

# Динамические деформации кристаллической решетки сфалерита в соединении $Zn_{1-x}Co_xSe$ ( $x = 0.01$ )

© В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, Т.П. Суркова

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2011 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовались локальные искажения кубической кристаллической решетки полупроводникового соединения  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x = 0.01$ ). Обнаружено, что дифракционные картины кристалла содержат при 300 К области диффузного рассеяния в окрестности сильных брэгговских пиков. При понижении температуры кристалла интенсивность эффектов диффузного рассеяния существенно уменьшается. Приведены аргументы в пользу предположения, что происхождение диффузного рассеяния обусловлено вибронным эффектом Яна–Теллера.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01201064334, шифр „Импульс“) при поддержке программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 09-T-2-1012), проекта ОФН РАН № 09-T-2-1014 и программы молодежных проектов ОУС УрО РАН по физико-техническим наукам (грант № М-5).

## 1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям кубических полупроводниковых соединений  $Zn_{1-x}Me_xSe$  ( $Me^{2+} - 3d$ -элемент), которые относятся к широкому классу веществ группы  $A^2B^6$ . Главным образом этот интерес связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе указанных и родственных им соединений. Ранее в наших работах [1–7] было исследовано влияние  $3d$ -элементов ( $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) на локальную атомную и магнитную структуру указанных соединений. Перечисленные магнитоактивные ионы в соединениях данного класса замещают ионы цинка, расположенные в центре тетраэдров, образованных ионами селена.

Методом дифракции тепловых нейтронов было установлено [1–7], что в соединениях рассматриваемого типа в широкой температурной области имеют место два вида локальных ян-теллеровских искажений кубической кристаллической решетки: нанодеформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni, V, и искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr и Fe. Было установлено также, что ионы двухвалентного марганца не относятся к классу ян-теллеровских ионов.

Для того чтобы получить полную картину влияния  $3d$ -элементов на структурное состояние соединения  $ZnSe$ , необходимо установить механизм возмущения его кристаллической решетки ионами двухвалентного кобальта. Анализ структурного состояния проводится в настоящей работе методом дифракции тепловых нейтронов.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов был выращен монокристалл  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x = 0.01$ ). Этот кристалл был

получен из газообразной фазы. Образец имел форму параллелепипеда с характерными линейными размерами 0,4 и 0,6 см. Большие плоские грани образца соответствовали плоскостям  $\{100\}$  кубической ячейки кристалла.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов, сформированной двойным кристаллом-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла  $\lambda = 1.57 \text{ \AA}$ . Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов существенно повышают чувствительность нашей нейтронографической методики. Картины нейтронной дифракции кристалла были получены при температурах 78 и 300 К.

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением [8]

$$\kappa = \mathbf{B}_{hkl} + \mathbf{q}, \quad (1)$$

где  $\kappa$  — вектор рассеяния,  $\mathbf{B}_{hkl}$  — вектор узла обратной решетки,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором  $\mathbf{u}$ . Отметим здесь также, что диффузное рассеяние нейтронов в кристалле за счет сдвиговых смещений ионов наблюдается в том случае, когда вектор  $\mathbf{q}$  перпендикулярен, а вектор  $\mathbf{u}$  параллелен вектору  $\mathbf{B}_{hkl}$ . Это означает, что наблюдающийся дифракционный эффект обусловлен поперечными относительно вектора рассеяния нейтронов смещениями ионов в плоскости рассеяния кристалла. Поперечные смещения ионов кристаллической решетки будем характеризовать двумя векторами:  $\Delta\mathbf{q}$  — вектором протяженности неоднородности в пространстве переданного импульса при наличии искажений кристаллической

решетки в данном кристаллографическом направлении;  $\mathbf{u}$  — вектором атомных смещений в кристалле. Используя данные нейтрон-дифракционного эксперимента, можно оценить величины модулей указанных векторов или по крайней мере выявить тенденции их изменений с температурой. Среднее значение модуля вектора  $\Delta q$  допускается принять равным истинной полуширине диффузного вклада в рассеяние, интенсивность которого пропорциональна квадрату вектора  $\mathbf{u}$  [8].

