

Особенности структурного и магнитного состояния кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) в области низких температур

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

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2008 г.)

Исследованы магнитное состояние и структура массивного кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) в области низких температур. Обнаружено, что ниже $T \cong 15$ К магнитная и кристаллическая структуры зависят от скорости охлаждения этого низколегированного полупроводника. Например, в случае быстрого охлаждения до температуры 4.2 К в кристалле образуется около 10% гексагональной ферромагнитной фазы, которая исчезает в процессе нагревания при $T \cong 15$ К. Полученные в работе результаты обсуждаются с учетом специфики ян-теллеровских искажений в данном соединении.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.2006.13394), при частичной поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00020, 07-02-00919-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“.

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

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям полупроводниковых соединений

$$Zn_{1-x}Me_xSe(Te), \quad Me = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. \quad (1)$$

Главным образом он связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе указанных в (1) и родственных им соединений [1]. Эти материалы принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП). К числу нерешенных проблем в соединениях (1) следует отнести то, что их магнитное и кристаллическое состояние во многом определяются условиями синтеза и макроскопической структурой образцов (порошок, массивный кристалл, тонкая пленка).

В наших работах периода 2004–2008 гг. основное внимание было уделено изучению структуры и магнетизма массивных кристаллов РМП. В работе [2] мы обнаружили, что в кристалле $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) ниже температуры 15 К образуется около 10% новой кристаллической фазы по отношению к исходной ГЦК-фазе. В дальнейших работах мы более последовательно исследовали структурное и магнитное состояние массивных кристаллов РМП [3–5]. Методом дифракции тепловых нейтронов, например, было установлено, что в кубической модификации соединений (1) в широкой температурной области существует только два типа локальных ян-теллеровских искажений кристаллической решетки: 1) нанодеформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni, V; 2) искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr, Fe. Принимая во внимание информацию, полученную в [3–5], и результаты настоящей работы, мы составили более объективное

мнение о структурном и магнитном состоянии массивного кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$).

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов в настоящей работе выращен кристалл $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$). Этот кристалл получен из расплава под давлением инертного газа.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов выполнены на многодетекторном дифрактометре для исследований монокристаллов (длина волны падающих на образец нейтронов составляла 0.157 nm) и на универсальном нейтронном дифрактометре по времени пролета. Образец для структурных исследований имел форму цилиндра диаметром 0.3 см и высотой 1 см. Торцы цилиндрического образца соответствовали кристаллографическим плоскостям (110).

Измерения намагниченности выполнялись в магнитных полях до 50 kOe и температурном интервале 2–400 К на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Для магнитных исследований был приготовлен образец в форме пластины, толщина которого составляла 0.15 см, а ширина большой грани — 0.5 см. Плоские грани образцов также соответствовали кристаллографическим плоскостям (110).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

1) В первой части работы представлены результаты магнитных измерений. На рис. 1 приведена температурная зависимость намагниченности кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$

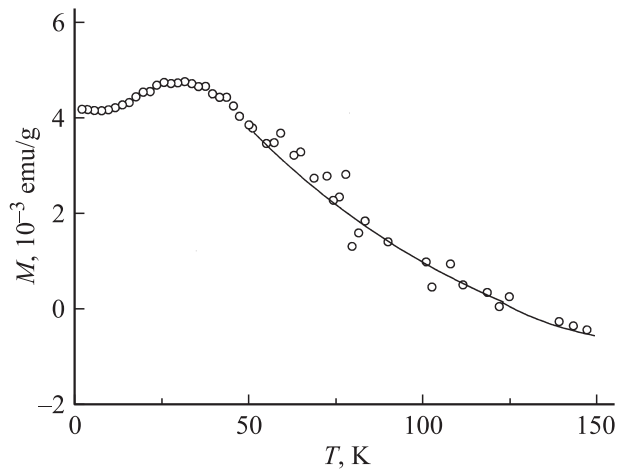


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) в интервале $2 < T < 150$ К, измеренная в режиме медленного охлаждения от 300 до 2 К в магнитном поле 50 кОе.

