

# Магнитное состояние массивного кристалла $Zn_{1-x}Cr_xSe$

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

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620012 Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 17 октября 2007 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов и магнитными методами исследовали спин-систему массивного кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ). Ранее в литературе сообщалось, что в тонких пленках ( $\sim 200$  nm) полупроводников данного класса существует ферромагнитный порядок. Нами показано, что в массивном кристалле ферромагнетизм отсутствует.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394), Минобрнауки РФ (контракт № 02.518.11.7026) и в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“.

PACS: 75.50.Pp, 71.55.Gs

## 1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к полупроводниковым соединениям:

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

В определенной мере он связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе соединений (1) и родственных им соединений [1]. Эти материалы принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП).

В настоящей статье мы уделим особое внимание работам [2,3], в которых подробно исследовались магнитные свойства соединений

$$Zn_{1-x}Cr_xTe \quad (x = 0.035)$$

$$\text{и } Zn_{1-x}Cr_xSe \quad (x = 0.014 \text{ и } 0.021). \quad (2)$$

В качестве образцов в [2,3] исследовались пленки толщиной около 200 nm. Проведенные в [2,3] эксперименты убедительно свидетельствовали о том, что в тонких пленках РМП в области низких температур существует ферромагнитное упорядочение. Температура Кюри этих РМП существенно зависит от уровня легирования. Например, в соединении  $Zn_{1-x}Cr_xTe$  при величинах  $x = 0.035$  и  $0.2$  температуры Кюри составляют 15 K [2] и 300 K [3] соответственно.

Представляется интересным сравнить магнитные состояния в тонких пленках и массивных кристаллах РМП. Необходимо отметить в этой связи, что ранее в наших работах [4,5] подробно исследовались несколько массивных кристаллов РМП следующих составов:

$$Zn_{1-x}Ni_xSe \quad (x = 0.0025); \quad Zn_{1-x}Cr_xSe \quad (x = 0.0029),$$

$$Zn_{1-x}V_xSe \quad (x = 0.0018). \quad (3)$$

Однако в [4,5] детально было исследовано только их структурное состояние. Напомним основные результаты

данных экспериментов, поскольку они будут необходимы в дальнейшем при обсуждении магнитного состояния РМП.

Методом дифракции тепловых нейтронов было показано, что структурное состояние кристаллов (3) является пространственно неоднородным. Размер структурной неоднородности нанометрового масштаба зависит от температуры и существенно анизотропен в кристаллической решетке. Было установлено, что контраст нанобласти в кристаллах обусловлен поперечными смещениями ионов селена и цинка, источником которых являются ян-теллеровские (ЯТ) деформации решетки относительно ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  и  $V^{2+}$ . Одним из основных результатов работ [3,4] следует считать установление топологических особенностей наноразмерных образований в исследованном классе соединений РМП. Прежде всего выделим здесь то обстоятельство, что легирующие элементы  $Ni^{2+}$  и  $V^{2+}$  являются центрами образования в кристаллической решетке селенида цинка нанобластей с однотипными сдвиговыми смещениями ионов. В этом случае максимальные размеры деформированных областей реализуются по типу тригональных сдвиговых смещений  $\langle 011 \rangle [100]$  и  $\langle 100 \rangle [011]$  (угловыми скобками указаны направления модуляций, а прямыми скобками отмечены направления поляризации смещений). В случае легирующего элемента  $Cr^{2+}$  выделенное направление сканирования соответствует  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , относительно которого ионы смещаются вдоль  $[110]$ . Системный анализ сдвиговых деформаций упомянутых соединений позволяет заключить, что ЯТ-ионы  $Cr^{2+}$  тетрагонально искажают кластер, в котором он содержится.

Основной целью настоящей работы являлось установление магнитного состояния в массивных структурно искаженных кристаллах  $Zn_{1-x}Cr_xSe$ . С точки зрения поставленной в работе задачи, для нас будет представлять особый интерес кристалл с параметром  $x = 0.045$ , который по уровню легирования приблизительно соответствует ферромагнитным тонким пленкам (2).

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов был выращен кристалл  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ), полученный из расплава под давлением инертного газа.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов составляла 0.157 nm. Образцы для структурных исследований имели форму цилиндра диаметром 0.3 cm и высотой 1 cm. Торцы цилиндрических образцов соответствовали кристаллографическим плоскостям (110).

Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости выполнялись в магнитных полях до 50 kOe и температурном интервале 2–300 K на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Для магнитных исследований были приготовлены образцы пластинчатой формы, толщина которых составляла 0.15 cm, а ширина большой грани кристалла составляла 0.5 cm. Плоские грани образцов также соответствовали кристаллографическим плоскостям (110).

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде чем представить результаты магнитных измерений, мы сделаем одно важное замечание, касающееся фазового состава наших кристаллов. В настоящей работе методом дифракции тепловых нейтронов была тщательно исследована их реальная структура при 300 и 30 K. Удалось надежно установить отсутствие в  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ) каких-либо дополнительных фаз и коротковолновых сверхструктурных отражений. Таким образом, наш кристалл во всем объеме соответствовал структуре кубической цинковой обманки.

Обратимся теперь к результатам магнитных измерений. На рис. 1 представлена полевая зависимость удельной намагниченности  $M$  кристалла, измеренная при  $T = 2$  K. В качестве примера сравним величины  $M$ , измеренные в магнитном поле 5 kOe, в нашем кристалле и в образце  $Zn_{1-x}Cr_xTe$  ( $x = 0.035$ ) [2]. Эти величины составляют соответственно 1.3 и 8.5 emu/cm<sup>3</sup>. Таким образом, в массивном кристалле намагниченность почти на порядок ниже, чем в тонкой пленке. В отличие от результатов, полученных в [2], в нашем кристалле функция  $M(H)$  линейно зависит от поля в интервале 0–5 kOe. В массивном кристалле отсутствует также магнитный гистерезис. На рис. 2 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  в интервале 2–300 K, измеренная в магнитном поле 10 kOe. Уровень полученных величин  $\chi$  существенно ниже относительно аналогичных результатов в работе [2] во всем температурном интервале. Таким образом, приведенные на рис. 1 и 2 данные надежно свидетельствуют об

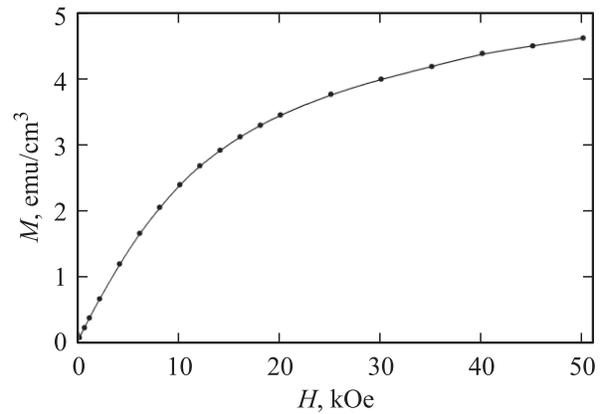


Рис. 1. Полевая зависимость намагниченности кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ), измеренная при температуре 2 K.  $H \parallel [110]$ .

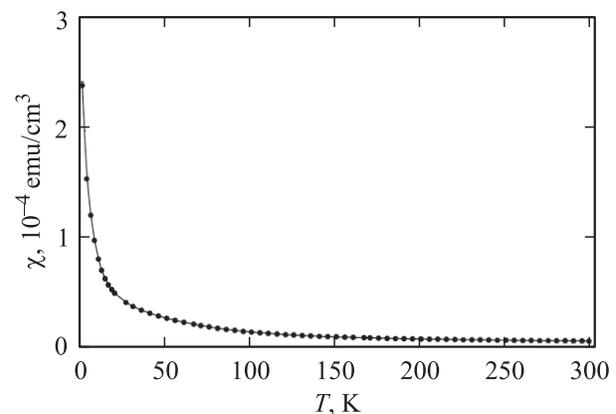


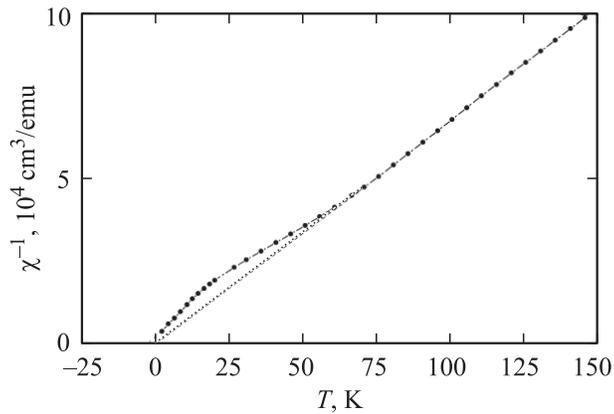
Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ), измеренная вдоль [110] в интервале  $T = 2$ –300 K.  $H = 10$  kOe.

отсутствию в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ) ферромагнитного упорядочения.

