

03,04,11,16

## Вариативность результирующего поля микродеформаций в кристаллах $Zn_{1-x}V_xSe$ ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ )

© В.И. Максимов, Е.Н. Максимова, Т.П. Суркова

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2017 г.  
В окончательной редакции 28 июня 2017 г.)

Впервые при комнатной температуре проведено подробное нейтронографическое исследование объемных кристаллов  $ZnSe$ , легированных ванадием до содержания, соразмерного с пределом растворимости в полупроводниковой матрице. Получены данные, характеризующие неоднородно-деформированные состояния на базе кубической структурной модификации соединений II–VI. Упрощенный анализ картин уширения дифракционных профилей основных брэгговских рефлексов исследованных кристаллов показывает, что результирующая деформация охватывает макрообъемы, а распределение ионов ванадия в представляемых случаях может иметь значительные отклонения от однородного по объему. Относительно исходной кубической решетки выявлены доминирующие тенденции к симметричным изменениям, предшествующим фазовому расслоению в сильно легированных ванадием кристаллах  $ZnSe$ .

Работа выполнена с использованием УНУ „ИВВ-2М НМК ИФМ“ в рамках государственного задания по теме „Поток“ г.р. № 01201463334 при частичной финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-8-2-2).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45287.004

### 1. Введение

Легированные  $3d$ -примесями соединения  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B^{VI}$  ( $Me^{3d} = V, Cr, Mn, Fe$  и др.,  $B^{VI} = O, S, Se, Te$ ), относящиеся к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП) с матрицами  $A^{II}B^{VI}$ , на протяжении последних двух десятилетий привлекли к себе повышенное внимание и до сих пор остаются интересными объектами для изучения их уникальных свойств [1 и ссылки в работе]. Материалы указанного элементного состава нашли значимое применение в электронно-оптических устройствах [2]. Участвовавшее появление в печати данных о высокотемпературном ферромагнетизме РМП II–VI на базе  $3d$ -ионов, что главным образом относится к образцам с пониженной размерностью [3], подкрепляет идеи о перспективности их использования в устройствах спинтроники [4]. Результаты оптических исследований [5] прямо указывают на то, что при легировании соединений II–VI магнитными ионами с недостроенными  $d$ -,  $f$ -электронными оболочками в исходной кристаллической структуре матриц происходит замещение по катиону.

О дефектности кристаллической структуры в РМП с матрицами II–VI свидетельствует появление неэквивалентных структурных позиций, обнаруживаемых оптическими исследованиями [5]. Сложность в понимании результатов формирования физических свойств разбавляемых магнитоактивными ионами широкозонных полупроводников  $A^{II}B^{VI}$  создает характерная для матриц легирования „капризность синтеза“, заключающаяся в практической невозможности получить „идеальную“

кристаллическую фазу в конечном продукте. Структура реальных кристаллов соединений II–VI допускает локальные нарушения последовательности укладки плотноупакованных слоев, одновременное присутствие кристаллитов кубической и гексагональной модификации в виде тонких пластинок и сростков [6–7]. Ответственным за структурное несовершенство рассматриваемых полупроводниковых кристаллов видится свойственный соединениям полиморфизм, когда основными стабильными модификациями являются цинковая обманка или сфалерит (гранцентрированная кубическая (ГЦК) решетка) и вюрцит (представляемая по принципу гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) структура), моделируемые решетками разных симметрий, но практически не различимые в локальной конфигурации тетраэдрического окружения атомов одного сорта атомами другого сорта [8,9]. (Оценки энергии стабилизации для обеих модификаций в ряду халькогенидов цинка дают весьма близкие значения [10].) Еще одна форма того же круга структурных явлений, характерная для соединений II–VI, — политипия [8]. Одиночные нарушения последовательности укладки атомных слоев в рассматриваемых полупроводниках относятся к дефектам упаковки. Собственные дефекты в „чистых“ матрицах II–VI на сегодняшний день видятся достаточно изученными, информация о них довольно подробно [7,11].

Рассматривая результаты исследований объемных полупроводников II–VI, легированных элементами  $3d$ -ряда на уровне невысоких концентраций [9], когда растворение примеси не вызывает затруднений (тысячные или даже десятитысячные доли в формульной еди-

нице), можно считать, что структурную модификацию в равновесном состоянии определяет матрица легирования. К чему приводит дальнейшее повышение концентрации  $3d$ -ионов в соединениях II–VI пока можно уверенно судить только по замещению ионами марганца — их естественный предел растворимости в  $ZnB^{VI}$ , когда еще можно говорить об однофазности конечного продукта, составляет несколько десятков атомных процентов [5,9]. Известно, что при легировании халькогенидов  $ZnSe$  и  $ZnS$  примесью Mn их кубическая модификация сохраняется до концентраций соответственно  $x \sim 0.35$  и  $0.10$  в формульной единице [9], а с дальнейшим увеличением содержания Mn обнаруживается интервал стабильности только для гексагональной фазы. Превышение предела растворимости  $3d$ -иона с несферической электронной  $d$ -оболочкой в матрице II–VI требует контроля качества синтеза методами, позволяющими выявить в исследуемом образце образовавшиеся преципитаты соответствующего халькогенида  $3d$ -элемента, как правило, в наиболее характерной для них кристаллической модификации со структурным типом NiAs [12].

В настоящей работе была поставлена задача нейтронографического исследования при 300 К тонких деталей кристаллической структуры кристаллов с относительно высоким содержанием легирующей добавки  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ). Полученные нами ранее данные диффузного рассеяния нейтронов на слаболегированных кристаллах дают весомые основания полагать, что внедренные в матрицу II–VI  $3d$ -ионы приносят сильное дестабилизирующее влияние в исходную кристаллическую решетку — формируют протяженные нанонеоднородности, геометрия которых зависит от  $3d^n$ -конфигурации ионов примеси, порождают эффекты самоорганизации в подсистеме искажений [13–16]. С точки зрения структурной нейтронографии, характеризующей именно „объемные“ эффекты в материале, представляемые в рамках настоящей работы результаты выявляют значимость корреляционных связей на атомарном уровне при усреднении на „макромасштабных“ областях.

## 2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые нами [17–20] нейтронографические исследования структурного состояния легированных  $3d$ -элементами кубических соединений  $A^{II}B^{VI}$  с повышенным содержанием магнитоактивной примеси. Конкретно речь пойдет о структуре кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.10$ ), полученных методом химического транспорта из газовой фазы. В рамках указанной методики оказывается возможным синтезировать кристаллы РМП соединений II–VI, достаточного качества для проведения структурных исследований и измерений физических свойств [9,17–20]. Исследованные кристаллы  $Zn_{1-x}V_xSe$  представляли собой кусочки неправильной формы с

линейными размерами  $\sim 0.5$  см в трех взаимоперпендикулярных направлениях.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающего на образец пучка нейтронов, сформированного двойным кристаллом-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили подавить на дифракционной картине кристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики.

