

03

Тонкая структура кубического полупроводникового соединения $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$

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

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 сентября 2013 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовалась при комнатной температуре тонкая структура монокристалла кубического соединения $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, полученного методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины этого соединения наряду с сильными брэгговскими рефlekсами ГЦК-фазы включают в себя систему диффузных максимумов, которые свидетельствуют о существенной локальной деформации кубической структуры ян-теллеровскими ионами никеля. Результаты данного эксперимента сопоставляются с ранее полученной информацией для низколегированного монокристалла $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.002$).

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2. 006 13394, шифр „Импульс“) при частичной поддержке 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 $3d$ -примесями полупроводниковых соединений $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B$ ($Me^{3d} = Fe, Co, Ni$ и др., $B = Se, S, O$), которые относятся к широкому классу полупроводников A^2B^6 , перспективных для спинтроники. Отметим, что разбавленные магнитные полупроводники на базе соединений A^2B^6 имеют в равновесном состоянии либо структуру сфалерита (ГЦК-кристаллическая решетка), либо структуру вюрцита (гексагональная кристаллическая решетка). При этом двухвалентные $3d$ -ионы замещают в соединениях данного класса ионы цинка.

В настоящей работе была поставлена задача нейтронографического исследования при 300 К тонкой кристаллической структуры кубического монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, выращенного методом химического транспорта из газовой фазы. Интерес к исследованию данного соединения связан с динамикой структурных деформаций по мере возрастания концентрации ионов никеля относительно его уровня в соединении $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ [1].

2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые в [1] нейтронографические исследования структурного состояния кубических соединений A^2B^6 , легированных ионами никеля. Конкретно речь пойдет о структуре кубического монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, полученного методом химического транспорта.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов.

Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристаллом-монокроматором 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 нейтронного эксперимента и их обсуждение

Напомним последовательность определения типа локальных наноразмерных деформаций. Прежде всего необходимо выделить на дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния в кристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, обусловленные неоднородными искажениями кристаллической решетки. Далее требуется определить характерные размеры структурных неоднородностей вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений, затем сопоставить эти величины с ранее известными значениями в кристалле с более низким уровнем легирования ионами никеля.

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\kappa = \mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q}$ [2], где κ — вектор рассеяния, \mathbf{V}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором \mathbf{u} .

Перейдем теперь к описанию структурного состояния монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, выращенного методом химического транспорта из газовой фазы. Основные картины нейтронной дифракции данного кристалла были изме-

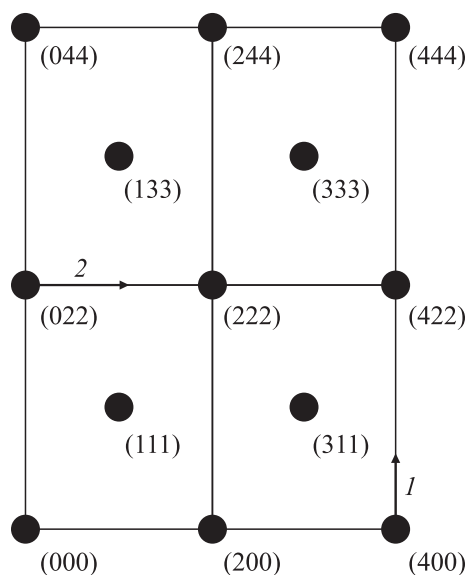


Рис. 1. Схема расположения брэгговских узлов обратной ГЦК-решетки на плоскости $(0\bar{1}1)$. Стрелками 1 и 2 указаны тангенциальные направления сканирования рефлексов (400) и (022) соответственно.