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде чем приступить к описанию экспериментальной ситуации в кристалле  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  ( $x = 0.01$ ), напомним, что в кубических комплексах и кристаллах, содержащих ионы переходных элементов, основное состояние которых орбитально вырождено, может происходить спонтанное искажение окружения этих ионов и соответственно локальное снижение симметрии кристаллического поля (эффект Яна–Теллера).

Поскольку конфигурация внешних электронов двухвалентного кобальта —  $3d^7$ , он не является в тетраэдрическом поле ионов селена электронным ян-теллеровским  $3d$ -ионом (данная электронная оболочка является сферически-симметричной) [9].

В этом плане представляется интересной экспериментальная ситуация в кристалле  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  ( $x = 0.01$ ) в окрестности брэгговских рефлексов (004) и (220), представленная на рис. 1 и 2, которая отличается от картин рассеяния тепловых нейтронов, полученных нами ранее в кристаллах  $\text{ZnSe}$ , легированных двухвалентными ионами Ni, N, Cr, Fe [1–7]. На этих рисунках показаны наиболее информативные участки картин рассеяния, измеренные в окрестности брэгговских рефлексов (220) и (004) вдоль симметричных кристаллографических направлений  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  соответственно. Штриховыми линиями на рисунках изображены профили оснований указанных рефлексов, а сплошными кривыми отмечены небольшие по интенсивности диффузные максимумы рассеяния тепловых нейтронов, которые хорошо описываются функциями Гаусса.

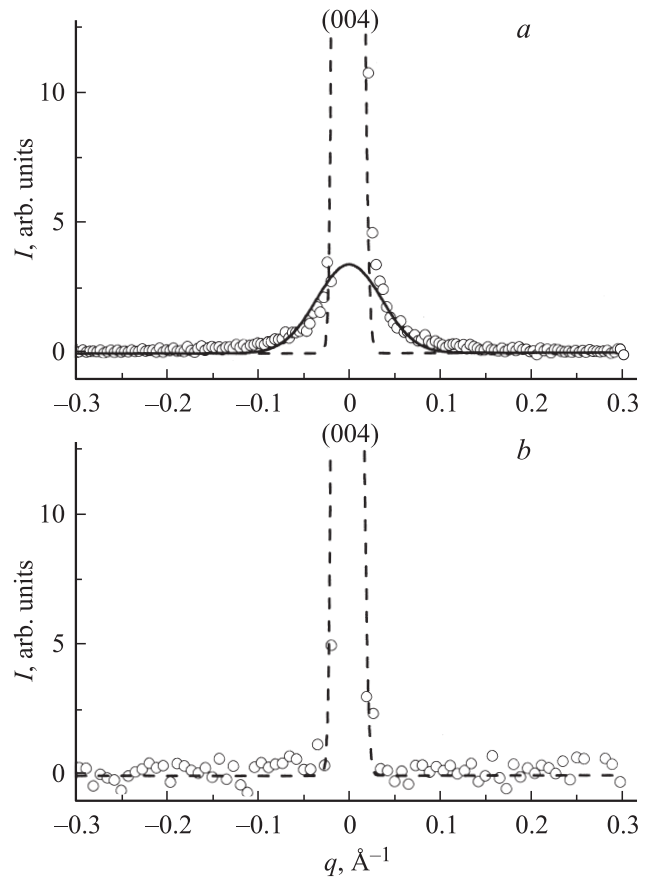
Обратимся сначала к эффектам диффузного рассеяния при 300 К. На этих картинах рассеяния будем выделять два физических параметра — полуширину  $\Delta q$  и высоту  $h$  диффузного максимума. Величины наблюдаемой  $\Delta q_{\text{obs}}$  и инструментальной  $\Delta q_{\text{inst}}$  полуширин позволяют определить истинную полуширину диффузного максимума

