

УДК 621.315.592.3

Є.І. Слинько<sup>1</sup>, В.Є. Слинько<sup>1</sup>, В. Добровольський<sup>2</sup>, Л. Кіланський<sup>2</sup>, В. Домуховський<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,  
<sup>2</sup>Інститут фізики Польської академії наук

## РОЗЧИННІСТЬ Cr У КАТІОННІЙ ПІДГРАТЦІ $Ge_{1-x}Cr_xTe$ ТА $Ge_{1-x-y}Cr_xEu_yTe$

© Слинько Є.І., Слинько В.Є., Добровольський В., Кіланський Л., Домуховський В., 2013

Ye.I. Slyn'ko, V.Ye. Slyn'ko, W. Dobrowolski, L. Kilanski, W. Domuchowski

## SOLUBILITY OF Cr IN THE CATION SUBLATTICE OF $Ge_{1-x}Cr_xTe$ AND $Ge_{1-x-y}Cr_xEu_yTe$

© Slyn'ko Ye.I., Slyn'ko V.Ye., Dobrowolski W., Kilanski L., Domuchowski W., 2013

На основі даних рентгенівської дифрактометрії, рентгенівського флуоресцентного аналізу, гальваномагнітних і магнітних вимірів встановлено, що при зростанні молярного вмісту хрому в  $Ge_{1-x}Cr_xTe$  та  $Ge_{1-x-y}Cr_xEu_yTe$  заповнення кристалічної ґратки відбувається поетапно. Ці етапи ми пов'язуємо з трьома основними положеннями, які можуть займати домішки із змінною валентністю в ідеальній кристалічній ґратці типу NaCl. Межа розчинності Cr в катіонній підґратці становить ~0,025 молярних долей, що приблизно відповідає межі між міктомагнетичною і ферромагнітною фазами  $Ge_{1-x}Cr_xTe$ . Ми припускаємо, що структура, розмір і властивості нанокластерів конденсованих магнітних напівпровідників, типових для розбавлених магнітних напівпровідників, повинні змінюватись при зміні вмісту магнітної домішки.

*Ключові слова:*  $A^4B^6$ , рентгенівська дифрактометрія, рентгенівський флуоресцентний аналіз, розподіл домішок, міктомагнетизм, змінна валентність, катіонна підґратка, межа розчинності.

Based on data of X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, galvanomagnetic and magnetic measurements, we have found that crystal lattice of  $Ge_{1-x}Cr_xTe$  and  $Ge_{1-x-y}Cr_xEu_yTe$  is filled with chromium in several different stages by increasing of its molar content. These stages we associate with three basic positions which impurities with variable valence can occupy in ideal NaCl-type crystal lattice. The limit of solubility of Cr in the cation sublattice is about 0.025 mole fractions which roughly corresponds to the border between mixed magnetic and ferromagnetic phases of  $Ge_{1-x}Cr_xTe$ . We assume that structure, size and properties of nanoclusters of condensed magnetic semiconductors (typical for diluted magnetic semiconductors) should change together with variation of the magnetic impurity content.

*Key words:*  $A^4B^6$ , X-ray diffractometry, X-ray fluorescence analysis, distribution of impurities, mixed magnetism, variable valency, cation sublattice, solubility limit.

### Постановка проблеми

Спінова електроніка є одним з найперспективніших напрямків розвитку сучасних інформаційних технологій. Вона вже знайшла широке практичне застосування в реальному житті: від зчитуючих головок жорстких дисків (що використовують ефект гігантського магнітоопору) і

надчутливих датчиків магнітного поля – до магніторезистивної пам'яті довільного доступу MRAM (magnetoresistive random-access memory) і спінових транзисторів [1]. MRAM, що базується на ефекті магнітних тунельних переходів, обіцяє прийти на зміну сучасній динамічній пам'яті довільного доступу DRAM (dynamic random access memory). Є повідомлення про можливість створення спін-електронних нанотранзисторів [1]. Нове покоління комп'ютерів, названих *квантовими*, обіцяє бути на порядки продуктивнішим від сучасних.

Проте на шляху до створення таких комп'ютерів існує перешкода, яка полягає у відсутності нанорозмірно однорідних матеріалів, які були б магнітно впорядкованими за кімнатних температур і водночас мали достатньо високу рухливість носіїв заряду. Пошук таких матеріалів, необхідних для створення спітронних інтегральних мікросхем, триває. Серед них окремий клас утворюють розбавлені магнітні напівпровідники (PMH) на основі сполук  $A^4B^6$ , легуваних перехідними елементами з незаповненими d- і f-оболонками.

Сьогодні відомо, що розподіл магнітних домішок у кристалах PMH, синтезованих різними методами, а також з молекулярно-променевою епітаксією (МПЕ), є неоднорідним. У відомій оглядовій роботі [2] повідомляється, що магнітні домішки скупчуються в нанорозмірних феромагнітних кластерах, утворюючи так звані *конденсовані магнітні напівпровідники* (КМН). Специфічною ознакою КМН-кластерів є те, що, незважаючи на підвищений вміст атомів магнітної домішки, вони *зберігають кристалічну симетрію матричного кристала*, що не дозволяє вважати їх виділенням сторонньої фази.

На нашу думку, наявність нанорозмірних КМН-кластерів, збагачених магнітною домішкою, є головним джерелом рекордно високих значень температури Кюрі, зареєстрованих в багатьох нових PMH, зокрема, в синтезованих і досліджених нами твердих розчинах  $Pb_{0,97}Ge_{0,02}Cr_{0,01}Te$  ( $T_C=283$  К) [3] та  $Pb_{0,91}Ca_{0,07}Cr_{0,02}Te$  ( $T_C=345$  К) [4], які за даними рентгенівської дифрактометрії не містять сторонніх фаз. З літератури відомо, що пов'язані з Cr нанокластери є причиною феромагнетизму при кімнатній температурі в розбавлених магнітних напівпровідниках  $Zn_{1-x}Cr_xTe$  ( $T_C=300$  К) [5]. Але це не означає, що неможливо синтезувати високотемпературний PMH без КМН-кластерів, оскільки їх формування починається *лише при певних ступенях легування*. Це автоматично зумовлює необхідність аналізу різних способів заповнення кристалічної ґратки домішковими атомами при поступовому зростанні їх вмісту. Магнітні властивості PMH визначаються сумісною дією декількох механізмів магнітного впорядкування, кожен з яких пов'язаний з тим чи іншим способом входження магнітної домішки в кристалічну ґратку.