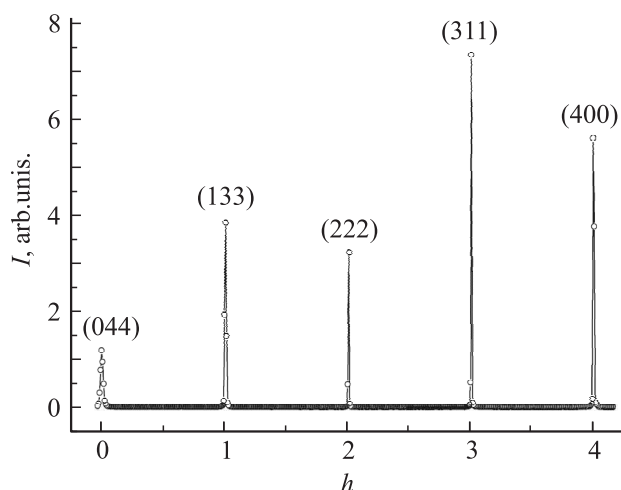


Рис. 2. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, измеренная при 300 К между узлами обратной решетки (044) и (400).

рены в плоскости $(0\bar{1}1)$ обратной гранецентрированной решетки, показанной на рис. 1 темными кружками. В качестве примера на рис. 2 приведена нейтронограмма данного соединения, измеренная между узлами (044) и (400). Как видно из этого рисунка, картина нейтронной дифракции включает в себя только ожидаемые брэгговские рефлексы ГЦК-фазы, а именно: (044), (133), (222), (311) и (400).

Наибольший интерес в соответствии со структурными особенностями в кристалле $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ [1] представляют относительно небольшие по интенсивности эффекты диффузного рассеяния в окрестности брэггов-

ских рефлексов ГЦК(γ) — фазы. Обратимся в связи с этим к картинам рассеяния в окрестности брэгговского рефлекса $(400)_\gamma$, измеренным вдоль направления $[011]$, которое показано на рис. 1 стрелкой 1. На рис. 3, *a* и *b* представлены профили оснований этого рефлекса в кристаллах $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ и $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ соответственно. Пунктирными линиями на этих рисунках показаны профили оснований брэгговских рефлексов (400) в нелегированных кристаллах ZnSe и ZnS. Необходимо отметить, что профили брэгговских рефлексов в нелегированных кристаллах хорошо описываются функциями Гаусса, полуширины которых пропорциональны дезориентации блоков мозаики в конкретном соединении [2] и рассматриваются нами в данных экспериментах в качестве инструментальных значений. Как видно из рис. 3, в кристаллах, легированных ян-теллеровскими ионами Ni^{2+} , невозможно описать экспериментальную ситуацию едиными функциями Гаусса. При этом наиболее простая дифракционная картина имеет место в низколегированном кристалле $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ (рис. 3, *a*). В этом случае картину диффузного рассеяния удастся хорошо описать одной относительно широкой функцией Гаусса, которая

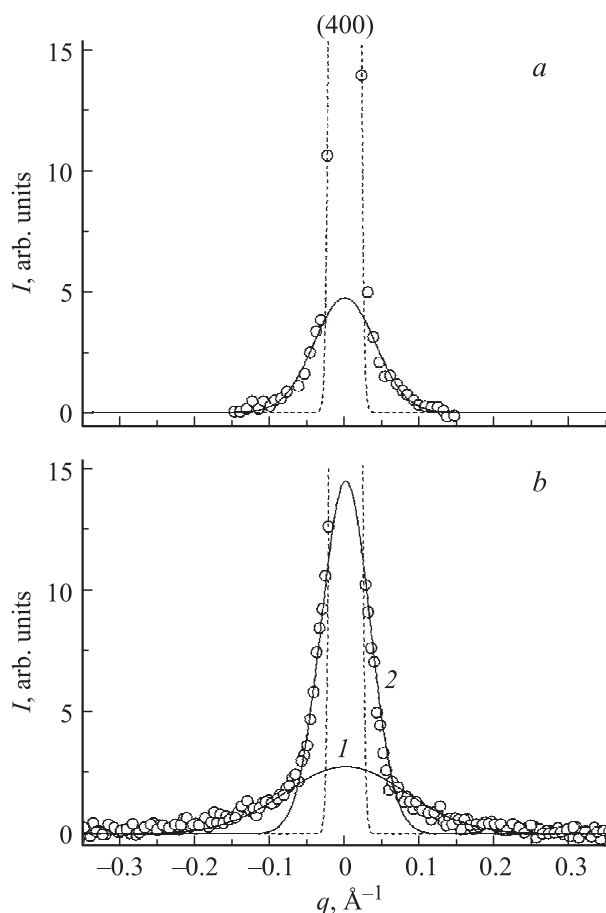


Рис. 3. Картины рассеяния нейтронов в окрестности брэгговского рефлекса $(400)_\gamma$, измеренные при 300 К вдоль направления $[011]$ в монокристаллах $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ (*a*) и $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (*b*). Пояснение обозначений приведено в тексте.

