

Структурное и магнитное состояние низколегированного кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$

© С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2009 г.)

Методами дифракции тепловых нейтронов и магнитных измерений впервые исследованы особенности структуры и спин-системы низколегированного кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$). Результаты этих экспериментов обсуждаются в тесной взаимосвязи с ранее полученной информацией по дифракции нейтронов и магнетизму в монокристаллах $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) и $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.0029, 0.045$).

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

Хорошо известно, что полупроводники II–VI с ионно-ковалентными связями, легированные $3d$ -переходными элементами (например, $ZnO:Co$ [1,2], $ZnSe:Cr$ [3]), представляют как практический, так и фундаментальный интерес. Ранее в наших работах подробно исследовалось методом дифракции нейтронов структурное состояние кубических кристаллов $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ с уровнями легирования $x = 0.0018$ и 0.0029 [3,4] соответственно. 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 микрообласти в исследованных кристаллах обусловлен поперечными смещениями ионов селена и цинка, источником которых являются ян-теллеровские ионы V^{2+} и Cr^{2+} с конфигурациями внешних d -электронов $3d^3$ и $3d^4$.

Для того чтобы основные выводы [3,4] были более обоснованными, в настоящей работе проведено дополнительное исследование структурных искажений и магнитных корреляций в кубическом кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$). Отличие вновь синтезированного кристалла от исследовавшихся в [3,4] заключается в следующем. Во-первых, он синтезирован на базе соединения $ZnTe$, в котором линейный размер иона $Te^{2-} = 4.22 \text{ \AA}$ существенно превышает величину размера иона $Se^{2-} = 2.6 \text{ \AA}$. Во-вторых, уровень легирования кристалла примерно на порядок ниже, чем у кристаллов, исследованных в [3,4]. Существенное снижение уровня легирования позволит, по нашему мнению, выявить дополнительные особенности структурного и магнитного состояния в ионных соединениях данного класса.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов в настоящей работе был выращен кристалл $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$). Этот кристалл был получен из расплава под давлением инертного газа. Концентрация легирующего элемента измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрицентрового поглощения. Отметим здесь, что кроме ионов ванадия в выращенном кристалле было обнаружено дополнительно небольшое количество ионов двухвалентного железа, концентрация которых в кристалле относительно невелика. Монокристалл имел форму цилиндра с диаметром 0.3 cm и высотой 1 cm . Плоские грани образцов соответствовали кристаллографическим плоскостям $\{110\}$.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов составляла 1.568 \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.

Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости кристалла $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ проводилось на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Как отмечено во Введении, в работах [3,4] содержится информация о неоднородных деформациях кристаллической решетки соединений $Zn_{1-x}V_xSe$ и $Zn_{1-x}Cr_xSe$.

Для нас наибольший интерес представляют сведения о том, что искаженные микрообласти имеют эллипсоидальную форму, при этом направления $[hkl]$, вдоль которых ориентированы самые длинные оси эллипсоидов в указанных соединениях, являются различными. Напомним в этой связи последовательность определения типа локальных ян-теллеровских деформаций в [3,4].

Прежде всего необходимо было выделить на дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния, обусловленные неоднородными искажениями кристаллической решетки. Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\mathbf{k} = (\mathbf{B}_{hkl} + \mathbf{q})$ [5], где \mathbf{k} — вектор рассеяния, \mathbf{B}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор. Из общих соображений логично предположить, что смещения ионов в кристаллической решетке относительно $3d$ -элемента могут осуществляться как вдоль, так и поперек радиального направления. Другими словами, смещения ионов вблизи примесного центра могут иметь продольную компоненту \mathbf{u}_{\parallel} и поперечную компоненту \mathbf{u}_{\perp} . В нашем эксперименте хорошее угловое разрешение удалось обеспечить только для корректного выделения на дифракционной картине эффектов диффузного рассеяния, обусловленных \mathbf{u}_{\perp} . Именно эти эффекты рассеяния показаны на рисунках сплошными кривыми.

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 определить истинную полуширину

$$\Delta q = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}, \quad (1)$$

связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

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

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [5]. Как указано выше, наибольший интерес для нас представляла топология структурных неоднородностей в легированных соединениях. Экспериментальная ситуация в кристаллах $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ приведена в табл. 1.

