

## Нестабильность решетки, индуцированная 3d-примесями в полупроводниках II–VI

© В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Обнаружены области поперечных смещений ионов в решетке  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ), индуцированных примесью никеля. Этот тип смещений коррелирует с характером макроскопических искажений кристалла при прохождении поперечных ультразвуковых волн в направлении (110). Предполагается, что сдвиговая неустойчивость решетки обусловлена гибридизацией  $sp^3$ -связей с 3d-состояниями примесных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-96094-р2004урал\_a), МПНИТ РФ (контракт № 40.012.1.1.1150), программы ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры веществ и фундаментальных свойств материи“, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ № НШ-639.2003.2.

Полупроводники с ионно-ковалентными связями представляют собой интересные объекты как для фундаментальных исследований, так и для практических приложений. В последние годы резко возрос интерес к широкозонным материалам этого класса (GaN, ZnO, SiC), содержащим примеси 3d-переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), в связи с тем, что в них наблюдается ферромагнитное упорядочение с точкой Кюри вблизи или выше комнатной температуры [1].

Считалось, что влияние 3d-примесей на структуру решетки полупроводников сводится только к локальной деформации решетки вокруг изолированных примесных центров, возникающей за счет изменения силового взаимодействия 3d-центра с ближайшим окружением. Недавно в системе  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) был обнаружен индуцированный никелем структурный фазовый переход при температуре  $T_S = 14.5$  К [2]. Он свидетельствует о значительных дальнедействующих коррелированных смещениях ионов решетки под влиянием примесей никеля, которые кажутся удивительными ввиду низкой концентрации Ni. Температурные зависимости изменения скорости ультразвука указывают на то, что при понижении температуры размягчение упругого модуля кристалла  $c_{44}$  происходит начиная с температуры  $\sim 120$  К, что значительно выше  $T_S$  [3]. Представляется актуальным поиск структурных изменений в  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  при высоких температурах, которые при понижении температуры обуславливают аномалию  $c_{44}(T)$ .

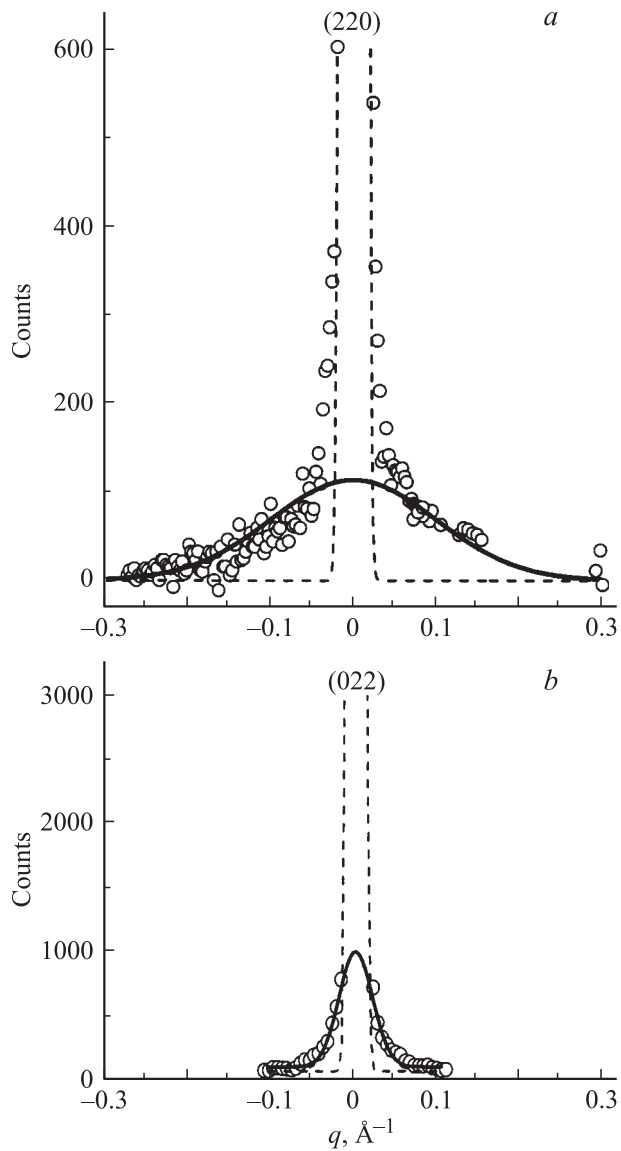
В настоящей работе приведены результаты исследования тонкой структуры решетки твердого раствора  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) методом упругого рассеяния тепловых нейтронов, весьма чувствительным к слабым структурным неоднородностям кристаллов. Пучок нейтронов с длиной волны 1.568 Å формировался двойным кристаллическим монохроматором на основе пиролитического графита и деформированного германия. Эффективная монохроматизация и оптимальный выбор длины волны позволяли подавить влияние высоких гармоник. Для увеличения чувствительности к тонким

