

03,05

## Структурные деформации кубической решетки кристалла $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ( $x = 0.001$ )

© В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 23 ноября 2011 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовалось структурное состояние кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ). Обнаружено, что дифракционные картины кубического кристалла содержат области диффузного рассеяния, сосредоточенные в окрестности сильных брэгговских рефлексов. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены локальными поперечными смещениями атомов кристаллической решетки, индуцированные ионами железа, для которых в соединении  $ZnSe$  существует статический эффект Яна-Теллера тетрагонального типа.

Работа выполнена при частичной поддержке государственного контракта Министерства образования и науки № 16.518.11.7032, программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 09-Т-2-1012 УрО РАН), госконтракта № 02.518.11.7119 и при финансовой поддержке ОУС по физико-техническим наукам УрО РАН (грант № 1-М).

### 1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям полупроводниковых соединений  $Zn_{1-x}Me_xSe$  ( $Me^{2+}$  —  $3d$ -элемент), которые относятся к широкому классу веществ группы  $A^2B^6$ . Главным образом он связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе указанных выше и родственных им соединений. Эти вещества принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Ранее было установлено [1,2], что магнитные состояния РМП в массивном кристалле и в тонкой пленке существенно различаются. В массивных монокристаллах РМП обменные взаимодействия между ближайшими ионами  $Me^{2+}$  являются антиферромагнитными, а в тонких пленках топология размещения  $Me^{2+}$  в решетке обуславливает ярко выраженный ферромагнитный характер. Отметим здесь, что РМП на базе соединения  $ZnSe$  имеют кубическую структуру. В наших работах [1–3] было подробно исследовано структурное состояние массивных кубических кристаллов  $Zn_{1-x}Me_xSe$  ( $Me^{2+}$  —  $3d$ -элемент), в которых в качестве легирующих элементов  $Me^{2+}$  использовались  $Ni^{2+}(d^8)$ ,  $Cr^{2+}(d^4)$ ,  $V^{2+}(d^3)$ ,  $Mn^{2+}(d^5)$ .

Методом дифракции тепловых нейтронов было установлено, что в соединениях рассмотренных выше имеют место в широкой температурной области два типа локальных ян-теллеровских искажений кристаллической решетки: 1 — нанодеформации тригонального типа, обусловленные ионами  $Ni, V$ ; 2 — искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами  $Cr$ . Ионы двухвалентного марганца не относятся к классу ян-теллеровских, поскольку их электронная  $d^5$ -оболочка в тетраэдрическом окружении ионов селена является сферически симметричной.

Для того чтобы получить более полное представление о влиянии  $3d$ -элементов на локальную структуру массивных кристаллов  $ZnSe$ , в настоящей работе в качестве легирующего элемента использовался ион  $Fe^{2+}(d^6)$ .

### 2. Образцы и методика эксперимента

Кристалл  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) был выращен нами из расплава под давлением инертного газа. Образец имел форму параллелепипеда с характерными размерами 0.4 и 0.8  $cm^2$ . Большие плоские грани образцов соответствовали  $\{110\}$  плоскостям кубической ячейки кристалла.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов ( $\lambda$ ), сформированная двойным кристалл-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1,57 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов существенно повышают чувствительность нашей нейтронографической методики. Измерения картин нейтронной дифракции кристалла проводились при температурах 78 и 300 К.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Как отмечалось во Введении, в работах [1–3] содержится информация о неоднородных деформациях кубической кристаллической решетки соединений  $Zn_{1-x}Me_xSe$  ( $Me^{2+}$  —  $3d$ -элемент). Для нас наибольший интерес представляют сведения о том, что искаженные

