

Структура и магнетизм кристаллов полупроводниковых соединений $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0-0.04$)

© С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко,
Н.Н. Колесников*, А.В. Королев

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

* Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: dubinin@imp.uran.ru

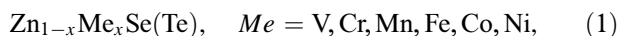
(Поступила в Редакцию 28 мая 2009 г.
В окончательной редакции 5 октября 2009 г.)

Методом нейтронной дифракции и магнитных измерений исследовалось влияние легирования ионами Mn^{3+} на тонкую структуру кристалла моноклинного соединения Ga_2Se_3 . Установлено, что даже при относительно низких уровнях легирования ($x = 0.04$) структурное состояние кристаллов изменяется. Приведены аргументы, что локальные ян-теллеровские искажения являются источниками формирования тонкой структуры и магнетизма в соединениях данного класса.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394), при частичной поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00020, 07-02-00910-а), Минобрнауки РФ (контракт № 02.518.11.7026) и в рамках программ фундаментальных исследований: Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект № 9 УрО РАН) и ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“.

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям полупроводниковых соединений, легированных магнитоактивными ионами $3d$ -элементов, которые относятся к широкому классу веществ A^2B^6 и A^3B^6 . Главным образом он связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе указанных и родственных им соединений. Эти вещества принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Отметим здесь, что РМП на базе соединений A^2B^6 имеют относительно простую кристаллическую структуру. Например, соединения



имеют гранецентрированную кубическую структуру с параметром решетки $a = 0.57$ nm. Ранее в наших работах [1–4] было подробно исследовано структурное состояние указанных выше массивных кристаллов РМП (1). Методом дифракции тепловых нейтронов было установлено, что в широкой температурной области в этом классе РМП существует два типа локальных ян-теллеровских (ЯТ) искажений кристаллической решетки: 1) нанодформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni, V; 2) искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr, Fe. При этом отметим, что указанные выше двухвалентные ионы замещают в решетке ионы Zn^{2+} , а следовательно, располагаются в центре тетраэдров, образованных в этом классе соединений ионами селена.

Одним из представителей группы A^3B^6 является соединение Ga_2Se_3 со сложной кристаллической структурой. По данным работы [5] это вещество имеет моноклинную кристаллическую структуру с параметрами решетки

$$\begin{aligned} a &= 0.66608 \text{ nm}, & b &= 0.116516 \text{ nm}, \\ c &= 0.6491 \text{ nm}, & \beta &= 108.84^\circ. \end{aligned} \quad (2)$$

Представляется интересным проверить на примере легированных полупроводниковых соединений $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0-0.04$) степень универсальности физических представлений, развитых нами ранее в кристаллах (1).

Помимо фундаментальных научных исследований полупроводниковые детекторы ионизирующих частиц, созданных на базе Ga_2Se_3 , могут найти широкое применение в прикладных областях жизнедеятельности человека при получении медицинских и биологических рентгеновских изображений [6].

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов были выращены три кристалла $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$: $x = 0, 0.001, 0.04$. Эти кристаллы были получены из расплава под давлением инертного газа. Образцы имели форму пластинки с линейными размерами в плоской части 0.3×0.5 cm и толщиной 0.2 cm. Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов (λ), сфор-

мированная двойным кристалл-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 Å. 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.

Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости кристалла выполнялись на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде всего отметим, что существующие в литературе сведения о кристаллической структуре полупроводниковых соединений на основе Ga_2Se_3 получены на поликристаллических образцах. Полный перечень этих исследований содержится в [5]. В настоящей работе нами впервые предпринята попытка нейтронографических исследований структурного состояния кристаллических образцов $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$. Хорошо известно, что нейтроны существенно глубже относительно рентгеновских лучей проникают в глубь кристалла и несут тем самым информацию о структурном состоянии соединения в объеме массивных образцов. Итак, наши эксперименты свидетельствуют о том, что выращенные кристаллы несовершенны или, другими словами, являются сильно мозаичными. В этой связи мы ограничились измерениями картин нейтронной дифракции кристаллов при 300 К только вдоль трех основных направлений моноклинной решетки — [100], [010] и [001]. При этом дополнительные эффекты рассеяния по отношению к порошковым рентгеновским картинам [5] были обнаружены только на нейтронной картине, измеренной вдоль направления [001]. Именно эти нейтронограммы показаны на рис. 1, *a, b*. На рис. 1, *a* и *b* представлены соответственно картины рассеяния кристаллов Ga_2Se_3 и $(\text{Ga}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_2\text{Se}_3$, измеренные вдоль кристаллографического направления [001]. Как видно из этих рисунков, дифракционная ситуация в данных кристаллах является различной. Общим в этих картинах является наличие основных структурных брэгговских рефлексов (002), (004) и (006). Дополнительные максимумы следует считать сверхструктурными. Как обычно, волновые векторы сверхструктуры определяются в долях $2\pi/c$ до ближайшего структурного рефлекса. Обратимся вначале к экспериментальной ситуации на рис. 1, *a*. Все сверхструктурные максимумы на этом рисунке относятся к одному семейству волновых векторов