## 3. Результаты нейтроножного эксперимента и их обсуждение

Нейтронографическая аттестация кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.10$ ) показала, что основной структурный мотив во всех трех случаях следует считать кубическим. Плоские грани (сколы) при содержании ванадия  $x = 0.01$  с наибольшей вероятностью отвечали плоскостям  $\{100\}$ , при содержании  $x = 0.05$  —  $\{100\}$  и  $\{111\}$ , при  $x = 0.10$  —  $\{111\}$ . Основные картины нейтронной дифракции использованных в работе кристаллов были измерены в обратной решетке на плоскостях  $(111)$ ,  $(001)$  и  $(0\bar{1}1)$ .

В соответствии с нейтронографическими данными, полученными нами ранее на кристаллах  $ZnB^{VI}$ , легированных малым количеством  $3d$ -ионов [13–16], существенный интерес с точки зрения выявления структурных особенностей представляют эффекты диффузного рассеяния в окрестности брэгговских рефлексов ГЦК-фазы. В работах [13–16], посвященных нейтронографическим исследованиям слабо легированных  $3d$ -ионами кристаллов  $ZnSe$ , на основе данных диффузного рассеяния нейтронов было показано, что растворение чужеродного  $3d$ -элемента даже в малых количествах ( $\sim 0.001$ – $0.003$  в формульной единице) может приводить к формированию неоднородных наноразмерных областей в кристаллической структуре двойных полупроводниковых матриц типа II–VI. Нанонеоднородности в структуре составляют сдвиговые атомные смещения. При этом инициирующей причиной их формирования, в общем, предполагается эффект Яна–Теллера как фактор неустойчивости, приносимый недостоенной электронной  $d$ -оболочкой иона переходного металла в электронную структуру, изначально задающую вырожденное основное состояние. Появление диффузного вклада в нейтронное рассеяние, анизотропного вдоль различных кристаллографических направлений в кристалле, при его отсутствии на дифракционных картинах монокристаллов нелегированных матриц рассматривается как признак

сформированности локально-деформированных состояний в кристаллической решетке в результате разбавления чужеродной примесью.

На верхних панелях рис. 1 приведены примеры картин нейтронного рассеяния кристаллом  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01$ ) в окрестности интенсивных брэгговских рефлексов (220) и (400), измеренные в тангенциальных направлениях. Для сравнения, на нижних панелях рисунка мы привели картины рассеяния кристалла  $ZnSe:V$  с содержанием примеси  $x \sim 0.002$  в формульной единице. Пунктирными линиями на рис. 1 изображены профили оснований рефлексов в нелегированном кристалле  $ZnSe$ . Отметим, что относительная интенсивность брэгговских отражений в „чистых“ кристаллах халькогенидов цинка хорошо описывается функциями Гаусса, полуширины которых пропорциональны разориентации блоков мозаики в конкретном соединении и рассматриваются нами в данных экспериментах в качестве инструментальных значений [13–16]. Сплошными кривыми на рис. 1 описаны дополнительные эффекты диффузного рассеяния. Точность описания диффузного вклада в рассеяние для представленных данных лежит в пределах 10%. Во всех изображенных случаях высоты диффузных максимумов приведены в процентном отношении к значениям пиковых интенсивностей соответствующих им структурных рефлексов.

В работах [17–20] показано, что в случае легирования халькогенидов цинка плохо растворяющимися в них  $3d$ -ионами до уровня  $\sim 0.05$ – $0.10$  в формульной единице по сравнению с кристаллами при содержании примеси  $\sim 0.001$ – $0.003$  [13–16], пиковая интенсивность диффузного вклада, измеренная вдоль тангенциальных направлений в окрестности сильных брэгговских рефлексов, возрастает примерно на порядок. При этом меняется и форма вклада. Отмеченный факт справедлив и для кристаллов  $ZnSe$ , разбавляемых ионами ванадия, что видно из сравнения картин рассеяния верхних и нижних панелей рис. 1. При  $x = 0.01$  диффузное рассеяние описывается кривой 3, являющейся суммой двух функций Гаусса 1 и 2, и представляется типичным для случая сильного легирования. Подобные данные, проанализированные в работах [17–20], мы предлагаем интерпретировать как проявление сосуществования двух типов деформированных микрообластей сдвиговых атомных смещений в исследуемой кристаллической решетке. В первый тип входят представленные малой долей в объеме материала одиночные изолированные неоднородно искаженные микрообласти кристаллической структуры (на верхних панелях рис. 1 им соответствует более широкая функция Гаусса 1). Во второй — микрообласти, сформированные перекрытием нескольких областей первого типа (вклад, описываемый на верхних панелях рис. 1 относительно узкими функциями Гаусса 2).

Таким образом, состояние беспорядка локальных искажений кристаллической структуры в образцах  $A^{II}B^{VI}$  с повышенным уровнем легирования  $3d$ -ионами будет характеризоваться двумя параметрами корреляционных

длин —  $L1$  и  $L2$ , обусловленными неоднородно деформированными областями типа 1 и 2 соответственно. Оценки величин указанных параметров из анализа полученных картин диффузного нейтронного рассеяния в окрестности сильных брэгговских рефлексов при описании всех составляющих компонент исключительно функциями Гаусса производятся согласно известным соотношениям [15,21]

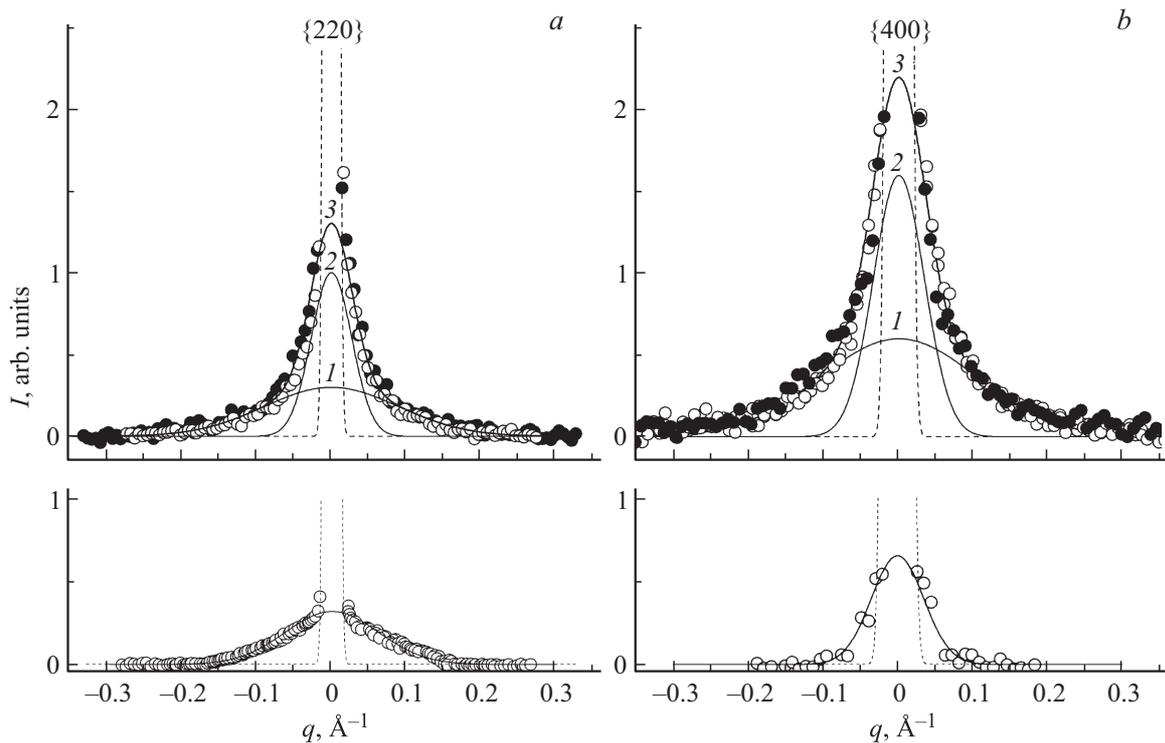
$$\Delta q = (\Delta q_{obs}^2 - \Delta q_{inst}^2)^{1/2}, \quad (1)$$