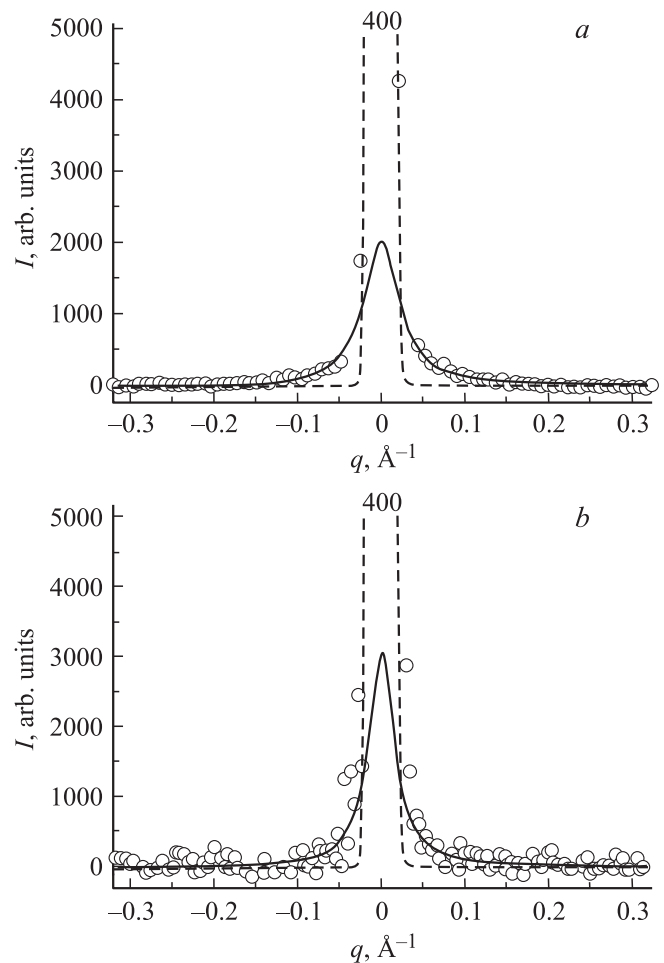
микрообласти имеют эллипсоидальную форму, длинные оси которых располагаются либо вдоль  $\{110\}$  (тригональный тип деформаций), либо вдоль  $\{100\}$  (тетрагональный тип деформаций). В этой связи представляется весьма важной экспериментальная ситуация в кристалле  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ).

Напомним последовательность определения типа локальных наноразмерных деформаций. Прежде всего, необходимо выделить на дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния, обусловленные неоднородными искажениями кристаллической решетки. Далее требуется определить характерные размеры структурных неоднородностей вдоль высоко симметричных кристаллографических направлений. Затем сопоставить эти величины с ранее известными значениями и уже после этого установить влияние легирующего элемента на локальные деформации исходной кубической решетки.

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением  $\mathbf{K} = (\mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q})$  [4], где  $\mathbf{K}$  — вектор рассеяния,  $\mathbf{V}_{hkl}$  — вектор узла обратной решетки,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором  $\mathbf{u}$ . Из общих соображений логично предположить, что квазистатические смещения ионов в кристаллической решетке относительно  $3d$ -элемента могут осуществляться как вдоль, так и поперек радиального направления. Или, другими словами, локальные деформации вблизи примесного иона могут иметь продольную и поперечную компоненту. В нашем эксперименте хорошее угловое разрешение удалось обеспечить только для корректного выделения на дифракционной картине эффектов диффузного рассеяния, обусловленных поперечными квазистатическими смещениями ионов ( $\mathbf{u}_\perp$ ). Именно эти типы локальных смещений, как было установлено в работе [3], являются причиной существенного смягчения сдвигового модуля тригонального типа  $C_{44}$  в кристалле  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) и сдвигового модуля тетрагонального типа  $(C_{11} - C_{12})/2$  в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.0029$ ). Итак, отметим еще раз, что на дифракционной картине кристаллов, легированных ян-теллеровскими  $3d$ -ионами, необходимо выделить области диффузного рассеяния, обусловленные поперечными смещениями ионов исходной кристаллической решетки.

Нейтронные эксперименты были выполнены вблизи узлов обратной решетки  $\mathbf{V}_{hkl} = (400)$ ,  $(220)$  и  $(022)$  при температурах 300 и 78 К. На картинах рассеяния будем выделять форму диффузного максимума, а также полуширину  $\Delta q_{\text{obs}}$  и высоту  $h$  диффузного максимума. При этом параметр  $\Delta q_{\text{obs}}$  характеризует размер деформированной микрообласти, а высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [4]. Поперечные смещения в исследуемом кристалле будем характеризовать далее векторами  $\langle \mathbf{q} \rangle$  и  $[\mathbf{u}_\perp]$ .

