

03

Структурные особенности кубических кристаллов $Zn_{1-x}Me_x^{3d}Te$ ($Me^{3d} = V$ и Ni)

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

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

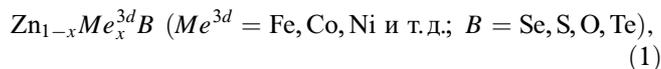
(Поступила в Редакцию 29 мая 2013 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовалось структурное состояние массивных кубических монокристаллов $Zn_{1-x}Me_x^{3d}Te$ (Me^{3d} -ян-теллеровские ионы V и Ni с величинами концентраций $x = 0.0002$ и 0.003 соответственно). Обнаружено, что дифракционные картины этих кристаллов содержат не известные ранее эффекты рассеяния, обусловленные статическими деформациями базисной решетки в широкой окрестности $3d$ -ионов.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394, шифр „Импульс“), при частичной поддержке Государственного контракта Министерства образования и науки № 14.518.11.7020, программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ (проект № 12-T-2-1006).

1. Введение

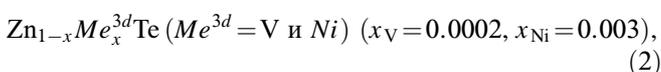
В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям легированных полупроводниковых соединений типа



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 и родственных им соединений. Вещества (1) принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Отметим, например, что РМП на базе соединений $ZnSe$ имеют в равновесном состоянии структуру сфалерита (г. ц. к. кристаллическая решетка).

Ранее в наших работах [1–7] было исследовано влияние $3d$ -элементов на локальную атомную и магнитную структуру кубического соединения $ZnSe$ (1). Переходные элементы в соединении $ZnSe$ замещают ионы цинка, расположенные в центрах тетраэдров, образованных ионами селена. Методом дифракции тепловых нейтронов было установлено [1–7], что в легированных соединениях (1) имеют место в широкой температурной области два типа локальных ян-теллеровских искажений кубической кристаллической решетки: 1 — нанодеформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni , V ; 2 — искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr и Fe .

В настоящей работе была поставлена задача исследования монокристаллических соединений



полученных методом из расплава в растворе, в атмосфере инертного газа.

Отметим здесь существенное отличие соединения (2) от ранее исследованных соединений на базе $ZnSe$. Это отличие состоит в том, что линейный размер иона $Te^{2-} = 4.22 \text{ \AA}$ существенно превышает величину размера иона $Se^{2-} = 2.6 \text{ \AA}$. Поэтому величины межатомных пор в соединениях типа (2) превышают размеры пор в соединениях на базе $ZnSe$, а следовательно, эффекты деформации кубической решетки, обусловленные примесными $3d$ -ионами, должны трансформироваться относительно изученных нами ранее в работах [1–7].

2. Образцы и методика эксперимента

В данной работе были продолжено начатое в [1–7] нейтронографическое исследование соединений (2) с кубической кристаллической решеткой.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов (λ), сформированная двойным кристалл-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 \AA . 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.

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\mathbf{k} = (\mathbf{B}_{hkl} + \mathbf{q})$ [8], где \mathbf{k} — вектор рассеяния, \mathbf{B}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором \mathbf{u} .

3. Результаты нейтронного эксперимента и их обсуждение

Отметим прежде всего, что картины нейтронной дифракции обсуждаемых в настоящей работе монокристаллов измерялись вдоль направлений, указанных на рис. 1, *a, b* стрелками. Рассмотрим вначале экспериментальную ситуацию в монокристалле $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$) и сравним ее с ранее полученной в кристалле $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$). Для этого обратимся к картинам нейтронной дифракции на рис. 2. В левой и правой частях этого рисунка представлены соответственно картины рассеяния кристаллов