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

где  $\Delta q_{obs}$  и  $\Delta q_{inst}$  — величины наблюдаемой и инструментальной полуширин,  $\Delta q$  — истинная полуширина диффузного максимума,  $L$  — интересующая корреляционная длина. При этом высота диффузного максимума  $I_m$  пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу наблюдаемых неоднородных образований в кристалле. Основы анализа диффузного вклада в рассеяние нейтронов в окрестности брэгговских рефлексов в случае, когда он обнаруживается при сканировании на монокристаллах вдоль тангенциальных направлений, более детально разобраны в [14,15,21].

Диффузный вклад на картинах рассеяния вдоль тангенциальных направлений в окрестности брэгговских рефлексов исследованных в настоящей работе кристаллов  $ZnSe$ , сильно легированных ванадием, в отличие от случая слабого легирования [14,15], не показывает ярко выраженной анизотропии в значениях полуширин, демонстрируя, подобно данным [20], зависимость интенсивности от принадлежности отражающей плоскости семействам, определяемым кубической симметрией. Во всяком случае, описание диффузного вклада в окрестности рефлексов одного и того же семейства в разных сечениях обратной решетки практически одно и то же. Этот факт наглядно иллюстрируют данные рис. 1 для кристалла  $Zn_{0.99}V_{0.01}Se$ . Вследствие существенного проявления блочности кристалла  $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$  мы не смогли корректно выделить диффузное рассеяние, относимое к неоднородным областям первого типа. По той же причине, измеренные в тангенциальных направлениях в окрестности брэгговских рефлексов картины рассеяния монокристалла  $Zn_{0.90}V_{0.10}Se$  мы смогли проанализировать только для предполагаемой поляризации смещений вдоль  $\langle 110 \rangle$ , т.е. в окрестности достаточно интенсивных рефлексов от плоскостей  $\{220\}$ . Полученные результаты анализа диффузного рассеяния, позволяющие охарактеризовать разные типы сдвиговых смещений, приведены в табл. 1. Величины интенсивностей диффузных максимумов  $I_m$  даны в процентном отношении к пиковой интенсивности соответствующего рефлекса, окрестность которого исследовалась. Во всех случаях значения  $I_m$  отвечают рассматриваемому повышенному уровню легирования кристаллов [16–20].

Для каждого по отдельности определенных выше типов искаженных областей слабая анизотропия кор-



**Рис. 1.** Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговских рефлексов, измеренные в тангенциальных направлениях на кристаллах ZnSe:V. Верхние панели — данные для кристалла  $Zn_{0.99}V_{0.01}Se$ : (a) (220) вдоль  $[1\bar{1}0]$  (светлые кружки) и (022) вдоль  $[100]$  (темные кружки); (b) (400) вдоль  $[010]$  (светлые кружки) и (400) вдоль  $[011]$  (темные кружки). Нижние панели — картины, измеренные на кристалле  $Zn_{0.998}V_{0.002}Se$  (по данным работы [14]): (220) вдоль  $[1\bar{1}0]$  (a) и (400) вдоль  $[011]$  (b).

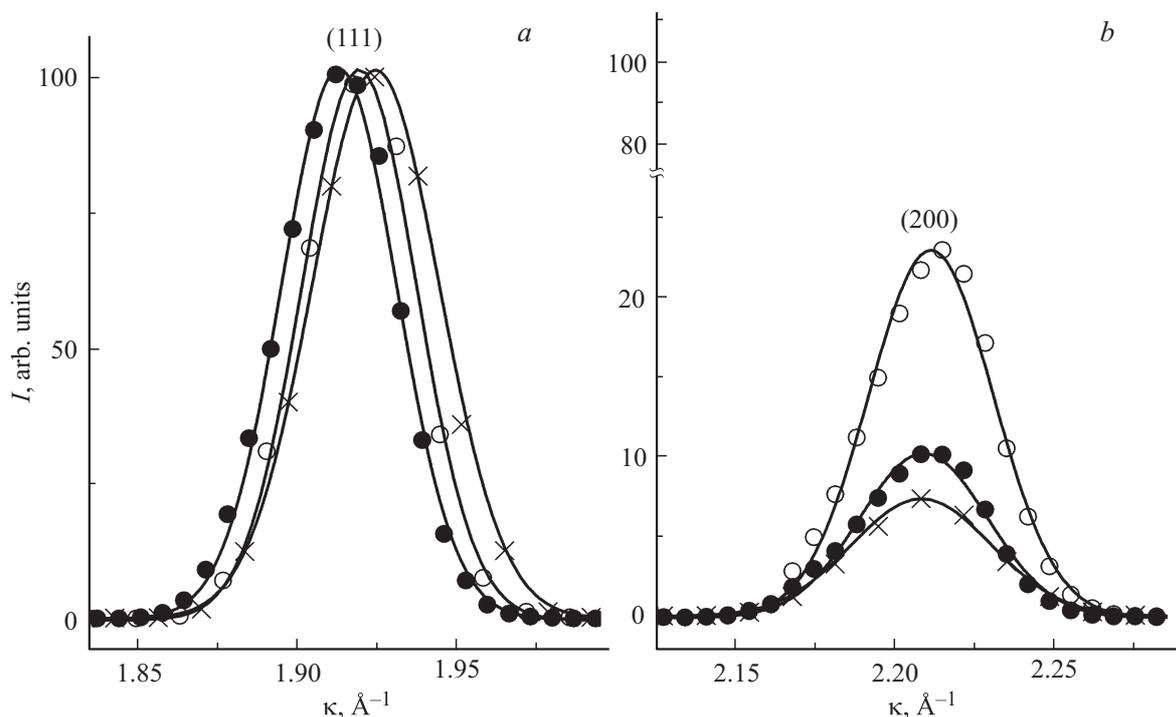
реляционных длин при комнатной температуре не выявляет предпочтение кубической элементарной ячейки к какой-либо определенной деформации. В экспериментальной ситуации при низком уровне катионного замещения ионами ванадия в кристалле ZnSe корреляционные длины, характеризующие области сдвиговых атомных смещений, явно указывают на доминирование тригональных искажений в исходной структуре даже при нормальных условиях [14]. Таким образом, в кристаллах ZnSe с повышением уровня легирования ионами ванадия картина распределения неоднородностей структуры выглядит более хаотично. Как ясно из данных рис. 1 и табл. 1, во всех изученных в представляемой работе случаях диффузный вклад характеризует скорее не „анизотропию протяженности“ наномасштабной неоднородности, а „анизотропию поляризации“ смещений. При этом следует заметить, что линейные размеры более протяженных нанонеоднородностей по порядку величины составляют удвоенную длину единичной области.