### Деталі експерименту

Злитки  $Ge_{1-x}Cr_xTe$  ( $x_{\Sigma}=0,03; 0,06; 0,10$ ) і  $Ge_{1-x-y}Cr_xEu_yTe$  ( $x_{\Sigma} = 0,06; 0,10; y_{\Sigma} = 0,01$ ) були вирощені вертикальним методом Бріджмена з хімічно чистих компонентів в попередньо вакуумованих до  $(2\div 3)\cdot 10^{-5}$  Торр (і графітованих – для уникнення прилипання) кварцових контейнерах в градієнті температур  $35\text{--}40$  °C/см при швидкості руху фронту кристалізації близько  $1,5$  мм/год. Напрямок росту приблизно збігався з кристалографічною віссю  $\langle 111 \rangle$ . Отримані злитки циліндричної форми були розрізані за допомогою струнного різання на шайби товщиною  $\sim 1$  мм перпендикулярно до повздовжньої осі злитків при загальній довжині кожного злитку близько  $50$  мм. Максимальна зміна вмісту хрому по товщині шайби та у її площині була врахована в значенні абсолютної похибки  $\pm \Delta x$ , яка міститься в табл. 1 роботи [9]. Це дає змогу нам стверджувати, що всі досліджені зразки  $Ge_{1-x}Cr_xTe$  були однорідними з погляду молярного вмісту хрому, в межах наведеної нами похибки  $\pm \Delta x$ .

### Експериментальні результати

Відсутність сторонніх фаз у зразках перевіряли при кімнатній температурі на рентгенівському дифрактометрі *Siemens D5000* з відносною похибкою, яка не перевищувала  $6,7\cdot 10^{-5}$  для параметра ґратки

$a(x)$  та  $1,1 \cdot 10^{-4}$  для кута ромбоєдричного спотворення  $\alpha(x)$ . Числові значення вимірних структурних параметрів і величини абсолютних похибок для них містяться в табл. 1 у роботі [9]. Отримані результати підтвердили однофазність зразків. Зразки мали ромбоєдрично спотворену структуру типу NaCl з параметрами ґратки, подібними до параметрів чистого GeTe, тобто постійна ґратки  $a$  була близькою до  $5,98 \text{ \AA}$ , а кут спотворення  $\alpha$  становив приблизно  $88,3^\circ$  [6]. На рис. 1 наведені залежності постійної ґратки  $a$  та кута ромбоєдричного спотворення  $\alpha$  від вмісту хрому в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  ( $0,016 \leq x \leq 0,061$ ).

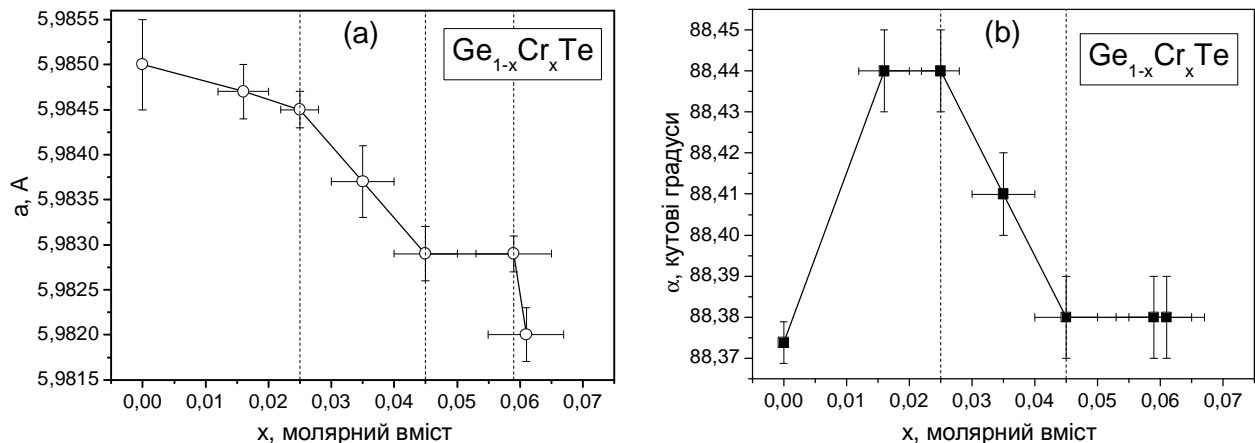


Рис. 1. Залежність параметра кристалічної ґратки (a) та кута ромбоєдричного спотворення (b) від молярного вмісту хрому в зразках  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  [9]. Значення при  $x=0$  взято з роботи [13]

Для перевірки хімічної однорідності досліджуваних зразків  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  була застосована енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС, вимірювальний комплекс *Thermo Fisher NSS 312*), сполучена зі скануючою електронною мікроскопією з польовою емісією (*Hitachi SU-70 Analytical UHR FE-SEM*) для отримання інформації про локальний хімічний склад та зображень відповідних мікроскопічних ділянок поверхні зразків (рис. 2).

