

# Локальная нестабильность кристаллической решетки полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI} : Me$ ( $Me - 3d$ -ион) в модификации сфалерита

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

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия  
E-mail: kokailo@rambler.ru

Методом дифракции тепловых нейтронов изучены два независимых влияния, формирующие локальную нестабильность кристаллической структуры сфалерита полупроводниковых кристаллов Zn-халькоген при слабом легировании  $3d$ -элементами: возмущения, индуцированные ионами допанта в исходной решетке, и тенденции к формированию политипов, характерные для соединений II–VI.

Работа выполнена при частичной поддержке государственного контракта Минобрнауки № 14.518.11.7020, программ фундаментальных исследований ОФН РАН (проекты № 12-Т-2-1006 и 12-Т-2-1016).

## 1. Введение

Неослабевающий в последние годы интерес к исследованиям физических свойств легированных магнитоактивными  $3d$ -ионами соединений  $A^{II}B^{VI}$ , относимых к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП), обусловлен перспективами их применения в устройствах электронной оптики и спинтроники. Для большинства из отмеченных веществ характерны кристаллические структуры сфалерита (кубическая модификация) и вюрцита (гексагональная модификация), где однотипным является тетраэдрическое окружение атомов одного сорта ближайшими соседями-атомами другого сорта [1–3]. Одним из замечательных свойств соединений II–VI является способность некоторых из них образовывать друг с другом квазибинарные системы путем катионного и/или анионного замещения [1].

При легировании в  $A^{II}B^{VI}$   $3d$ -ионы инициируют тонкие изменения электронной структуры, локальные искажения исходной кристаллической решетки. Для многих магнитоактивных примесей характерна плохая растворимость в полупроводниковых матрицах. Поэтому основная цель настоящей работы заключалась в исследовании локальной нестабильности в ГЦК решетке  $A^{II}B^{VI}$  при допировании магнитоактивными  $3d$ -ионами и поиске факторов, которые могли бы благоприятно влиять на растворение  $3d$ -примеси, учитывая, например, возможность упорядочения легированных атомов и атомных смещений в исходной кристаллической структуре.

В настоящей работе была поставлена задача исследования тонких особенностей кристаллической структуры кубических соединений



в том числе и системы с анионным замещением  $Me_x^{3d}Zn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  с уровнем легирования  $x \sim 0.001$  в абсолютных единицах.

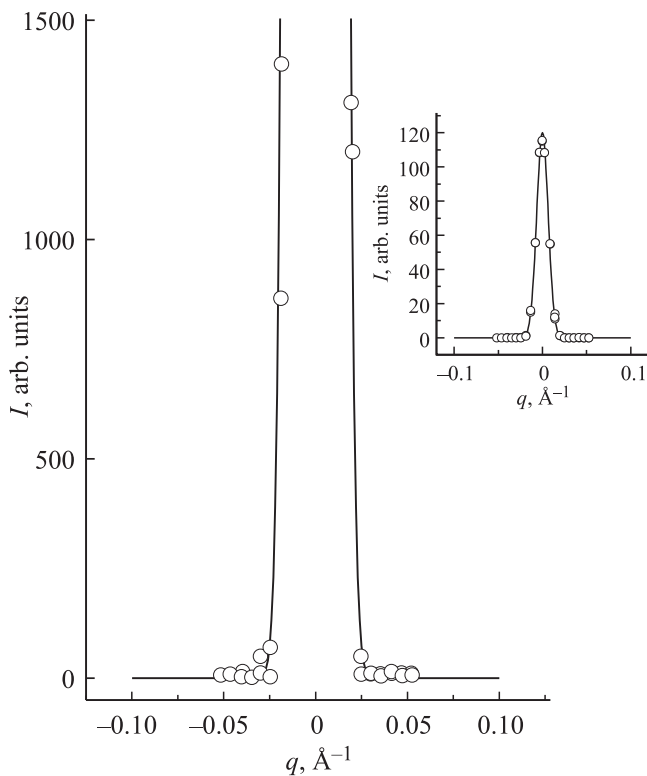
## 2. Эксперимент

В нашем нейтрон-дифракционном эксперименте использовались объемные кристаллы  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B$ ,  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}S_ySe_{1-y}$  ( $Me^{3d} = Cr, Mn, Fe, Co$ ;  $B = S, Se$ ;  $x \sim 0.001$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ), полученные из газообразной фазы методом химического транспорта. При обсуждении проявлений локальной нестабильности в кристаллической решетке сфалерита соединений (1) мы использовали ранее полученные данные работ [4–9], проведенных на выращенных из расплава под давлением инертного газа монокристаллах  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B$  ( $Me^{3d} = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ;  $B = S, Se, Te$ ;  $x \sim 0.0002–0.04$ ). Концентрация легирующих элементов измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрицентрового поглощения. Средний линейный размер кристаллов, полученных из газообразной фазы, составлял  $\sim 0.5$  см. Плоские грани образцов (сколы) соответствовали кристаллографическим плоскостям (100) и (110), реже — (111).