В круглых скобках в этой таблице приведены узлы обратной гранцентрированной кубической решетки,

относительно которых были измерены картины диффузного рассеяния тепловых нейтронов вдоль кристаллографических направлений, представленных в таблице в квадратных скобках. Из табл. 1 видно, что размеры структурных неоднородностей и их пространственная топология в исследуемых соединениях существенно зависят от типа ян-теллеровского иона. В работах [5,6] приведены аргументы в пользу того, что различный характер анизотропии локальных деформаций в соединениях $(Zn,V)Se$ и $(Zn,Cr)Se$ определяет тип их макроскопической деформации. А именно в соединении $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) в среднем по кристаллу имеет место тригональный тип сдвиговых смещений ионов, а в соединении $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$) — тетрагональный тип сдвиговых смещений ионов.

Представлялось весьма интересным установить также влияние типа аниона в соединении II–VI на параметры структурной неоднородности. Именно в этом плане наиболее информативным в экспериментах по дифракции тепловых нейтронов является, по нашему мнению, соединение $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$). В самом деле, амплитуды когерентного рассеяния тепловых нейтронов селена и теллура достаточно близки, а амплитуда когерентного рассеяния ванадия равна нулю. Именно поэтому различие картин рассеяния тепловых нейтронов кристаллами $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) и $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) должно определяться только вторичными эффектами, обусловленными ян-теллеровскими ионами, — топологией атомных смещений в пространстве гранцентрированной кубической решетки.

Прежде всего отметим, что в условиях нашего инструментального разрешения наблюдаемые картины диффузного рассеяния тепловых нейтронов в кристаллах $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) [4] и $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) получались существенно различными.

Прежде чем мы сформулируем важные качественные следствия из полученного эксперимента, напомним необходимую здесь методическую информацию. Инструментальное разрешение в нашей геометрии эксперимента определяется разбросом блоков мозаики в исследуемых кристаллах. Этот разброс в данных кристаллах одинаковый и составляет десять угловых минут. Если при этом величина Δq_{obs} не сильно превышает значение Δq_{inst} в соотношении (1), то количественные оценки структурной неоднородности сделать невозможно. Другими словами, в наших экспериментальных условиях не представляется возможным определить размер структурной неоднородности, если он превышает величину

$$L = 60 \text{ nm}. \quad (3)$$

Отметим здесь также еще одну необходимую нам информацию, касающуюся размеров структурных неоднородностей. В работе [4] было показано, что средние размеры структурных неоднородностей в соединениях $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$ в области легирования $x < 0.003$ не зависят при 300 К от концентрации ян-теллеровских

Таблица 1. Размеры структурной неоднородности L (в nm) при 120 К

Соединение	(220)[110]	(022)[100]	(400)[011]
$Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$)	6.0	11.0	15.0
$Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$)	> 60	7.0	15.0

Таблица 2. Величины размеров структурных неоднородностей L (в nm) для разных типов сдвиговых смещений при температуре 300 К в полупроводниках $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$

x	(220)[1 $\bar{1}$ 0]	(022)[100]	(400)[011]
0.0006	12	6.5	10.5
0.0029	12	4.0	12.0

ионов M^{2+} . Этот вывод является весьма важным, поскольку позволяет оценивать при 300 К размеры структурных неоднородностей в кристаллах $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$), $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$), $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$) с относительно небольшими отличиями в уровнях легирования [4]. В качестве примера в табл. 2 приведены величины размеров структурных неоднородностей при 300 К в $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$.

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальной ситуации в кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$). Как и в работах [3,4], картины диффузного рассеяния нейтронов низколегированного кристалла были измерены в окрестности узлов обратной решетки (220), (022) и (400)

