

УДК 538.911+548.4

РАЗВИТИЕ НЕОДНОРОДНО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В СТРУКТУРЕ ЛЕГИРОВАННЫХ 3d-ИОНАМИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА

© 2020 г. В. И. Максимов^{a, *}, Е. Н. Максимова^a, Т. П. Суркова^a, В. Д. Пархоменко^a

^aИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

*E-mail: kokailo@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 03.02.2019 г.

Принята к публикации 03.02.2019 г.

Методом рассеяния тепловых нейтронов охарактеризована реальная структура объемных кристаллов разбавленных магнитных полупроводников $Zn_{1-x}M_xSe$ (S) с 3d-примесями $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$, которые даже в малых количествах сильно дестабилизируют исходную решетку. Из анализа профилей структурных пиков, измеренных в тангенциальных и радиальных направлениях на исследованных кристаллах, для уровней легирования $0.01 \leq x \leq 0.10$ получены сведения о результирующем поле микродеформаций, обусловленном атомными смещениями. С появлением дополнительных узлов $q = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$ (a – параметр кубической ячейки), структурное состояние предлагается рассматривать как предпереходное к трансформации ГЦК–ГПУ, подразумевающей переходы из ГЦК-решетки по восьми лучевой нелифшицевской звезде волнового вектора $k_5 = \mu(b_1 + b_2 + b_3)$, где b_1, b_2, b_3 – базисные векторы обратной решетки, а $\mu \approx 1/3$.

Ключевые слова: нейтронография, разбавленные магнитные полупроводники, монокристаллы, 3d-ионы, диффузное рассеяние нейтронов, микродеформация, концентрационный фазовый переход.

DOI: 10.31857/S1028096020010112

ВВЕДЕНИЕ

Широкий круг полупроводниковых материалов, получаемых замещением атомов исходной структуры магнитоактивными ионами, известны как РМП [1] и находятся под пристальным вниманием исследователей с середины XX века. Эти объекты сегодня по праву продолжают оставаться модельными при исследовании закономерностей формирования магнитных подсистем в немагнитной матрице. Практическое применение свойств разбавляемых магнитной примесью полупроводников тесно связано с развитием зонной инженерии для электронной оптики [2, 3] и возможным созданием полупроводниковой спинтроники [4, 5]. В этом отношении легированные 3d-ионами широкозонные соединения II–VI, к которым относятся и халькогениды цинка, являются на сегодняшний день классическими представителями РМП.

Относительная простота кристаллических структур кубического сфалерита и гексагонального вюрцита [6, 7], представляющие полиморфизм

соединений ZnX^{VI} (X^{VI} – халькоген) [8] делает их привлекательными объектами для экспериментов с замещением в катионной и анионной под решетках. [1–6, 9–11]. При исследовании РМП, получаемых при легировании данных соединений 3d-металлами, представляется интересным изучение взаимосвязей в формировании зонной и кристаллической структур, поскольку локальная структура полупроводниковых матриц оказывается чувствительна к 3d-электронной конфигурации ионов примеси.

Для сульфида и селенида цинка при нормальных условиях более стабильна кубическая модификация. Работы по легированию матриц II–VI 3d-ионами показали, что для всего 3d-ряда, за исключением ионов марганца, существует проблема растворимости. С точки зрения электронной структуры, она, очевидно, кроется в “несферичности” 3d-электронной оболочки, привносящей дополнительную дестабилизацию в исходную решетку. Названная дестабилизация обусловлена эффектами Яна–Теллера [12–16] и дальнедействием сдвиговых возмущений вследствие изменения электронной плотности вдоль связей примесь-анион за счет гибридизации d-состояний

Сокращения: РМП – разбавленные магнитные полупроводники.

примеси и p -состояний аниона [17–19]. Для халькогенидов $3d$ -металлов экспериментально были получены иные структуры (типа NaCl, CdI₂, миллерита и др.), что позволяет анализировать ряды твердых растворов ZnX^{VI}-MX^{VI} ($M = 3d$ -ион) как изодиморфические [20]. Для большинства халькогенидов $3d$ -металлов в высокой степени характерна структура типа NiAs или “дефектный NiAs” для стабильных нестехиометрических фаз [7]. Согласно модели, эта структура является гексагональной [7]. Для структурного типа никель-арсенида, как для сфалерита и вюрцита, справедлив принцип плотнейшей упаковки в укладке атомов халькогена. При этом ионы металла, в отличие от случаев замещения в катионных подрешетках кубической и гексагональной структур халькогенидов цинка, занимают в структуре типа NiAs не тетраэдрическую, а октаэдрическую позицию.

В настоящей работе приведены результаты нейтронографического исследования монокристаллов Zn_{1-x}M_xSe (S) с $3d$ -примесями $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$. В большинстве из представленных случаев нам удалось отследить изменения в реальной структуре в широком диапазоне концентраций примесных ионов от низкого уровня легирования ($x \sim 0.001$) до приближения к пределу естественной растворимости в объемных кристаллах полупроводниковых матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объемные кристаллы Zn_{1-x}M_xSe ($M = V, Cr, Fe, Co, Ni$) с малым содержанием примеси ($x \sim 0.001$ – 0.003) были получены из расплава под давлением инертного газа. Концентрация легирующих элементов в них измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрирешеточного поглощения. Монокристаллы имели форму цилиндров с диаметром 0.3 и высотой 1 см. Объемные кристаллы селенида (и/или сульфида) цинка с высокими уровнями легирования $3d$ -ионами (V, Fe, Co, Ni), отвечающими содержанию примеси 0.01–0.10 в формульной единице, были выращены из газообразной фазы. Они представляли собой куски неправильной формы со средними размерами ~ 0.5 – 0.8 см в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Во всех исследованных случаях плоские грани образцов (сколы) показывали соответствие симметричным кристаллографическим плоскостям (100), (110) или (111).

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре Д76 реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристалл-мо-

нохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены картины рассеяния, полученные при нормальных условиях в окрестности брэгговских рефлексов от плоскостей {220} и {400} кристаллов Zn_{1-x}M_xSe ($M = V, Cr, Fe, Ni$) с малым содержанием примеси ($x \sim 0.001$ – 0.003). Во всех случаях нейтронографическое исследование проводили в тангенциальных направлениях перпендикулярно вектору рассеяния. Светлыми кружками и сплошными линиями представлены данные в сечении (110), темными кружками и пунктирными линиями – в сечении (100). Вертикальные шкалы на картинах нормированы по пиковой интенсивности структурного рефлекса, равной 100 ед. Как видно из представленных данных, пиковая интенсивность диффузного рассеяния составляет менее одного процента от интенсивности рефлекса, около которого оно наблюдается. Кривая I' на рис. 1в представляет положение диффузного вклада вдоль [100] для образца Zn_{0.9994}Cr_{0.0006}Se.

Представленные на рис. 1 данные диффузного рассеяния, отвечающие низким уровням легирования, достаточно подробно обсуждались в работах [18, 19, 21–24]. Поэтому в настоящей работе, располагая нормированными значениями диффузных максимумов, мы выделим следующие аспекты.

