

Влияние легирования ионами никеля на структурное состояние кристалла оксида цинка

© С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко, В.И. Максимов, Н.Б. Груздев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2009 г.)

Методом нейтронной дифракции и магнитных измерений исследовалась тонкая структура кристалла гексагонального оксида цинка, легированного ионами никеля, $Zn_{1-x}Ni_xO$. Установлено, что даже при очень низких уровнях легирования ($x = 0.0004$) в кристалле существуют локальные деформации в базисных плоскостях исходной гексагональной решетки. Предполагается, что локальные искажения являются источниками формирования ферромагнетизма в соединениях данного класса.

Работа выполнена в рамках программы „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 24 УрО РАН).

PACS: 75.50.Pp, 71.55.Gs, 75.30.Hx

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям полупроводниковых соединений $Zn_{1-x}Ni_xO(Se)$, которые относятся к широкому классу веществ группы A^2B^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 соединения $ZnSe$ имеют кубическую структуру, а на основе ZnO — гексагональный тип структуры. В наших первых работах [1–4] было подробно исследовано структурное состояние массивных кубических кристаллов РМП. Методом дифракции тепловых нейтронов было установлено, что в широкой температурной области в этом классе РМП существуют два типа локальных ян-теллеровских 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 значит, располагаются в центре тетраэдров, образованных в этом классе соединений ионами селена.

Хорошо известно [5], что эти же типы допантов и в соединении ZnO с гексагональной структурой также располагаются в центрах тетраэдров, образованных ионами кислорода, а значит, также должны являться источниками локальных ян-теллеровских деформаций. Напомним, что окись цинка диамагнитная, так как спины связывающих электронов спарены и их суммарный спин равен нулю. В связи с этим на примере кристаллов окиси цинка можно изучать влияние парамагнитной примеси на локальные структурные деформации не только классическими дифракционными методами, но и с помо-

щью магнитных измерений. В настоящей работе была поставлена задача исследования особенностей структурного состояния гексагонального кристалла $Zn_{1-x}Ni_xO$ с очень низким уровнем легирования.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов был выращен кристалл $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0.0004$). Этот кристалл был получен из расплава под давлением инертного газа. Образец имел форму пластинки с линейными размерами в плоской части 0.3×0.5 см и толщиной 0.05 см. Большие плоские грани образцов соответствовали базисной плоскости гексагональной ячейки кристалла.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристаллом-монокроматором 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-5ZL (Quantum Design).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Напомним вначале некоторые общие сведения, касающиеся гексагонального соединения ZnO . Элементарная ячейка данного кристалла состоит из двух моле-

кул ZnO. При этом атомы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Кратчайшее расстояние между атомами кислорода и цинка составляет 1.99 \AA параллельно оси c и 1.97 \AA в трех других направлениях ближайшего тетраэдрического окружения. Химическая связь в ZnO имеет смешанный (частично ковалентный, частично ионный) характер, вклад ионной связи составляет 63% [5]. Кристаллы ZnO часто образуют двойники срастания и двойники прорастания в окрестности некоторых кристаллографических направлений. Последнее обстоятельство в полной мере относится и к выращенному для наших исследований кристаллу $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$).

Тщательный нейтрон-дифракционный анализ кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) показал, что эффекты двойникования в нашем кристалле отсутствуют вдоль направления $[010]$ относительно гексагональной оси c . Именно вдоль этого кристаллографического направления были выполнены нами магнитные и дифракционные измерения.

Обратимся вначале к магнитной информации о кристалле. На рис. 1 приведены результаты измерений обратной магнитной восприимчивости (во внешнем магнитном поле 10 kOe) кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) в наиболее информативном интервале температур $50\text{--}300 \text{ K}$. Точками 1 и 2 на этом рисунке представлены результаты, полученные в процессе нагрева и охлаждения образца соответственно. Прежде всего обратим внимание на небольшое монотонное понижение величины обратной восприимчивости по мере понижения температуры кристалла в диапазоне $230\text{--}50 \text{ K}$. Этот эффект вполне согласуется с соображениями здравого смысла. В самом деле, понижение $1/\chi(T)$ по мере охлаждения кристалла может быть обусловлено только присутствием в данном соединении небольшой примеси