Как показано в работах [20,22], информацию о продольных деформациях в сильно легированных  $3d$ -ионами кристаллах РМП II–VI можно получить при сканировании методом  $\theta - 2\theta$  областей обратного пространства вблизи наиболее интенсивных рефлексов. На рис. 2, 3 приведены картины нейтронного рассеяния кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.10$ ), полученные сканиро-

ванием в радиальных направлениях, проходящих через узлы обратной решетки. Рефлексы, попадающие в наш эксперимент в область наилучшего разрешения по отношению к нейтрон-оптическому диапазону поля зрения дифрактометра, удовлетворительно описываются единственной функцией Гаусса (это (111), (200) и даже вплоть до (222) для кристалла с  $x = 0.01$ , что иллюстрируют рис. 2 и 3, a). Брэгговские пики, наблюдающиеся

**Таблица 1.** Высоты максимумов  $I_{m1,2}$ , описывающих диффузный вклад (в процентном отношении к пиковой интенсивности соответствующего рефлекса, в окрестности которого проводилось сканирование), и размеры длинноволновых структурных неоднородностей  $L_{1,2}$  в монокристаллах  $Zn_{1-x}V_xSe$ .

$x$	Направление поляризации смещений	$I_{m1}, \%$	$L_1, nm$	$L_{m2}, \%$	$L_2, nm$
0.01	$\langle 110 \rangle$	0.3	3.5–4	1.0	9.5–10
	$\langle 100 \rangle$	0.6	2.5–3	1.5	7–7.5
0.05	$\langle 110 \rangle$	—	—	$\sim 0.6$	$\sim 10$
	$\langle 100 \rangle$	$\sim 0.2$	$\sim 3$	0.8	6.5–7
	$\langle 211 \rangle$	$\sim 0.3$	—	$\sim 1.4$	—
0.10	$\langle 110 \rangle$	0.3	3.5–4.5	1.2	8.5–9.5



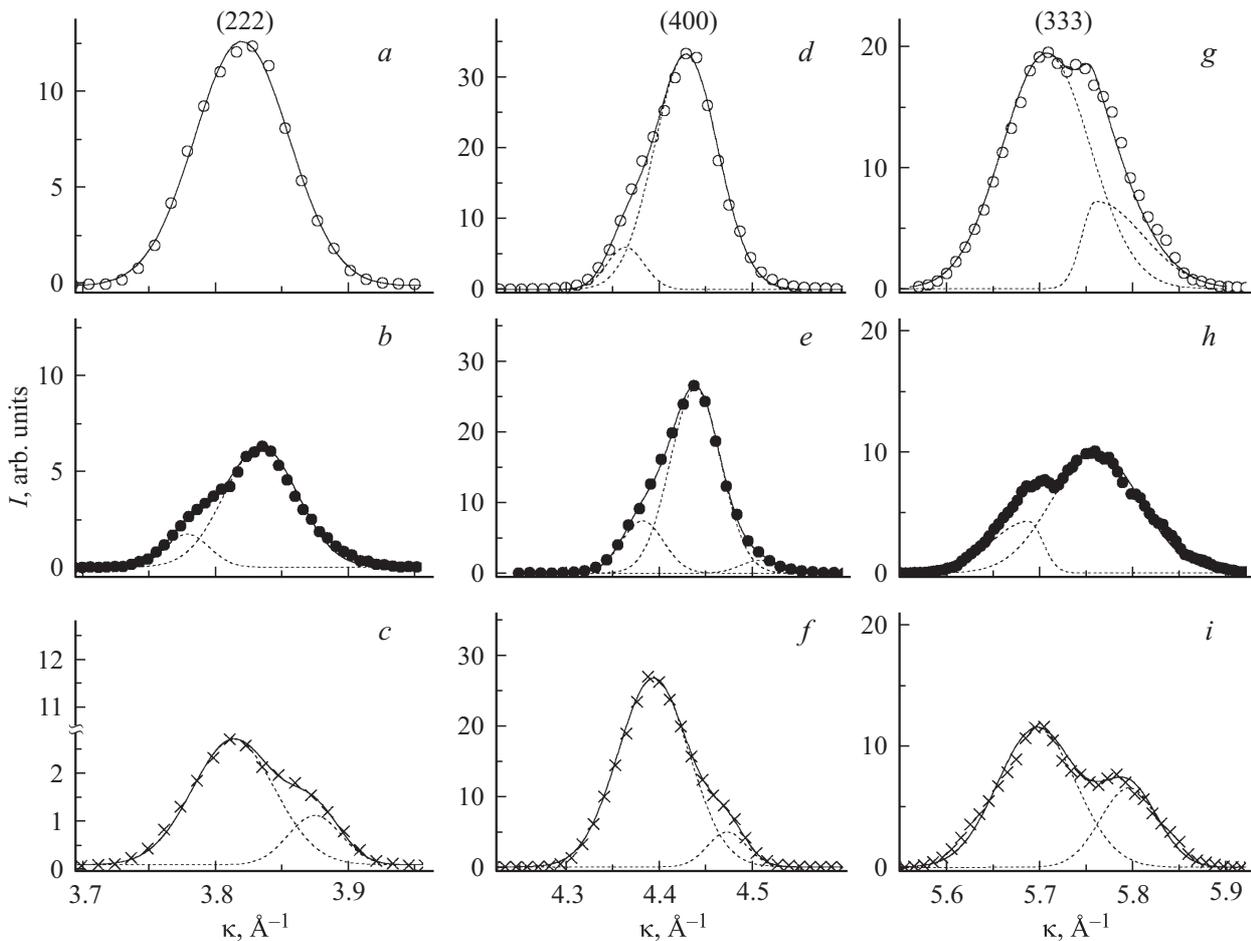
**Рис. 2.** Картины нейтронной дифракции монокристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$ , измеренные при 300 К относительно узлов обратной решетки (111) (а) и (200) (б) в радиальных направлениях:  $x = 0.01$  (светлые кружки), 0.05 (темные кружки) и 0.10 (крестики). Сплошными кривыми проведены функции Гаусса, описывающие соответствующие профили.