Наблюдаемые профили диффузного рассеяния в тангенциальных направлениях на картинах сканирования брэгговских рефлексов слабо легированных кристаллов халькогенидов цинка мало вероятно связаны с тепловыми колебаниями кристаллической решетки, поскольку на хороших кристаллах чистых двойных соединений цинк-халькоген, а также на этих же кристаллах, легированных марганцем, данный тип рассеяния не наблюдается [18]. Следовательно, обнаруженный диффузный вклад связан с ухудшением качества структуры на локальном уровне, а именно, является следствием рассеяния на областях беспорядочных сдвиговых атомных смещений [18, 19].

Диффузный вклад (рис. 1) во всех случаях удовлетворительно описывается единственной функцией Гаусса, параметры которой для одного и того же образца проявляют зависимость от направления сканирования, что позволяет говорить о разной роли типов атомных смещений в формировании дестабилизированного структурного состояния или выявлении типов деформации. Для типов атомных смещений, как показано на рис. 1, определяются направления сдвига и направления

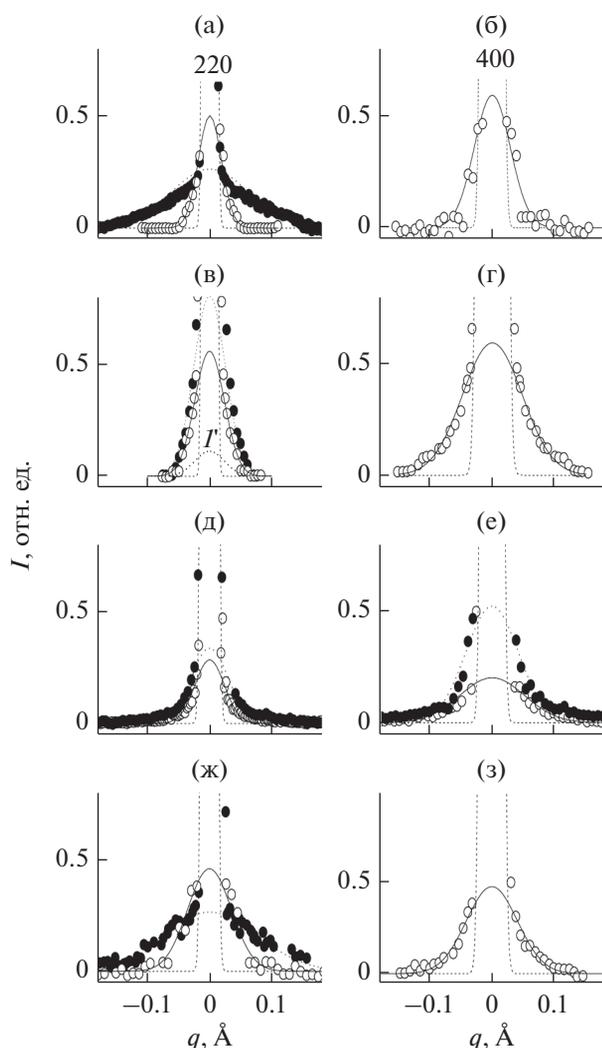


Рис. 1. Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговских рефлексов, измеренные в тангенциальных направлениях на слабо легированных кристаллах: $Zn_{0.9982}V_{0.0018}Se$ (а, б), $Zn_{0.9971}Cr_{0.0029}Se$ (в, г), $Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se$ (д, е), $Zn_{0.9975}Ni_{0.0025}Se$ (ж, з). Мелкий пунктир – профили основания брэгговских рефлексов. Направления сканирования: (022) вдоль $[100]$ – светлые кружки и (220) вдоль $[1\bar{1}0]$ – темные кружки (а, в, д, ж); (400) вдоль $[011]$ – светлые кружки и (400) вдоль $[010]$ – темные кружки (б, г, е, з).

поляризации. В зависимости от типов смещений набор корреляционных длин L для всех исследованных образцов, вычисленный из данных полуширин диффузного вклада по известной формуле:

$$L = 2\pi/\Delta q, \quad (1)$$

где Δq – истинная полуширина диффузного вклада [18, 25–27], позволяет утверждать, что поврежденные области структуры являются наноразмерными образованиями эллипсоидальной формы. В табл. 1 представлены обобщенные характеристики поврежденных нанобластей структуры.

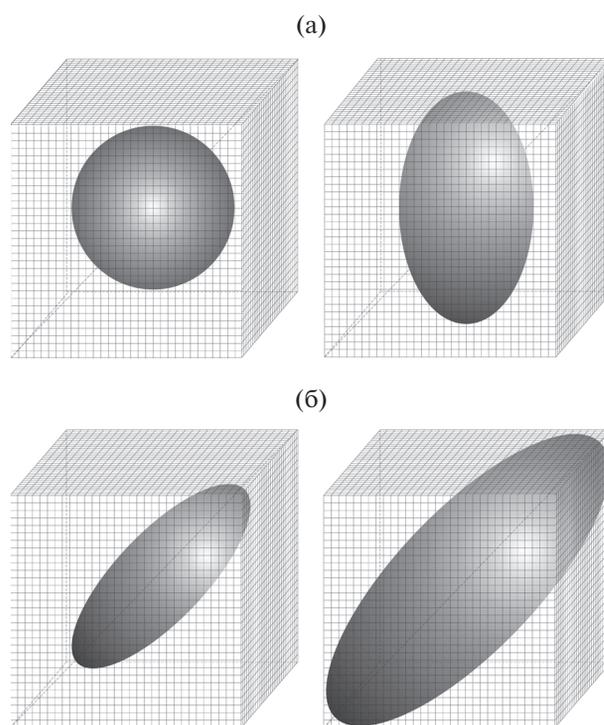


Рис. 2. Иллюстрация к существованию неоднородно деформированных областей в кубической решетке кристалла $ZnSe$, легированного малым количеством $3d$ -примеси с сильным дестабилизирующим влиянием. Форма усредненной нанобласти и изменение ее пространственной топологии с температурами 300 К (слева) и 120 К (справа): а – при легировании Cr, Fe; б – при легировании V, Ni. Клеточка куба, содержащего эллипсоидальную неоднородность, соответствует одной кубической элементарной ячейке.

С понижением температуры неоднородно деформированные эллипсоиды разрастаются и ориентируются вдоль кристаллографических направлений, указывая на два типа искажений в зависимости от вида атомов легируемой примеси: тетрагональный (при легировании ионами Fe, Cr) и тригональный (в случае примеси V, Ni), как схематически проиллюстрировано на рис. 2. Заметим, что тригональный тип деформации для ионов ванадия и никеля проявляется уже при комнатной температуре.

Примечательно, что нейтронографически выявленные типы искажений коррелируют с типами ян-теллеровских ионов. Дальнейшее воздействие возмущений, с одной стороны, обусловленное изначальной нестабильностью исходной структуры, с другой стороны, обуславливающее ее дестабилизацию посредством “электронного” вида деформации в пределах нанобъемов [18], проясняет появление низкотемпературных аномалий в поведении характеристик распространения ультразвуковых волн вдоль высоко симметричных кристаллографических направлений в исследован-

Таблица 1. Размеры структурной неоднородности L (нм) для разных типов сдвиговых смещений и доминирующий тип деформации в соединениях $Zn_{1-x}M_xSe$

Примесь, $M _x$	Типы смещений: [направление поляризации] (направление сканирования)						Тип деформации
	[110] $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$		[100] $\langle 011 \rangle$		[011] $\langle 100 \rangle$		
	$T = 300$ К	$T = 120$ К	$T = 300$ К	$T = 120$ К	$T = 300$ К	$T = 120$ К	
$V _{0.0018}, Ni _{0.0025}$	2.5–3.5	5.0–6.0	5.0–8.5	10.5–11.0	11.5–12.5	15–16	Тригональный
$Cr _{0.0029}, Fe _{0.0010}$	10–12	25–60 и выше	4–5	7–10	11–12	15–17	Тетрагональный

ных кристаллах [15]. Особо следует подчеркнуть, что при легировании кристаллов $ZnS(Se)$ малым количеством ионов кобальта, не являющихся янтеллеровскими в тетраэдрическом кубическом поле, при нейтронографическом исследовании неоднородно-деформированные нанобласти наблюдаются как квазисферические и подавляются при понижении температуры [23].

