкретного соединения. Температурный ход парамагнитной восприимчивости в данных соединениях показан на рис. 5, *a, b* штриховыми линиями.

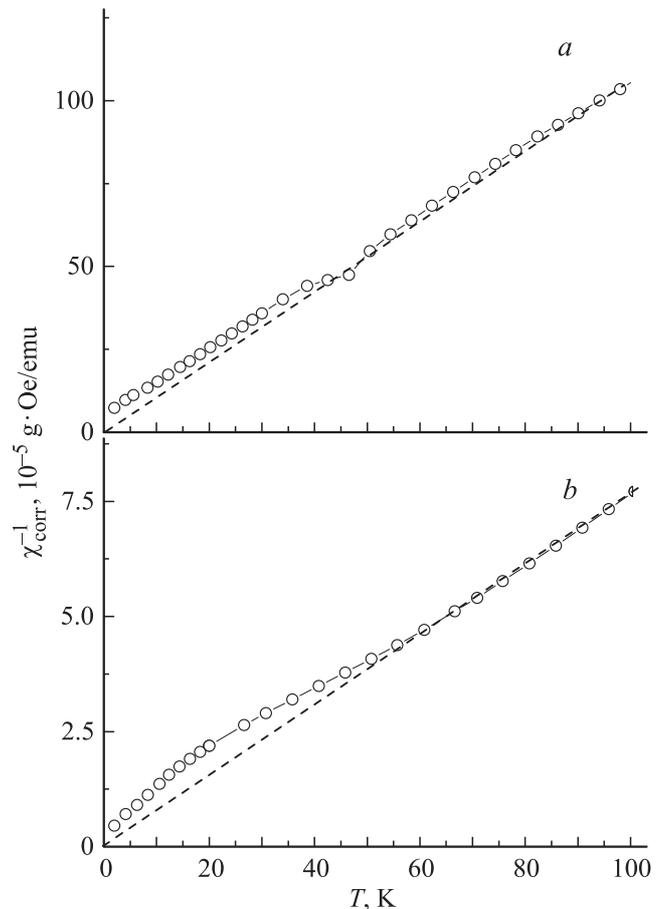


Рис. 5. Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости после вычитания диамагнитного вклада для кристаллов $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.0015$ (*a*), 0.045 (*b*), полученные из данных измерений вдоль $\langle 110 \rangle$ в постоянном магнитном поле $H = 1$ кОе (точки). Штриховые линии — температурный ход парамагнитной восприимчивости.

Как видно из рис. 5, *a, b* величины $\chi^{-1}(T)$ массивных монокристаллов ниже 60 К начинают постепенно отклоняться от линейного парамагнитного хода обратной магнитной восприимчивости, показанного на рисунках штриховыми линиями. При этом экспериментальные значения $\chi^{-1}(T)$ превышают парамагнитные величины. Отмеченные особенности $\chi^{-1}(T)$ свидетельствуют о том, что в низкотемпературной области рассматриваемых массивных кристаллов возникают антиферромагнитные спиновые корреляции. Как следует из рис. 5, абсолютные величины антиферромагнитных корреляций зависят от состава, а именно увеличиваются с ростом содержания ионов хрома в соединениях данного класса.

Отметим теперь вероятные физические причины, обуславливающие различие магнитных состояний в рассматриваемых нами массивных кристаллах и аналогичных по составу тонких пленках. Отметим прежде всего, что в тонких пленках рассматриваемых нами соединений наблюдается ферромагнитный тип корреляций [11]. Если предположить теперь, что магнитоактивные ионы в

тонкой пленке в результате воздействия поверхностного натяжения хаотически размещаются по узлам ГЦК-решетки, то среднее расстояние между ионами Cr^{2+} будет составлять 1.3 nm, что более чем в 3 раза превышает расстояние между ближайшими узлами в ГЦК-решетке. Если предположить теперь, что ионы хрома статистически размещаются по узлам ГЦК-решетки, то более предпочтительным в рассматриваемом классе разбавленных материалов является ферромагнитное взаимодействие спинов в области низких температур, которое носит дальнедействующий характер и нечувствительно к неупорядоченным деформациям решетки.

В массивном кристалле, как мы установили выше, имеют место длинноволновые однородные отклонения концентрации хрома от среднего значения вдоль симметричного направления [110]. В этом случае является вероятным образование коротких одномерных цепочек ионов Cr^{2+} , в пределах которых магнитоактивные ионы расположены в ближайшем соседстве. Именно эти цепочки спинов, по нашему мнению, могут быть центрами зарождения при низких температурах антиферромагнитных корреляций в парамагнитном кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.045$).

5. Заключение

В настоящей работе впервые методами дифракции тепловых нейтронов и магнитных измерений в широком температурном интервале исследовано структурное и магнитное состояние массивных монокристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.045$), относящихся к классу РМП. Ранее в литературе сообщалось, что в тонких пленках (~ 200 nm) полупроводников данного класса в области низких температур существует ферромагнитное упорядочение.

Нами установлено, что в массивных кристаллах $x = 0.0015, 0.045$ ниже 60 К существуют антиферромагнитные корреляции. Системный анализ сдвиговых деформаций в упомянутых соединениях позволяет качественно понять наблюдаемые экспериментальные картины.

Список литературы

- [6] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, А.В. Королев, С.Г. Теплоухов, Ю.Г. Чукалкин, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **50**, 1042 (2008).
- [7] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко, В.И. Максимов, Н.Б. Груздев. ФТТ **51**, 1905 (2009)
- [8] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев. ФТТ **52**, 1486 (2010).
- [9] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко. ФТТ **53**, 2093 (2011).
- [10] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981) 194 с.
- [11] H. Saito, W. Zaets, S. Yamagata, Y. Suzuki, K. Ando. J. Appl. Phys. **91**, 8085 (2002).

- [1] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. МИСИС, М. (2003). 480 с.
- [2] T.P. Surkova, M. Godlewski, K. Swiatek, P. Kaczor, A. Polimeni, L. Eaves, W. Giriat. Physica B **27–274**, 848 (1999).
- [3] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **47**, 1494 (2005).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, И.В. Жевстовских, Н.Б. Груздев. ФТТ **48**, 2151 (2006).
- [5] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **49**, 1177 (2007).