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре Д7b реактора ИВВ-2М (г. Заречный) [10]. Длина падающих на образец нейтронов ( $\lambda$ ) составляла 1.57 Å. Измерения картин нейтронной дифракции кристалла проводились при температурах 300 и 78 К.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены картины нейтронного рассеяния вблизи рефлекса (220), снятого вдоль  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , на кристалле недопированного ZnSe в модификации сфалерита при 300 К. Полуширина данного рефлекса в пространстве переданного импульса  $\Delta_{1/2}$  составляет  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  независимо от кристаллографического направления. При легировании ZnSe малым количеством  $3d$ -ионов в общем случае в окрестности брэгговских рефлексов, сканированных тем же методом, при сохранении их гауссова профиля появляется слабый по интенсивности диффузный вклад в нейтронное рассеяние.



**Рис. 1.** Картина нейтронной дифракции брэгговского рефлекса (220), измеренная на монокристалле ZnSe в направлении  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — Гауссов профиль рефлекса. Вставка иллюстрирует полный профиль брэгговского рефлекса.

На рис. 2 в качестве примера приведены картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) вблизи брэгговских рефлексов (220), (022) и (400), измеренные в направлениях  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$ , соответственно. Обнаруженные эффекты диффузного рассеяния были связаны нами с наличием в кристалле неоднородных областей структуры, обусловленных поперечными смещениями ионов решетки.

Ранее в наших работах [4–8] принималось, что форму диффузных максимумов, расположенных в основаниях брэгговских рефлексов исходной ГЦК-решетки легированных 3d-ионами соединений  $A^{II}B^{VI}$ , определяют средние амплитуды смещений ионов  $u$  и средняя протяженность искаженных областей  $L$ . Методика проведенного нами анализа данных нейтрон-дифракционного эксперимента на кристаллах типа (1) описана в [4–5]. Необходимо отметить, что результаты, полученные нами на монокристаллах, синтезированных из расплава в растворе, воспроизводятся на образцах, выращенных методом химического транспорта.

В таблице приведены оцененные из данных эксперимента значения средней протяженности нанонеоднородностей, индуцированных 3d-ионами, для легированных кристаллов  $ZnB^{VI}$ .

Как отмечалось в работе [5], величины таблицы слабо зависят от концентрации допанта при малом содержании

3d-примеси. Однако с охлаждением образцов параметры  $L$  более ярко отражают тенденцию формирования пространственной топологии локально деформированных состояний решетки, индуцированных ионами допанта в зависимости от их 3d<sup>n</sup>-конфигурации. Так, в случае легирования халькогенидов цинка в кристаллической решетке сфалерита ян-теллеровскими ионами V и Ni при низких температурах более четко выражен тригональный тип сдвиговых смещений, а для Cr и Fe — тетрагональные искажения структуры (см. таблицу). Средние размеры структурных неоднородностей в соединении  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}Te$  существенно больше, чем в  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}Se$ . Согласно нашим результатам, в матрице легирования ZnS амплитуды поперечных атомных смещений, индуцированных 3d-ионами, существенно меньше, чем в ZnSe. Полученный результат показывает, что в ряду ZnTe, ZnSe, ZnS реакция кристаллической решетки на возмущение со стороны внедренного 3d-иона ослабевает.