структурным искажениям решетки регистрировались кривые качания кристалла вблизи дифракционных пиков с большими индексами (220), (022) и (400). Измерения проводились при температурах 300 и 120 К.

На рис. 1, а представлена картина рассеяния нейтронов легированного монокристалла, полученная на плоскости (001) обратной решетки. Брэгговский рефлекс (220) имеет гауссову форму с полушириной в пространстве переданного импульса  $\Delta_{1/2} = 0.014 \text{ \AA}^{-1}$ . Хорошее инструментальное разрешение в измеренном диапазоне волновых векторов определяется малой величиной разориентации блоков мозаики кристаллического образца (менее  $15'$ ). Диффузный максимум получен вычитанием расчетной интенсивности брэгговского пика из экспериментально зарегистрированной интенсивности рассеяния. Погрешность профильного анализа дифракционной картины на рис. 1 не превышает 2%. Отметим здесь, что на картине рассеяния нелегированного кристалла ZnSe характерный диффузный максимум отсутствует.

Наличие диффузного рассеяния в  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) означает изменение тонкой атомной структуры кристалла, индуцированное примесью никеля. Для того чтобы составить более полное представление о топологии диффузного рассеяния в обратной решетке легированного кристалла, были произведены дополнительно измерения вблизи узлов (022) и (400) (соответственно рис. 1, b и 2, a). Отметим, что эффекты диффузного рассеяния вблизи узлов (022) и (400) имеют большую интенсивность и меньшую протяженность по волновому вектору, чем диффузный профиль на рис. 1, a. Хорошо видно, что при понижении температуры уменьшается ширина и возрастает интенсивность диффузного рассеяния (рис. 2).

По нашему мнению, эффекты диффузного рассеяния, накладывающиеся на основные брэгговские рефлексы, свидетельствуют о возникновении в кристалле  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) микрообластей со смещенными ионами. В этом случае интенсивности и ширины



**Рис. 1.** Кривые качания монокристалла  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) в окрестности брэгговских рефлексов (220) вдоль направления  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  (a) и (022) вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  (b), полученные при  $T = 300$  К. Точки — экспериментальные данные, штриховые и сплошные линии — профили брэгговских рефлексов и диффузных максимумов соответственно.