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

связанную со средним размером неоднородности соотношением

$$L = 2\pi/\Delta q. \quad (3)$$

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах



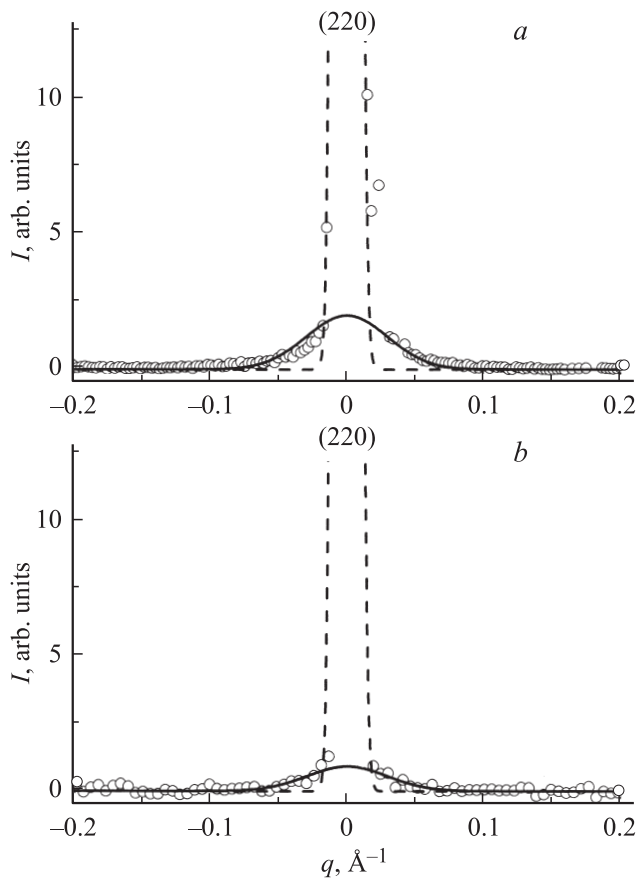
**Рис. 1.** Дифрактограммы рефлекса (004) монокристалла  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  ( $x = 0.01$ ), измеренные вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  при 300 (a) и 78 К (b). Точки — экспериментальные данные, штриховые линии — основания структурных брэгговских рефлексов, сплошная линия — профиль диффузного рассеяния.

одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [8].

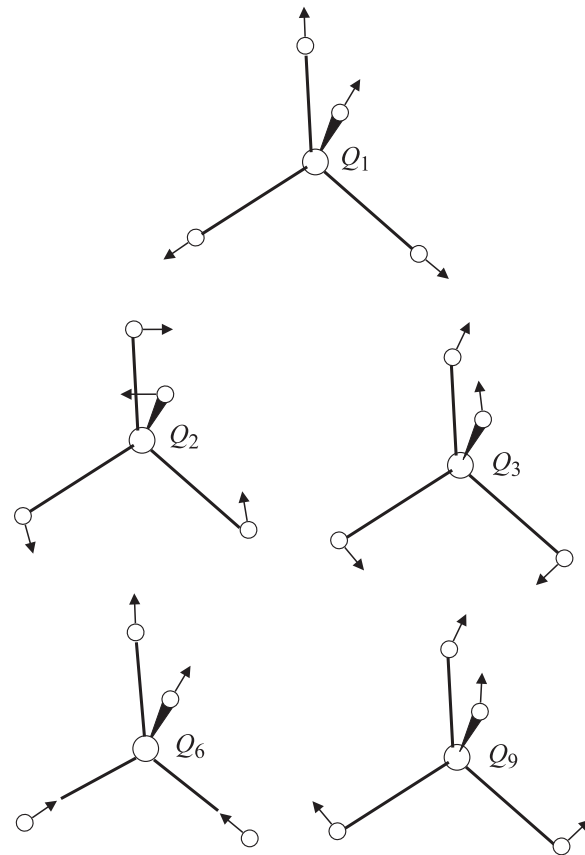
Характерной особенностью отмеченных диффузных максимумов является то, что их интегральная интенсивность уменьшается по мере понижения температуры исследуемого кристалла. Именно этот факт однозначно указывает на то, что наблюдаемое диффузное рассеяние на рис. 1 и 2 не относится к классу электронных ян-теллеровских эффектов. Обсудим теперь наблюдаемую экспериментальную ситуацию более подробно.