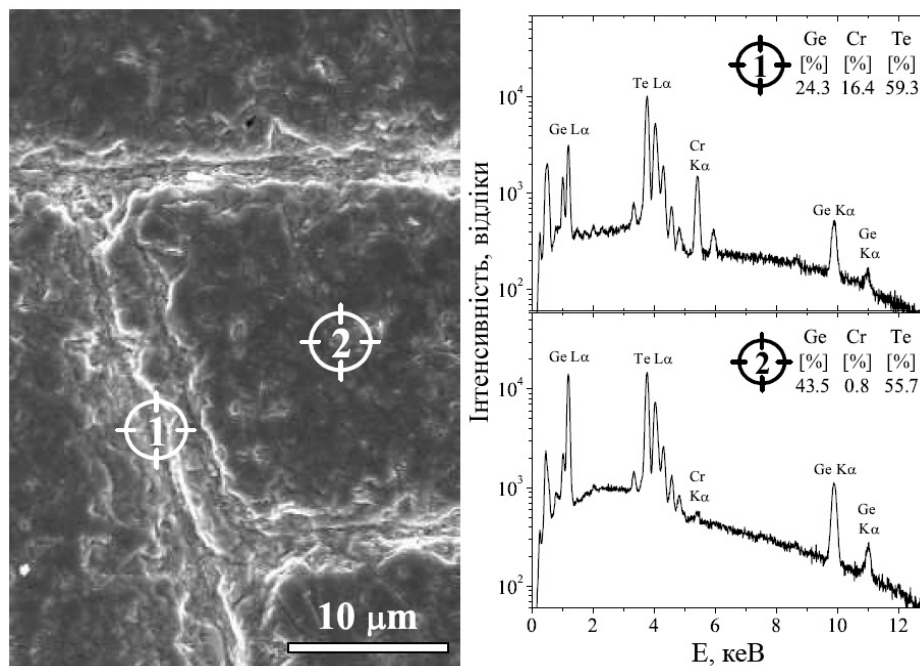
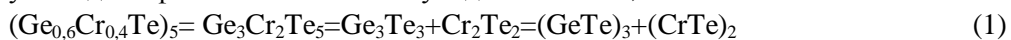


Рис. 2. Мікрофотографія поверхні кристала  $\text{Ge}_{0,941}\text{Cr}_{0,059}\text{Te}$  і спектрів ЕДРС, отриманих з окремих ділянок цього зразка

Ретельні вимірювання рентгенівським мікрозондом хімічного складу зразків з загальним вмістом хрому  $x_2 > 0,055$  виявили наявність скупчень  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  (розташованих випадково всередині кристалічної ґратки) з вмістом хрому  $x \approx 0,40 \pm 0,05$  і розмірами близько 20–30 мкм. Ми вважаємо, що вони складаються з суміші двох фаз –  $\text{GeTe}$  та  $\text{CrTe}$  – у відношенні 3/2, оскільки:



Це наштовхнуло нас на думку про багатостадійний характер формування сторонніх фаз, починаючи з утворення нанокластерів КМН, які при подальшому зростанні вмісту хрому переходять спочатку в мікрокластери, збагачені сторонньою фазою, а потім в макрокластери сторонньої фази.

На залежностях параметра кристалічної ґратки  $a(x)$  та кута ромбоєдричного спотворення  $\alpha(x)$  від молярного вмісту хрому  $x$  в зразках  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  виявлено критичні точки при  $x = 0,025$  та  $x = 0,045$ , які ми пов'язуємо з переходами між різними стадіями заповнення кристалічної ґратки домішковими атомами Cr.

Оскільки виявлені на залежності  $a(x)$  особливості (лінійні ділянки з різним кутом нахилу), рис. 1, помітно перевищують похибку вимірювань (що не дає змоги здійснити лінійну апроксимацію експериментальних точок), то можна зробити висновок про те, що для  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  закон Вегарда виконується лише на ділянці  $0 \leq x \leq 0,025$ , і не виконується при більших значеннях  $x$ . Це свідчить про зміну складу твердого розчину  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{CrTe})_x$  при  $x \geq 0,025$ , внаслідок утворення в ньому нанокластерів конденсованих магнітних напівпровідників (КМН), збагачених домішкою Cr, які зберігають кристалічну структуру матричного кристала  $\text{GeTe}$ . На ділянці  $0,025 \leq x \leq 0,045$  відбувається поступове збагачення нанокластерів КМН домішкою хрому. На ділянці  $0,045 \leq x \leq 0,059$  параметр ґратки перестає змінюватись, незважаючи на збільшення вмісту хрому. Це можливо лише за умови збільшення лінійних розмірів названих нанокластерів КМН, яке, зрештою, призводить до їх об'єднання в мікрокластери, позначені на мікрофотографії (рис. 2) цифрою 1. Варто наголосити, що вони є не виділенням сторонньої фази або фаз, а скупченнями нанокластерів КМН, які зберігають кристалічну симетрію матричного кристала  $\text{GeTe}$ . Найбільш різке зменшення параметра кристалічної ґратки на ділянці  $0,059 \leq x \leq 0,061$  ми пов'язуємо з початком переходу до виділення сторонніх фаз телуридів хрому.

Отже, заповнення кристалічної ґратки домішковими атомами Cr при поступовому зростанні їх вмісту можна розділити на стадії. На першій стадії ( $x \leq 0,025$ ), при мінімальних ступенях легування, недостатніх для формування нанорозмірних КМН-кластерів, домішкові атоми випадково, середньостатистично рівномірно входять у вузли катіонної підґратки. На другій стадії ( $0,025 \leq x \leq 0,045$ ), внаслідок магнітної взаємодії між магнітними домішками у розплаві (яка підтверджується даними, отриманими в роботі [7]), виникають нанорозмірні кластери КМН, які зберігають кристалічну симетрію основної матриці. На третій стадії ( $0,045 \leq x \leq 0,059$ ) нанокластери поступово переростають в мікрокластери, що в певний момент приводить до мікрovidілень сторонньої фази в кількостях нижче від порогу чутливості рентгено-дифракційного методу. На четвертій стадії ( $x \geq 0,059$ ), за межею розчинності, відбувається розростання мікрovidілень у макрovidілення, які впевнено ідентифікуються рентгенівською дифракцією як сторонні фази.