при бóльших углах скольжения, включая отражения от плоскостей  $\{220\}$ , показывают асимметрию или расщепление на компоненты при аномальном уширении их профилей (рис. 3). Профили рефлексов от  $\{220\}$  могут демонстрировать разные формы по отношению ко всему семейству (описываемые симметричными гауссианами, либо выделением дополнительного слабого компонента слева или справа), что показано в работе [22] и что требует более тщательного анализа. Остальные же рефлексы, предполагающие аномалии, в настоящей работе выглядят типично для каждого конкретного семейства плоскостей в рамках отдельно рассматриваемого кристалла с указанным для него содержанием ванадия.

Профили брэгговских пиков на рис. 2, 3 нормированы для каждого образца к пиковой интенсивности самого яркого рефлекса (111) кубической структуры. Как видно из представленных данных, по мере уменьшения межплоскостного расстояния для кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  с повышением концентрации примеси происходит ослабление пиковой интенсивности одноименных отражений в ряду  $x = 0.01, 0.05, 0.10$ . Обнаруженная корреляция дифракционных данных с содержанием примеси однозначно указывает на усиление дестабилизации структуры с ростом количества легированных чужеродных ионов в кристалле.

Аномальные формы профилей отражений, представленные на рис. 3, характерны для кристаллов  $ZnSe$  с повышенным уровнем легирования  $3d$ -ионами [20,22] и, из самых общих соображений [11,21], обусловлены внут-

ренними деформациями. Для исследованных в настоящей работе кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  в наибольшей степени характерно, что при меньшем содержании примеси ( $x = 0.01, 0.05$ ) для адекватного описания компонент рассеяния приходится вводить асимметричные функции, тогда как с дальнейшим повышением легирования ( $x = 0.10$ ) форма профиля достигается суммированием функций Гаусса. Полагая, что в основе появления компонент рассеяния (рис. 3) лежат тенденции к изменениям соответствующих межплоскостных расстояний, мы провели упрощенный анализ экспериментальных профилей пиков, частью представленный в табл. 2. Во всех случаях описания обсуждаемых экспериментальных данных значения коэффициента детерминации  $r^2$  были не хуже 0.97. Соотношения между „интегральными эффектами“ для использованных в описании компонент оценивались с помощью модели „плоских фигур“. Данные в табл. 2 для рефлексов (222), (400), (333) соответствуют профилям, представленным на рис. 3, поскольку габариты функций, описывающих перечисленные рефлексы от плоскостей, принадлежащих соответствующему семейству, для каждого кристалла менялись от рефлекса к рефлексу незначительно. Последнее оказалось справедливым и для рефлексов (133), (422), извлеченные характеристики которых для кристаллов с  $x = 0.01$  и 0.05 также содержатся в табл. 2. Параметр  $a$  кубической элементарной ячейки вычислялся для каждого кристалла через „центры тяжести“ рефлексов, с использованием



**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции монокристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$ , измеренные при 300 К относительно узлов обратной решетки в радиальных направлениях: (222) вдоль [111] (*a, b, c*), (400) вдоль [100] (*d, e, f*), (333) вдоль [111] (*g, h, i*) в зависимости от содержания примеси:  $x = 0.01$  (светлые кружки), 0.05 (темные кружки) и 0.10 (крестики). Пунктиром показаны компоненты, моделирующие профиль брэгговского рефлекса, сплошной кривой указан итоговый результат профильного анализа.

всех измеренных данных, по всему диапазону видимости дифрактометра.

Приведенные в табл. 2 значения параметра  $a$ , характеризующиеся в нашем эксперименте аномально высокой величиной относительной ошибки для всех трех кристаллов, несколько выше значения из работы [23], вошедшего в дифрактометрический стандарт для  $ZnSe$ . Повышенные параметры элементарной ячейки и высокая величина ошибки в их определении в рамках нашего эксперимента могут быть связаны только с дестабилизированными состояниями структуры. Как видно из данных табл. 2, при росте содержания примеси в образцах происходит усиление уширения рефлексов в „дальних углах“. Указанный факт для кристалла с наибольшим количеством ванадия, т. е.  $x = 0.10$ , сильнее отразился на результате расчетов параметра  $a$ , судя по величине характеризующей его ошибки.

Как видно из данных рис. 3 и табл. 2, при анализе сложных форм рефлексов кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$ , измеренных в радиальных направлениях, в преобладающих случаях определена наибольшая компонента

расщепления. При этом „меньшие“ компоненты имеют относительно нее разные возможности расположения для разных отражений. Так, например, для рефлексов от плоскостей {400} кристалла  $Zn_{0.99}V_{0.01}Se$  „слабый“ компонент расположен слева от наибольшего, что упрощенно можно интерпретировать как преобладание деформации растяжения вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ . Из анализа рефлексов {333} того же кристалла, напротив, выделяется „компонента сжатия“ (рис. 3, *g*).

Поскольку картины расщепления рефлексов в ряде случаев показывают соизмеримые по интегральной интенсивности асимметричные компоненты, что особенно ярко проявилось на профилях (133) и (422) для кристалла  $Zn_{0.99}V_{0.01}Se$ , дифракционные характеристики деформации в табл. 2 нами определялись двояко: как максимально возможный модуль относительного смещения плоскостей через разность межплоскостных расстояний, вычисленных из положений центров тяжести компонент, и как „деформация“, вычислявшаяся через разность межплоскостного расстояния, определяемого меньшей компонентой и параметром  $d$ , определяемым

**Таблица 2.** Результаты профильного анализа измеренных в продольных направлениях структурных брэгговских рефлексов кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  (выборочно)

$x$	$a^*$ , Å	Рефлекс	FWHM, Å <sup>-1</sup>	$\langle d \rangle^{**}$ , Å	Компонент расщепления**	$\kappa_1$ , Å <sup>-1</sup>	FWHM <sub>i</sub> , Å <sup>-1</sup>	$I_i$ , %	Максимально возможный модуль микродеформации, $ \langle \Delta d/d_i \rangle $	Относительная деформация $\langle \epsilon \rangle$ , %
0.01	$5.687 \pm 0.010$	111	0.042	3.2725	Не расщеплен	—	—	—	—	—
		200	0.047	2.8350	» »	—	—	—	—	—
		222	0.081	1.6405	» »	—	—	—	—	—
		400	0.100	1.4215	меньший, симметр. большой, симметр.	4.3650 4.4265	0.055 0.078	20 80	0.015	1.2
		331	0.118	1.3070	левый, асимметрич. правый, асимметрич.	4.7760 4.8260	0.060 0.070	45 55	0.010 0.011	0.5 -0.5
0.05	$5.686 \pm 0.006$	111	0.042	3.2775	Не расщеплен	—	—	—	—	—
		200	0.047	2.8450	» »	—	—	—	—	—
		222	0.075	1.6410	меньший, симметр. большой, симметр.	3.7790 3.8345	0.038 0.063	15 85	0.015	1.3
		331	0.107	1.3070	меньший, асимметр. большой, симметр.	4.7710 4.8100	0.055 0.089	15 85	0.008	0.7
		422	0.115	1.1615	меньший, асимметр. большой, симметр.	5.3675 5.4150	0.059 0.087	20 80	0.009	0.7
0.10	$5.691 \pm 0.012$	111	0.045	3.2630	Не расщеплен	—	—	—	—	—
		200	0.052	2.8465	» »	—	—	—	—	—
		222	0.106	1.6415	большой, симметр. меньший, симметр.	3.8130 3.8745	0.077 0.049	80 20	0.016	-1.2
		400	0.093	1.4275	большой, симметр. меньший, симметр.	4.3930 4.4710	0.089 0.050	90 10	0.017	-1.6
		333	0.167	1.0965	большой, симметр. меньший, симметр.	5.6970 5.7950	0.099 0.074	70 30	0.017	-1.2

Примечание. \* Для параметра  $a$  приведены значения относительной ошибки:  $a = \langle a \rangle \pm \Delta a$ , где  $\Delta a = \frac{\sum |\langle a \rangle - a_i|}{n}$ .