Обсуждаемые нами в работах [1–7] дифракционные эффекты в кубических соединениях рассматриваемого типа основываются на том, что эти соединения имеют определенную конфигурацию ядер, которую можно считать неизменной при описании электронного движения. Между тем ядра тоже являются квантовыми микроробъектами, движение которых описывается волновыми функциями, так что их пространственная конфигурация, вообще говоря, определяется лишь вероятностно и зависит от условий измерений. Известно (см., например, [9,10]), что линейная многоатомная система в ядерной конфигурации с вырожденным электронным

термом является в динамическом плане неустойчивой. При этом утверждение о неустойчивости системы истолковывается в том смысле, что частоты колебаний отдельных ядер в окрестности примесного иона, во-первых, становятся более низкими и, во-вторых, динамические смещения этих ядер имеют вполне определенную пространственную конфигурацию. В качестве примера на рис. 3 представлены расчетные формы ядерных смещений для наиболее актуальных нормальных колебаний тетраэдрического комплекса [10]. Поскольку в нашем нейтрон-дифракционном эксперименте обнаружены эффекты диффузного рассеяния, связанные с поперечными смещениями ядерной плотности, наиболее вероятно, что они обусловлены модами, обозначенными на рис. 3 символами  $Q_2$  и  $Q_3$ . При этом контраст длинноволновых динамических деформаций в нашем эксперименте определяется прежде всего тем, что частоты смещений  $Q_2$  и  $Q_3$  при относительно высоких температурах существенно ниже акустических фононных частот с тем же волновым вектором. Приведем теперь рассчитанные по формулам (2) и (3) размеры деформированных областей в кристалле  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x = 0.01$ ) вдоль кристаллогра-



**Рис. 2.** Дифрактограммы рефлекса (220) монокристалла  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x = 0.01$ ), измеренные вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  при 300 (a) и 78 К (b). Точки — экспериментальные данные, штриховые линии — основания структурных брэгговских рефлексов, сплошные линии — профили диффузного рассеяния.



**Рис. 3.** Типы ядерных смещений для наиболее актуальных нормальных колебаний тетраэдрического комплекса.

фических направления  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  при 300 К. Эти величины равны соответственно  $L_1 = 9$  nm,  $L_2 = 8$  nm.

Однако по мере понижения температуры кристалла  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x = 0.01$ ) (в нашем случае ниже 300 К) амплитуды поперечных длинноволновых акустических фононов постепенно снижаются, а значит, должен уменьшаться и контраст в кристаллической решетке относительно малых по амплитуде низкочастотных динамических деформаций типа  $Q_2$  и  $Q_3$ .

#### 4. Заключение

В настоящей работе впервые методом дифракции тепловых нейтронов получены сведения о структурном состоянии полупроводникового кристалла  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x = 0.01$ ) при 300 и 78 К. Результаты этого эксперимента обсуждаются совместно с ранее полученной информацией о соединениях ZnSe, легированных магнитоактивными ионами  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Обнаружено, что структурное состояние исследованного кристалла является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности при 300 К, индуцированной в кристалле ионами кобальта, составляет около десяти нанометров, т.е. существенно превышает величину постоянной решетки селенида

цинка. Отметим здесь еще раз, что основной особенностью обнаруженного в настоящей работе эффекта диффузного рассеяния является ход его температурной зависимости, а именно то, что этот эффект уменьшается по мере охлаждения кристалла. Приведены аргументы в пользу того, что происхождение диффузного рассеяния обусловлено так называемым вибронным эффектом Яна–Теллера [10].

## Список литературы

- [1] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **47**, 1494 (2005).
- [2] 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 **48**, 2151 (2006).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **49**, 1177 (2007).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, А.В. Королев, С.Г. Теплоухов, Ю.Г. Чукалкин, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **50**, 1042 (2008).
- [5] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко, В.И. Максимов, Н.Б. Груздев. ФТТ **51**, 1905 (2009).
- [6] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев. ФТТ **52**, 1486 (2010).
- [7] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко. ФТТ, в печати.
- [8] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.
- [9] С. Крупичка. Физика ферритов. Мир, М. (1976). С. 131.
- [10] И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Химия, Л. (1976).