Параметры функций описания диффузного рассеяния зависят от вида атомов примеси [18, 19]. При этом на хром-содержащих кристаллах селенида цинка даже при низких уровнях легирования была обнаружена зависимость высоты диффузного максимума от количества примеси [19], кривая I' на рис. 1в иллюстрирует положение диффузного вклада для образца с еще более низким уровнем легирования. Как отмечалось в работе [18] и как следует из представленных на рис. 1 данных, величины максимумов диффузного рассеяния допускают сравнение интенсивности дестабилизирующих влияний в зависимости от вида атомов примеси и (очевидно) состава матрицы легирования. Так, согласно данным рис. 1, в селениде цинка при комнатной температуре наибольшие амплитуды смещений ионов с поляризацией вдоль [110] индуцирует присутствие ионов хрома, тогда как доминирование поляризации вдоль [100] поддерживается дестабилизацией, привносимой примесью ванадия.

В случае сильно легированных кристаллов диффузный вклад в рассеяние в окрестности брэгговских рефлексов, по которому мы судим о сформированных наноразмерных искажениях структуры, в сравнении со случаем слабого легирования, существенно увеличивается. На рис. 3 представлены результаты, полученные на кристаллах $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, $Zn_{0.99}V_{0.01}Se$ при нормальных условиях, нормированные так же, как и на рис. 1. Диффузный вклад на рис. 3 описывается суммой двух функций Гаусса. Физический смысл полученного описания заключается в проявлении сосуществования двух типов дефор-

мированных микрообластей в исследуемой кристаллической решетке:

1. Первый тип – одиночные изолированные неоднородно искаженные микрообласти кристаллической структуры, общее количество которых должно быть мало в объеме образца (на рис. 3 ему соответствуют кривые 1, с наибольшей полушириной в описании рассеяния).

2. Второго типа – микрообласти, сформированные перекрытием нескольких областей первого типа (на рис. 3 ему соответствуют кривые 2, с существенно меньшей полушириной по сравнению с кривыми 1).

Как следует из сопоставления данных рис. 1, 3, с повышением уровня легирования зависимость характеристик диффузного профиля от типов атомных смещений пропадает, проявляется зависимость только от расположения векторов поляризации вдоль высоко симметричных кристаллографических направлений. Полученный результат систематизирован нами в виде описательной статистики, представленной в работе [28]. Отметим, что даже при нормальных условиях протяженность нанобластей первого типа отвечает по порядку величины протяженности “коротких”, а протяженность нанобластей второго типа – размерности “длинных” осей эллипсоидальных областей повреждений структуры в случае слабого легирования. Таким образом, с приближением уровня легирования привносящих электронный вид деформации $3d$ -ионов к их естественному пределу растворимости в полупроводниковой матрице, беспорядок среди атомных смещений усиливается, а выявленную зависимость характеристик диффузного рассеяния следует рассматривать как степень повреждения кристаллографических плоскостей.

Представленные данные указывают также на чувствительность описательной статистики к химическому составу полупроводниковой матрицы и к виду атомов легирующей примеси. Так, для кристалла сульфида цинка, легированного никелем, зависимость пиковой интенсивности диф-

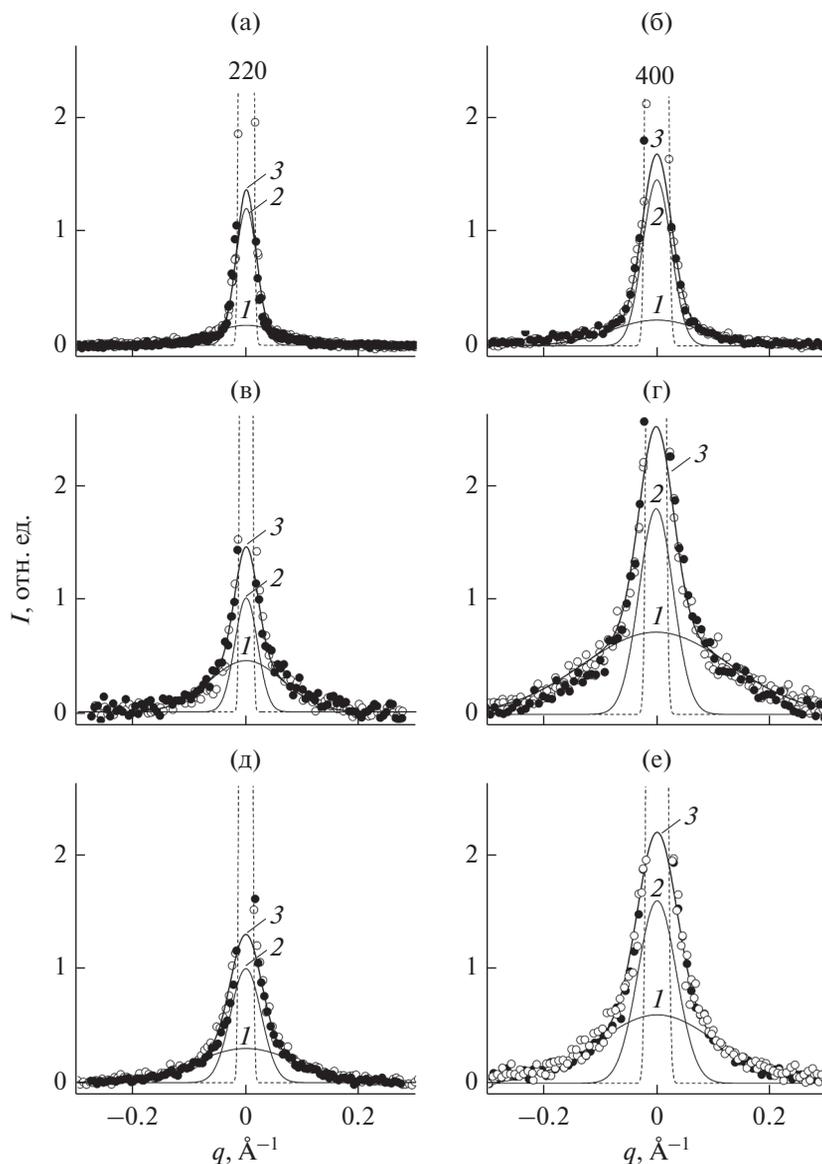


Рис. 3. Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговских рефлексов, измеренные в тангенциальных направлениях на сильно легированных кристаллах: $Zn_{0,9}Ni_{0,1}S$ (а, б), $Zn_{0,95}Fe_{0,05}Se$ (в, г), $Zn_{0,99}V_{0,01}Se$ (д, е). Мелкий пунктир – профили основания брэгговских рефлексов. Направления сканирования: (022) вдоль [100] – светлые кружки и (220) вдоль [100] – темные кружки (а, в, д); (400) вдоль [011] – светлые кружки и (400) вдоль [100] – темные кружки (б, г, е). Кривые 1 и 2 – компоненты, моделирующие профиль диффузного рассеяния 3.