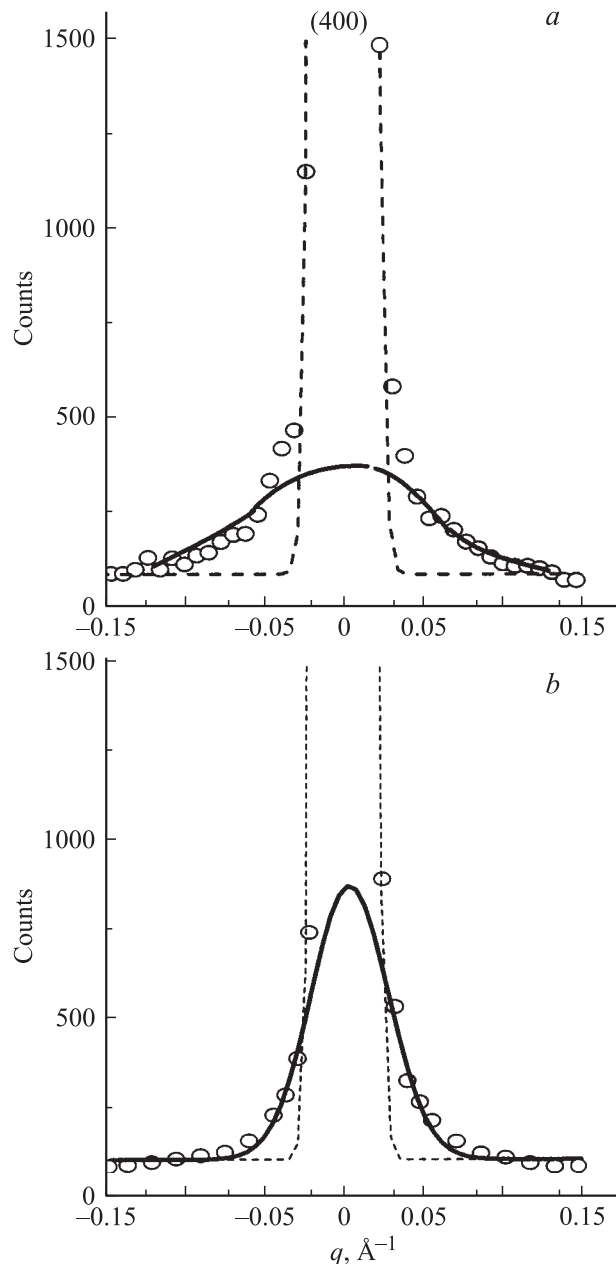
диффузных максимумов должны содержать информацию соответственно о числе областей с конкретными амплитудами смещенных ионов и о средних размерах этих областей вдоль различных кристаллографических направлений.

Итак, в рамках нашей модели с учетом результатов теории [4] выражение для интенсивности диффузного рассеяния в структурно искаженном кристалле имеет вид

$$J_d \sim b^2 c (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u})^2, \quad (1)$$

где  $b$  — средняя амплитуда ядерного рассеяния,  $c$  — концентрация смещенных ионов,  $\boldsymbol{\kappa} = (\mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q})$  — век-

тор рассеяния,  $\mathbf{V}_{hkl}$  — вектор брэгговского узла обратной решетки,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор,  $\mathbf{u}$  — вектор атомного смещения. Отметим здесь, что дифракционные эксперименты проводятся таким образом, чтобы вектор  $\mathbf{u}$  был всегда параллелен вектору рассеяния  $\boldsymbol{\kappa}$ , а волновой вектор  $\mathbf{q}$  был всегда перпендикулярен  $\boldsymbol{\kappa}$ . В этой геометрии измерений проявляются только такие статические смещения ионов в кристалле, которые перпендикулярны волновому вектору, т.е. являются по-



**Рис. 2.** Кривые качания монокристалла  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) в окрестности брэгговского рефлекса (400) вдоль направления  $\langle 011 \rangle$ , полученные при  $T = 300$  (a) и 120 К (b). Точки — экспериментальные данные, штриховые и сплошные линии — профили брэгговских рефлексов и диффузных максимумов соответственно.

перечными. В принципе могут существовать области с двумя вариантами поперечных статических смещений относительно волнового вектора. Таким образом, области поперечных смещений ионов характеризуются как вектором сканирования  $\mathbf{q}$ , так и вектором смещения ионов  $\mathbf{u}$ . Наиболее просто из эксперимента можно оценить размеры искаженных областей вдоль симметричных кристаллографических направлений

$$L = 2\pi/\Delta q_{\text{calc}}, \quad (2)$$

где  $\Delta q_{\text{calc}} = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}$ ,  $\Delta q_{\text{obs}}$  — полуширина наблюдаемого диффузного максимума,  $\Delta q_{\text{inst}}$  — инструментальная полуширина. Приведем сначала линейные размеры искаженных областей в кристалле при комнатной температуре

$$L_1 = 25 \text{ \AA} (\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]), \quad L_2 = 50 \text{ \AA} (\langle 011 \rangle [100]), \\ L_3 = 120 \text{ \AA} (\langle 100 \rangle [011]). \quad (3)$$

В (3) в угловых скобках указано направление вектора  $\mathbf{q}$ , в квадратных скобках — поляризация ионных смещений  $\mathbf{u}$ , перпендикулярных  $\mathbf{q}$ . Из (3) следует, что линейные размеры искаженной области существенно различаются для разных кристаллографических направлений. При этом корреляционная длина  $L$  зависит не только от направления сканирования эффекта рассеяния, но и от направления вектора поляризации относительно однотипного волнового вектора ( $L_1$  и  $L_2$  в (3)).