$$Zn_{1-x}V_xSe (x = 0.0018) \text{ и } Zn_{1-x}V_xTe (x = 0.0002) \quad (3)$$

вблизи брэгговского рефлекса (220), измеренные вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (см. рис. 1) при $T = 300$ К (*a, c*) и $T = 120$ К (*b, d*). Отметим прежде всего, что брэгговский рефлекс (220) на нейтронограммах нелегированных кристаллов ZnSe и ZnTe имеют форму гауссиана с малой полушириной в пространстве переданного импульса $\Delta_{1/2} = 0.009$ Å. Основания этих брэгговских рефлексов показаны на рис. 2 пунктирными линиями. Логично в этой связи рассматривать дифракционные пики, указанные на рис. 2 пунктиром, в качестве инструментальных. Диффузные максимумы, обозначенные

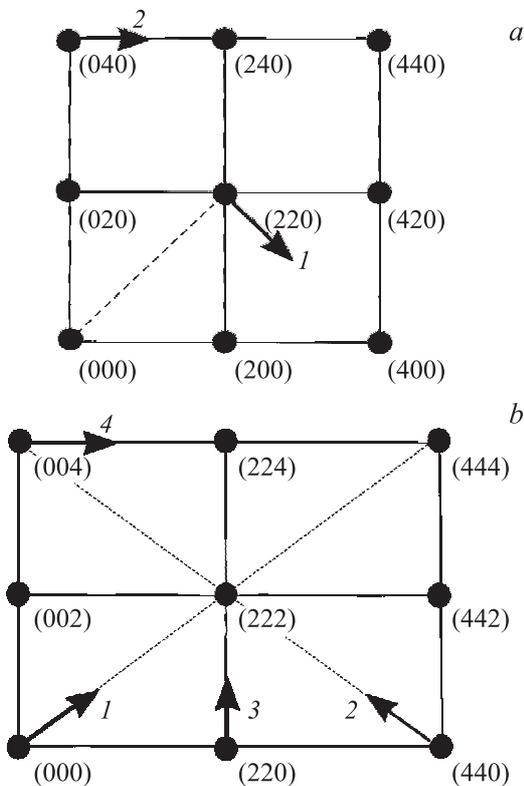


Рис. 1. Картины обратной решетки ГЦК-монокристалла на плоскости (100) (*a*), (110) (*b*). Цифрами указаны направления сканирования для представленных в работе данных.

на рис. 2 сплошными кривыми, получены вычитанием инструментальной интенсивности брэгговского пика из экспериментально зарегистрированной интенсивности рассеяния.

Погрешность профильного анализа дифракционных картин не превышает 2%. Из значений полуширин диффузных максимумов находим с помощью соотношений

$$L = 2\pi/\Delta q, \quad \Delta q = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}, \quad (4)$$

величины средних размеров структурных неоднородностей в обсуждаемых нами кристаллах (3). При температурах 300 К и 120 К они составляют в кристалле $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) соответственно

$$L_1 = 3.5 \text{ nm и } L_2 = 6.0 \text{ nm}, \quad (5)$$

а в кристалле $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$) —

$$L_1 = 9.0 \text{ nm и } L_2 = 16.0 \text{ nm}. \quad (6)$$

Из соотношений (5) и (6) видно, что средние размеры структурных неоднородностей в данных кристаллах различаются, а именно в соединении $Zn_{1-x}V_xTe$ параметры L_1 и L_2 существенно больше, чем в $Zn_{1-x}V_xSe$.

Обратим внимание еще на один важный экспериментальный факт, содержащийся на рис. 2, *a, b*. Из этих картин рассеяния видно, что уменьшение полуширины диффузного максимума при охлаждении кристалла $Zn_{1-x}V_xSe$, как и следовало ожидать, сопровождается возрастанием его интенсивности, а в случае кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ имеет место эффект снижения интенсивности диффузного максимума при $T = 120$ К, см. рис. 2, *c, d*. Данное обстоятельство обусловлено ограниченностью выбранной нами экспериментальной методики. А именно, если размеры деформированных областей превышают величину $L > 60$ nm, то их дифракционные ширины в пределах наших экспериментальных погрешностей совпадают с инструментальными ширинами.