фузного вклада от симметричной принадлежности отражающей плоскости выражена слабее. Превышение корреляционных длин для кристалла $Zn_{0,9}Ni_{0,1}S$ по отношению к “типам” неоднородностей, как и в случае кристалла $ZnSe$, легированного железом, составляет примерно трех-, четырехкратную величину, тогда как в случае с ванадием это превышение ближе к двухкратному. Результаты, представленные на рис. 1, 3 позволяют сравнить структурные состояния объемных кристаллов халькогенидов цинка в случаях слабого легирования и с приближением обсуждаемого

вида примеси к естественному пределу растворимости. В последнем случае, зависимость проявлений дестабилизирующих влияний от вида легирующих атомов и состава матрицы на картинах диффузного рассеяния типа приведенных на рис. 3, приобретает более упрощенный статистический характер.

Вместе с тем, наблюдать диффузное рассеяние нейтронов на кристаллах халькогенидов цинка, высоко легированных примесью с сильным дестабилизирующим влиянием, оказывается достаточно сложной задачей (в сравнении со случаем

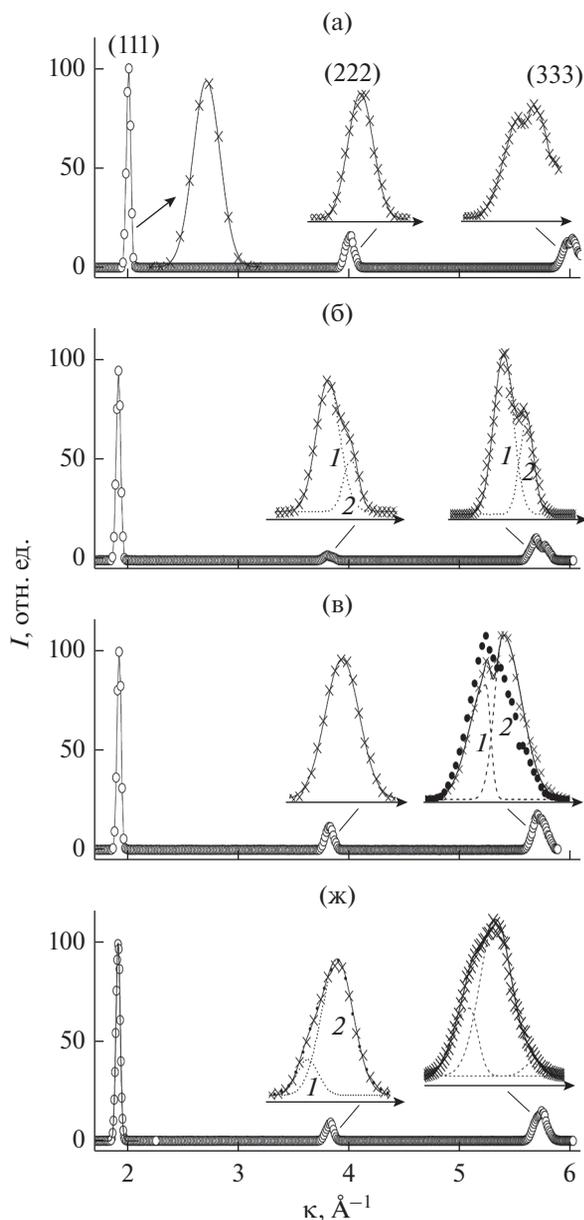


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции сильно легированных кристаллов халькогенидов цинка, измеренные при 300 К относительно узлов 111 обратной решетки в радиальных направлениях: $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (а), $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ (б), $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ (в), $Zn_{0.85}Co_{0.15}Se$ (г). На вставках пунктиром показаны компоненты, моделирующие профиль брэгговского рефлекса в увеличенном масштабе (сплошные кривые – результат описания профиля).

слабого легирования). Как правило, этому мешает существенное проявление блочности. В частности, на кристаллах систем $Zn_{1-x}V_xSe$ и $Zn_{1-x}Co_xSe$ с содержанием легирующей добавки, начиная со значения $x = 0.05$ и выше, в подавляющем большинстве случаев мы не смогли корректно оценить корреляционные длины, характеризующие

“одиночные” неоднородные области. На кристалле $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ мы смогли обработать данные только для предполагаемой поляризации смещений вдоль $\langle 110 \rangle$ [29].

При сканировании узлов обратной решетки вдоль радиальных направлений, профили рефлексов, значительно легированных $3d$ -ионами полупроводниковых кристаллов, показывают аномальные формы. Учитывая описанные выше данные диффузного рассеяния (из самых общих соображений), полученный результат указывает на неоднородно-деформированное состояние, не равное нулю при усреднении в макрообъемах.

На рис. 4 приведены примеры картин рассеяния сильно легированных кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.90}V_{0.10}Se$, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, $Zn_{0.85}Co_{0.15}Se$, полученные в радиальных направлениях относительно узла (111). Действительно, аномальная форма профиля задается появлением компонент или расщеплением рефлекса. Следующие его характеристики:

1) корреляции между усилением эффекта в дальних углах и функцией разрешающей способности,

2) независимость параметров расщепления от комплекса симметрично эквивалентных кристаллографических плоскостей,

3) постоянство разности положений компонент в пересчете на межплоскостные расстояния (относительная деформация) для отражений от одной плоскости в пределах ошибки эксперимента,

4) очень высокие величины относительной деформации, отвечающие разрушению не легированного кристалла,

указывают на деформированное состояние, которое существенно неоднородно на микро- и макроуровне. В случае, когда определена наибольшая компонента расщепления, разные возможности расположения относительно нее “меньших” компонент для разных отражений при однотипности результатов для рефлексов, соответствующих эквивалентным узлам, говорит о том, что деформированное состояние сформировано на базе коррелированных атомных смещений.

Как следует из приведенного примера на рис. 4, характерные аномалии на дифракционных картинах кристаллов селенида цинка выражены сильнее, чем на картинах рассеяния от образцов легированного сульфида. В последнем случае картины нейтронного рассеяния трудно обрабатывать из-за меньшего параметра элементарной ячейки и недостаточной яркости эффекта (с сильной тенденцией к проявлению в дальних углах).

Как правило, для изученных в настоящей работе сильно легированных кристаллов халькогенидов цинка профили рефлексов, находящихся в

обратном пространстве в области наилучшего разрешения дифрактометра – это (111), (200), (311) и даже (в некоторых случаях) (222) – в радиальных направлениях, описываются единственной функцией Гаусса. Проявление деформационных эффектов наблюдается в более “дальних” углах, обычно начиная с отражений от плоскостей {220}. При этом описание расщепления профилей брэгговских пиков может потребовать введения соизмеримых по величине компонент и/или асимметричных компонент.