\*\* Среднее значение межплоскостного расстояния  $d$  рассчитывалось по данным от всех измеренных рефлексов указанного для них семейства плоскостей.

центром тяжести пика. Как видно из табл. 2, модули относительных деформаций, полученные в рамках упрощенного анализа дифракционных данных для кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$ , лежат в пределах 0.5–1.6% — с незначительно выраженной тенденцией к повышению с ростом содержания примеси.

Анализ рефлексов от двух плоскостей {400}, измеренных вдоль  $\langle 100 \rangle$  на кристалле  $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$ , выявил дополнительные вклады в рассеяние, равноотстоящие справа и слева от основной компоненты и показанные

на рис. 3,  $e$  пунктиром. В рамках нетрадиционной кристаллографии, присутствие в окрестности исследуемого рефлекса подобных спутников с близкими по значениям характеристиками следует понимать как указание на длинноволновую модулированную структуру. Тонкие особенности обратной решетки легированных  $3d$ -ионами соединений II–VI уже были описаны нами на примере кристаллов  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ) [16] и  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.050$ ) [20], когда формирование длинноволновой сверхструктуры регистрировалось вдоль направлений

$\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  соответственно. Подобно данным [16,20], на рис. 3, *e* видны небольшие различия сателлитов в окрестности рефлекса (400) по интенсивности, что указывает на слабое отклонение оси длинноволновой модуляции от направления [100]. Из наших результатов нейтронографического исследования, период модулированной структуры в кристалле  $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$  при комнатной температуре составляет  $\cong 10$  nm. Учитывая данные работ [16,20], на проявление признаков длинноволновых модуляций в кристаллах  $ZnSe$  при повышенном легировании  $3d$ -ионами с сильным дестабилизирующим влиянием, принимая во внимание результаты настоящей работы, существенно влияет неоднородное поле микродеформаций.

Представленные данные, характеризующие дестабилизированное состояние кристаллической решетки кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$ , указывают на то, что обнаружение методом нейтронной дифракции признаков деформации структуры сфалерита возможно вследствие формирования корреляционных связей между отдельными атомными смещениями при возникновении структурно-искаженных нанообластей. „Дифракционные“ значения величин относительных деформаций, полученные в нашем эксперименте, являются достаточно высокими в сопоставлении с характеристиками нагружения чистого, весьма хрупкого, материала  $ZnSe$  [24]. В случае повышенного легирования  $ZnSe$  ванадием корреляции между единичными атомными смещениями развиваются на базе кубической симметрии только отчасти, о чем свидетельствует однотипность дифракционных картин по отношению к отдельным семействам кристаллографических плоскостей. Соотношения „дифракционных характеристик“ деформации указывают на существенную неоднородность деформационного поля в исследованных кристаллах. Величины сжатий (растяжений) не могут быть равны нулю при усреднении в макромасштабных областях реальной структуры кристалла.

Асимметрия вкладов в рассеяние, представленная на рис. 3, моделировалась двумя полугауссианами, с разными полуширинами левой и правой половин. Необходимость введения асимметричных компонент в описание результатов радиального сканирования рефлексов кристаллов с  $x = 0.01$  и  $0.05$  может трактоваться как появление в объеме когерентно рассеивающих областей внутренних „границ“, из-за которых угол падения нейтронного пучка на „образец“ отличен от  $90^\circ$  [25,26]. Другими словами, асимметрия вкладов на рис. 3 может означать многочисленные, по сравнению с идеальной укладкой атомов, структурные искажения, при которых отражающая плоскость оказывается изогнутой. Подходы к анализу нейтронного рассеяния от изгибаемых кристаллов приведены в работах [25–28]. В простейшем случае изгиб отражающей плоскости, заключающийся в непрерывном повороте отдельных кристаллитов относительно некоторой оси, при „несогласованности“ фокусировки с геометрическими параметрами дифракционной установки приводит к смещению, и к асимметрии

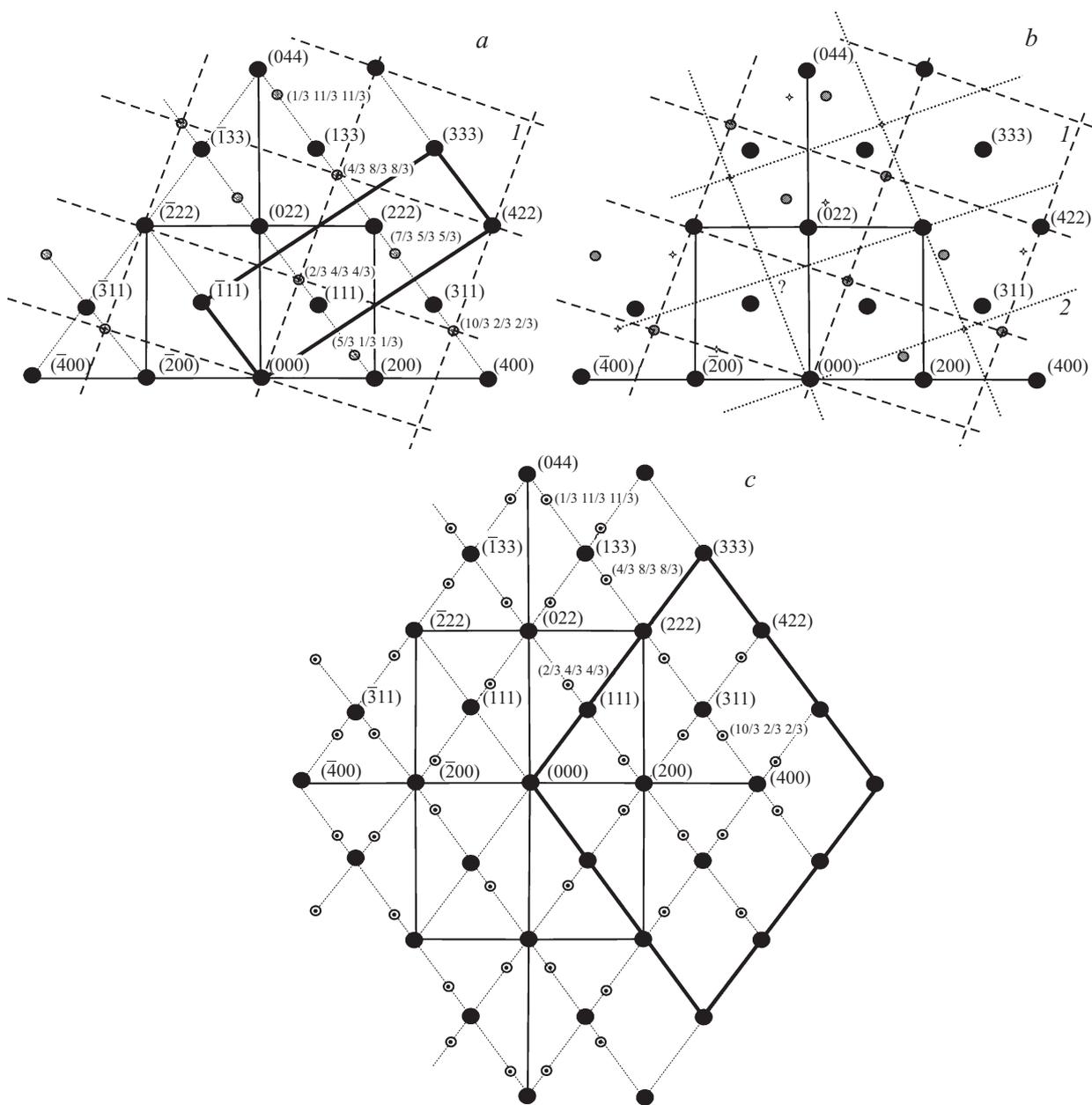
детектируемого рефлекса. Для наших кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01; 0.05$ ) обнаруженный эффект, на качественном уровне, можно понимать как признак неоднородного распределения легированных ионов ванадия в объеме материала. Действительно, если внедренный ион  $V^{2+}$  оказывает сильное дестабилизирующее влияние на кубическую структуру халькогенида цинка, генерируя искаженную нанообласть, то по мере повышения содержания „разрушающей“ примеси проявления признаков „изгиба“ решетки становятся наиболее вероятными, когда примесь сконцентрирована локально, продуцируя „наложение“ искажений, повышение степени структурного беспорядка и, как следствие, локальный рост величины деформации. Сформулированная таким образом гипотеза нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Данные настоящей работы дополняют сведения о коротковолновых когерентных эффектах с волновым вектором