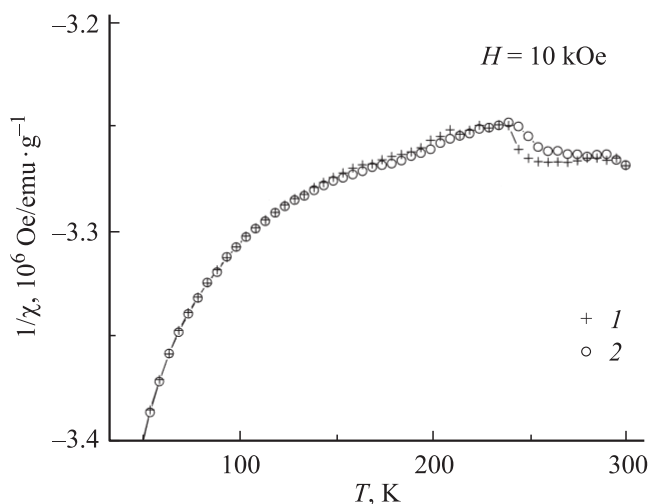


Рис. 1. Температурная зависимость обратной восприимчивости кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) в процессе нагрева (1) и охлаждения (2) кристалла. $H \parallel [010]$.

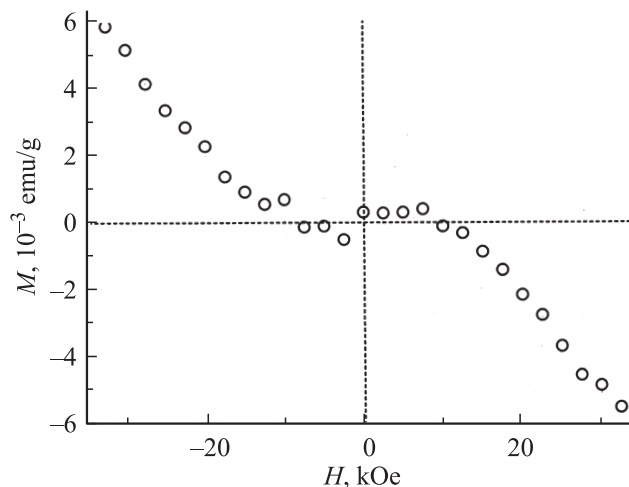


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$), измеренная вдоль направления $[010]$ при температуре 2 K .

парамагнитных ионов двухвалентного никеля, поскольку диамагнитная часть $1/\chi$ не должна зависеть от температуры. В этом плане представляет интерес немономонный характер зависимости функции $1/\chi(T)$ выше 230 K , а именно относительно резкое изменение обратной восприимчивости в интервале $230\text{--}260 \text{ K}$. В свете высказанных выше очевидных физических соображений относительно $1/\chi(T)$ происхождение этого максимума может быть связано только со структурными особенностями кристалла в данной температурной области.

Обратимся теперь к результатам полевой зависимости намагниченности кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, измеренной вдоль направления $[010]$ при температуре 2 K . Они представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, в области высоких магнитных полей на рисунке существенно проявляются диамагнитные эффекты, поскольку намагниченность кристалла противоположна направлению внешнего магнитного поля. Интерес представляют величины намагниченностей нашего кристалла в области относительно низких значений внешнего магнитного поля. Как видно из рис. 2, в области значений $H < 500 \text{ Oe}$ наблюдаются хотя и небольшие по величине, но положительные по отношению к внешнему полю эффекты намагниченности в кристалле. По нашему мнению, эти данные свидетельствуют о возникновении слабых ферромагнитных корреляций в кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) при 2 K , которые, по нашим данным, исчезают в образце выше 10 K .

Итак, результаты магнитных измерений свидетельствуют о том, что в гексагональном кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) имеют место: 1) небольшие структурные модификации ниже температуры 230 K ; 2) ферромагнитные корреляции в области гелиевых температур.