Після введення поділу на стадії заповнення домішковими атомами кристалічної ґратки природно виникає питання про способи їх входження в ґратку на кожній з цих стадій. Для визначення цих способів скористаємося відомостями про просторову структуру гранецентрованої кубічної кристалічної ґратки типу NaCl та даними гальвано-магнітних і магнітних вимірів.

**Електричні властивості** сплавів  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  вивчалися за допомогою вимірів питомого опору і ефекту Холла, які проводилися в температурному діапазоні  $4,3 \leq T \leq 300$  К стандартним 6-зондовим методом на постійному струмі. Виміри ефекту Холла були проведені в постійному магнітному полі 1,4 Тл. Електричні параметри зразків, отримані при кімнатній температурі, наведені на рис. 3, *a*, *b*, *c*. Результати показали, що всі досліджені кристали  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  мали провідність р-типу з високою концентрацією носіїв  $p \approx (2,4 \div 3,3) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  і низькою рухливістю  $\mu \approx 8 \div 19,2 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

З рис. 3 видно, що збільшення концентрації носіїв  $p$ , відповідальних за феромагнетизм, приводить до зменшення їхньої рухливості  $\mu$ , відповідальної за швидкодію електронних пристроїв. Проте це не виключає можливості синтезу сполук РМН з прийнятною комбінацією значень  $p$  та  $\mu$ , і спростовує

думку деяких дослідників про принципову перешкоду на шляху до отримання матеріалів, придатних для створення спінтронних інтегральних схем.

Існування екстремумів на залежностях  $\rho(x)$  і  $\mu(x)$  ( $x \approx 0,025; 0,045; 0,059$ ), два з яких збігаються з критичними точками на залежностях  $a(x)$  та  $\alpha(x)$ , дає змогу припустити, що у разі збільшення вмісту хрому він входить у кристалічну ґратку  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  трьома різними способами:

- 1) у вузли катіонної підґратки ( $0 \leq x \leq 0,025$ ) з зарядовим станом  $\text{Cr}^{2+}$ ;
- 2) в октантні пустоти ( $0,025 \leq x \leq 0,045$ ) з зарядовим станом  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- 3) в кристалографічні площини між двома найближчими атомами Te ( $0,045 \leq x \leq 0,055$ ) в зарядовому стані  $\text{Cr}^{4+}$ .

Після перевищення межі розчинності хрому при  $x > 0,061$  відбувається зміна кристалічної симетрії ґратки з виділенням сторонніх фаз телуридів хрому. Аналізуючи різні способи входження домішки в кристалічну ґратку типу NaCl, бачимо, що всі вони допускають утворення нанокластерів КМН, оскільки не приводять до зміни кристалічної симетрії основної ґратки. Це дозволяє нам деталізувати поняття нанокластерів КМН, розділивши їх на три типи, які відповідають трьом перерахованим вище способам входження домішки в кристалічну ґратку. Властивості нанокластерів КМН різних типів і ступінь їх збагачення магнітною домішкою повинні відрізнятися.

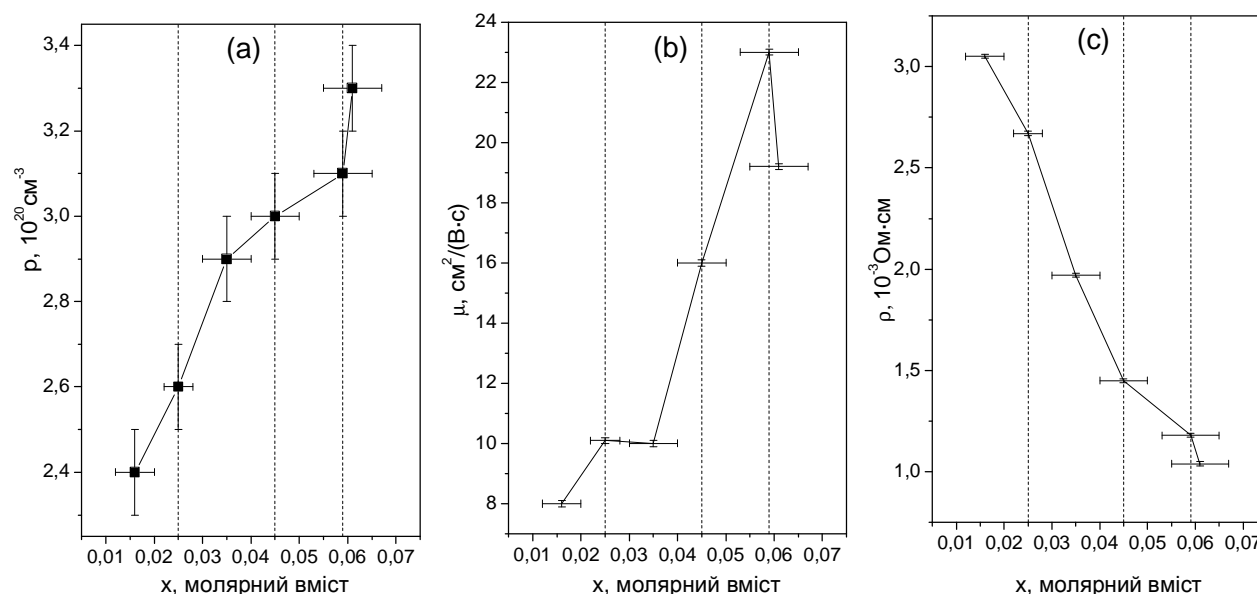


Рис. 3. Залежності: концентрації (а), рухливості носіїв (б) та питомого опору (с) від вмісту хрому в зразках  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  [9]

На залежності питомого опору  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  від вмісту хрому можна виділити чотири ділянки з різним нахилом, які відповідають чотирьом стадіям заповнення кристалічної ґратки домішковими атомами, які ми пов'язуємо з різними способами їх входження в ідеальну кристалічну ґратку. Незначними зламами на залежностях  $\rho(x)$ ,  $\mu(x)$ ,  $\rho(x)$  можна було б знехтувати, якби вони не збігалися з чітко встановленими критичними точками на залежностях структурних параметрів  $a(x)$  та  $\alpha(x)$  (рис. 1). А оскільки електрофізичні параметри напряму залежать від структурних, то випадковий збіг одразу на трьох залежностях  $\rho(x)$ ,  $\mu(x)$ ,  $\rho(x)$  виключається. Додатковий злам при  $x = 0,035$  (чіткий на залежностях  $\rho(x)$  та  $\mu(x)$  і нечіткий на залежності  $\rho(x)$ ), який не супроводжується помітною зміною структурних параметрів  $a(x)$  та  $\alpha(x)$  (і пов'язаний, можливо, з більшою лабільністю магнітної підсистеми  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ , порівняно з його кристалічною структурою) потребує додаткового вивчення.