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальной ситуации в кристаллах ZnTe, легированных ионами Ni^{2+} . А именно, рассмотрим структурное состояние кристалла



Отметим прежде всего то, что основной структурный мотив данного соединения, полученного методом из расплава в растворе, соответствует ГЦК-кристаллической решетке. При этом его уровень легирования $3d$ -элементом примерно на порядок превышает величину примеси в соединении $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$). В этом случае логично рассматривать экспериментальную ситуацию в кристалле (7) как дальнейшее развитие эффектов дестабилизации кубического состояния в $Zn_{1-x}V_xTe$.

Обратимся вначале к эффектам нейтронного рассеяния соединения (7), измеренным при 300 К в окрестности брэгговского рефлекса (220) вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. Информативные результаты

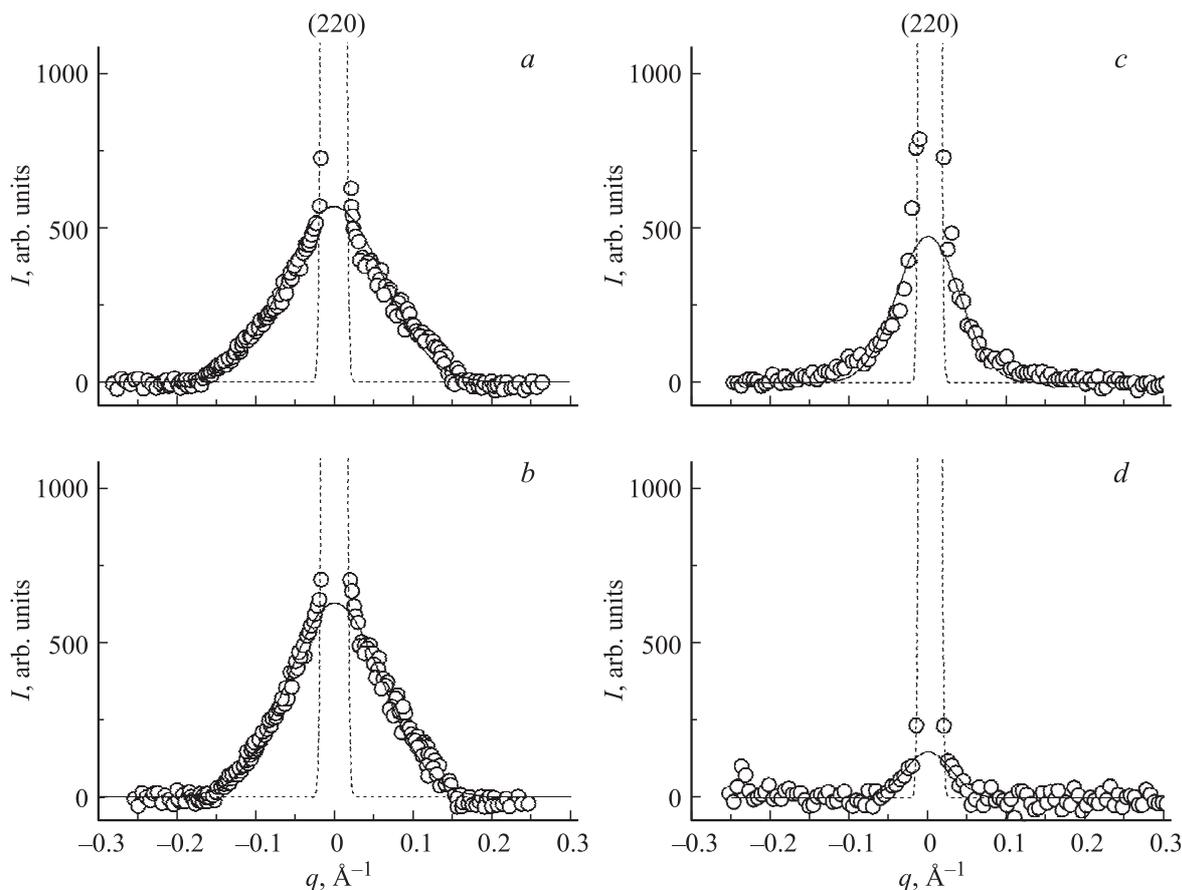


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) (a, b) и $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$) (c, d), измеренные при температурах 300 К (a, c) и 120 К (b, d), около узла (220) обратной решетки вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. Точки — эксперимент, пунктир — основания брэгговских рефлексов. Сплошными кривыми указаны максимумы диффузного рассеяния.

этого эксперимента представлены на рис. 3. Пунктирными линиями на рис. 3 указано, как и на рис. 2, c, основание когерентного брэгговского рефлекса (220) при $T = 300$ К. Сплошными линиями на рис. 3 выделены эффекты диффузного рассеяния нейтронов. Отметим, что картины диффузного рассеяния на рис. 3 и 2, c существенно различаются. А именно, кроме центрального