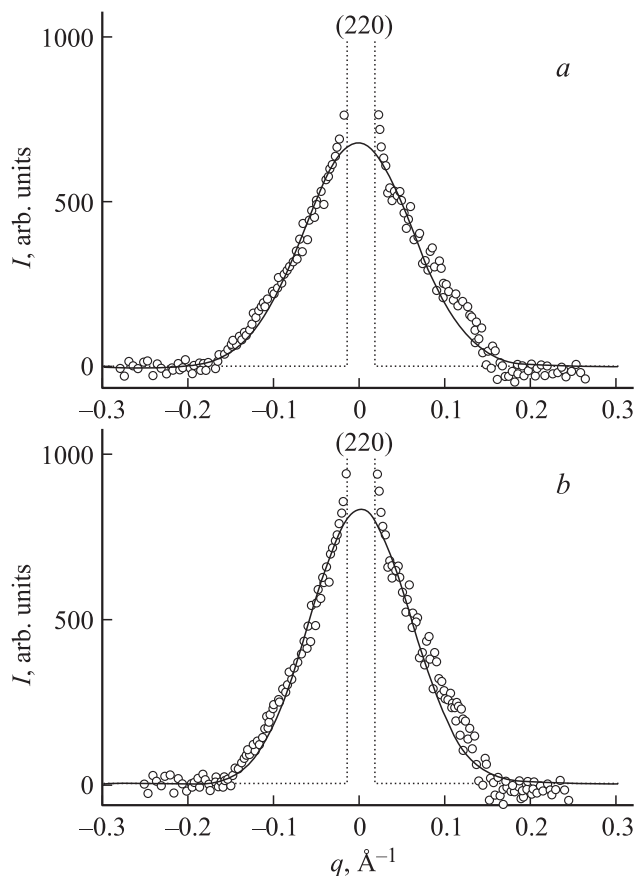


Рис. 1. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) вблизи брэгговского рефлекса (220), измеренные вдоль направления $[1\bar{1}0]$ при $T = 300$ К (a) и 120 К (b). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.

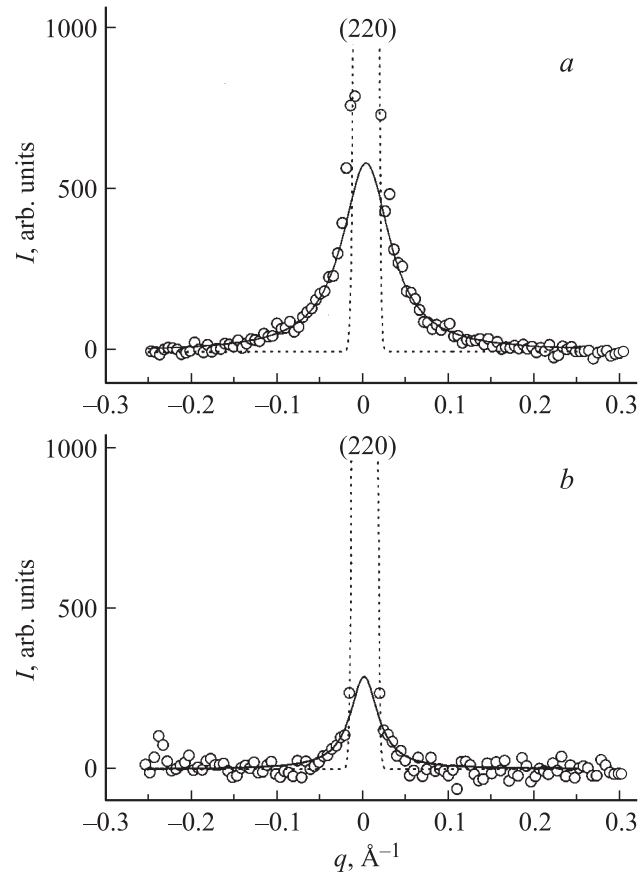


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$).

при температурах 300 и 120 К. Самый существенный результат этих экспериментов состоял в том, что около узлов (022) и (400) эффект диффузного рассеяния отсутствовал даже при комнатной температуре. Он наблюдался только в окрестности узла обратной решетки (220). Для того чтобы надежно интерпретировать полученные результаты, обратимся к картинам нейтронного рассеяния на рис. 1 и 2. На этих рисунках представлены соответственно картины нейтронной дифракции кристаллов $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) [4] и $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) вблизи брэгговского рефлекса (220), измеренные вдоль направления $[1\bar{1}0]$ при $T = 300$ (a) и 120 К (b). Брэгговский рефлекс (220) имеет гауссову форму с малой полушириной в пространстве переданного импульса $\Delta_{1/2} = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$. Основание брэгговского рефлекса на рисунках показано пунктирными линиями. Диффузные максимумы, обозначенные на рисунках сплошными кривыми, получены вычитанием инструментальной интенсивности брэгговского пика из экспериментально зарегистрированной интенсивности рассеяния. Погрешность профильного анализа дифракционных картин не превышает 2%. Отметим, что на картине рассеяния нелегированного кристалла ZnSe диффузный максимум отсутствует [4]. Из значений полуширин диффузных максимумов находим с помощью соотношений (1), (2)