($x = 0.0025$), измеренная в режиме медленного охлаждения от 300 до 2 К в магнитном поле 50 кОе. Как видно из рисунка, ниже температуры 125 К намагниченность РМП является отрицательной. Этот факт находится в хорошем согласии с очень низким уровнем легирования исследуемого нами РМП. В самом деле, поскольку число парамагнитных центров относительно невелико, логично заключить, что в области $T > 120$ К и при большом внешнем магнитном поле может преобладать диамагнитный вклад в суммарную намагниченность. По мере дальнейшего понижения температуры парамагнитная составляющая, обусловленная локализованными спинами ионов Ni^{2+} , монотонно возрастает, и результирующая намагниченность становится положительной. Ниже $T = 30$ К намагниченность вновь постепенно уменьшается примерно на 15% при 2 К относительно максимальной величины на рис. 2. Такой же относительный ход намагниченности в области низких температур имеет место, например, в парамагнитном порошковом соединении $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ [1]. По нашему мнению, небольшой эффект понижения величины M обусловлен спин-решеточным взаимодействием, которое становится заметным в парамагнитных соединениях данного класса при малых уровнях легирования в области низких температур.

Сравним теперь функцию $M(T)$ на рис. 1 с экспериментальной картиной, представленной на рис. 2. На этой картине приведена температурная зависимость намагниченности кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$, быстро охлажденного от 300 до 4.2 К. Качественное различие указанных функций $M(T)$ наблюдается в температурном интервале 2–15 К: на рис. 2 имеет место возрастание ниже $T \cong 15$ К величины $V(T)$. Этот эффект свидетельствует о возникновении в быстро охлажденном кристалле крупномасштабных ферромагнитных корреляций. В пользу данной модели этого кристалла убедительно

свидетельствуют показанные на рис. 3 полевые зависимости намагниченности при $T = 2$ К. Как видно из рис. 3, наблюдается весьма значительный магнитный гистерезис.

2) Для того чтобы составить более полное представление о происхождении ферромагнитных корреляций в низколегированном кристалле $Zn_{1-x}Ni_xSe$, обратимся к результатам структурного состояния данного РМП в области низких температур.

Необходимо напомнить в этой связи, что ранее в наших работах [3–5] подробно исследовалось несколько массивных кристаллов РМП. Выделим здесь более подробно информацию, касающуюся соединения $Zn_{1-x}Ni_xSe$. Методом дифракции тепловых нейтронов было показано, что структурное состояние этого кристалла является пространственно неоднородным. Было установлено, что контраст нанобласти в кристаллической решетке $Zn_{1-x}Ni_xSe$ обусловлен поперечными смещениями ионов селена и цинка, источником которых, как

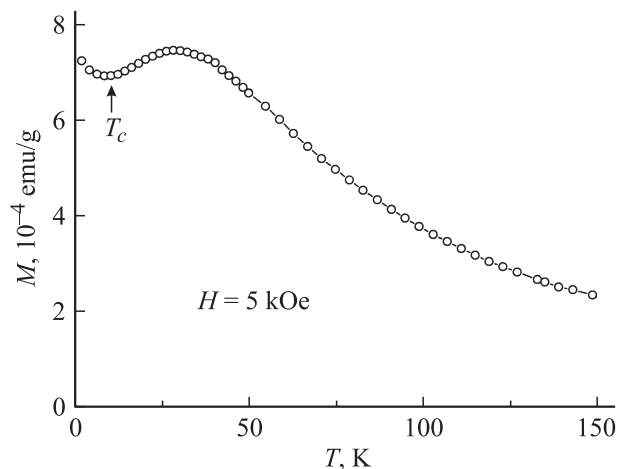


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) (быстро охлажденного от 300 до 4.2 К), измеренная в магнитном поле 5 кОе в режиме нагревания от температуры 2 К.

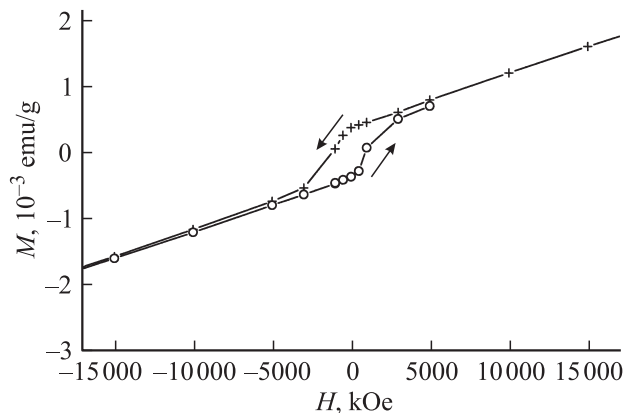


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) (быстро охлажденного до температуры 4.2 К), измеренные при 2 К.