диффузного максимума, слева и справа от него наблюдаются небольшие по интенсивности сверхструктурные рефлексы. Это означает, что возрастание доли $3d$ -элемента в соединении $ZnTe$ приводит к дополнительным деформационным эффектам исходной гранецентрированной кубической решетки. Разберем полученную нами нейтрон-дифракционную картину рассеяния последовательно. Напомним, прежде всего, что $3d$ -ионы Ni^{2+} и V^{2+} обуславливают однотипные, а именно, локальные деформации кубической решетки кристалла $ZnTe$ по тригональному типу.

Отметим прежде всего то, что полуширины ($\Delta q_{1/2}$) и величины интенсивностей (h) обсуждаемых нами эффектов диффузного рассеяния на рис. 2, c и 3 существенно различаются. Численные значения этих параметров на

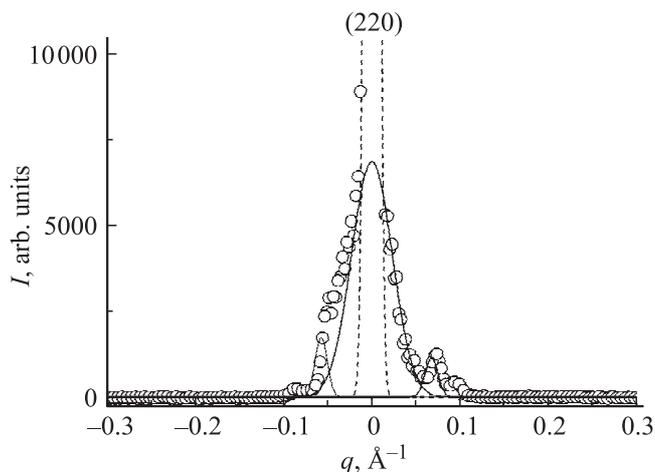


Рис. 3. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{1-x}Ni_xTe$ ($x = 0.003$), измеренная при температуре 300 К. Точки — эксперимент, пунктир — основания брэгговского рефлекса. Сплошными кривыми указаны максимумы диффузного рассеяния.

дифракционных картинах обсуждаемых нами кристаллов $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$) и $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ соответствуют величинам

$$\Delta q_{1/2} = 0.100 \text{ \AA}^{-1} \text{ и } 0.045 \text{ \AA}^{-1};$$

$$h = 450 \text{ arb. units и } 7000 \text{ arb. units.} \quad (8)$$

Из соотношений (8) следует, что интегральная интенсивность центрального диффузного максимума в случае $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ примерно на порядок превышает величину диффузного эффекта на картине рассеяния $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.0002$).