На рис. 3 приведена температурная зависимость обратной восприимчивости кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ), измеренная в магнитном поле 10 kOe в интервале  $T = 2$ –150 K. Отметим здесь, что зависимости  $\chi^{-1}(T)$  очень чувствительны к наличию в магнитном соединении малого количества ферромагнитных либо антиферромагнитных корреляций.

Как видно из рис. 3, величины  $\chi^{-1}$  массивного кристалла ниже 50 K начинают постепенно отклоняться от линейного парамагнитного хода обратной магнитной восприимчивости. При этом экспериментальные значения  $\chi^{-1}$  превышают парамагнитные величины (указанные на рисунке пунктиром). Отмеченные особенности  $\chi^{-1}$  свидетельствуют о том, что в низкотемпературной области массивного кристалла РМП возникают антиферромагнитные спиновые корреляции.

По нашему мнению, как в массивном кристалле, так и в тонких пленках РМП магнитный порядок форми-



**Рис. 3.** Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости кристалла  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $x = 0.045$ ), измеренная вдоль [110] в постоянном магнитном поле  $H = 10 \text{ kOe}$ .

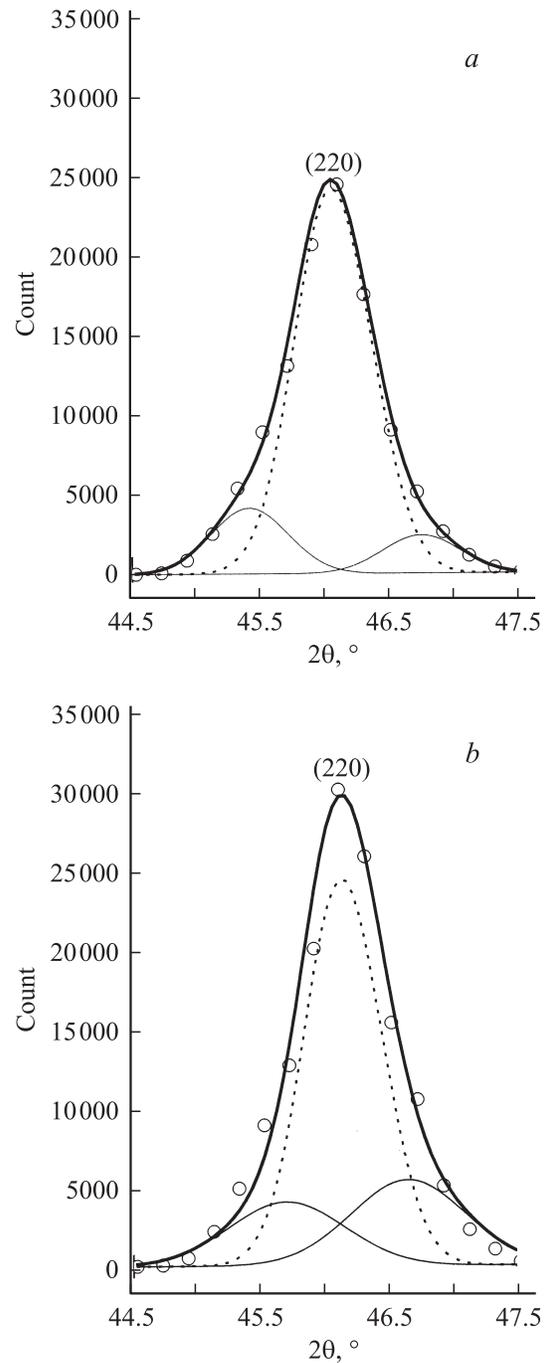
руется с помощью механизма косвенного обменного взаимодействия ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Различие знаков косвенного обмена может быть связано с тонкими различиями их структурного состояния. Обратимся в этой связи к дифракционным результатам настоящей работы.

Наиболее характерные нейтрон-дифракционные эффекты в  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $x = 0.045$ ) были обнаружены нами в окрестности брэгговского рефлекса (220) на плоскости обратной решетки (001). На рис. 4, *a* и *b* точками показаны брэгговские рефлексы (220), измеренные вдоль вектора рассеяния при температурах 300 и 30 K соответственно. Как видно из рисунков, профили этих максимумов существенно отклоняются от гауссовой формы. Тонкими линиями на рисунках указаны результаты профильного анализа экспериментальной ситуации. Пунктиром выделен инструментальный профиль рефлекса (220), а слева и справа относительно центрального пика тонкими сплошными линиями показаны дифракционные максимумы, которые соответствуют разности экспериментальной интенсивности и инструментальной части рефлекса (220); жирной линией представлена сумма упомянутых выше отдельных компонент рассеяния. 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, так как данные рис. 3 однозначно свидетельствуют о том, что кристалл находится в парамагнитном состоянии.