**Магнітні властивості** кристалів  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  вивчалися за допомогою методів статичної і динамічної магнітометрії. Виміри статичної намагніченості проводилися в постійному магнітному

полі за допомогою SQUID-магнітометра *Quantum Design MPMS XL7* (Superconducting Quantum Interference Device). Вимірювання динамічної магнітної сприйнятливості в змінному магнітному полі проводились з використанням системи *LakeShore 7229*. Результати цих досліджень описані в роботах [8–10]. Манітні виміри виявили в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  співіснування спін-скляної і феромагнітної підсистем для  $x < 0,03$  і феромагнітну систему для  $x > 0,03$ .

У контексті цієї роботи нас цікавлять лише критичні точки і екстремуми на залежностях магнітних параметрів від вмісту хрому, оскільки магнітні властивості пов'язані з вмістом магнітної домішки, а отже, зі способами її входження в кристалічну ґратку та межею розчинності. На залежностях  $M_R(x)$  та  $M(x)$  ми виявили екстремуми, які збігаються з встановленими раніше на залежностях  $a(x)$ ,  $\alpha(x)$ ,  $\mu(x)$  та  $p(x)$ . Один з них спостерігається при  $x \approx 0,025$  на залежності  $M_R(x)$  залишкової намагніченості від вмісту хрому в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  ( $T = 4,5$  К, рис. 4, *a*). Інший присутній на залежностях намагніченості  $M(x)$  при  $x \approx 0,059$  (рис. 4, *b*). Як і в попередньому випадку, ми пов'язуємо ці екстремуми з відповідними переходами між різними стадіями заповнення кристалічної ґратки GeTe домішкою Cr.

Зсув максимуму на залежності  $M_R(x)$  до більших значень  $x$  при  $T > 10$  К (рис. 4, *a*) означає, що з зростанням температури залишкова намагніченість починає залежати не лише від іонів  $\text{Cr}^{2+}$ , розташованих у вузлах катіонної підґратки, але й від іонів Cr, розташованих в октантних пустотах. Інакше кажучи, міжвузольні атоми Cr впливають на магнітний стан системи, отже, можуть вважатися магнітоактивними. Зауважимо, що названий зсув відсутній в інтервалі температур 4,5–10 К, що дозволяє пов'язувати максимум на залежності  $M_R(x)$  з іонами  $\text{Cr}^{2+}$ .

При  $T = 4,5$  К перегин на залежності  $M_R(x)$  відбувається в околі  $x = 0,045$ , коли нанокластери КМН починають переростати в мікрокластери. При 20 К залежність  $M_R(x)$  починає зростати в околі  $x = 0,059$ , що відповідає початку переходу від мікрокластерів до макрокластерів сторонньої фази.

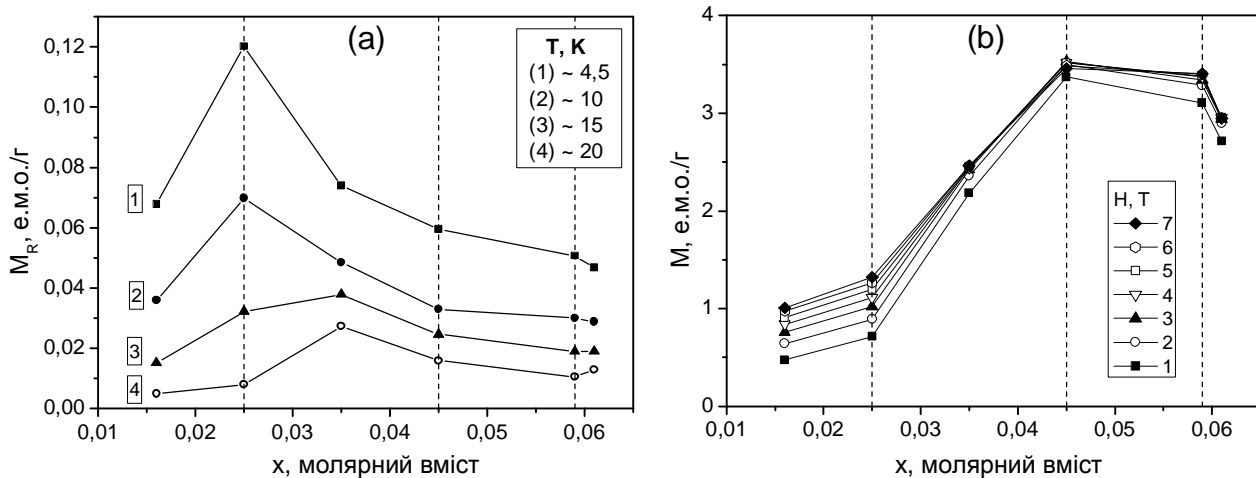


Рис. 4. Залежності:  
*a* – залишкової намагніченості  $M_R(x)$  і *b* – намагніченості  $M(x)$   
 від молярного вмісту хрому  $x$  в зразках  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  ( $0,016 \leq x \leq 0,061$ ) [9]