средние размеры искаженных микрообластей в данных кристаллах вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Выпишем теперь эти параметры структурных неоднородностей. В кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) они составляют при температурах 300 и 120 К

$$L_1 = 3.5 \text{ nm} \quad \text{и} \quad L_2 = 6.0 \text{ nm} \quad (4)$$

и соответственно в кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$)

$$L_1 = 9.0 \text{ nm} \quad \text{и} \quad L_2 = 16.0 \text{ nm}. \quad (5)$$

Из соотношений (4) и (5) видно, что средние размеры структурных неоднородностей в данных кристаллах различаются, а именно в соединении $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) параметры L_1 и L_2 существенно больше, чем в $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$).

Обратим внимание еще на один важный экспериментальный факт, содержащийся на рис. 2. В этой связи вернемся к картинам рассеяния на рис. 1. Из рис. 1 хорошо видно, что уменьшение полуширины диффузного максимума при охлаждении кристалла до 120 К сопровождается возрастанием его интенсивности. В самом деле, увеличение размеров структурной неоднородности по мере понижения температуры кристалла должно сопровождаться возрастанием числа смещенных ионов цинка и селена и амплитуд смещений. Однако, как следует из рис. 2, пиковая интенсивность эффекта диффузного рассеяния в кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ при температуре 120 К существенно ниже, чем при 300 К. Этот факт может свидетельствовать только о существенном возрастании размеров структурной неоднородности вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. В соответствии с критерием (3) основная масса искаженных ян-теллеровскими ионами областей в данном кристалле при 120 К должна превышать величину 60 nm. Напомним здесь, что контраст микрообласти в исследованном кристалле обусловлен перпендикулярными смещениями ионов теллура и цинка, источником которых являются только ян-теллеровские ионы V^{2+} с конфигурацией внешних d -электронов $3d^3$. Поскольку тип ян-теллеровского иона в кристаллах $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) и $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) одинаковый, различие их картин диффузного рассеяния может быть связано только с существенно большим линейным размером аниона теллура (4.22 \AA) по сравнению с анионом селена (2.6 \AA). Именно это обстоятельство, по нашему мнению, определяет более низкий уровень плотности упаковки ионов в соединении $ZnTe$, чем в $ZnSe$, а значит, более сильную реакцию кристаллической решетки $ZnTe$ на возмущение, вносимое ян-теллеровским ионом. Примем теперь во внимание то, что линейные размеры тригонально искаженной микрообласти вдоль направлений $[100]$ и $[011]$ существенно превышают величины (5) (табл. 1). Этот факт позволяет понять отсутствие эффекта диффузного рассеяния в окрестности узлов (022) и (400) на картине дифракции кристалла $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) в условиях нашего инструментального разрешения.