Этот результат согласуется с информацией по распространению поперечных ультразвуковых волн в направлении  $\langle 110 \rangle$ , полученной в работе [3]. Для волн, поляризованных вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$  и  $[001]$ , скорость распространения ультразвука равна соответственно  $v^2[1\bar{1}0] = \rho^{-1}(c_{11} - c_{12})/2$  и  $v^2[001] = \rho^{-1}c_{44}$ . Экспериментальные результаты [3] свидетельствуют о том, что изменение скоростей  $v[1\bar{1}0]$  и  $v[001]$  с температурой в кристаллах ZnSe и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0025$ ) различно. Изменение  $v[1\bar{1}0]$  в чистом и легированном кристаллах мало, тогда как температурный ход  $v[001]$  в интервале 120–15 К указывает на существенное размягчение упругого модуля  $c_{44}$  в результате легирования кристалла. По нашему мнению, смещения ионов по типу  $\langle 011 \rangle [100]$ , наблюдаемые в диффузном рассеянии нейтронов, имеют непосредственное отношение к формированию модуля  $c_{44}$ . В легированном кристалле возрастают атомные смещения  $L_2$  вдоль  $\langle 011 \rangle [100]$  от 50 Å при 300 К до 120 Å при 120 К (рис. 2). Таким образом, просматривается четкая корреляция между поперечными сдвиговыми смещениями ионов в наноразмерных областях кристалла, полученными из диффузного рассеяния нейтронов, и макроскопическими сдвиговыми смещениями ионов при прохождении поперечных ультразвуковых волн.

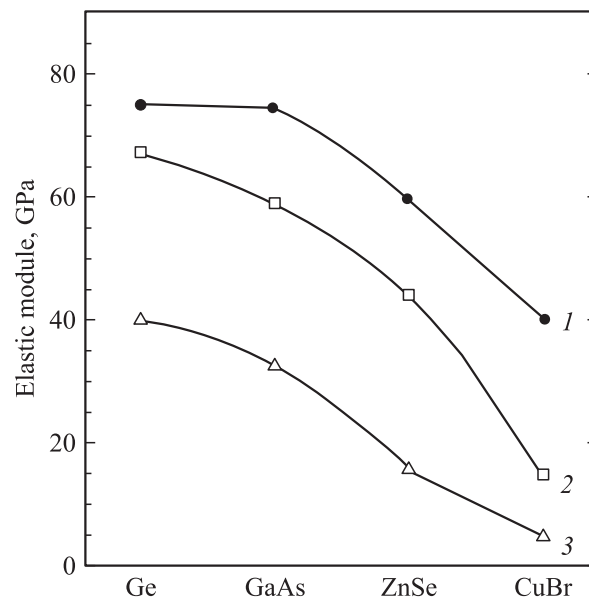
Это позволяет использовать многочисленные экспериментальные данные о сдвиговых свойствах решеток со структурой цинковой обманки, чтобы понять причину изменения стабильности таких решеток и тем самым, возможно, осознать причину понижения сдвиговой ста-

бильности решетки ZnSe при легировании примесью никеля. Решетки ионно-ковалентных кристаллов характеризуются направлением в пространстве  $sp^3$ -связей, их длиной и распределением электронной плотности вдоль связи, влияющими на свойства кристаллов со структурой цинковой обманки [5].

Частоты поперечных акустических фононов на границе зоны Бриллюэна Ge и GaAs лучше согласуются с экспериментом с учетом дальнего действия в ионно-ковалентной решетке, возникающего за счет взаимодействия зарядов на  $sp^3$ -связях между собой и смещения заряда от центра к аниону для GaAs [6].

На рис. 3 представлены упругие модули при 300 К для решеток Ge, GaAs, ZnSe и CuBr [5], имеющих приблизительно равные по длине ионно-ковалентные  $sp^3$ -связи. Видно, что сдвиговые модули  $c_{44}$  и  $(c_{11} - c_{12})/2$  испытывают в этом ряду значительное уменьшение, которое ассоциируется с величиной и положением заряда на связи или, точнее говоря, с перераспределением электронной плотности вдоль  $sp^3$ -связи при переходе в пределах ряда от Ge к CuBr.