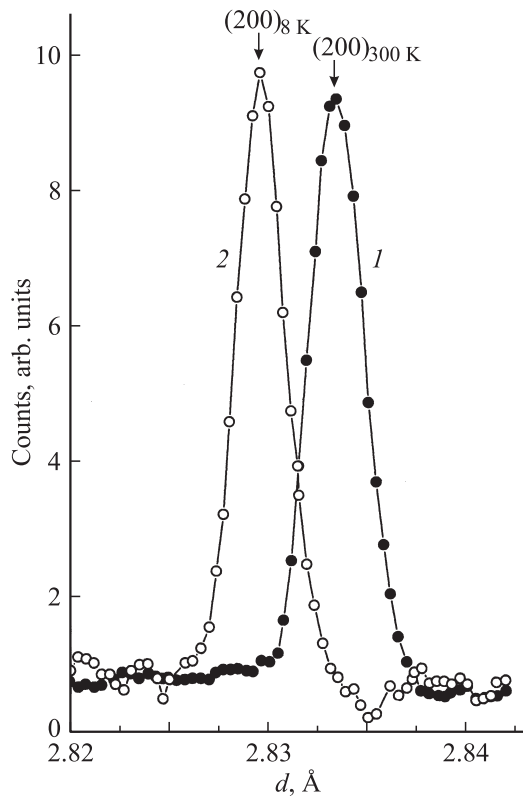


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) (медленно охлажденного от 300 до 8 К), измеренные на дифрактометре по времени пролета. $T = 300$ (1) и 8 К (2).

уже отмечалось, являются ян-теллеровские деформации решетки относительно ионов Ni^{2+} , которые реализуются по типу тригональных сдвиговых смещений

$$\langle 001 \rangle [100]; \langle 100 \rangle [011]. \quad (2)$$

Здесь в угловых скобках указаны направления модуляций, а квадратными скобками отмечены направления поляризации смещений. Представляется интересным вопрос о значительной протяженности в решетке поперечных наноразмерных смещений ионов. В самом деле, наибольший размер структурной неоднородности даже при 300 К почти в 20 раз превышает размер кластера $Ni^{2+}Se_4$, в пределах которого имеют место затравочные ян-теллеровские деформации. В этой связи логично предположить, что наноразмерные области, реализующиеся по типу (2), могут быть зародышами гексагональной, а не тетрагональной фазы, как мы предполагали в работе [1].

Сравним теперь структурные состояния быстро и медленно охлажденных кристаллов $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$). При этом основное внимание сосредоточим на окрестности брэгговского рефлекса исходной кубической фазы $(200)_c$, поскольку вблизи него должен быть расположен пик $(010)_e$ гексагональной решетки.

На рис. 4 на плоскости межплоскостное расстояние — интенсивность представлены две картины нейтронной

дифракции медленно охлажденного от 300 до 8 К кристалла, измеренные на нейтронном дифрактометре по времени пролета. Темными кружками на этом рисунке показан профиль рефлекса $(200)_c$ при комнатной температуре, а светлыми кружками — профиль дифракционного максимума при 8 К. Как видно из рисунка, небольшое уменьшение параметра d и малое возрастание интенсивности рефлекса являются вполне естественным следствием понижения температуры образца [6].

На рис. 5 приведены дифракционные картины быстро охлажденного до 4.2 К кристалла. Светлыми и темными кружками на рисунке показаны картины рассеяния нейтронов, измеренные при $T = 4.2$ и 35 К соответственно. Как следует из этого рисунка, профиль интенсивности дифракционного максимума при $T = 4.2$ К в случае быстро охлажденного кристалла претерпел существенные изменения. Штриховыми линиями представлены результаты профильного анализа, из которого следует, что дифракционный максимум при 4.2 К является составным. Таким образом, из нейтронного эксперимента следует, что трансляционная симметрия кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) в области низких температур