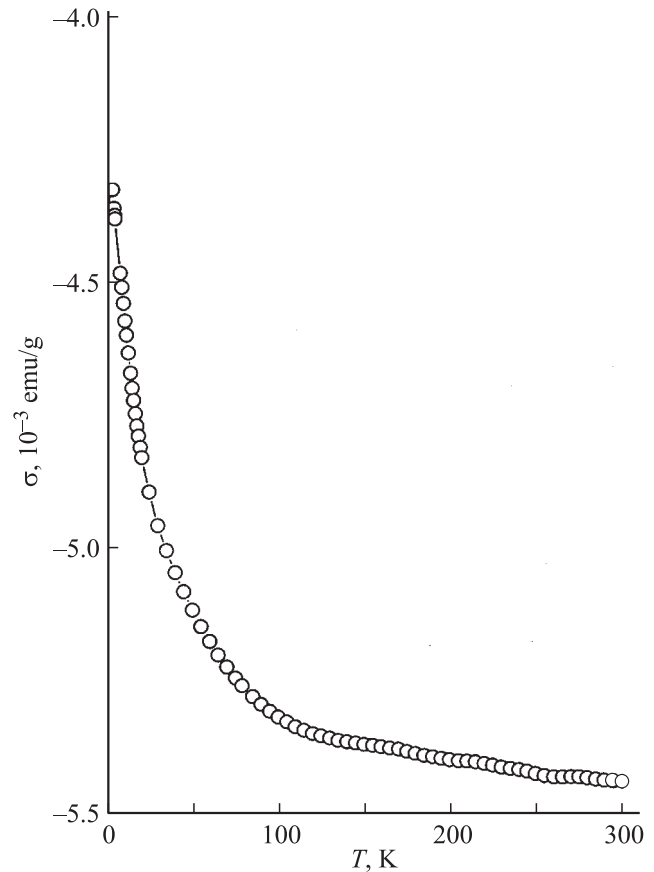


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$) вдоль направления $[110]$ в интервале $T = 2-300$ К. $H = 20$ кОе.

Перейдем теперь к анализу магнитного состояния низколегированного кристалла $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$), особенности которого во многом обусловлены его тонкой атомной структурой. На рис. 3 представлена температурная зависимость намагниченности кристалла, измеренная в магнитном поле 20 кОе в интервале $T = 2-300$ К. Как и следовало ожидать, величина намагниченности низколегированного кристалла во всем интервале температур является отрицательной. Это означает, что диамагнитный вклад в суммарную намагниченность является значительным. Важным обстоятельством является то, что ниже 150 К намагниченность кристалла существенно возрастает, свидетельствуя тем самым о наличии положительного магнитного эффекта в данном соединении, поскольку диамагнитный вклад не должен зависеть от температуры. На рис. 4, *a* приведена функция $\sigma_1(T)$, которая была получена путем вычитания из суммарной намагниченности диамагнитного вклада $\sigma_2(T)$, величина которого представлена на рис. 4, *b*.

Используя теперь данные, приведенные на рис. 4, *a*, построим кривую температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости, которая является в данном случае наиболее информативной, поскольку очень чувствительна к наличию в магнитном соединении малого

количества ферромагнитных либо антиферромагнитных корреляций. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ представлена на рис. 5.

Как видно из рис. 5, зависимость $\chi^{-1}(T)$ массивного кристалла ниже ≈ 150 К начинает отклоняться от линейного парамагнитного хода. При этом экспериментальные значения χ^{-1} превышают парамагнитные величины. Отмеченные особенности χ^{-1} свидетельствуют о том, что в низкотемпературной области возникают антиферромагнитные спиновые корреляции.

Если предположить теперь, что магнитоактивные ионы V^{2+} статистически размещаются по узлам ГЦК-решетки кристалла $ZnTe$, то более предпочтительным в рассматриваемом классе соединений является ферромагнитное взаимодействие спинов в области низких температур, которое носит дальнедействующий характер и нечувствительно к неупорядоченным деформациям решетки. По нашему мнению, магнитный эффект на рис. 5 является следствием самоорганизации кристаллической решетки в соединении $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) [6].

В монографии [6] разобраны примеры дефектных соединений, в которых существенное снижение их упругой энергии осуществляется посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке. В исследуемом нами кристалле эффект самоорганизации является весьма вероятным, поскольку, как мы отмечали выше, подвижность ионов V^{2+} в ГЦК-решетке $ZnTe$ существенно выше, чем в решетке кристалла $ZnSe$. По нашему мнению, в низколегированном соеди-