показана на рисунке сплошной кривой. На картинах рассеяния данного типа важны два физических параметра: полуширина Δq_{obs} и высота h диффузного максимума. Величины наблюдаемой Δq_{obs} и инструментальной Δq_{inst} полуширин позволяют определить истинную полуширину

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

связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

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

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [2]. Итак, нейтронографические данные на рис. 3, *a* свидетельствуют о том, что средний линейный размер структурной неоднородности, обусловленный ян-теллеровскими ионами никеля в кристалле $\text{Zn}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{Se}$, составляет $L = 8.5 \text{ nm}$.

Отметим теперь наиболее важные отличительные особенности картин диффузного рассеяния тепловых нейтронов на рис. 3, *a* и *b*. Как видно из данных картин нейтронной дифракции, топология ближнего порядка в кристалле с относительно высокой концентрацией ионов никеля существенно отличается от разобранных нами ситуации в низколегированном кристалле. Во-первых, как и следовало ожидать, полная величина интенсивности эффекта диффузного рассеяния тепловых нейтронов в кристалле $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$ существенно превышает величину эффекта диффузного рассеяния в низколегированном образце. Во-вторых, общую топологию диффузного рассеяния на рис. 3, *b* не представляется возможным описать единой функцией Гаусса. Разберем более подробно экспериментальную ситуацию, представленную на рис. 3, *b*.

Прежде всего отметим, что уровень легирования ионами никеля в кристалле $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$ в 50 раз выше, чем в соединении $\text{Zn}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{Se}$. В этом случае логично считать, что общий объем областей, деформированных ян-теллеровскими ионами, в высоколегированном кристалле также существенно превышает этот параметр в низколегированном. Отметим теперь некоторые следствия существенного различия уровней легирования в рассматриваемых кристаллах.

По нашему мнению, в низколегированном кристалле общий объем деформированных областей относительно невелик, и поэтому мы предполагаем, что в основной массе искаженные микрообласти не перекрываются друг с другом и их можно рассматривать в качестве изолированных. Поэтому ширину гауссиана, показанного на рис. 3, *a* сплошной кривой, можно считать обусловленной отдельной искаженной микрообластью, а высота данного диффузного максимума пропорциональна общему числу деформированных областей данного типа.

В случае высоколегированного кристалла картина диффузного рассеяния, очевидно, должна существенно

Размеры структурных неоднородностей в монокристалле $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$

(Узел обратной решетки) [направление сканирования]	L_1, nm	L_2, nm
$\langle 400 \rangle [011]$	3.2	9.5
$\langle 022 \rangle [100]$	4.5	14.5

измениться относительно характерной для низколегированного, поскольку будут иметь место эффекты перекрытия деформированных областей. Исходя из соображений здравого смысла можно выделить три основных типа искаженных микрообластей в кристалле $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$. К первому типу мы относим относительно малое количество изолированных деформированных микрообластей. Их наличие в данном кристалле описывается на рис. 3, *b* функцией Гаусса (кривая 1). В пользу этой модели свидетельствует совпадение в обратном пространстве протяженности данной функции с габаритами функции, показанной на рис. 3, *a*. Ко второму типу будем относить микрообласти, сформированные перекрытием нескольких деформированных областей. Средние размеры микрообразований второго типа должны существенно превышать размер областей первого типа. Дифракционная картина этого типа описывается на рис. 3, *b* относительно более узкой функцией Гаусса (кривая 2). Существует также вероятность формирования относительно небольшого числа макроскопических деформированных образований, которые будут неразличимы на фоне брэгговского рефлекса (400). Итак, в рамках нашего инструментального разрешения представляется возможным описать наблюдаемую картину диффузного рассеяния двумя функциями Гаусса (кривые 1 и 2 на рис. 3, *b*). На обсуждаемой нами картине диффузного рассеяния важны величины полуширин (Δq) диффузного максимума, связанные со средним размером структурной неоднородности L соотношениями (1) и (2). Для обсуждаемого нами кристаллографического направления эти величины представлены в верхней строке таблицы.