$$q_1 = 1/3 \ 2\pi/c, \quad q_2 = 2q_1, \quad q_3 = 3q_1. \quad (3)$$

Существование на дифракционной картине бинарного соединения отражений с кратными волновыми векторами (3) свидетельствует о возникновении в данном кри-

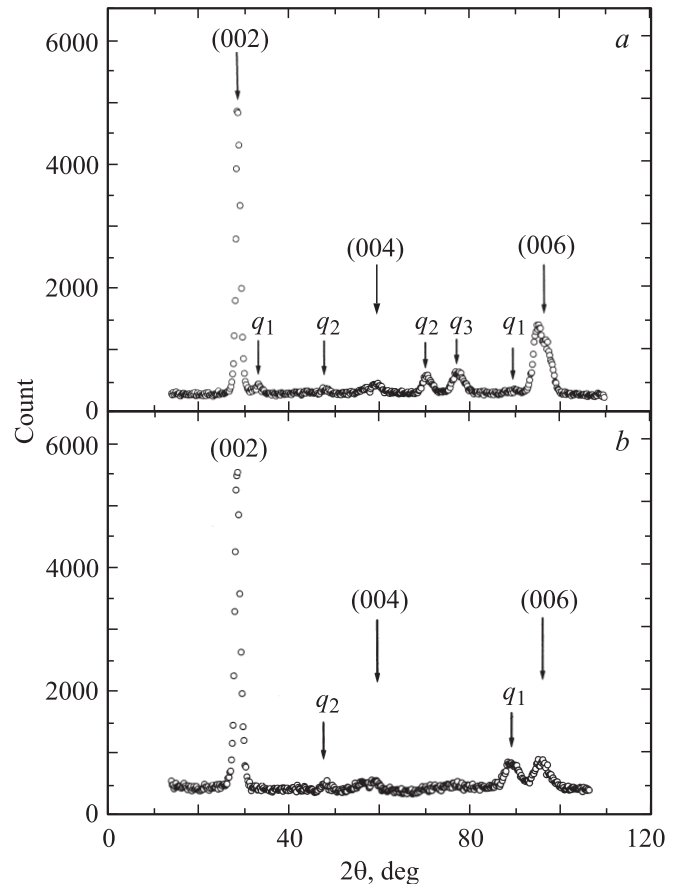


Рис. 1. Картины нейтронной дифракции кристаллов $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0-0.04$), измеренные вдоль направления [001] при 300 К. $x = 0$ (*a*), 0.04 (*b*).

сталле модулированной сверхструктуры атомных смещений. Приведем в пользу нашей модели еще один существенный аргумент. В этой связи обратимся к картине рассеяния легированного кристалла на рис. 1, *b* и сопоставим ее с нейтронограммой на рис. 1, *a*. Из этих рисунков следует, что даже относительно невысокий уровень легирования бинарного соединения Ga_2Se_3 ионами трехвалентного марганца ($x = 0.04$) существенно изменяет вид дифракционной картины. В самом деле из пяти сверхструктурных максимумов на рис. 1, *a* на нижнем рисунке сохраняются только два из них. Для того чтобы кратко сформулировать нашу позицию по данному вопросу, обратимся к устройству моноклинной элементарной ячейки соединения Ga_2Se_3 , построенной в работе [5]. Эта ячейка представлена на рис. 2. В верхней части рисунка указаны символы ионов и структурных вакансий (*SV*), составляющих основу данной ячейки. Отметим здесь, что $\text{Se}(X)$ имеет в ближайшем окружении два иона галлия и две структурные вакансии, а вблизи $\text{Se}(Y)$ находятся три иона галлия и одна *SV*. Наибольший интерес для нас представляют траектории, указанные на рисунке двойными пунктирными линиями. Вдоль этих траекторий в ближайшем соседстве последовательно располагаются в объеме кристалла структурные