$$k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a \quad (3)$$

( $a$  — параметр кубической элементарной ячейки), наблюдаемых на картинах рассеяния нейтронов кристаллами II–VI при их сильном легировании  $3d$ -ионами [17–20]. Напомним, что появление названных эффектов мы интерпретируем как признаки зарождения предпереходного состояния ГЦК–ГПУ в кристаллах рассматриваемых РМП. На рис. 4 приведены полученные в рамках нашего нейтрон-дифракционного эксперимента схемы расположения „дополнительных“ узлов, определяемых векторами (3) в обратной решетке сечением плоскостью  $(0\bar{1}1)$  для всех трех исследованных кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.10$ ).

Из схемы рис. 4, *a* нетрудно обнаружить, что попарно взятые радиус-векторы сверхструктурных позиций и положений структурных узлов типа  $(5/3 \ 1/3 \ 1/3)$  и  $(111)$ ,  $(2/3 \ 4/3 \ 4/3)$  и  $(200)$ ,  $(10/3 \ 2/3 \ 2/3)$  и  $(222)$ , и т.д., равны. При обсуждении рассеяния нейтронов на кристаллах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  в [9] подобные наблюдаемые позиции с векторами (3) вполне резонно интерпретируются как результат от двойниковых включений, плоскостью двойникования в которых является плоскость плотной упаковки (111), а направлением сдвига —  $[\bar{2}11]$ . Анализ политипии соединений II–VI [29 и ссылки в работе] показывает, что основная черта дифракции — перераспределение интенсивности структурных пиков вследствие увеличения периода вдоль „гексагональной“ оси  $c$ . Таким образом, наблюдение дополнительных монокристалльных отражений, соответствующих на рис. 4 узлам (3) в обратном пространстве, может указывать на формирование политипных последовательностей укладки атомных слоев с периодом, кратным 3. Следовательно, узлы системы (3), обнаруживаемые в плоскости  $(0\bar{1}1)$  кристаллов  $ZnSe$  с повышенным уровнем легирования магнитоактивными  $3d$ -ионами, не являются „чисто“ сверхструктурными. Для исследованных в настоящей работе кристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  „сверхструктурная



**Рис. 4.** Картины обратной решетки ГЦК монокристаллов  $Zn_{1-x}V_xSe$  в сечении плоскостью  $(0\bar{1}1)$ , уточненные в результате нейтронографического эксперимента. Темными кружками обозначены основные узлы. При содержании ванадия  $x = 0.01$  (a) заштрихованными кружками обозначены дополнительные узлы, образующие подрешетку  $I$ . При содержании ванадия  $x = 0.05$  (b) дополнительные узлы, формирующие подрешетку  $2$ , обозначены звездочками. При содержании ванадия  $x = 0.10$  (c) все наблюдаемые систематические дополнительные узлы обозначены кружками с точкой (более тонкие эффекты (расщепления, узлы длинноволновых модулированных структур) из соображений наглядности опущены). Жирными линиями на схемах  $a$  и  $c$  проведены результирующие элементарные ячейки.

природа“ обсуждаемых слабых диффузных максимумов, относящихся к плоскости  $(0\bar{1}1)$ , проявляется, главным образом в том, что соотношения их интенсивностей не соответствуют соотношениям интенсивности брэгговских пиков основной структуры.

Следуя описанию эффекта, предложенному в [9], для кристалла  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.01$ ) система узлов (3) в плоскости  $(0\bar{1}1)$  представляет собой „подрешетку“ (про-

веденную пунктиром и обозначенную  $I$  на рис. 4, a), которая оказывается повернутой относительно основной решетки на „кубический“ угол между плоскостями  $\{111\}$ , равный  $109.47^\circ$ . Если принять систему дополнительных узлов (3) на рис. 4, a за сверхструктурные, то проекция результирующей элементарной ячейки, выделенная на схеме прямоугольником, указывает на тенденцию к „гексагональности“ установившегося структурного мотива.

Экспериментально, для кристалла  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.05$ ) в плоскости  $(0\bar{1}1)$  наблюдаются две „повернутые“ подрешетки (проведенные пунктиром и точечным пунктиром, соответственно обозначенные 1 и 2 на рис. 4, b). Узлы типа (3) для геометрического порядка 1, при их интенсивности, приближающейся к  $10^{-2}$  по отношению к интенсивности основных структурных узлов, на порядок ярче, чем у подсистемы 2. В случае кристалла с  $x = 0.10$  дополнительные максимумы, относящиеся к системе (3), с учетом их расщепления [19] имеют соизмеримые интенсивности для обоих подрешеток, выделенных на рис. 4, b. На схеме рис. 4, c, представляющей положения основных и дополнительных узлов на плоскости  $(0\bar{1}1)$  образца  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x = 0.10$ ), не считая принципиальным рассмотрение деталей расщепления, след результирующей „элементарной ячейки“ (выделенный четырехугольник) указывает на ее „тригональность“. Причем „утроение“ периода „узора“ расположения узлов в обратном пространстве вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$ , означающее уменьшение периода в реальном пространстве в 3 раза, может подразумевать субструктуру, элементарной ячейкой в которой легко усмотреть куб, построенный на координационном тетраэдре, деформирующемся вдоль своей пространственной диагонали. Последний вывод находится в полном согласии с представлением о том, что магнитоактивные  $3d$ -ионы с недостроенной несферической  $d$ -электронной оболочкой при их легировании в соединение II–VI оказывают сильное дестабилизирующее влияние на исходную решетку матрицы, когда эффект Яна–Теллера играет „затравочную“ роль.