Перейдем далее к анализу структурного состояния кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$) с помощью дифрак-

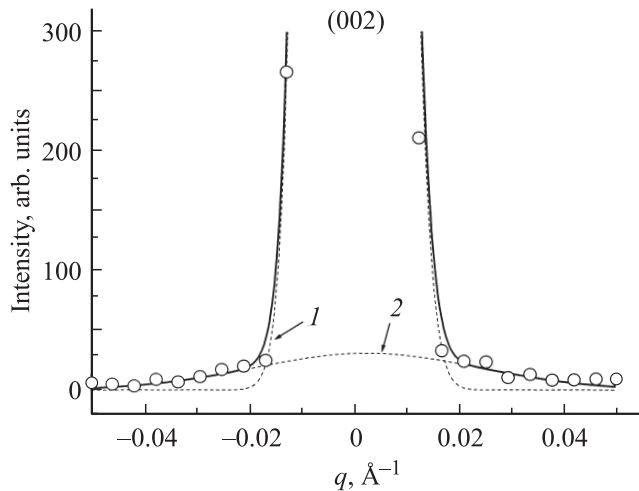


Рис. 3. Профиль основания рефлекса (002), измеренный вдоль направления [010] при 300 К, на картине нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}Ni_xO$. Точки — эксперимент, кривая 1 — инструментальная часть брэгговского пика, кривая 2 — диффузная составляющая максимума (002).

ции тепловых нейтронов. Как отмечалось во Введении, в [1–3] содержится информация о неоднородных деформациях кристаллической решетки РМП на базе соединения ZnSe. В настоящей работе для нас наибольший интерес связан с установлением общности представлений, развитых в [1–3].

Напомним здесь, что кристалл $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0.0004$) является двойниковым. Однако тщательный анализ этого кристалла, проведенный с помощью дифракции тепловых нейтронов, свидетельствовал о том, что в кристаллографическом направлении [010] двойниковые эффекты отсутствуют. Именно в этом направлении дифракционные картины кристалла являются для нас наиболее информативными.

Напомним последовательность определения локальных наноразмерных деформаций в соединениях данного класса. Прежде всего необходимо выделить на дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния, обусловленные неоднородными искажениями кристаллической решетки. Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\mathbf{k} = (\mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q})$ [5], где \mathbf{k} — вектор рассеяния, \mathbf{V}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором \mathbf{u} .

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальной ситуации в гексагональном кристалле $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0.0004$). На рис. 3 точками представлена картина рассеяния, измеренная при 300 К в окрестности узла обратной решетки $\mathbf{V}_{(002)}$ вдоль кристаллографического направления [010]. Брэгговский рефлекс (002) имеет гауссову форму с малой полушириной в пространстве переданного импульса $\Delta_{1/2} = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$. Хорошее ин-

струментальное разрешение в измеренном диапазоне волновых векторов определяется относительно малой величиной дезориентации блоков мозаики в исследуемом нами кристалле вдоль [010]. Основание брэгговского рефлекса на рис. 3 показано сплошными линиями. Диффузный максимум, обозначенный на рисунке пунктирной кривой 2, получен вычитанием инструментальной интенсивности брэгговского пика (основание которого указано на рисунке кривой 1) из экспериментально зарегистрированной интенсивности рассеяния. На картинах рассеяния будем выделять два физических параметра — полуширину Δq_{obs} и высоту h диффузного максимума. Величины наблюдаемой Δq_{obs} и инструментальной Δq_{inst} полуширин позволяют получить истинную полуширину Δq диффузного максимума, связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

$$L = 2\pi/\Delta q. \quad (1)$$

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [6]. Отметим здесь, что происхождение небольшого по интенсивности диффузного максимума на рис. 3 может быть связано только с локальными поперечными смещениями ионов O и Zn относительно [010] в гексагональном кристалле, обусловленными ян-теллеровскими ионами Ni^{2+} . На рис. 4 пунктирной кривой 2 приведена форма диффузного максимума на дифракционной картине кристалла при $T = 170 \text{ К}$. Как видно из рис. 3 и 4, топология этого максимума существенно различается выше и ниже $T = 230 \text{ К}$.