Залежність  $M(x)$  на рис. 4, *b* починає стрімко зростати при  $x \geq 0,025$ , тобто саме тоді, коли починають формуватися нанорозмірні кластери КМН, які згідно з нашою моделлю повинні містити атоми хрому в октантних пустотах в зарядовому стані  $\text{Cr}^{3+}$ . Зменшення  $M(x)$  при  $x > 0,045$  свідчить про те, що внесок іонів  $\text{Cr}^{4+}$  (розташованих у міжвузлях кристалографічних площин) в загальну намагніченість є меншим, ніж внесок іонів  $\text{Cr}^{3+}$  (розташованих в октантних пустотах). Якщо врахувати електронну будову хрому  $3d^54s^1$ , то це виглядає цілком логічно, бо  $\text{Cr}^{4+}$  містить на один d-електрон менше ніж  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Розподіл компонент вздовж злитків** визначався за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізатора (РФА) *Tracor 5000*. Вимірювання проводилися з обох сторін кожної

шайби, а отримані значення усереднювалися. РФА показав, що повздовжній вміст хрому плавно зменшується від початку до кінця злитка 1056  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  і містить горизонтальну ділянку у злитку 1060  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ , яку ми пов'язуємо з граничною межею розчинності хрому. Розподіл Європію в цій роботі ми не наводимо, оскільки він потребує перевірки.

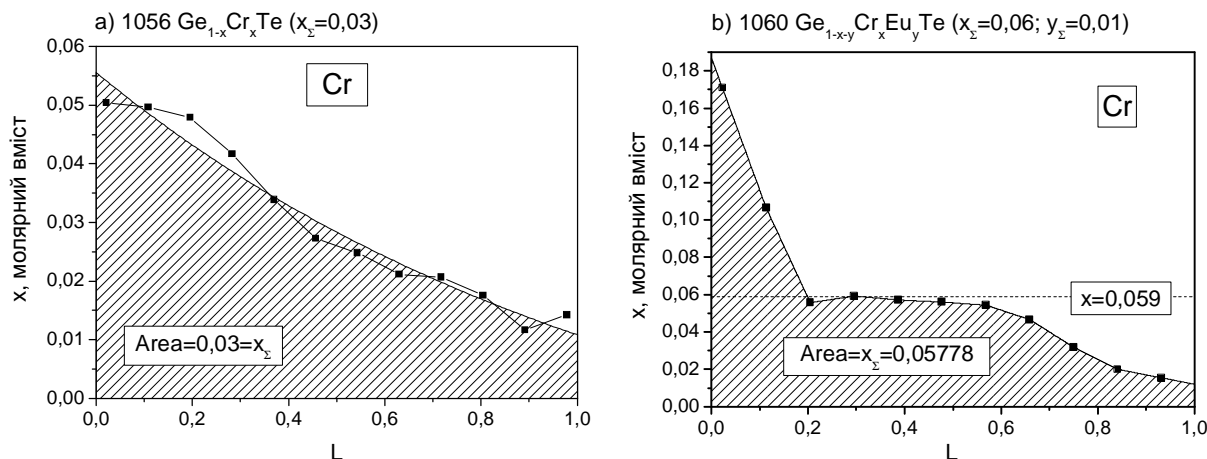


Рис. 5. Розподіл Cr вздовж злитків  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  (a) та  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Eu}_y\text{Te}$  (b) за даними РФА ( $L=0$  – початок злитку,  $L=1$  – кінець злитку)

### Обговорення результатів

Основним джерелом високої провідності р-типу в напівпровідниках  $\text{A}^4\text{B}^6$  є катіонні вакансії [11]. Добре відомим є явище самолегуння телуриду германію германієм, яке створює ці катіонні вакансії, що, своєю чергою, спричиняє високу діркову провідність  $\text{GeTe}$  з концентрацією носіїв  $p \sim 10^{21}/\text{см}^3$ . Іони Ge, які не увійшли у вузли катіонної підгратки, можуть потрапити лише в октантні пустоти елементарної комірки або у міжвузля в кристалографічних площинах. Оскільки реальний  $\text{GeTe}$  являє собою щільноупаковану структуру, то для входження в названі позиції необхідним є зменшення іонного радіуса, яке супроводжується зміною зарядового стану. Тому ми робимо висновок про різні зарядові стани іонів хрому на різних етапах його входження в структуру  $\text{GeTe}$ .

Оскільки іонні радіуси Ge і Cr близькі за величиною в усіх зарядових станах (рис. 7), то при легуванні телуриду германію хромом останній є аналогом Ge. Інакше кажучи, процес входження хрому в кристалічну ґратку  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  повинен відбуватися за тим самим механізмом, що й самолегуння  $\text{GeTe}$  германієм. Тобто хром потрапляє не тільки у вузли катіонної підгратки  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ , але й в октантні пустоти елементарних комірок і у міжвузля, розташовані в кристалографічних площинах. При цьому кількість катіонних вакансій  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  не змінюється порівняно з чистим  $\text{GeTe}$ , оскільки  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  є стехіометричним твердим розчином, в якому кількості катіонів і аніонів збігаються, як у чистому  $\text{GeTe}$ .

При кристалізації з розплаву і Ge, і Cr бомбардують площину кристалічної ґратки на фронті кристалізації випадково. Тому частина атомів металу, не захоплена катіонною підґраткою, неминуче влучає в проміжки між атомними площинами і потрапляє або в октантні пустоти (якщо має достатню для цього кінетичну енергію), або в кристалографічні площини (якщо енергія є недостатньою для проникнення в октантну пустоту).

Експериментальним підтвердженням саме трьох типів позицій, які може займати металічна домішка в кристалічній ґратці типу  $\text{A}^4\text{B}^6$  є нещодавно отриманий результат вимірів ЯМР, що стосується  $\text{GeTe}$ , легovanого Mn та Eu. Найменша кількість гауссових кривих, необхідна для задовільної апроксимації експериментального сигналу ЯМР, становить 5. Три з них відповідають Mn, і лише дві – Eu. Це пов'язано з істотно більшим іонним радіусом Eu, який дозволяє йому займати позиції лише у вузлах катіонної підґратки і октантних пустотах. Марганець, маючи менший іонний радіус (близький до радіусів Ge і Cr), може займати додаткові, окрім відзначених, позиції у міжвузлях в кристалографічних площинах.

