

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ХРОМА В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЬНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*И. Г. Боцан, В. И. Жеру, С. И. Радауцан,
С. А. Рацеев, В. Е. Тэзлван*

Существуют представления, согласно которым ионы хрома в кристаллах CdCr_2Se_4 , CdCr_2S_4 , HgCr_2Se_4 в зависимости от технологии их роста, последующей термообработки, от легирования с замещением двухвалентного металла трехвалентным или одновалентным могут находиться не только в трехзарядовом состоянии, но и в двух- и четырехзарядовом [1-3]. Изменения зарядового состояния ионов хрома нами исследовались экспериментально методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в изоструктурных с вышеназванными монокристаллах системы $\text{CdIn}_{2(1-x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 < x \leq 0.01$) и в кристаллах $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{In}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{S}_4$ после отжига их в вакууме и серасодержащей среде. Изучение спектров ЭПР проводилось на одних и тех же кристаллах, последовательно подвергаемых многократной термообработке. Для получения образцов с одинаковым отклонением от стехиометрии по сере одновременно в одном контейнере отжигались кристаллы различного состава. Процесс отжига длился не менее 20 ч.

Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре РЭ-1307 ($\lambda = 3.2$ см) при 77 и 300 К — температурах, при которых заведомо проявляется только сигнал ЭПР от ионов Cr^{3+} и не наблюдаются сигналы ЭПР от ионов Cr^{2+} и Cr^{4+} [4].

Исследования показали, что спектры ЭПР наблюдаются во всех выращенных, не содержащих серебро кристаллах. Отжиг в вакууме приводит к уменьшению их интенсивностей, а в кристаллах с серебром — к возникновению сигнала ЭПР и росту его интенсивности (рис. 1). Наблюдаемые спектры состоят из трех резонансных линий тонкой структуры с изотропным g -фактором ($g = 1.985$), соответствующим одиночным ионам Cr^{3+} в октаэдрическом окружении [5], и сохраняют свою форму.

Отжиг в насыщенной серасодержащей среде кристаллов, предварительно отожженных в вакууме, приводит к восстановлению интенсивностей спектров ЭПР в образцах $\text{CdIn}_{2(1-x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и к полному исчезновению последних в кристаллах $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{In}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{S}_4$ (рис. 2). Степень восстановления стехиометрии рассматриваемых кристаллов, как и кристаллов CdIn_2S_4 , зависит от температуры отжига [6].

Наблюдаемые изменения интенсивностей спектров ЭПР монокристаллов системы $(\text{CdIn}_2\text{S}_4)_{1-x} - (\text{CdCr}_2\text{S}_4)_x$ после различных термических обработок логично связать с изменением концентрации ионов хрома, находящихся в трехзарядовом состоянии. В процессе отжига общее количество ионов хрома не изменяется (на это указывает обратимость процесса изменения интенсивности сигнала ЭПР), поэтому предполагаем, что уменьшение интенсивности спектров после отжига в вакууме связано с тем, что часть ионов хрома, которые ранее находились в трехзарядовом состоянии, переходит в другие зарядовые состояния, не дающие вклады в сигналы ЭПР при 77 и 300 К. Такими состояниями могут быть двух- и четырехзарядовые. Так как изменение интенсивности сигнала ЭПР при термообработках в нелегированных и легированных кристаллах исследуемого разреза имеют противоположные тенденции, то естественно предположить, что ионы Cr^{3+} в одних случаях переходят в ионы Cr^{2+} , а в других — в Cr^{4+} .

Сплавы рассматриваемой системы являются фазами переменного состава. Дефицит по халькогену может возникнуть как в процессе роста кристаллов, так и при их отжиге в вакууме. В обоих случаях образуются вакансии, являющиеся донорными центрами, так как из кристалла выходят не ионы серы, а нейтральные атомы. Энергия связи электронов

с образовавшимися вакансиями незначительна, и они перезаряжают соседние ионы Cr^{3+} в Cr^{2+} . Концентрация ионов Cr^{3+} падает, интенсивность спектров ЭПР уменьшается (рис. 1). При последовательных отжигах в вакууме сигнал ЭПР исчезает вначале у кристаллов с меньшей концентрацией хрома, а при дальнейших отжигах — в кристаллах с большим содержанием переходного металла. Последовательное полное исчезновение сигнала ЭПР у образцов с различным содержанием хрома свидетельствует о том, что при отжиге в вакууме вначале выходят те атомы серы, которые имели в ближайшем окружении ионы хрома, а следовательно, в решетке данных сплавов связь $\text{Cr}-\text{S}$ в сравнении с $\text{In}-\text{S}$ менее прочна. Это подтверждается и фактом восстановления сигнала ЭПР после последовательных отжигов в серасодержащей среде вначале у кристаллов с большей концентрацией хрома, а затем — с меньшей (рис. 2).

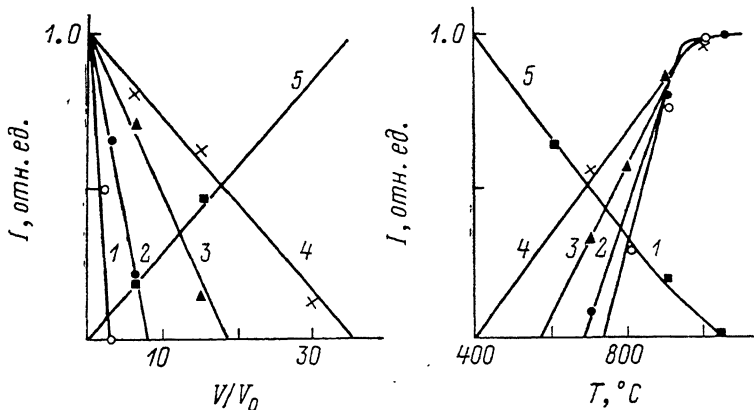


Рис. 1. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР при 77 К кристаллов различных составов от относительного объема контейнеров при последовательных многократных отжигах в вакууме.

x: 1 — 0.0005, 2 — 0.001, 3 — 0.005, 4 — 0.01, 5 — 0.01 + Ag.