В нижней строке таблицы приведены величины структурных неоднородностей вдоль кристаллографического направления $\langle 022 \rangle [100]$ (стрелка 2 на рис. 1), которые получены из данных рис. 4, сходных по характеру с данными рис. 3. Эти величины заметно превышают значения, указанные в верхней строке.

Представляется интересным обсудить эффекты коротковолновых деформаций, вероятные в кристаллах данного класса. Обратимся к информации, представленной на рис. 5, *a, b*. На рис. 5, *a* приведена картина нейтронной дифракции кристалла $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$ при 300 К между узлами обратной решетки (044) и (400) в достаточно крупном масштабе с целью убедиться, существуют ли в данном соединении когерентные эффекты коротковолновых деформаций. В связи с этим на рис. 5, *b* показана нейтронограмма кристалла $\text{Zn}_{0.997}\text{Ni}_{0.003}\text{Te}$, измеренная

в аналогичных экспериментальных условиях. Основное различие приведенных на рис. 5, *a* и *b* картин дифракции состоит только в том, что на нижней нейтронограмме наблюдаются дополнительные сверхструктурные рефлексы с волновым вектором

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

При этом наблюдаемая сверхструктура (3) может быть обусловлена только поперечными смещениями ионов в кристалле $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$. Напомним, что относительная интенсивность сверхструктурных рефлексов типа смещения определяется формулой [2]

$$J \sim (\kappa \cdot \mathbf{u})^2, \quad (4)$$

где κ — вектор рассеяния, \mathbf{u} — вектор атомных смещений, т. е. в нашем случае компонента атомных смещений должна быть максимально близка по направлению к вектору рассеяния.

Отсутствие сверхструктуры (3) в соединении $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ является, по нашему мнению, прямым следствием наличия в данном соединении сильных и

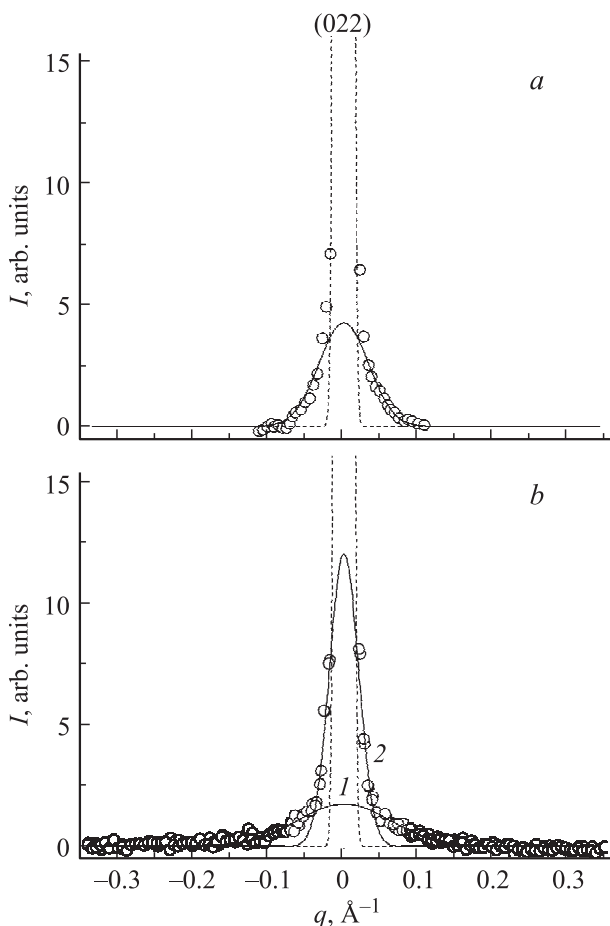


Рис. 4. Картины рассеяния нейтронов в окрестности брэгговского рефлекса (022), измеренные при 300 К вдоль направления [100] в монокристаллах $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ (*a*) и $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (*b*). Обозначения те же, что на рис. 3.