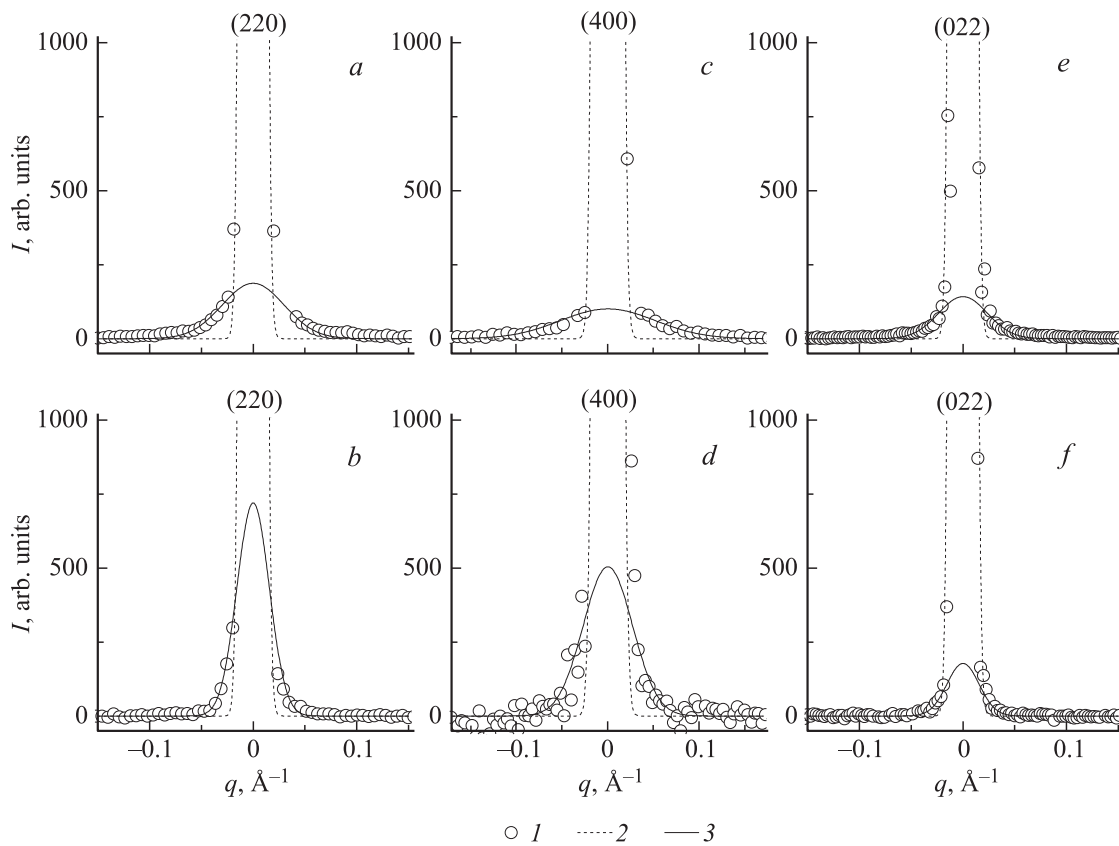
В работе [9] нами были представлены данные по рассеянию тепловых нейтронов, свидетельствующие о локальной нестабильности по отношению к продольным атомным смещениям в системе  $ZnS_ySe_{1-y}$ , и приведены аргументы в пользу того, что их появление обусловлено неустойчивостью кристаллической структуры ZnS вследствие политипии. Для соединения  $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$  выявлена тенденция к формированию сверхструктуры с волновым вектором

$$q = n \cdot (0, 1/3, 1/3)2\pi/a \quad (n = 1, 2, 3), \quad (2)$$

где  $a$  — параметр кубической элементарной ячейки данного соединения. На рис. 3 представлены картины

Величины средней протяженности неоднородных областей кристаллической решетки  $L$  (nm), полученные из нейтронографических данных для разных типов сдвиговых смещений ионов в кристаллах  $Zn_{1-x}Me_xSe$  ( $Me$  — магнитоактивный 3d-ион)

Соединение	(220) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$		(022) $\langle 100 \rangle$		(400) $\langle 011 \rangle$	
	300 K	78 K	300 K	78 K	300 K	78 K
$Zn_{1-x}Cr_xSe$ ( $x = 0.003$ )	12	> 60	4	7	12	15
$Zn_{1-x}Fe_xS_ySe_{1-y}$ ( $x = 0.001, 0 \leq y \leq 1$ )	12	27	10	16	4	11
$Zn_{1-x}V_xSe$ ( $x = 0.002$ ) [7]	3.5	6	8.5	11	12.5	15
$Zn_{1-x}V_xTe$ ( $x = 0.0002$ ) [7]	9	16	> 60	> 60	> 60	> 60
$Zn_{1-x}Ni_xSe$ ( $x = 0.003$ ) [5]	2.5	5	5	10.5	11.5	16
$Zn_{1-x}Co_xSe$ ( $x = 0.001$ )	8	8	8	8	8	8
$Zn_{1-x}Co_xS$ ( $x = 0.001$ )	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
$Zn_{1-x}Mn_xSe$ ( $x = 0.010$ ) [4]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