Измеренные аномальные формы профилей рефлексов кристаллов халькогенидов цинка во всех случаях нам удалось представить суммой компонент и, подразумевая в полученном разложении отражение тенденций к изменениям соответствующих межплоскостных расстояний, из данных положений центров тяжести пика и его компонент мы получили “дифракционные значения” деформаций, используя закон Вульфа–Брэгга. Для оценок параметров, характеризующих измеренные профили (положений центров тяжести профилей и моделирующих их компонент, интегральной интенсивности и пр.), использовались инструменты программы Winplot версии 2011 [30], универсальные для работы с дифрактограммами. Результаты анализа деформированного состояния из дифракционных данных для исследованных в настоящей работе сильно легированных кристаллов приведены в табл. 2.

В первую очередь, обращает внимание поведение значений параметра a , характеризующих в нашем эксперименте аномально высокой величиной относительной ошибки для всех исследованных кристаллов. Во всех случаях эти значения несколько выше значений 5.406 и 5.669 Å, вошедших в дифрактометрические стандарты для ZnS и ZnSe соответственно. Повышенные параметры элементарной ячейки и высокая величина ошибки в их определении в рамках нашего эксперимента могут быть связаны только с дестабилизированными состояниями структуры.

В рамках настоящего исследования наиболее информативными оказались результаты, полученные на серии кристаллов с ванадием. По мере уменьшения межплоскостного расстояния для кристаллов $Zn_{1-x}V_xSe$ в ряду $x = 0.01, 0.05, 0.10$ пиковые интенсивности одноименных отражений ослабевают, при этом уширение пиков усиливается. Обнаруженная корреляция однозначно указывает на усиление дестабилизации структуры с увеличением содержания примеси. Модули относительных деформаций, полученные в рамках нашего упрощенного анализа для кристаллов с ванадием, лежат в пределах 0.5–1.6%. Нерегулярность проявления признаков “растяжения” и

“сжатия” от образца к образцу с разным количеством легируемой примеси указывает на поливариантность результирующего деформационного поля. Из последней колонки табл. 2 обнаруживается слабо выраженная тенденция к повышению характеристик деформации из дифракционных данных с ростом концентрации примеси: среднее значение для кристалла с содержанием ванадия 0.01 – 0.9%, для 0.05 – 1.1%, для 0.10 – 1.3%.

На картинах рассеяния сильно легированных кристаллов проявляются признаки длинноволновых модулированных сверхструктур. Если ранее на кристалле $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x \approx 0.045$) указание на установление длинноволновой сверхструктуры наблюдалось вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ [24], то в настоящей работе признаки длинноволновых модуляций обнаружены на кристаллах $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$ и $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ в направлениях $\langle 100 \rangle$, а на кристалле $Zn_{0.85}Co_{0.15}Se$ – вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Причем на проявления когерентных эффектов от длинноволновых деформаций на картинах рассеяния накладываются признаки результирующего неоднородного поля микродеформаций.

Изначально поводом к определению структурного состояния сильно легированных кристаллов как предпереходного (подразумевая переход из кубической фазы в гексагональную как наиболее вероятный) послужили дополнительные когерентные эффекты рассеяния [29]. На рис. 5 приведены примеры картин рассеяния кристаллами $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$, $Zn_{0.90}V_{0.10}Se$. В сечении обратной решетки плоскостью $(0\bar{1}1)$ наиболее ярким дополнительным отражениям отвечает систематика с волновым вектором

$$\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) \times 2\pi/a, \quad (2)$$

где a – параметр кубической элементарной ячейки.

Появление систематических узлов с индексами “1/3” вполне может отвечать формированию сверхструктуры смещения дисторсионного типа, которая, с симметричной точки зрения, является “промежуточной” в реконструктивном фазовом переходе. Именно максимально сходная картина наблюдается в системе поликристаллов ZnO–NiO при замещении атомов никеля атомами цинка. Рентген-дифракционные исследования, проведенные на образцах названной системы, с использованием в том числе и синхротрона выявляют признаки сверхструктуры смещения с волновыми векторами $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) \times 2\pi/a$ и $\mathbf{k} = (1/6 \ 1/6 \ 1/6) \times 2\pi/a$ [31].

На рис. 6 приведены схемы сечения обратной решетки плоскостью $(1\bar{1}0)$, из которых легко установить, что дополнительные узлы с индексами “1/3” принадлежат к так называемым “повер-

Таблица 2. Характеризация неоднородно-деформированного состояния из нейтрон-дифракционных данных (измеренных в продольных направлениях структурных брэгговских рефлексов) в сильно легированных кристаллах $Zn_{1-x}M_xSe$ (S) (выборочно)

Кристалл	Содержание примеси, x	Параметр ячейки* a , Å	Рефлекс	Полуширина $Fwhm$, Å ⁻¹	Межплоскостное расстояние** d , Å	Компоненты расщепления***	Вклад в интегральную интенсивность $I_{i,j} : I_{i,полн}$, %	Соответствие межплоскостному расстоянию d_i , Å	Относительная деформация ϵ , %	
$Zn_{1-x}Ni_xS$	0.10	5.430 ± 0.003	(111)	0.047	3.126					
			(200)	0.050	2.713					
			(220)	0.055	1.922					
			(222)	0.088	1.567					
			(400)	0.100	1.361	1, слева 2, справа	10 90	1.342 1.364	-1.6	
	0.01	5.687 ± 0.010	(111)	0.042	3.273					
			(200)	0.047	2.835					
			(222)	0.081	1.641					
			(400)	0.100	1.422	1, слева 2, справа	85 15	1.419 1.440	1.2	
			(331)	0.118	1.307	1, слева 2, справа	10 90	1.290 1.308	-1.3	
			(422)	0.133	1.162	1, слева 2, справа	~50 ~50	1.155 1.170	-0.6 0.7	
			(333)	0.143	1.099	1, слева 2, справа	20 80	1.093 1.101	-0.6	
			(111)	0.042	3.278					
			(200)	0.047	2.845					
			(222)	0.075	1.641	1, слева 2, справа	1.638 1.662	85 15	1.3	
$Zn_{1-x}V_xSe$	0.05	5.686 ± 0.006	(331)	0.107	1.307	1, слева 2, справа	1.306 1.316	87 13	0.8	
			(422)	0.115	1.162	1, слева 2, справа	1.160 1.170	80 20	0.9	
			(333)	0.152	1.093	1, слева 2, справа	1.091 1.104	80 20	1.2	
			(111)	0.045	3.263					
			(200)	0.052	2.847					
	0.10	5.691 ± 0.012	(220)	0.069	2.012					
			(022)	0.075	2.007	1, слева 2, справа	1.978 2.010	8 92	-1.5	
			($2\bar{2}0$)	0.061	2.014	1, слева 2, справа	2.012 2.041	91 9	1.3	
			(222)	0.106	1.641	1, слева 2, справа	1.621 1.647	22 78	-1.2	
			(400)	0.093	1.428	1, слева 2, справа	1.405 1.430	10 90	-1.6	
			(333)	0.167	1.097	1, слева 2, справа	1.084 1.102	30 70	-1.2	