Рис. 2. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР при 77 К кристаллов различных составов от температуры последовательных восстанавливающих отжигов в сере.

x: 1 — 0.0005, 2 — 0.0001, 3 — 0.005, 4 — 0.01, 5 — 0.01 + Ag.

Кратковременный отжиг в вакууме приводит к выходу серы преимущественно из поверхностных и приповерхностных слоев кристаллов. При этом нарушаются связи серы как с ионами хрома, так и с ионами индия. При длительном отжиге после установления термодинамического равновесия нарушенными оказываются только связи $\text{Cr}-\text{S}$, если концентрация вакансий серы, вызванных отжигом, не превышает концентрации ионов хрома. Однозначное взаимное соответствие между наличием сигнала ЭПР и концентрацией нарушенных связей $\text{Cr}-\text{S}$ (а значит, и отклонением от стехиометрии) позволяет эффективно контролировать содержание халькогена в кристаллах вышеназванного разреза методом ЭПР.

При последовательных восстанавливающих отжигах в серасодержащей среде кристаллов с дефицитом по сере происходит рост интенсивностей спектров ЭПР, связанных с ионами Cr^{3+} , что может быть объяснено восстановлением анионной подрешетки, а значит, и химической связи $\text{Cr}-\text{S}$ посредством обратной перезарядки Cr^{2+} в Cr^{3+} . С дальнейшими отжигами рост прекращается. Это свидетельствует о невозможности введения сверхстехиометрической серы в монокристаллы твердых растворов $(\text{CdIn}_2\text{S}_4)_{1-x}-(\text{CdCr}_2\text{S}_4)_x$. В противном случае появились бы дополнительные связи $\text{Cr}-\text{S}$, что привело бы к перезарядке ионов Cr^{3+} в Cr^{4+} .

Замещение ионов кадмия ионами серебра при легировании кристаллов рассматриваемого разреза приводит к возникновению электрически активных локальных искажений в кадмиевой подрешетке. Они вызывают изменение зарядового состояния ионов хрома. Для выполнения условия элект-

тронейтральности вероятнее всего происходит перезарядка ионов Sr^{3+} в Sr^{4+} . Поскольку этот процесс происходит при участии ионов серебра и хрома, логично предположить, что в кристаллической решетке сплава вышеперечисленные ионы должны располагаться достаточно близко к одному и тому же иону серы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Никифоров К. Г., Радауцан С. И., Тезляван В. Е. Сульфохромит кадмия. Кишинев: Штиинца, 1981. 126 с.
- [2] Гуревич А. Г., Байрамов А. И., Эмирян Л. М., Капустин В. А., Яковлев Ю. М. // Сб. «Магнитные полупроводниковые шпинели типа CdCr_2Se_4 ». Кишинев: Штиинца, 1978. С. 30—43.
- [3] Эмирян Л. М., Гуревич А. Г., Шукюров А. С., Бержанский В. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 2916.
- [4] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединенных элементов промежуточных групп. М.: Мир, 1972. 672 с.
- [5] Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
- [6] Радауцан С. И., Мадан И. А., Ременко С. Д., Тезляван В. Е. // Тез. докл. II Всес. симп. по процессам роста и синтеза кристаллов и пленок полупроводниковых соединений. Новосибирск, 1969. С. 128.

Институт прикладной физики
АН МССР
Кишинев

Поступило в Редакцию
2 января 1989 г.
В окончательной редакции
26 мая 1989 г.

УДК 537.226

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 11, 1989

СТРОЕНИЕ ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Б. М. Даринский, А. П. Лазарев, А. С. Сидоркин

Подвижность доменных границ в сегнетоэлектрических кристаллах, определяемая как способностью ее преодоления решеточного потенциального рельефа, так и их взаимодействием с дефектами кристаллической решетки, существенно зависит от ширины доменной стенки. Величина последней как в макроскопическом [1], так и в микроскопическом [2-4] подходах всегда определяется только в объеме кристалла. В то же время, очевидно, что для описания электрических эффектов доменного происхождения, связанных с изменением поляризации вблизи поверхности, необходимо знание строения доменных границ в этой области.

Будем исходить из простейшей модели термодинамического потенциала, заменяющей зависимость $\Phi(P) = (\alpha/2) P^2 + (\beta/4) P^4$ двумя смещенными параболой. Тогда исходное материальное уравнение для одноосного сегнетоэлектрика с сегнетоактивной осью Oz можно записать в виде

$$2\alpha(P - P_0(x, z)) + \kappa \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = - \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0(T_0 - T)$, $\alpha_0 = 2\pi/C$, C — постоянная Кюри, T_0 — температура Кюри, κ — корреляционный параметр, φ — потенциал электрического поля зарядов спонтанной поляризации. Вблизи поверхности сегнетоэлектрика для $P_0(x, z)$ можно записать

$$P_0(x, z) = P_0 \cdot f(\mathbf{x}) \cdot \Theta(z), \quad (2)$$

где $\Theta(z) = 0$ при $z < 0$, $\Theta(z) > 0$ при $z > 0$, причем области кристалла отвечают значения $z > 0$; $P_0 = (-\alpha/\beta)^{1/2}$ — спонтанная поляризация;