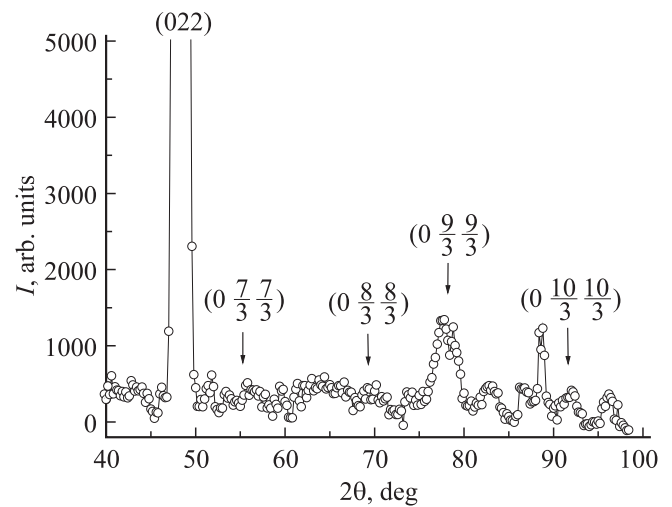


**Рис. 2.** Картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) вблизи брэгговских рефлексов: (220), измеренные в направлении  $\langle 110 \rangle$  (a, b); (400), измеренные в направлении  $\langle 011 \rangle$  (c, d); (022), измеренные в направлении  $\langle 100 \rangle$  (e, f) при температурах 300 К (a, c, e) и 78 К (b, d, f). 1 — эксперимент, 2 — основания брэгговских рефлексов, 3 — максимумы диффузного рассеяния.

нейтронного рассеяния, полученные на монокристалле  $Zn_{0.999}Cr_{0.001}S$ , также выявляющие тенденцию к формированию сверхструктуры (2).

Увеличение средней протяженности нанонеоднородностей структуры с охлаждением образцов в случае легирования ян-теллеровскими 3d-ионами, возможно, указывает на характерность „эффектов самоорганизации кристаллической решетки“ [4–5,7,11] для соединений рассматриваемого типа. Более убедительными в этом отношении кажутся данные работы [6], где с повышением концентрации магнитоактивного допанта были обнаружены признаки длинноволновых модулированных сверхструктур. При сопоставлении результатов работ [6] и [9] получается, что в кристаллах (1) тенденции к формированию сверхструктур, обусловленные политипией и эффектами самоорганизации, стремятся реализоваться со значительными различиями в величине периода. Политипизм матрицы легирования ZnS предполагает локальные разупорядочения через нарушения в последовательности укладки слоев плотной упаковки атомов, в то время как ян-теллеровские ионы индуцируют небольшие по величине атомные смещения, которыми охвачены протяженные области. Однако по мере увеличения содержания допанта уменьшается стабильность кристаллической решетки сфалерита исходной матрицы.

Поскольку полиморфизм и склонность к политипии характерны для многих матриц  $A^{II}B^{VI}$ , представляет интерес выяснить, каким образом данный дестабилизи-



**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции монокристалла  $Zn_{0.999}Cr_{0.001}S$ , измеренные при 300 К вдоль кристаллографического направления  $\langle 011 \rangle$  относительно узла обратной решетки (022).

рующий фактор ведет себя с увеличением содержания магнитоактивной примеси.

#### 4. Заключение

Результаты нейтронографических измерений, проведенных на легированных магнитоактивными  $3d$ -ионами монокристаллах  $Zn$ -халькоген полупроводников, выявляют два основных влияния, обуславливающих нестабильность кристаллической структуры сфалерита. В кристаллической решетке матрицы легирования янтеллеровские  $3d$ -ионы индуцируют протяженные области искажений, пространственная топология которых определяется  $3d^n$ -конфигурацией примесного иона. Другим дестабилизирующим фактором является склонность к политипии для некоторых соединений рассматриваемого типа. При этом априорная степень деградации ГЦК-решетки твердых растворов с анионным замещением  $ZnS_ySe_{1-y}$  не проявляет себя в нейтронографическом эксперименте. Выявленные в данных соединениях структурные особенности представляют, по нашему мнению, фундаментальный интерес.

#### Список литературы

- [1] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. МИСИС, М. (2003) 480 с.
- [2] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [3] Полумагнитные полупроводники. Пер. с англ. / Под ред. Я. Фурдыны, Я. Косуца. Мир, М. (1992) 496 с.
- [4] 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).
- [5] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **49**, 1177 (2007).
- [6] 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).
- [7] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев. ФТТ **52**, 1486 (2010).
- [8] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко. ФТТ **53**, 2093 (2011).
- [9] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. ФТТ **54**, 1639 (2012).
- [10] В. Goshchitskii, А. Menshikov. Neutron news **7**, 12 (1996).
- [11] П.А. Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. Видавництво, Киев (2004). 240 с.