Прежде чем мы выскажем наше мнение относительно происхождения ядерной сверхструктуры на рис. 4, *a*, определим вначале ее период  $L = 2\pi/\Delta q$  (где  $\Delta q$  — величина расстояния наблюдаемого сателлита в обратных нанометрах от инструментального максимума (220)). Итак, период этой сверхструктуры ( $L$ ) в пределах погрешности эксперимента составляет  $\cong 20 \text{ nm}$ . По нашему мнению, происхождение длинноволновой сверх-

структуры является прямым следствием ЯТ-искажений, о которых речь шла во Введении.

Напомним здесь еще раз, что ранее в работе [4] на примере 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



**Рис. 4.** Профильный анализ брэгговских рефлексов (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 K (*b*).

в данном соединении размер деформированных кластеров будет увеличиваться даже при относительно высоких температурах (известно, что локальные ЯТ-деформации существуют в области температур, при которых осуществляются диффузионные смещения ионов [6]). В свою очередь увеличение размеров микрообластей с поперечно поляризованными 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 [7]. В монографии [7] разобраны примеры дефектных соединений, в которых существенное снижение их упругой энергии осуществляется посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке. 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 на картине нейтронной дифракции (рис. 4, *a*). Очевидно, что описанный нами эффект упорядочения понижает (относительно неоднородного размещения областей с дефицитом и избытком ионов  $Cr^{2+}$ ) общую упругую энергию массивного кристалла. В соответствии с [4] по мере понижения температуры кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  амплитуды поперечных смещений ионов возрастают и обуславливают тем самым дальнейшее увеличение амплитуд однородных длинноволновых деформаций вдоль [110]. Это хорошо видно на дифракционных картинах, представленных на рис. 4, *a* и *b*, которые измерены соответственно при 300 и 30 К. В самом деле, интенсивности длинноволновых максимумов при 30 К больше, чем при комнатной температуре.

Мы предполагаем, что в тонких пленках регулярные деформации кристаллической решетки РМП вдоль направления [110] подавляются относительно большим вкладом в общую упругую энергию образца эффекта поверхностного натяжения.

Выскажем далее наши соображения относительно возникновения в РМП определенного типа магнитного порядка с учетом их структурного состояния.

Прежде всего напомним, что магнитоактивные ионы  $Cr^{2+}$  располагаются в узлах подрешетки цинка, которые образуют в рамках структуры цинковой обманки ГЦК-решетку с параметром  $a = 0.57$  nm. Например, в

тонкой пленке  $Zn_{1-x}Cr_xTe$  ( $x = 0.035$ ) среднее расстояние между магнитоактивными ионами  $Cr^{2+}$  составляет 1.3 nm, что более чем в 3 раза превышает расстояние между ближайшими узлами в ГЦК-решетке. Если предположить теперь, что ионы  $Cr^{2+}$  статистически размещаются по узлам ГЦК-решетки, то более предпочтительным в рассматриваемом классе РМП 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  $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$  ( $x = 0.045$ ).

## 4. Заключение

Впервые в настоящей работе методами магнитных измерений и дифракции нейтронов в широком температурном интервале исследовалось магнитное состояние массивного кристалла  $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$  ( $x = 0.045$ ), относящегося к классу разбавленных магнитных полупроводников. Ранее в литературе сообщалось, что в тонких пленках ( $\sim 200$  nm) полупроводников данного класса в области низких температур существует ферромагнитный порядок.

В настоящей работе установлено, что в массивном кристалле  $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$  ( $x = 0.045$ ) ниже 50 К существуют антиферромагнитные корреляции. Системный анализ сдвиговых деформаций в упомянутых соединениях позволяет качественно понять наблюдаемую экспериментальную картину.

## Список литературы

- [1] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando. Phys. Rev. Lett. **90**, 207202-1 (2003).
- [2] H. Saito, W. Zaets, S. Yamagata, Y. Suzuki, K. Ando. Appl. Phys. **8085** (2002).
- [3] T. Dietl. J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, 1969 (2004).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **48**, 2151 (2006).
- [5] 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).
- [6] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976). Т. 1. 353 с.
- [7] П.А. Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. ООО „Видавництво“, Киев (2004). 240 с.