Для ионно-ковалентных кристаллов наблюдается отрицательный коэффициент теплового расширения в области температур ниже 100 К [7]. Это означает, что сжатие кристалла при понижении температуры сменяется расширением начиная с некоторого значения температуры (для ZnSe приблизительно с 70 К). Максимальная величина отрицательного коэффициента теплового расширения увеличивается в ряду Ge, GaAs, ZnSe [7]. Таким образом, свойства решеток с ионно-ковалентными связями, в том числе и ZnSe, весьма чувствительны к изменению параметров  $sp^3$ -связей.



**Рис. 3.** Изменение упругих модулей в материалах Ge–GaAs–ZnSe–CuBr. 1 — модуль объемного сжатия  $(c_{11} + 2c_{12})/3$ , 2 — сдвиговый модуль  $c_{44}$ , 3 — эффективный сдвиговый модуль  $(c_{11} - c_{12})/2$ .

Влияние примесей Ni на сдвиговую неустойчивость решетки ZnSe можно качественно объяснить следующим образом. Ni, замещая Zn, отдает два электрона на образование  $sp^3$ -связей. Волновая функция электронов  $d^8$ -конфигурации гибридизуется с  $sp^3$ -связями и искажает их, вызывая изменение направлений и длин связей с ближайшими соседями и дополнительное перераспределение электронной плотности вдоль этих связей, что приводит к смещению ближайших от примесного центра соседей. В модели кластера NiSe<sub>4</sub> эти смещения можно в основном представить как сдвиговые смещения ионов Se тетрагонального и / или тригонального типов. За счет эффективного механизма дальнего действия локальные сдвиговые смещения ионов Se переносятся в соседние ячейки, вследствие чего появляются области поперечных смещений ионов, которые регистрируются методом диффузного рассеяния нейтронов при комнатной температуре. При понижении температуры области сдвиговых смещений ионов решетки расширяются и сливаются, постепенно формируются макроскопические области сдвиговой деформации решетки, характеризующиеся сдвиговым модулем  $c_{44}$ . Нелокальный характер деформации означает, что мы столкнулись с очень сложной проблемой индуцирования крупномасштабных сдвиговых деформаций решетки многоэлектронным 3d-примесным центром в ионно-ковалентных кристаллах. Для ее решения необходимы как детальное экспериментальное исследование структурных искажений решеток соединений II–VI, легированных примесью 3d-металлов, так и расчеты искажений кластеров вида MSe<sub>4</sub> из первых принципов.

В заключение сформулируем основной результат работы. Исследование диффузного рассеяния нейтронов в кристалле Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Se ( $x = 0.0025$ ) впервые выявило существование в широком температурном интервале крупномасштабных поперечных смещений ионов решетки, индуцированных примесью никеля. Приведены аргументы в пользу того, что сдвиговые смещения ионов решетки Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Se возникают за счет гибридизации  $sp^3$ -связей с волновой функцией примеси Ni, имеющей  $d^8$ -конфигурацию. Полученные результаты позволяют поставить принципиально новую проблему — нелокальное воздействие многоэлектронных 3d-примесей на структуру решетки ионно-ковалентных кристаллов.

## Список литературы

- [1] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, G.T. Thaler, R. Frazier, F. Ren, A.F. Hebard, Y.D. Park, D.N. Norton, W. Tang, M. Stavola, J.M. Zavada, R.G. Wilson. *Physica B* **340–342**, 39 (2003).
- [2] V.I. Sokolov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, A.T. Lonchakov, V.V. Gudkov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, N.B. Gruzdev. *Solid State Commun.* **129**, 8, 507 (2004).
- [3] V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev. *J. Electron. Mater.* **33**, 7, 815 (2004).
- [4] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. *Нейтроннография магнетиков*. Атомиздат, М. (1981). С. 194.
- [5] W.A. Harrison. *Electronic Structure and Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bonds*. W.H. Freeman and Company, San Francisco (1980). [У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи*. Мир, М. (1983). Т. 1. 381 с.]
- [6] W. Weber. *Phys. Rev. B* **15**, 10, 4782 (1977).
- [7] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone. *Phys. Rev. B* **24**, 2, 741 (1981).