Таблица 2. Окончание

Кристалл	Содержание примеси, x	Параметр ячейки* a , Å	Рефлекс	Полуширина F_{whm} , Å ⁻¹	Межплоскостное расстояние** d , Å	Компоненты расщепления***	Вклад в интегральную интенсивность $I_{1,i} : I_{1,полн}$, %	Соответствие межплоскостному расстоянию d_i , Å	Относительная деформация ϵ , %
Zn _{1-x} Fe _x Se	0.05	5.691 ± 0.003	(111)	0.045	3.276				
			(200)	0.050	2.840				
			(220)	0.055	2.013	1, слева	2.010	90	
			(422)	0.130	1.167	2, справа	2.035	10	1.4
			(333)	0.136	1.096	1, слева	1.150	15	-1.5
			($\bar{3}33$)	0.135	1.096	2, справа	1.170	85	
						1, слева	1.090	65	1.6
			2, справа	1.107	35	-1.5			
			($\bar{3}33$)	0.135	1.096	1, слева	1.086	35	
						2, справа	1.102	65	
Zn _{1-x} Co _x Se	0.15	5.680 ± 0.002	(111)	0.043	3.272				
			(200)	0.047	2.843				
			(220)	0.068	2.007				
			(222)	0.093	1.641				
			($\bar{2}22$)	0.080	1.641	1, слева	1.637	80	
			(400)	0.096	1.421	2, справа	1.659	20	1.3
			(333)	0.153	1.094	1, слева	1.419	90	1.4
			2, справа	1.439	10	1.4			
			(333)	0.153	1.094	1, слева	1.091	80	
						2, справа	1.108	20	1.5

Примечания: * Параметр кубической элементарной ячейки a вычислялся из данных всех измеренных рефлексов. ** Значения межплоскостных расстояний вычислялись из данных положений центров тяжести рефлексов. *** Приведены случаи, в которых расщепление определяется только двумя компонентами (1 – слева, 2 – справа, в соответствии с тем, как показано на вставках рис. 4, б, в, г).

нутым” решеткам, составляющим с основной решеткой “кубический” угол 109.47°. Их проявление на картинах от исследованных в настоящей работе кристаллов (согласно литературным данным) может иметь тройственную природу: как следствие двойникования [27, 32], полиптипии [33] и, наконец, сверхструктура в результате коррелированных атомных смещений [34]. Следовательно, узлы, образующие повернутые взаимопроницающие решетки, не являются “чисто” сверхструктурными.

Наблюдаемые эффекты изучены нами наиболее полно на серии кристаллов селенида цинка с ванадием. Для кристалла с содержанием ванадия 0.01 проявляется одна повернутая подрешетка (обозначенная 1 на рис. ба); с дальнейшим повышением примеси появляется вторая подрешетка (обозначенная 2 на рис. ба), для кристалла с со-

держанием 0.05 интенсивность задающих ее рефлексов слабее интенсивности рефлексов первой примерно на порядок.

При одной подрешетке результирующий узловой узор описывает проекция гексагональной элементарной ячейки, как показано на рисунке ба. При содержании ванадия 0.10, когда расщепленные дополнительные узлы (явный признак тенденции к понижению симметрии) задают две повернутые подрешетки, для описания картины физически правильным видится базис тригональной системы (рис. бб). В целом, представленные уточненные проекции обратной решетки указывают на субструктуры.

Чтобы прояснить природу наблюдаемых дополнительных отражений, на кристалле с содержанием ванадия 0.05 мы провели подробные нейтронографические исследования структурных ре-

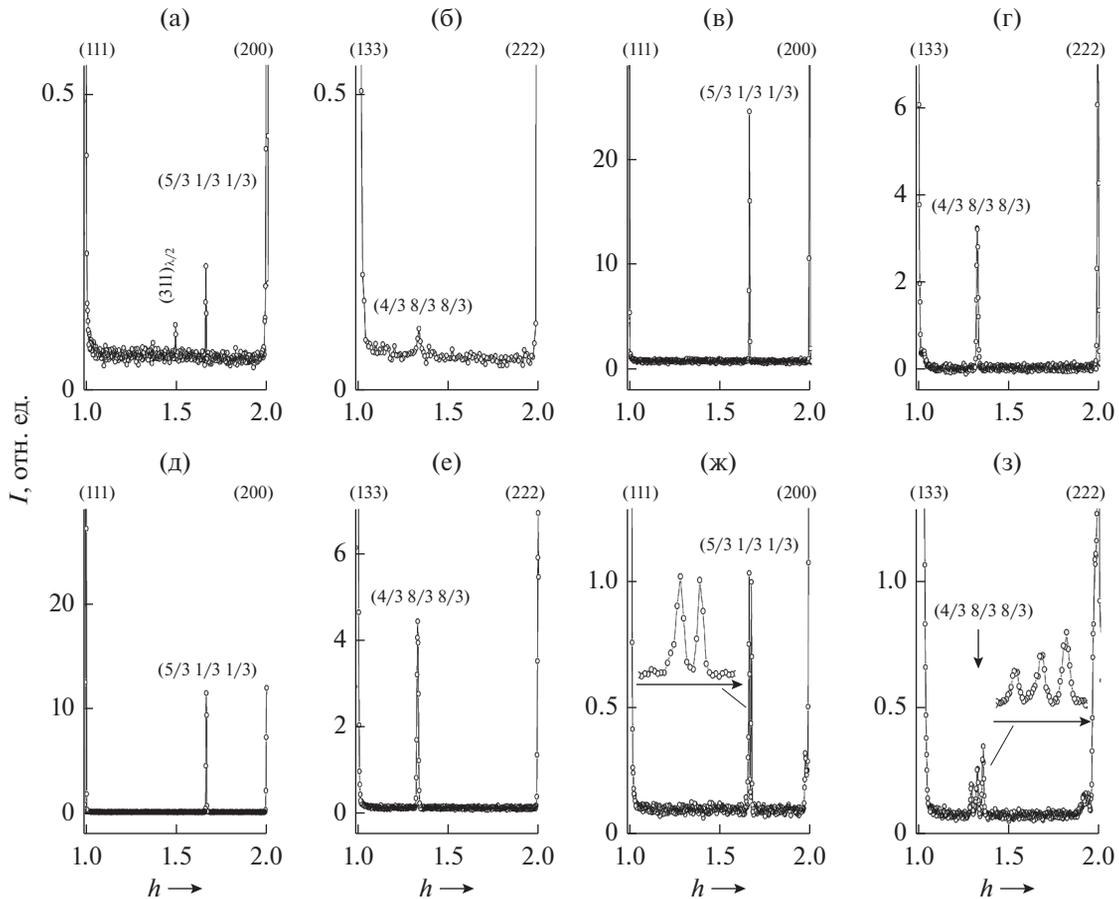


Рис. 5. Картины нейтронной дифракции кубических кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (а, б), $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ (в, г), $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$ (д, е), $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ (ж, з) в сечении обратной решетки плоскостью $(0\bar{1}1)$ при 300 К, измеренные вдоль направлений $\langle 111 \rangle$: а, в, д, ж – между рефлексами (111) и (200); б, г, е, з – между рефлексами (133) и (222). На вставках панелей ж, з приведены картины дополнительных отражений систематики $(1/3\ 1/3\ 1/3) 2\pi/a$ в увеличенном масштабе.

флексов и ярких дополнительных отражений, определяющих одну из повернутых решеток. Как видно из представленных штрих-диаграмм на рис. 7, соотношения пиковых интенсивностей на качественном уровне идентичны. Следовательно, происхождение рассматриваемой повернутой решетки, в основном, обуславливает двойникование.