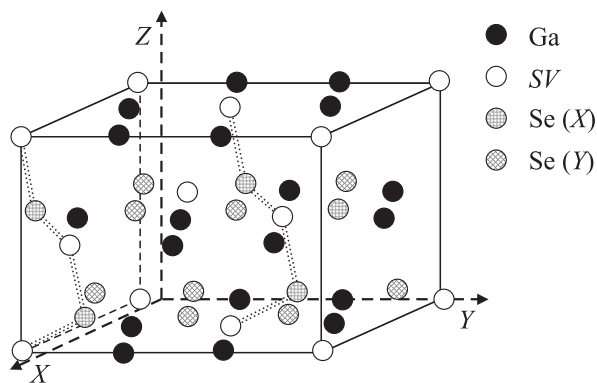


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения Ga_2Se_3 , построенная в работе [5].

вакансии и ионы $\text{Se}(X)$. При этом такие структурные цепочки имеют место только вдоль кристаллографического направления $[001]$. Именно вдоль этих траекторий, по нашему мнению, могут осуществляться физические условия для формирования модулированной сверхструктуры типа смещения в моноклинной кристаллической решетке бинарного соединения Ga_2Se_3 . Подавление этой сверхструктуры посредством легирования арсенида галлия реализуется, по нашему мнению, трехвалентными ионами марганца, которые в тетраэдроподобном окружении ионами селена являются ЯТ-ионами. Механизм подавления сверхструктуры смещений естественным образом следует из результатов наших ранних работ [1–3]. В этих работах на примере высококачественных кристаллов полупроводниковых соединений ZnSe , легированных ян-теллеровскими $3d$ -ионами ($x \sim 0.003$), было показано, что структурное состояние данных кристаллов является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности составляет около десяти нанометров, т.е. существенно превышает величину параметра решетки селенида цинка. Было установлено также, что контраст нанообласти в исследованных кристаллах обусловлен поперечными статическими смещениями ионов селена и цинка, источником которых являются ЯТ-деформации решетки относительно $3d$ -ионов. Таким образом, даже при относительно низком уровне легирования поврежденных $3d$ -ионами объем кристалла является значительным. Именно этим обстоятельством и обусловлен сильный эффект влияния легирования кристалла Ga_2Se_3 на сверхструктуру (3).

Дополнительные сведения о структурном состоянии легированных кристаллов $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ получены нами из результатов магнитных измерений. В работе [4] мы показали, что магнитное состояние в соединении $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.045$) существенно зависит от макроскопической формы образцов. В самом деле если образцы этих соединений приготовлены в виде тонких пленок, то их магнитное состояние является ферромагнитным. Если же в качестве образцов служат массивные монокристаллы, то основное магнитное состояние данных соединений является смесью парамагнетизма и областей

ближнего антиферромагнитного порядка. Представляется в этом плане интересной экспериментальная ситуация в массивных кристаллах $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$.

На рис. 3 сверху вниз последовательно представлены полевые зависимости удельной намагниченности кристаллов $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ с концентрациями $x = 0$, $x = 0.001$, $x = 0.04$, измеренные при $T = 2$ К. Как видно из рисунка, по мере увеличения концентрации Mn^{3+} ($\mu = 4\mu_B$) магнитное состояние массивных кристаллов изменяется от диамагнитного ($x = 0$) к парамагнитному ($x = 0.04$), так как в последнем случае отсутствует магнитный гистерезис. В этом плане наибольший интерес представляет магнитное состояние массивного кристалла $(\text{Ga}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_2\text{Se}_3$, поскольку уровень его легирования близок к уровню легирования тонкой пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.045$), которая находится в ферромагнитном состоянии [4]. Наиболее детальные сведения относительно магнетизма $(\text{Ga}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_2\text{Se}_3$ следуют из температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости (рис. 4). Как видно из рисунка, при $T < 150$ К обратная восприимчивость становится немного выше сплошной линии, отвечающей идеальному парамагнитному состоянию. По нашему мнению, этот факт свидетельствует о возникновении в массивном кристалле слабых антиферромагнитных корреляций.