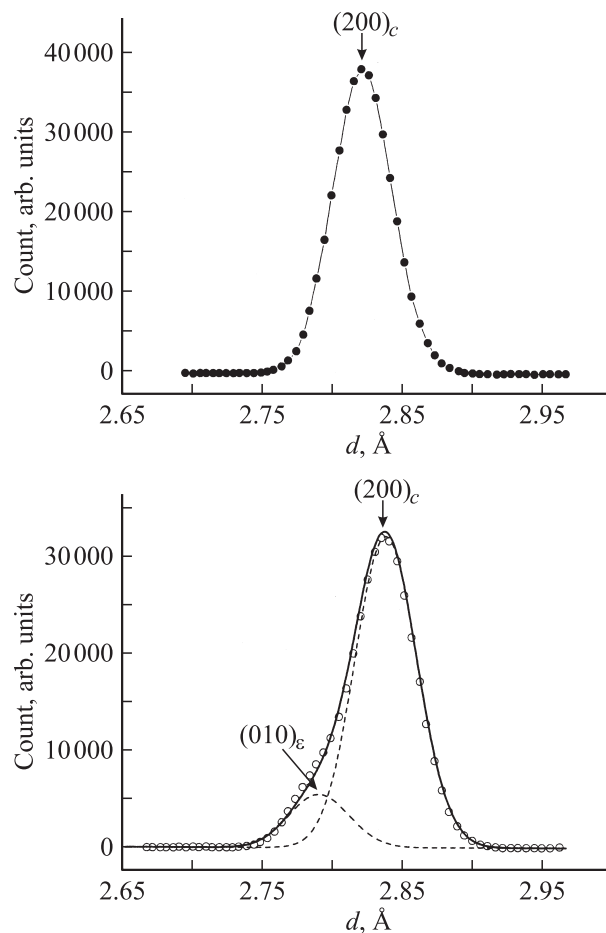


Рис. 5. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) (быстро охлажденного от 300 до 4.2 К). Темные кружки — температура измерения 35 К, светлые — температура измерения 4.2 К.

зависит от скорости его охлаждения. С точки зрения симметрии подобные фазовые переходы в отличие от переходов с подгрупповой связью относятся к классу реконструктивных переходов. Примером перехода с подгрупповой связью может служить, например, переход из кубической в тетрагональную фазу. В этом варианте все периоды исходной фазы ниже температуры перехода T_c непрерывно модифицируются в новую фазу. В случае реконструктивных переходов, например ГЦК–ГПУ, часть узлов обратной решетки конечной фазы очень близко расположена к узлам исходной ГЦК-фазы, а большая часть узлов ГПУ- и ГЦК-фаз не совпадает в объеме обратного пространства. Одной из особенностей реконструктивных переходов является существенная зависимость T_c от темпа изменения температуры кристалла. Характерным примером реконструктивного перехода является мартенситное превращение γ (ГЦК) \leftrightarrow α (ОЦК) в сплавах на железоникелевой основе [7]. Например, после нескольких циклов нагрев \leftrightarrow охлаждение мартенситное превращение полностью прекращается даже в поликристаллическом железоникелевом сплаве.

С учетом изложенной выше информации об особенностях магнитного и структурного состояний кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) мы считаем, что в кристалле, быстро охлажденном от 300 до 4.2 К, имело место частичное образование гексагональной фазы. Небольшой по интенсивности дифракционный максимум (нижняя штриховая линия на рис. 5) естественным образом индуцируется как (010) или (100) в рамках гексагональной кристаллической решетки, при этом параметр $a = 3.24 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с аналогичной величиной в родственном гексагональном соединении ZnO [8]. Малая интенсивность этого дифракционного максимума обусловлена низким уровнем легирования данного РМП и соответственно малым числом крупномасштабных областей с относительно высоким содержанием ионов Ni^{2+} . Логично также считать, что этот небольшой по интенсивности рефлекс представляет суперпозицию ядерной и ферромагнитной компонент рассеяния. По мере нагревания кристалла пиковая интенсивность рефлекса (010)_г постепенно уменьшается и обращается в нуль при температуре $T \cong 15 \text{ К}$. Темными кружками на рис. 5 показан полный профиль дифракционного максимума на картине нейтронного рассеяния кристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$), нагретого до 35 К. Видно, что брэгговский рефлекс имеет гауссову форму и соответствует рефлексу (200)_с однофазной гранецентрированной кубической решетки.

4. Заключение

В работе проведено исследование магнитного и структурного состояния РМП с очень низким уровнем легирования. При этом в качестве объекта исследования использовался массивный кристалл $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) хорошего качества. Именно это обстоятельство позволило впервые выявить в соединении

$Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.0025$) ряд структурных и магнитных особенностей в области низких температур, представляющих, по нашему мнению, фундаментальный интерес.

Авторы выражают благодарность А.М. Балагурову за внимание к работе и помощь в проведении эксперимента на нейтронном дифрактометре по времени пролета.

Список литературы

- [1] S. Thota, T. Sutta, J. Kumar. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 2473 (2006).
- [2] V.I. Sokolov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, A.T. Lonchakov, V.V. Gudkov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, N.B. Gruzdev. *Solid State Commun.* **129**, 507 (2004).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. *ФТТ* **48**, 2151 (2006).
- [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* **49**, 1177 (2007).
- [5] 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).
- [6] И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов. *Физика нейтронов низких энергий*. Наука, М. (1965). С. 607.
- [7] К.А. Малышев, В.В. Сагарадзе, Н.Д. Земцова, В.А. Теплов, И.М. Уваров. *Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе*. Наука, М. (1982). С. 260.
- [8] A. Ben Mahmoud, H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Mauger, E. Chikoidze, Y. Dumont. *Phys. Rev. B* **74**, 115 203 (2006).