Обратимся теперь к эффектам рассеяния на рис. 3, которые проявляются в виде отдельных небольших сверхструктурных рефлексов в окрестности основного структурного рефлекса (220) вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Волновой вектор (период) данной сверхструктуры соот-

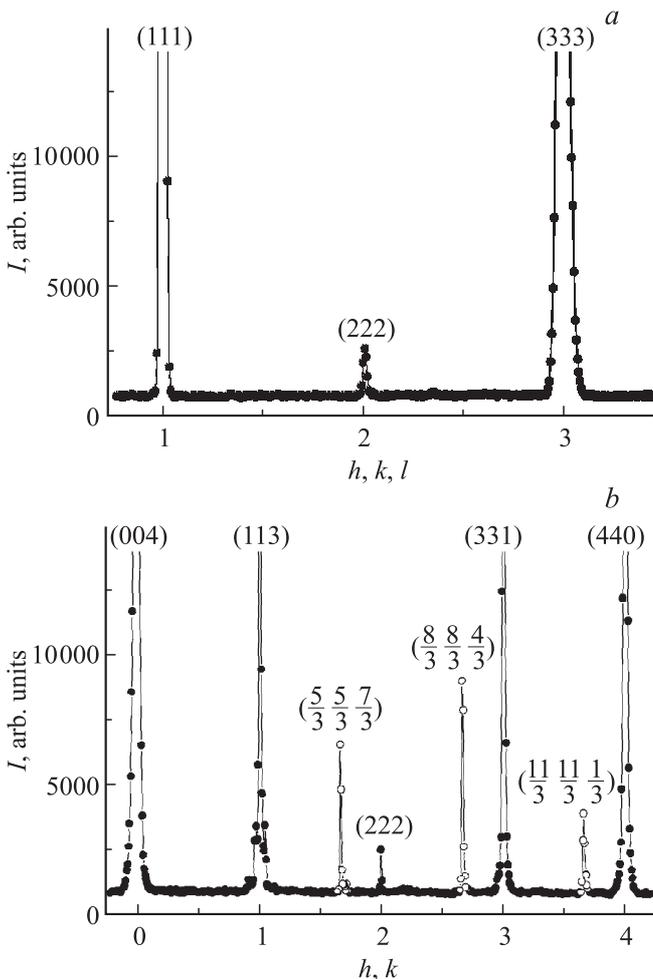


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{1-x}Ni_xTe$ ($x = 0.003$) в сечении (110) обратной решетки при 300 К: а) продольная траектория, проходящая через узел (111) в направлении $\langle 111 \rangle$; б) траектория, измеренная вдоль $\langle 11\bar{1} \rangle$ между точками обратной решетки (004) и (440). Светлыми кружками выделены сверхструктурные максимумы.

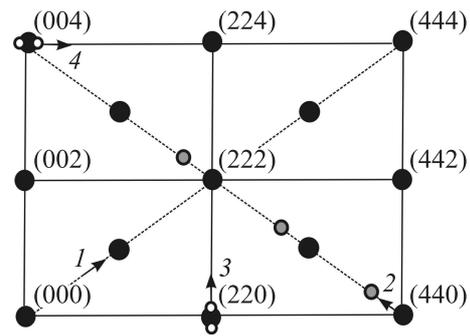


Рис. 5. Картина обратной решетки ГЦК-монокристалла $Zn_{1-x}Ni_xTe$ ($x = 0.003$) на плоскости (110). Цифрами указаны направления сканирования для представленных в работе данных.

ветствует величине

$$L_{sv} = 2\pi/\Delta q_{sv} = 2\pi/0.07 = 90 \text{ \AA}. \quad (9)$$

По нашему мнению, происхождение данной длинноволновой сверхструктуры связано с длинноволновым упорядоченным расположением деформированных янтеллеровскими ионами никеля микрообластей в объеме массивного кристалла, которое обеспечивает меньшее возрастание полной упругой энергии кристалла в результате его легирования.