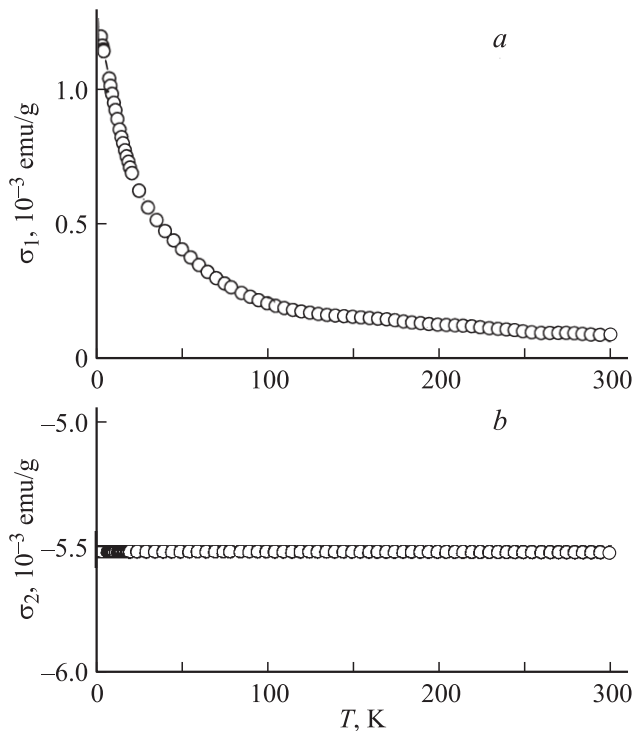


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности $\sigma_1(T)$ кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$) (часть *a*), полученная вычитанием из суммарной намагниченности $\sigma(T)$ диамагнитного вклада $\sigma_2(T)$ (часть *b*).

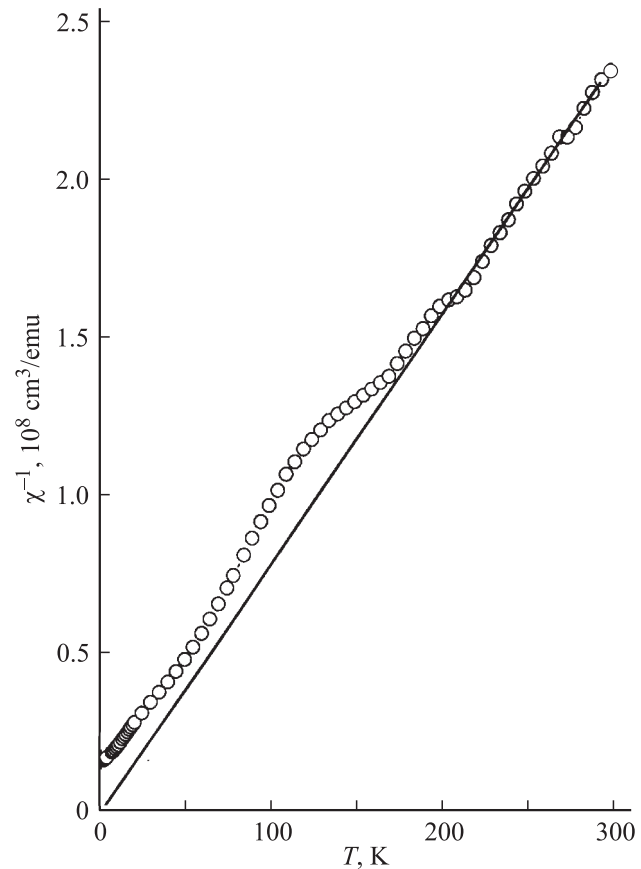


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$), измеренной вдоль направления $[110]$ в постоянном магнитном поле $H = 20$ кОе. Точки — эксперимент, линией показан парамагнитный вклад в $\chi^{-1}(T)$.

нении $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ при относительно высоких температурах осуществляется длинноволновое упорядочение ян-теллеровских ионов V^{2+} вдоль направления $[011]$. В этом случае является вероятным образование одномерных цепочек ионов V^{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. Отметим также здесь, что в пользу данной топологии размещения ионов ванадия в кристалле $ZnTe$ свидетельствуют и результаты по диффузному рассеянию тепловых нейтронов: существенно большие размеры структурных неоднородностей в кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$, чем в $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$.

4. Заключение

В настоящей работе методами дифракции тепловых нейтронов и магнитных измерений впервые получены сведения о структурном и магнитном состоянии полупроводникового кристалла $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$). Ре-

зультаты эксперимента обсуждаются совместно с ранее полученной информацией о соединениях $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$), $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029, 0.045$). Обнаружено, что структурное состояние низколегированного кристалла является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности (L) существенно превышает величины L в ранее исследованных соединениях на базе селенида цинка.

Системный анализ сдвиговых деформаций в $Zn_{1-x}V_x^{2+}Te$ ($x = 0.0002$) позволяет качественно понять происхождение антиферромагнитных корреляций в области низких температур.

Список литературы

- [1] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Оксид цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1984). 251 с.
- [2] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко, В.И. Максимов, Н.Б. Груздев. ФТТ **51**, 1905 (2009).
- [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, Н.Б. Груздев. ФТТ **49**, 1177 (2007).
- [5] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.
- [6] П.А. Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. Видавництво, Киев (2004). 240 с.