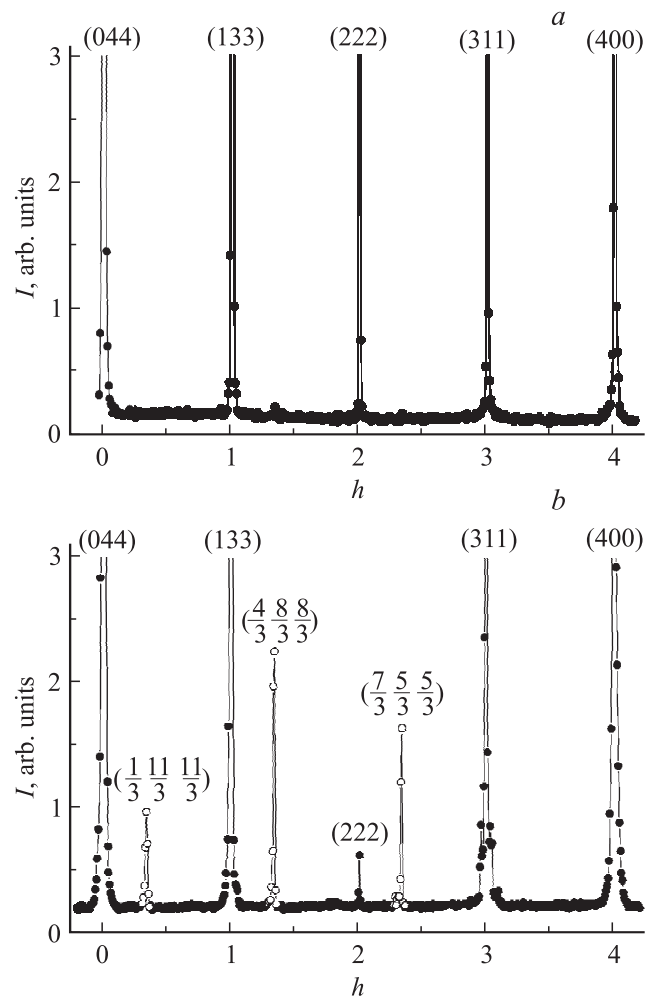


Рис. 5. Дифракционные картины рассеяния тепловых нейтронов кубических кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (*a*) и $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ (*b*), измеренные при 300 К между узлами обратной решетки (044) и (400).

протяженных длинноволновых деформаций, неупорядочно расположенных в объеме кристалла.

4. Заключение

В настоящей работе подробно обсуждаются измеренные при 300 К картины нейтронной дифракции высоколегированного ГЦК-монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, полученного методом химического транспорта. Отметим здесь, что только картины нейтронной дифракции несут объективную информацию о тонкой кристаллической структуре в объеме массивных монокристаллов. В настоящей работе впервые обнаружены крупномасштабные области диффузного рассеяния тепловых нейтронов в окрестности брэгговских узлов обратной решетки (400) и (022), измеренных вдоль кристаллографических направлений [011] и [100] соответственно. Эти данные свидетельствуют о существенной крупномасштабной деформации исходной кубической структуры. Результа-

ты настоящей работы сопоставляются с ранее полученными данными для низколегированного кристалла $Zn_{0.998}Ni_{0.002}S$.

Влияние примесей Ni на сдвиговую неустойчивость решетки $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ можно качественно объяснить следующим образом. Ион Ni, замещая Zn, отдает два электрона на образование sp^3 -связей. При этом волновая функция электронов d^8 -конфигурации гибридизируется с sp^3 -связями и искажает их, вызывая изменение направлений длин связей с ближайшими соседями и дополнительное перераспределение электронной плотности вдоль этих связей, что приводит к смещению ближайших от примесного центра соседей. За счет эффективного механизма дальнего действия локальные сдвиговые смещения ионов S переносятся в соседние ячейки, вследствие чего появляются области поперечных смещений ионов, которые регистрируются методом диффузного рассеяния тепловых нейтронов при комнатной температуре.

Список литературы

- [1] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков. ФТТ **50**, 9, 1697 (2008).
- [2] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981).