Как видно из рис. 7, содержащего данные сравнения интенсивностей основной решетки и повернутой подрешетки I кристалла $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$, наиболее чувствительными к различиям оказываются наборы интегральной интенсивности нормированных значений. Эти обнаруженные отличия прямо указывают на сверхструктурный вклад в подрешетку. Вместе с тем, названный вклад (как следует из данных рис. 7) весьма мал. В общих терминах, принятых для описания фазовых превращений в кристаллических твердых телах, представленные данные указывают на переходы

из ГЦК-решетки по 8-ми лучевой не-лифшицевской звезде волнового вектора

$$\mathbf{k}_5 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = (2\mu\pi/a, 2\mu\pi/a, 2\mu\pi/a), \quad (3)$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки, а $\mu \approx 1/3$ [35].

Наиболее наглядной иллюстрацией того, что локальные неоднородные деформации структуры, с повышением количества примеси ведущие к установлению результирующего неоднородного деформационного поля в легированных $3d$ -ионами кристаллах халькогенидов цинка, связаны с формированием структурного состояния, предшествующего концентрационному фазовому переходу ГЦК–ГПУ, являются данные, полученные нами на кристалле $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$. Как видно из вставки (рис. 4в), расщепление отражений от плоскостей $\{111\}$ в дальних углах относительно взаимного расположения большей и меньшей компонент проявляется двойко. Описание ре-

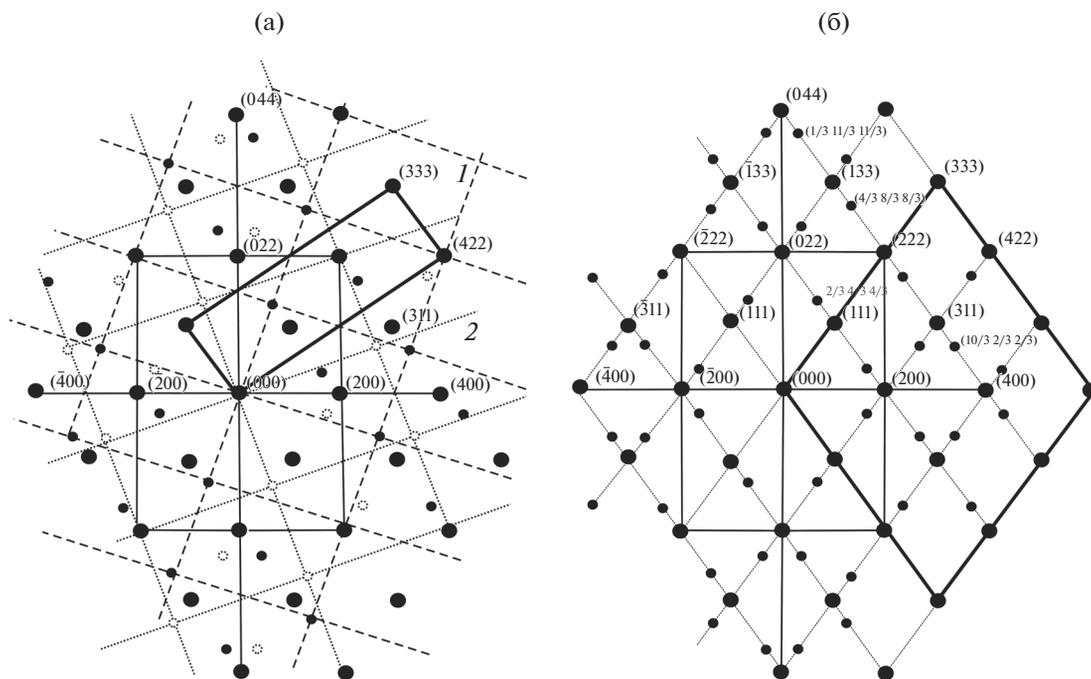


Рис. 6. Картины обратной решетки ГЦК высоко легированных монокристаллов $Zn_{1-x}V_xSe$ ($a - x = 0.01$ и 0.05 , $b - x = 0.10$) в сечении плоскостью $(0 \bar{1} 1)$, уточненные в результате нейтронографического эксперимента. Крупные темные кружки – основные узлы. Более мелкие кружки – сверхструктурные узлы с волновыми векторами $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$. I и 2 – повернутые решетки; жирными линиями проведены результирующие элементарные ячейки (a – в случае проявления только одной подрешетки I в структуре кристалла с $x = 0.01$). Более тонкие эффекты (расщепления, узлы длинноволновых модулированных структур) из соображений наглядности опущены.

флекса (333) в одном случае указывает на “сжатие”, тогда как анализ отражения от “антиполярной” плоскости $(\bar{3} \ 3 \ 3)$, в другом случае, показывает признаки “растяжения”. При этом повышенное значение параметра a кубической элементарной ячейки позволяет утверждать, что выявленные признаки относительной деформации разного характера отражают тенденцию к структурной перестройке при уже имеющихся неоднородных искажениях структуры, статистически увеличивающих объем элементарной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведено нейтронографическое исследование полупроводниковых кристаллов халькогенидов цинка, разбавленных $3d$ -ионами в широком диапазоне концентраций примеси, приводящей к сильному дестабилизирующему влиянию в исходную решетку матрицы легирования. Впервые наиболее полно показана картина формирования повреждений реальной структуры исследованных объектов от наноразмерных областей неоднородных атомных смещений при низком уровне легирования до макропроявлений результирующего поля микродефор-

маций с приближением содержания примеси к естественному пределу растворимости. Результирующее поле деформаций в кристаллах, сильно легированных ионами, приводящими к электронному виду деформации, неоднородно и поливариантно. Модули относительной деформации, оцененные из дифракционных данных, составляют порядка 1% и с увеличением содержания примеси показывают тенденцию к незначительному повышению.

Вне зависимости от того, преобладают ли в дифракционных характеристиках указания на “растяжение” или “сжатие”, выявленная статистика подчеркивает, что обобщенный анализ картин рассеяния, полученных на кристаллах с повышенным содержанием примеси, дает информацию не о “собственном” деформирующем влиянии легированных ионов, а характеризует увеличение объема, связанного с множественными повреждениями структуры.

Субструктуры, проявляющиеся через взаимопроникающие повернутые подрешетки в состоянии, определяемом как предшествование концентрационному фазовому переходу ГЦК–ГПУ, подразумевают тенденции к понижению симметрии: от кубического мотива к гексагональному и даже