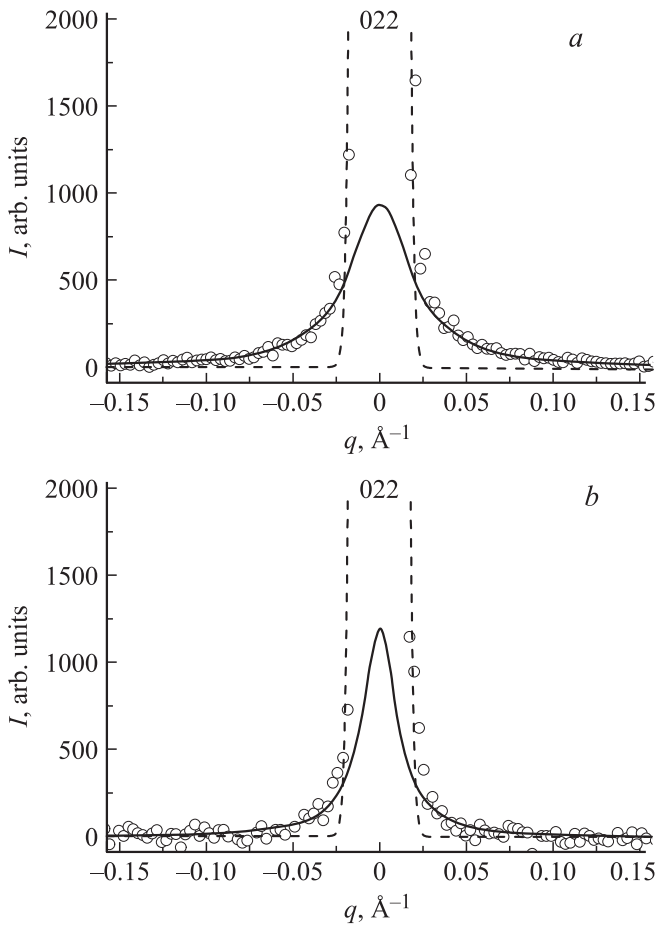
Перейдем теперь к обсуждению экспериментальной ситуации в кристалле  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ). На



**Рис. 1.** Картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) вблизи брэгговского рефлекса (400), измеренные вдоль направления  $\langle 011 \rangle$  при  $T = 300$  (a) и 78 К (b). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.  $I$  — интенсивность рассеяния.

рис. 1, a представлена картина рассеяния, измеренная при 300 К в окрестности узла обратной решетки (400) вдоль кристаллографического направления  $\langle 011 \rangle$ . Брэгговский рефлекс (400) имеет гауссову форму с малой полушириной в пространстве переданного импульса  $\Delta q_{1/2} = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$ .

Хорошее инструментальное разрешение в измеренном диапазоне волновых векторов определяется относительно малой величиной разориентации блоков мозаики в исследуемом кристалле ( $\sim 12$  угловых минут). На рис. 1, a основание брэгговского рефлекса показано пунктирными линиями. Диффузный максимум, обозначенный сплошной кривой, получен вычитанием инструментальной интенсивности брэгговского пика из экспериментально зарегистрированной интенсивности рассеяния. Напомним, что на картине рассеяния нелегированного кристалла ZnSe диффузный максимум отсутствует. Как и в работах [1–3], диффузный максимум неплохо описывается функцией Гаусса. Погрешность профилевого



**Рис. 2.** Картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) вблизи брэгговского рефлекса (022), измеренные вдоль направления  $\langle 011 \rangle$  при  $T = 300$  (a) и 78 К (b). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.

анализа дифракционной картины на рис. 1, a не превышает 3%. Как видно из рисунка, полуширина диффузного максимума составляет  $\Delta q_{1/2} = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ .

При этом величина этой полуширины более чем в десять раз превышает инструментальное разрешение, обсуждавшееся выше. Это позволяет оценить размер структурной неоднородности вдоль направления  $[011]$  с помощью хорошо известного соотношения

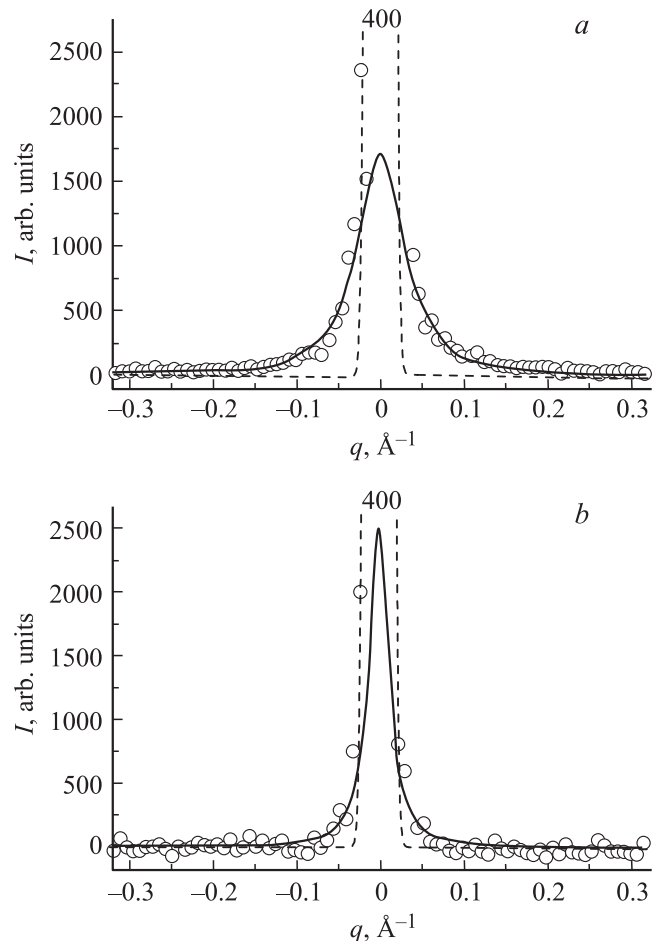
$$L = 2\pi/\Delta q_{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Delta q_{1/2} = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}$  [4].

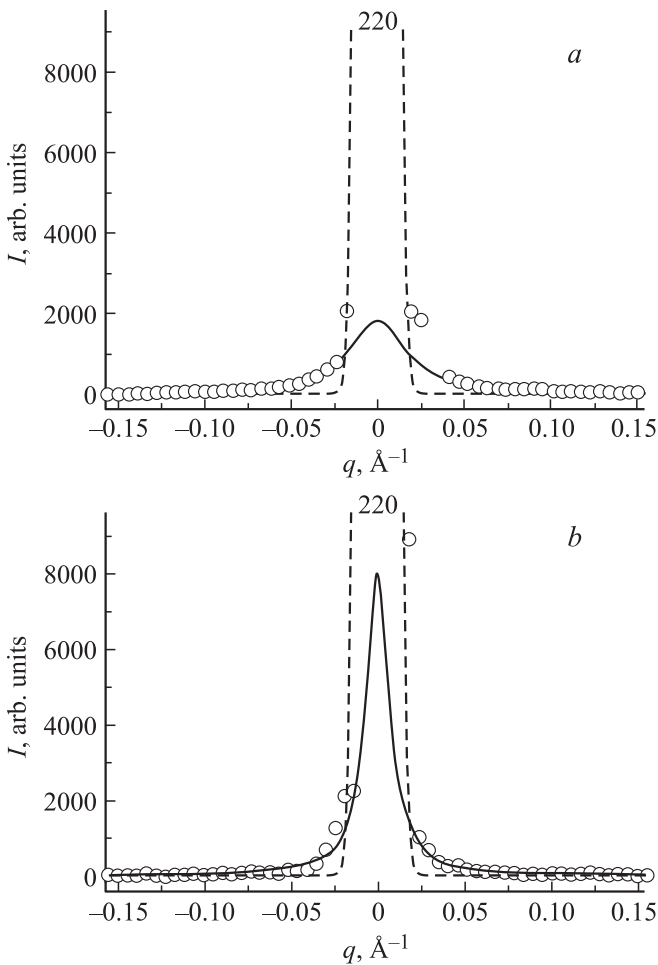
Этот размер структурной неоднородности составляет  $\cong 5 \text{ nm}$  и даже при 300 К почти в 10 раз превышает линейный размер кластера  $Fe^{2+}Se_4$ . Представляется весьма важной температурная эволюция диффузного максимума, показанная на рис. 1, a. На рис. 1, b приведена картина рассеяния кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ), измеренная при 78 К. Как видно из рис. 1, b, понижение температуры кристалла обуславливает уменьшение полуширины диффузного максимума и возрастание его