Обратимся теперь к коротковолновым сверхструктурным эффектам нейтронного рассеяния в соединении $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$. Информативными в этом плане оказались картины рассеяния, измеренные вдоль кристаллографических направлений $\{111\}$ (рис. 4). На рис. 5, где приведена уточненная в результате нашего нейтрондифракционного эксперимента картина обратной решетки кристалла $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ на плоскости (110), эти направления указаны тонкими пунктирными линиями. Заштрихованными кружками на этом же рисунке указаны дополнительные коротковолновые эффекты рассеяния, существующие в кристалле $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$. Легко видеть, что кратчайшее расстояние сверхструктурных рефлексов от основных ближайших узлов обратной ГЦК-решетки составляет $1/3$ в данной информативной плоскости обратной решетки. Это свидетельствует о том, что волновой вектор обнаруженной коротковолновой сверхструктуры отвечает величине

$$q = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a_c. \quad (10)$$

При этом наблюдаемая сверхструктура (10) обусловлена поперечными смещениями ионов в обсуждаемом нами кристалле. Напомним, что относительная интенсивность сверхструктурных рефлексов типа смещения определяется формулой [8]

$$J \sim (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2, \quad (11)$$

где \mathbf{k} — вектор рассеяния, \mathbf{u} — вектор атомных смещений. То есть в нашем случае компонента поперечных

атомных смещений (10) должна быть максимально близка по направлению к вектору рассеяния.

Приведем теперь аргументы в пользу того, что сверхструктура (10) является предпереходным состоянием в системе реконструктивного перехода из гранецентрированной кубической фазы в гексагональную плотноупакованную фазу. В аналитической форме эту связь можно представить в виде векторного соотношения

$$\mathbf{b}_\varepsilon = \mathbf{b}_c + \mathbf{q}, \quad (12)$$

в котором величины \mathbf{b}_c и \mathbf{b}_ε являются векторами узлов в обратных решетках кубической и гексагональных фаз соответственно, а \mathbf{q} — волновой вектор в системе (10). В качестве примера определим угловое положение брэгговского рефлекса гексагональной фазы $(011)_\varepsilon$. В данном случае его угловое положение определяется суммой векторов брэгговского рефлекса $(111)_c$ и сверхструктурного рефлекса $(1/3 \bar{1}/3 \bar{1}/3)_c$, т.е. вектором $(4/3 \ 2/3 \ 2/3)_c$.

И в заключение отметим, что упорядочение длинноволновых деформационных эффектов наблюдается и в других кристаллографических направлениях. В качестве примера на рис. 5 светлыми кружками указано положение максимумов, обусловленных длинноволновыми деформациями в окрестности узлов (220) и (004) вдоль направлений [001] и [110] соответственно.

4. Заключение

В данной работе подробно обсуждаются картины нейтронной дифракции массивных монокристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x^{3d}\text{Te}$ (Me^{3d} — ян-теллеровские ионы V и Ni с величинами концентраций $x = 0.0002$ и 0.003 соответственно). Показано, что основной структурный мотив исследованных соединений соответствует гранецентрированной кубической решетке. Обнаружено, что дифракционные картины этих кристаллов содержат не известные ранее эффекты рассеяния, обусловленные статическими деформациями базисной решетки в широкой окрестности $3d$ -ионов.

Наибольший интерес представляют коротковолновые деформации, обнаруженные в кристалле $\text{Zn}_{0.997}\text{Ni}_{0.003}\text{Te}$. Период этих деформаций соответствует волновому вектору $(1/3 \ 1/3 \ 1/3) \ 2\pi/a_c$. Приведены аргументы в пользу того, что сверхструктура является предпереходным состоянием в системе реконструктивного перехода из ГЦК-фазы в гексагональную плотноупакованную фазу.

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 **54**, 1260 (2012).
- [8] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.