В самом деле, размеры структурной неоднородности в кристалле $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0.0004$) при температурах

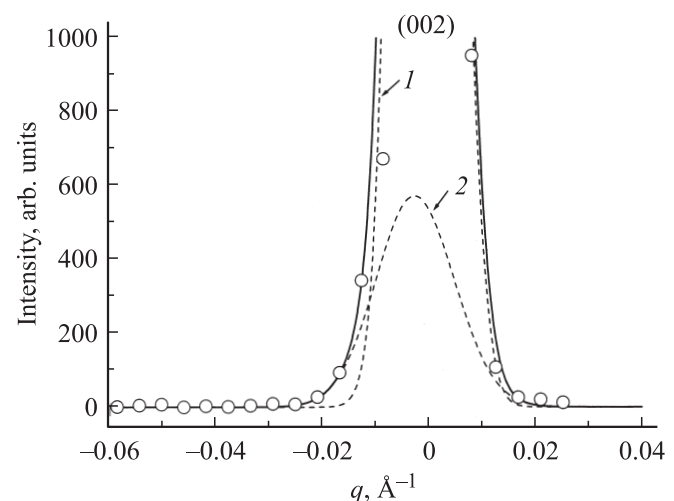


Рис. 4. Профиль основания рефлекса (002), измеренный вдоль направления [010] при 170 К, на картине нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}Ni_xO$. Обозначения те же, что на рис. 3.

170 и 300 К вдоль кристаллографического направления [010] составляют соответственно 35 и 15 nm. Таким образом,

$$L_{170\text{К}}/L_{300\text{К}} = 2.3 \quad (2)$$

и приблизительно совпадает с аналогичным соотношением в кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$ [2]. Высота диффузного максимума при 170 К более чем на порядок превышает величину h при комнатной температуре. Таким образом, из полученных соотношений можно сделать важный качественный вывод. Наиболее вероятно, что существенное изменение топологии структурной неоднородности имеет место ниже $T = 230$ К, т. е. в области, в которой наблюдается особенность на температурном ходе обратной восприимчивости кристалла (рис. 1). При этом сильное возрастание размеров структурной неоднородности и амплитуды атомных смещений в рамках этих образований является, по нашему мнению, следствием так называемого эффекта самоорганизации кристаллической решетки [7]. В монографии [7] разобраны примеры дефектных соединений, в которых существенное снижение их упругой энергии осуществляется посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке. По нашему мнению, в исследуемом нами кристалле эффект самоорганизации также является вероятным, а именно при относительно высоких температурах в кристалле осуществляется длинноволновое упорядочение ионов Ni^{2+} . Это упорядочение обусловлено регулярными отклонениями концентрации никеля от среднего значения. При этом локально деформированные участки кристалла включают в себя ниже 230 К с учетом соотношения (2) не менее трех ионов Ni^{2+} . Именно в этой связи происходит небольшое возрастание в нашем кристалле величины магнитной анизотропии вдоль направления [010] в окрестности 230 К. Существование в кристалле слабых ферромагнитных корреляций при $T = 2$ К (рис. 2) также свидетельствует в пользу эффекта самоорганизации кристаллической решетки $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$).

4. Заключение

В работе представлены и обсуждаются результаты магнитных измерений и картины упругого рассеяния нейтронов слаболегированного гексагонального кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0004$). Впервые получены сильные аргументы в пользу того, что в данном соединении в широком температурном интервале существуют локальные деформации в базисных плоскостях исходной гексагональной решетки. Например, при комнатной температуре размер структурной неоднородности составляет 15 nm. Однако ниже температуры 230 К имеет место эффект возрастания амплитуды атомных смещений и размеров структурной неоднородности, который, по нашему мнению, является следствием самоорганизации кристаллической решетки.

Авторы признательны Ю.Г. Чукалкину за полезную дискуссию.

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**, 213, 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**, 7, 1177 (2007).
- [3] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков. ФТТ **50**, 9, 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**, 6, 1042 (2008).
- [5] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Оксид цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1984). С. 251.
- [6] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.
- [7] П.А. Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. Видавництво, Киев (2004). 240 с.