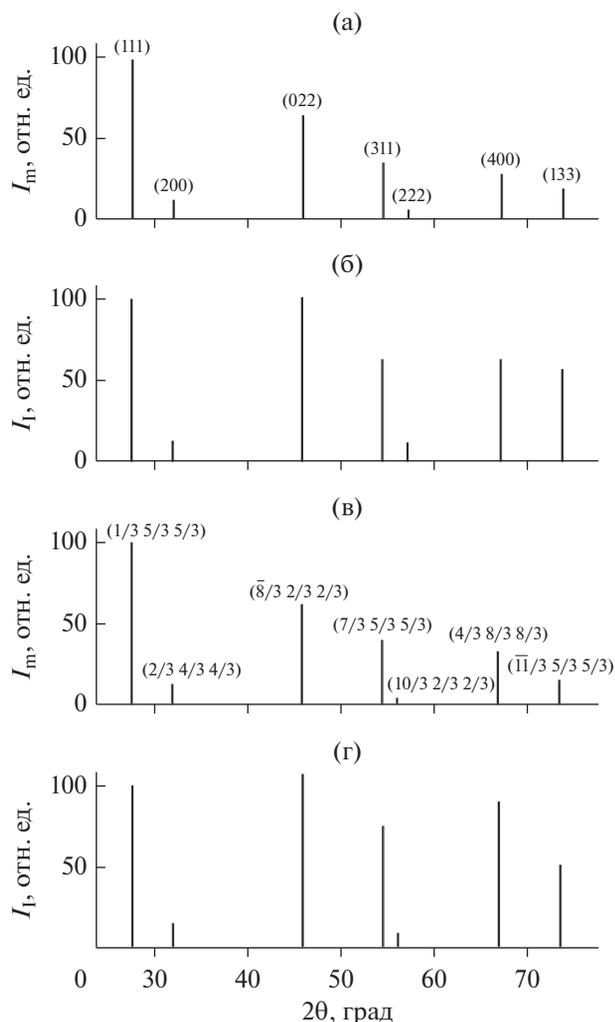


Рис. 7. Штрих-диаграммы, характеризующие интенсивности нейтрон-дифракционных отражений основной решетки (а, б) и повернутой подрешетки 1 (в, г) – максимальные I_m (а, в) и интегральные I_I (б, г) – в плоскости $(0\ \bar{1}\ 1)$ кристалла $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$.

тригональному. При этом в предпереходное состояние, которое должно реализовываться через формирование промежуточной сверхструктуры дисторсионного типа, вовлечены эффекты, обусловленные изначальной нестабильностью исходной структуры.

БЛАГОДАРНОСТИ.

Работа выполнена с использованием УНУ “НМК ИФМ” в рамках государственного задания по теме “Поток” Г.р. АААА-А18-118020190112-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cibert J., Scalbert D.* // Spin Physics in Semiconductors. / Ed. Dyakonov M. Springer Series in Solid-State

Sciences. 2017. V. 157. P. 477.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-65436-2_14

2. *Mahmood Q., Yaseen M., Hassan M. et al.* // Chin. Phys. B. 2017. V. 26. № 9. P. 087803-1.

<https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/8/087803>

3. *Tracy B.D.* Investigating Optoelectronic and Electronic Materials for Next Generation Semiconductor Devices: A Dis.... Doctor of Philosophy. Arisona State University, 2018. 115 p.

4. *Dietl T., Ohno H.* // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. № 1. P. 187.

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>

5. *Baruah J.M., Narayan J.* // Nonmagnetic and Magnetic Quantum Dots. / Ed. Stavrou V.N. IntechOpen, April 4th 2018. P. 187.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.73286>

6. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для ВУЗов. М.: МИСИС, 2003. 480 с.

7. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.

8. *Yeh C.-Y., Lu Z.W., Froyen S. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 16. P. 10086.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.10086>

9. *Barlow D.A.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 479. P. 93.

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.09.012>

10. *Liu B., Li J., Yang W. et al.* // Small. 2017. V. 13. № 45. P. 1701998-1.

<https://doi.org/10.1002/smll.201701998>

11. *Логинов Ю.Ю., Браун П.Д., Дьюроуз К.* Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках A_2B_6 . М.: Логос, 2003. 304 с.

12. *Baranowski J.M., Noras J.M., Allen J.W.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. № 24. P. 4529.

<https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/24/016>

13. *Testelin C., Rigaux C., Mauger A. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 4. P. 2183.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2183>

14. *Kreissl J., Irmischer K., Peka P. et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 4. P. 1917.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1917>

15. *Gudkov V., Lonchakov A., Sokolov V. et al.* // J. Korean Phys. Soc. 2008. V. 53. № 1. P. 63.

<https://doi.org/10.3938/jkps.53.63>

16. *Gudkov V.V., Bersuker I.B.* // Progress in Theoretical Chemistry and Physics. V. 23 / Ed. M. Atanasov. Springer Science + Business Media B.V. 2012. P. 143.

https://doi.org/10.1007/978-94-007-2384-9_7

17. *Weber W.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 10. P. 4789.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4789>

18. *Дубинин С.Ф., Соколов В.И., Теплоухов С.Г. и др.* // ФТТ. 2006. Т. 48. № 12. С. 2151.

<https://doi.org/10.1134/S1063783406120067>

19. *Дубинин С.Ф., Соколов В.И., Теплоухов С.Г. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. № 7. С. 1177.

<https://doi.org/10.1134/S1063783407070062>

20. *Урусов В.С., Еремин Н.Н.* Кристаллохимия. Краткий курс. Ч. 2. М.: Изд-во Московского университета, 2005. 125 с.

21. Соколов В.И., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 8. С. 1494. <https://doi.org/10.1134/1.2014513>
22. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Соколов В.И. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 7. С. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1063783412070256>
23. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Пархоменко В.Д. // Поверхность. Рентгн., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 2. С. 9. <https://doi.org/10.1134/S1027451013010278>
24. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 10. С. 1912. <https://doi.org/10.1134/S1063783413100223>
25. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 194 с.
26. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 407 с.
27. Semiconductors and Semimetals. Vol. 25, Diluted Magnetic Semiconductors. / Eds. Furdyna J.K., Kosut J. Academic, New York, 1988, 413 p.
28. Максимова Е.Н., Максимов В.И., Суркова Т.П. // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 3. С. 358. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-3-358-363>
29. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 120. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010124>
30. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. Winplotr, a Grafic Tool for Powder Diffraction. LLB, CEA-CNRS, France (2017). Available: <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>
31. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Баранов А.Н. и др. // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 799. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13060094>
32. Fleet M.E. // Am. Mineral. 1977. V. 62. № 5–6. P. 540.
33. Michalski E., Demianiuk M., Kaczmarek S. et al. // Acta Phys. Pol., A. 1980. V. 58. № 5. P. 711.
34. Дубинин С.Ф., Вологин В.Г., Сидоров С.К. и др. // ФММ. 1982. Т. 53. № 3. С. 465.
35. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 368 с.

Evolution of the Non-Uniform Deformed State in the Structure of Zinc Chalcogenides Cubic Crystals Doped by 3d-Ions

V. I. Maksimov^{1,*}, E. N. Maksimova¹, T. P. Surkova¹, V. D. Parkhomenko¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: kokailo@rambler.ru

A detailed neutronographic research was performed to study real structure of the $Zn_{1-x}M_xSe$ (S) volume crystals of diluted magnetic semiconductors based on $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$ 3d-impurities introducing strong destabilization influence in the initial lattices of pure zinc chalcogenides. The characteristics of resulting non-uniform deformation fields arising from atomic displacements are obtained from the profile analysis of the structure peaks measured along tangential and radial directions on the investigated crystals within $0.01 \leq x \leq 0.10$ of doping element content diapason. Systematic new formations of the additional sites $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$ (k is the wave vector and a is cubic unit cell parameter) observed in the reciprocal lattice of the cubic structure are considered to be evidence of the pre-transition to the concentration fcc–hcp phase transformation implying the transitions from fcc-lattice by the 8-arm non-Lifshitz star of the wave vector $k_5 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, where $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – reciprocal lattice vectors, $\mu \approx 1/3$.

Keywords: neutronography, diluted magnetic semiconductors, single crystals, 3d-ions, neutron diffuse scattering, micro strain, concentration phase transition.