пиковой интенсивности. Выделим величину линейного размера нанобласти вдоль направления  $\langle 011 \rangle$  при 78 К. Она составляет 10 nm и существенно превышает значение  $L = 5 \text{ nm}$  при 300 К. Рост интенсивности диффузного эффекта рассеяния свидетельствует об увеличении амплитуд статических поперечных смещений ионов в рамках отдельных нанобластей вдоль кристаллографического направления  $[100]$ . Представленные на рис. 1 результаты однозначно свидетельствуют о том, что ион  $Fe^{2+}(d^6)$  относится к классу ян-теллеровских ионов.

Несомненный интерес представляет информация о пространственной топологии нанобластей в широком температурном интервале. На рис. 2, a, b приведены результаты измерений эффектов диффузного рассеяния вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$  относительно узла обратной решетки (022) при температурах 300 и 78 К соответственно. Средние линейные размеры нанобласти вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ , определенные при 300 и 78 К по схеме, описанной нами выше, составляют соответственно 11 и 17 nm, т.е. несую-



**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) вблизи брэгговского рефлекса (400), измеренные вдоль направления  $\langle 011 \rangle$  при  $T = 300$  (a) и 78 К (b). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.



**Рис. 4.** Картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) вблизи брэгговского рефлекса (220), измеренные вдоль направления  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  при  $T = 300$  (a) и  $78$  К (b). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.

ществено отличаются от величин, полученных вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$ . Близкими к этим величинам получились и размеры нанобласти вдоль кристаллографического направления  $\langle 010 \rangle$ , определенные из картин рассеяния, представленных на рис. 3. Существенно больший размер нанобластей, как следует из рис. 4, имеет место вдоль направления  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  при  $78$  К. Весь перечень величин  $L$  (формула (1)), определяющих пространственную топологию нанобластей вдоль высо-

Размеры структурной неоднородности  $L$  вдоль симметричных кристаллографических направлений в кристалле  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ )

| Направление в кристалле |             | $\langle 011 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 010 \rangle$ | $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ |
|-------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| $L$ , nm                | $T = 300$ К | 5                     | 11                    | 7                     | 10                          |
|                         | $T = 78$ К  | 10                    | 17                    | 13                    | 25                          |

ко симметричных направлений в кубическом кристалле  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ), содержится в таблице.

Как следует из таблицы, качественная картина размеров структурных неоднородностей совпадает с полученной нами ранее в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  [2]. Таким образом, ионы двухвалентного железа также следует относить к классу ян-теллеровских ионов, которые обуславливают в кубическом кристалле локальные деформации тетрагонального типа.

#### 4. Заключение

Впервые в настоящей работе методом дифракции тепловых нейтронов получены сведения о структурном состоянии полупроводникового кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) при  $300$  и  $78$  К. Обнаружено, что структурное состояние данного кристалла является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности  $L$  составляет около десяти нанометров, т.е. существенно превышает величину постоянной решетки селенида цинка.

Основным результатом следует считать установление топологических особенностей наноразмерных образований в исследованном соединении. Системный анализ сдвиговых деформаций в кристалле  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) позволяет заключить, что при низких температурах ян-теллеровские ионы  $Fe^{2+}$  тетрагонально искажают кластер  $M^{2+}Se_4$ .

#### 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, Н.Б. Груздев. ФТТ **48**, 2151 (2006).
- [3] 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 **49**, 1177 (2007).
- [4] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.