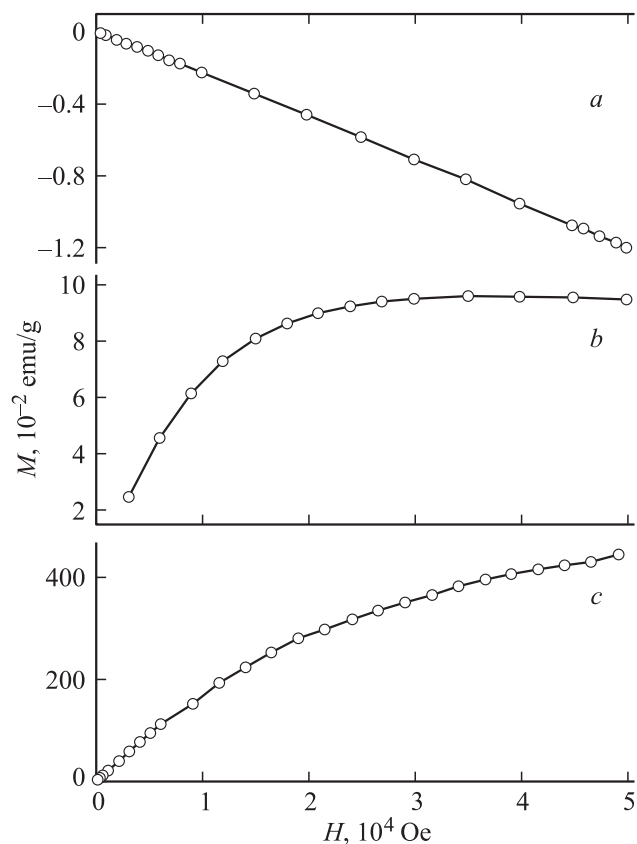


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности кристаллов $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0-0.04$), измеренные вдоль направления $[001]$ при 2 К. $x = 0$ (a), 0.001 (b), 0.04 (c).

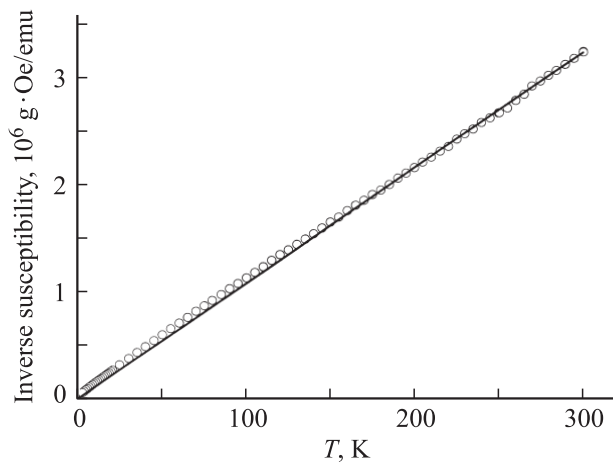


Рис. 4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости кристалла $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0.04$), измеренная в магнитном поле 50 kOe.

В работе [4] на примере массивного кристалла хорошего качества мы показали методом дифракции тепловых нейтронов, что этот факт является следствием эффекта самоорганизации ян-теллеровских ионов хрома в кристаллической решетке. Логично в этой связи считать, что в обсуждаемом в настоящей работе случае такими ионами являются Mn^{3+} .

4. Заключение

В настоящей работе проведено исследование структурного и магнитного состояния РМП по типу A^3B^6 с низким уровнем легирования. В качестве объекта исследования использовались массивные кристаллы $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0-0.04$). Именно это обстоятельство позволило впервые выявить в данных соединениях ряд структурных и магнитных особенностей, представляющих, по нашему мнению, фундаментальный интерес.

Список литературы

- [1] В.И. Соколов, А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФНТ **33**, 276 (2007).
- [2] 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 **49**, 1177 (2007).
- [3] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков. ФТТ **50**, 1697 (2008).
- [4] 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).
- [5] D. Lubbers, V. Leute. J. Solid State Chem. **43**, 339 (1982).
- [6] S.R. Elliott, A.A. Hahn, M.K. Moe, M.A. Nelson, M.A. Vient. Phys. Rev. C **46**, 1535 (1992).