Безпосередню інформацію про тонку структуру і зарядові стани хрому в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  неможливо отримати за допомогою вимірювань електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), оскільки навіть при кімнатних (і вище) температурах лінія хрому є сильно уширеною. Можливо, відповідь вдасться отримати за допомогою майбутніх нейтронографічних досліджень. На основі даних про характерні ступені окислення германію і хрому, припускаємо, що в октантній пустоті Cr набуває зарядового стану  $3+$ , а у міжвузлях кристалічної підґратки  $+4$ .

Вважаємо, що наявність екстремумів і критичних точок на залежностях  $a(x)$ ,  $\alpha(x)$ ,  $\mu(x)$ ,  $p(x)$ ,  $M_R(x)$ ,  $M(x)$ , які збігаються, пов'язана з поступовою зміною іонного радіуса і зарядового стану домішки Cr при зміні способу її входження в кристалічну ґратку: вузол катіонної підґратки, октантну пустоту або міжвузля у кристалографічній площині.

Межа розчинності домішки є мірою максимальної деформації, яку здатна витримати кристалічна ґратка без утворення сторонніх фаз. Оскільки реальні кристали містять точкові і просторові дефекти, то (порівняно з ідеальною кристалічною ґраткою) в них існує додаткова деформація. Тому межа розчинності домішки, за якою починається виділення сторонніх фаз, є змінною величиною, яка залежить від ступеня дефектності реального кристала. Проте, незалежно від абсолютного значення межі розчинності домішки, існування різних стадій заповнення нею кристалічної ґратки дає змогу говорити про градації розчинності.

Аналіз даних рентгенівської дифрактометрії, РФА, гальваномагнітних і магнітних досліджень  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  дозволяє розширити поняття межі розчинності домішок із змінною валентністю в твердих розчинах на основі  $A^4B^6$ . Отримані дані свідчать про те, що заповнення кристалічної ґратки такими домішками можна розбити на три етапи, пов'язані з трьома основними положеннями, які може зайняти домішка в ідеальній гранецентрованій кубічній кристалічній ґратці типу NaCl.

При незначному ступені легування більшість домішкових атомів потрапляє у вузли катіонної (металічної) підґратки, де перебуває в зарядовому стані  $2+$ . При подальшому збільшенні вмісту домішки деформація кристалічної ґратки зростає настільки, що енергетично вигідним стає входження домішкових атомів в октантні пустоти, з відповідним зменшенням іонного радіуса, втратою d-електрона і переходом в зарядовий стан  $3+$ . На третьому етапі домішкові атоми потрапляють у міжвузля, розташовані в кристалографічних площинах, переходячи в зарядовий стан  $4+$  з ще меншим іонним радіусом. При подальшому зростанні вмісту домішки починається виділення сторонніх фаз.

Наявність виявлених у цій роботі екстремумів і критичних точок на розглянутих залежностях від вмісту хрому дозволяє говорити не про одну, а про *три межі* розчинності Cr:

1)  $x \approx 0,025$  мол. долей, що приблизно відповідає межі між спін-скляною та феромагнітною фазами [9] та початку формування нанокластерів КМН, що містять атоми  $\text{Cr}^{3+}$  в октантних пустотах; 2)  $x \approx 0,045$ , що відповідає початку формування нанокластерів КМН, що містять атоми  $\text{Cr}^{4+}$ ; 3)  $x \approx 0,059$  мол. долей, що відповідає початку переходу до формування сторонніх фаз.

Останнє значення підтверджується наявністю горизонтальних ділянок насичення на розподілі хрому вздовж злітка  $1060 \text{ Ge}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Eu}_y\text{Te}$  (рис. 5-b). Межа розчинності хрому в катіонній підґратці  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  збігається з лінією розподілу між мікромагнетичним і феромагнітним станами цієї системи.

Зауважимо, що легування двома домішками з різними іонними радіусами дає змогу зменшити ступінь сумарної деформації ґратки за рахунок різниці деформацій, які вони спричиняють в елементарній комірі, що призводить до збільшення рухливості носіїв (як, наприклад, в  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$ ) і повинно

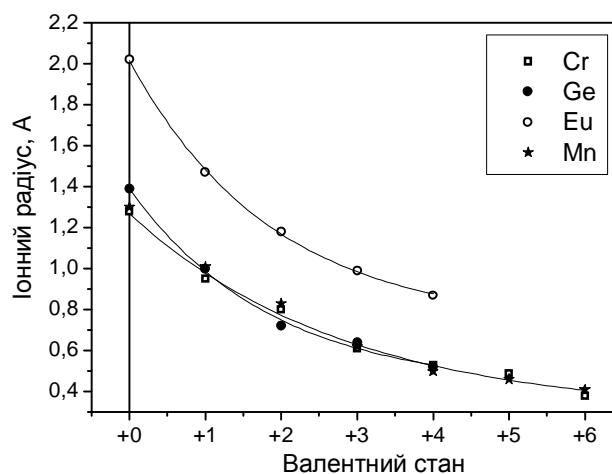


Рис. 6. Залежність іонного радіуса від зарядового стану елементів (за даними роботи [12])



сприяти зростанню розчинності однієї або обох таких домішок. При подвійному легуванні існує певне співвідношення між концентраціями домішок, яке відповідає максимально можливій рухливості носіїв, необхідної у випадку спінтронних та оптоелектронних приладів.