#### 4. Заключение

В работе впервые проведено нейтронографическое исследование при комнатной температуре, позволяющее выявить различия в тонких деталях реальной кристаллической структуры в серии объемных кубических кристаллов РМП с матрицей  $ZnSe$  с высоким уровнем легирования ионами ванадия. Показано, что интенсивности диффузного вклада в окрестностях сильных брэгговских рефлексов вдоль тангенциальных направлений зависят от уровня легирования и характеризуют степень повреждения кристаллографических плоскостей в исходной структуре из-за существенного усиления беспорядка среди атомных смещений с приближением содержания примеси к естественному пределу растворимости. Аномальные формы профилей измеренных нейтрон-дифракционных картин сильных брэгговских рефлексов ГЦК-фазы обусловлены действием результирующего неоднородного поля микродеформаций, носящего вариативный характер со слабо выраженной зависимостью от концентрации легированной примеси, оказывающей сильное дестабилизирующее влияние на исходную кристаллическую структуру. Вне зависимости от того, преобладают ли в дифракционных характеристиках указания на „растяжение“ или „сжатие“, оценка параметра  $a$  кубиче-

ской элементарной ячейки исследованных кристаллов сопряжена с существенно высокой величиной ошибки в рамках использованного дифракционного метода исследования. С точки зрения структурной нейтронографии выявленная статистика подчеркивает, что обобщенный анализ картин рассеяния, полученных в настоящем эксперименте на кристаллах с повышенным содержанием примеси, дает информацию не о „собственном“ деформирующем влиянии ионов ванадия в кристаллической решетке, а характеризует увеличение объема, связанного со множественными повреждениями структуры на локальном уровне. Структурное состояние, предшествующее фазовому переходу ГЦК–ГПУ с повышением уровня легирования  $3d$ -примесью с сильным дестабилизирующим влиянием, имеет деформационную природу и может быть обусловлено несколькими причинами, связанными с „капризностью“ синтеза исходного полупроводникового материала: усилением двойникования, зарождением политипных последовательностей укладки двойных атомных слоев в плотную упаковку, формированием сверхструктуры типа смещения. При этом расположение в обратном пространстве дополнительных узлов с волновыми векторами  $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a$  ( $a$  — параметр кубической элементарной ячейки) в сечениях плоскостями  $\{110\}$ , образуя повернутые относительно основной структуры подрешетки, указывает на субструктуры, для которых при содержании ванадия  $x = 0.01$  выражена гексагональность, сменяющаяся на тригональную симметрию результирующей картины с повышением концентрации до  $x = 0.10$ .

Авторы выражают благодарность Е.В. Шалаевой (ИХТТ УрО РАН) за проявленный интерес к работе и полезную дискуссию.

#### Список литературы

- [1] I. Radevici, N. Nedeoglo, K. Shushkevich, H. Huhtinen, D. Nedeoglo, P. Paturi. *Phys. B* **503**, 11 (2016).
- [2] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, C. Kim. *Laser & Photon. Rev.* **4**, 21 (2010).
- [3] P. Kaur, S. Kumar, A. Singh, C.L. Chen, C.L. Dong, T.S. Chan, K.P. Lee, C. Srivastava, S.M. Rao, M.K. Wu. *Superlattices Microstruct.* **83**, 785 (2015).
- [4] T. Dietl, H. Ohno. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).
- [5] В.Ф. Агекян. *ФТТ* **44**, 11, 1921 (2002).
- [6] А.С. Пашинкин, Г.Н. Тищенко, И.В. Корнеева, Б.Н. Рыженко. *Кристаллография* **5**, 2, 261 (1960).
- [7] Ю.Ю. Логинов, П.Д. Браун, К. Дьюроуз. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках  $A_2B_6$ . Логос, М. (2003). 304 с.
- [8] М.П. Шаскольская. *Кристаллография*. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [9] Полуманитные полупроводники. / Пер. с англ. / Под ред. Я. Фурдыны, Я. Косуца. Мир, М. (1992). 496 с.
- [10] Yeh Chin-Yu, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
- [11] M.T. Sebastian, P. Krishna. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **14**, 103 (1987).

- [12] G. Krishnaiah, N. Madhusudhana Rao, D. Raja Reddy, B.K. Reddy, P. Shreedhara Reddy. *J. Crystal Growth* **310**, 26 (2008).
- [13] T.P. Surkova, S.F. Dubinin, V.I. Maximov, S.A. Lopez-Rivera. *Physica Status Solidi C* **9**, 8–9, 1830 (2012).
- [14] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко. *Поверхность* **2**, 9 (2013).
- [15] 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).
- [16] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, А.В. Королев. *ФТТ* **55**, 10, 1912 (2013).
- [17] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. *ФТТ* **56**, 5, 878 (2014).
- [18] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. *ФТТ* **56**, 7, 1272 (2014).
- [19] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. *ФТТ* **56**, 12, 2311 (2014).
- [20] В.И. Максимов, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко, Е.Н. Юшкова. *ФТТ* **58**, 4, 633 (2016).
- [21] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. *Нейтроннография магнетиков*. Атомиздат, М. (1981). 194 с.
- [22] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. *Кристаллография* **61**, 127 (2016).
- [23] H. Mc Murdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, Y. Zhang. *Powder Diffraction* **1**, 345 (1986).
- [24] Н.Н. Колесников, Е.Б. Борисенко, А.В. Тимонина, Д.Н. Борисенко, С.И. Божко. В сб. XLVII Междунар. конф. „Актуальные проблемы прочности“. Матер. конф. Ч. 2. ИД „Диалог культур“, Нижний Новгород (2008). С. 142.
- [25] P. Mikula, J. Kulda, M. Vrána, B. Chalupa. *J. Appl. Cryst.* **17**, 189 (1984).
- [26] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat. *J. Appl. Cryst.* **27**, 892 (1994).
- [27] D.M. Töbrens, M. Tovar. *Appl. Phys. A* **74** [Suppl.], S136 (2002).
- [28] P. Mikula, R.L. Peng. *Appl. Phys. A* **74** [Suppl.], S204 (2002).
- [29] E. Michalski, M. Demianiuk, S. Kaczmarek, J. Żmija. *Acta Phys. Polonica A* **58**, 711 (1980).