### Висновки

Встановлено, що домішка хрому, відповідальна за магнітні властивості нових розбавлених магнітних напівпровідників  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  та  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ , при збільшенні її молярного вмісту заповнює кристалічну ґратку в декілька етапів: 1)  $0 \leq x \leq 0,025$ ; 2)  $0,025 \leq x \leq 0,045$ ; 3)  $0,045 \leq x \leq 0,059$ . Про це свідчить збіг екстремумів і особливих точок на залежностях параметра кристалічної ґратки, кута ромбоєдричного спотворення, концентрації і рухливості носіїв та питомого опору від молярного вмісту хрому. Ми пов'язуємо наведені етапи з трьома основними положеннями, які може займати домішка Cr в ідеальній кристалічній ґратці типу NaCl: 1) у вузлах катіонної підґратки, із зарядовим станом  $2+$ ; 2) в октантних пустотах, із зарядовим станом  $3+$ ; 3) у міжвузлях в кристалографічних площинах, із зарядовим станом  $4+$ . Це дає змогу ввести окреме поняття для межі розчинності хрому в катіонній підґратці ( $x \approx 0,025$ ), яка приблизно збігається з межею між мікромагнетичною (ферромагнетик + спінове скло) і ферромагнітною фазами  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ . Встановлено, що нанокластери конденсованих магнітних напівпровідників (КМН), які вважаються перешкодою на шляху до створення інтегральних мікросхем спінтроніки, можуть мати різну структуру і магнітні властивості.

1. Огнев А.В., Самардак А.С. Спінтроніка: фізическіе принципі, устрійства, перспективы (Обзор) // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 4. – С.70–80.
2. Bonanni A., Dietl T. A story of high-temperature ferromagnetism in semiconductors // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39, P. 528–540.
3. Skipetrov E.P., Mikheev M.G., Pakpour F.A., Skipetrova L.A., Pichugin N.A., Slyn'ko E.I., and Slyn'ko V.E. Ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  // Semiconductors. – 2009. – Vol.43, № 3. – P. 297–304.
4. Скипетров Е.П., Зверева Е.А., Применко А.Э., Пичугин Н.А., Слынько Е.И., Слынько В.Е., Ибрагимов С.А. Ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Cr}_y\text{Te}$  // Сборник трудов XXI Международной конференции, 28 июня – 4 июля 2009 г., Москва. – С.494–495.
5. Saito H., Zayets V., Yamagata S., Ando K. Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90, № 20. – P. 207202.
6. Galazka R.R., Kossut J., Story T. Semimagnetic Semiconductors // in: Landolt Bornstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, eds O. Madelung, U. Rossler and M. Schulz, New Series (Springer Verlag, Berlin). – 1999. – Vol. 41B: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds. – P. 647,721.
7. Слынько Е.И., Водоп'янов В.М., Бахтінов А.П., Іванов В.І., Слынько В.С., Dobrowolski W., Domukhovski V. Вплив градієнтного магнітного поля на розподіл Mn у твердих розчинах  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ , вирощених методом Бріджмена // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка", Електроніка. – 2012. – № 734. – С. 67–72.
8. Kilanski L., Górska M., Dobrowolski W., Arciszewska M., Domukhovski V., Anderson J.R., Butch N.P., Podgórní A., Slynko V.E., Slynko E.I. The Role of Frustration in Magnetism of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  Semimagnetic Semiconductor // Acta Physica Polonica A. – 2011. – Vol. 119, No. 5. – P.654–656.
9. Kilanski L., Podgórní A., Dobrowolski W., Górska M., Reszka A., Kowalski B.J., Domukhovski V., Szczerbakow A., Szałowski K., Anderson J.R., Butch N.P., Slynko V.E., Slynko E.I. Magnetic interactions in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  semimagnetic semiconductors // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112, Issue 12. – P.123909 (8 pages).
10. Podgórní A., Kilanski L., Dobrowolski W., Górska M., Reszka A., Domukhovski V., Kowalski B.J., Brodowska B., Anderson J.R., Butch N.P., Slynko V.E. and Slynko E.I. Spinodal decomposition of magnetic ions in Eu-codoped  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  // Acta Physica Polonica A. – 2012. – V. 122, No. 6. – P. 1014–1017.

11. *Ure R.W., Bowers J.R., Miller R.C. In: Properties of Elemental and Compound Semiconductors // Metallurgical Society Conferences. – 1960, New York, London: Interscience Publishers. – V. 5. – P. 254.*
12. *Бугаєнко Л.Т., Рябых С.М., Бугаєнко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 363–384.*
13. *Chattopadhyay T., Boucherle J.X., Schnering H.G. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1987. – V. 20. – P. 1431–1440.*

УДК 539.23

А.Т. Орлов, В.О. Ульянова, О.В. Богдан

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДУ НА ФОРМУВАННЯ СТРИЖНЕВИХ НАНОСТРУКТУР ZnO

© Орлов А.Т., Ульянова В.О., Богдан О.В., 2013

A.T. Orlov, V.O. Ulyanova, O.V. Bohdan

## THE HYDROTHERMAL METHOD PARAMETERS' INFLUENCE ON THE ZnO NANOROD STRUCTURES FORMATION

© Orlov A.T., Ulyanova V.O., Bohdan O.V., 2013

Сформовано стрижневі наноструктури оксиду цинку гідротермальним методом на підкладках кремнію та ніобату літію при різних концентраціях розчинів. Встановлено, що з підвищенням концентрації розчину збільшується щільність розміщення та вертикальність таких структур. Отримані результати спрощують вибір технологічних параметрів синтезу стрижневих наноструктур ZnO потрібної геометрії для використання у якості чутливих елементів хімічних сенсорів на акустичних хвилях.

*Ключові слова: стрижневі наноструктури ZnO, гідротермальний метод, золь-гель, зародковий шар, концентрація розчину.*

Zinc oxide nanorods structures were formed on the silicon and lithium niobate substrates by hydrothermal method at different solution concentrations. It was ascertained, that the density and verticality of such structures have enhanced with increasing of the solution concentration. The obtained results simplify the selection of the desirable geometry ZnO nanostructures growing process parameters for application as the sensing element of acoustic wave sensors.

*Key words: ZnO nanorods, hydrothermal method, sol-gel, seed layer, solution concentration.*

### Вступ

Сьогодні оксид цинку (ZnO) став багатообіцяючим мультифункціональним матеріалом, який використовується у багатьох галузях техніки, зокрема, у частотно-селективних приладах для телекому-