

Наноразмерные деформации решетки в кристалле ZnSe, легированном 3d-элементами

© С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, В.В. Гудков*,
А.Т. Лончаков, И.В. Жевстовских, Н.Б. Груздев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Российский государственный профессионально-педагогический университет,
620012 Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2006 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовалось структурное состояние полупроводниковых кристаллов $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0006$) при 300 и 120 К. Обнаружено, что дифракционные картины кристаллов содержат области диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений исходной кубической решетки. Результаты эксперимента обсуждаются во взаимосвязи с ранее полученной информацией по дифракции нейтронов и распространению ультразвука в соединениях $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$), $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$). Показано, что диффузное рассеяние обусловлено наноразмерными сдвиговыми деформациями решетки ZnSe, типы которых определяют ян-теллеровские 3d-ионы.

Работа выполнена в рамках проекта ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (договор № 23/06) и Госконтракта № 02.452.11.7004.

PACS: 61.12.-q, 71.55.Gs

1. Введение

Хорошо известно, что полупроводники II–VI с ионно-ковалентными связями, легированные 3d-переходными элементами, например ZnO:Co [1,2] и ZnSe:Cr [3,4], представляют как практический, так и фундаментальный интерес. Ранее в наших работах подробно исследовалось методом дифракции нейтронов структурное состояние кристаллов $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ с уровнями легирования $x = 0.0025$ [5] и 0.0029 [6] соответственно. Было показано, что структурное состояние данных кристаллов является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности составляет около десяти нанометров, т.е. существенно превышает величину параметра решетки селенида цинка. Было установлено также, что контраст нанообласти в исследованных кристаллах обусловлен поперечными смещениями ионов селена и цинка, источником которых являются, по-видимому, ян-теллеровские (ЯТ) деформации решетки вокруг ионов Ni^{2+} и Cr^{2+} . Для того чтобы основные выводы в [5] и [6] были более обоснованными, в данной работе проведено дополнительное исследование структурных искажений в соединении $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ с относительно низким уровнем легирования ($x = 0.0006$) и измерение температурной зависимости скорости поперечных ультразвуковых волн в кристалле $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$). Сравнение сдвиговых деформаций, наблюдаемых в экспериментах по дифракции нейтронов, и результатов по размягчению упругих сдвиговых модулей, полученных по температурной зависимости скорости ультразвука, позволяет сделать надежное заключение о типе деформации решетки вокруг примесного цен-

тра за счет эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ) при низкой температуре.

Ма также предприняли в данной работе нейтронное изучение структурных искажений в соединении $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$. В связи с тем, что ионы V^{2+} и Ni^{2+} имеют одинаковую симметрию орбитального вырождения основного состояния 4T_1 и 3T_1 , можно ожидать одинаковый характер наноразмерных сдвиговых смещений ионов Se и Zn в соединениях ZnSe. Проверка этого положения является основной целью данной работы.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов в данной работе были выращены кристаллы $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0006$). Эти кристаллы были получены из расплава под давлением инертного газа. Концентрация легирующих элементов измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрицентрального поглощения. Монокристаллы имели форму цилиндра с диаметром 0.3 см и высотой 1 см. Плоские грани образцов соответствовали кристаллографическим плоскостям (110).

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-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.568 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

Как отмечалось во Введении в работах [5,6] содержится информация о неоднородных деформациях кристаллической решетки соединений $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$ ($M^{2+} = Ni^{2+}, Cr^{2+}$). Для нас наибольший интерес представляют сведения о том, что искаженные нанобласти имеют эллипсоидальную форму, при этом направления $\{hkl\}$, вдоль которых ориентированы самые длинные оси эллипсоидов в указанных соединениях, различны. В этой связи представляется весьма важной экспериментальная ситуация в кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$.

Напомним последовательность определения типа локальных наноразмерных деформаций в соединениях $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$. Прежде всего необходимо выделить на дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния, обусловленные неоднородными искажениями кристаллической решетки. Далее требуется определить характерные размеры структурных неоднородностей вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений. Затем сопоставить эти величины с ранее известными в кристаллах $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$ ($M^{2+} = Ni^{2+}, Cr^{2+}$) 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 $\kappa = (\mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q})$ [7], где κ — 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 смещения ионов в кристаллической решетке относительно $3d$ -элемента могут осуществляться как вдоль, так и поперек радиального направления. Или, другими словами, смещения ионов вблизи примесного центра могут иметь продольную (\mathbf{u}_{\parallel}) и поперечную (\mathbf{u}_{\perp}) компоненту. В нашем эксперименте хорошее угловое разрешение удалось обеспечить только для корректного выделения на дифракционной картине эффектов диффузного рассеяния, обусловленных \mathbf{u}_{\perp} . Именно эти эффекты рассеяния будут обозначены на наших рисунках сплошными кривыми.

Прежде чем приступить к процедуре определения типа локальных деформаций, необходимо убедиться в том, что разброс состава в интервале достаточно низких уровней легирования наших соединений мало влияет на решение основного вопроса, поставленного в работе. Влияние легирования на топологию структурных неоднородностей в решетке мы определили на примере соединений $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ путем сопоставления

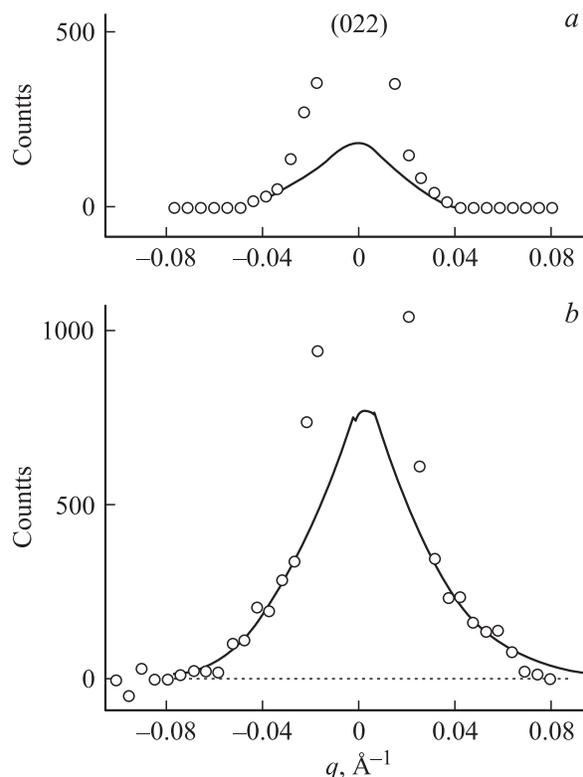


Рис. 1. Профили оснований рефлексов (022) на картинах нейтронной дифракции монокристаллов $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.0006$ (a), 0.0029 (b)), измеренные вдоль $\langle 100 \rangle$ при 300 К. Точки — эксперимент. Сплошными кривыми указаны максимумы диффузного рассеяния.

нейтрон-дифракционных картин кристаллов с величинами $x = 0.0006$ и 0.0029 . Нейтронные эксперименты были выполнены при комнатной температуре вблизи основных узлов обратной решетки $\mathbf{V}_{hkl} = (220), (400)$ и (022) соответственно. Напомним, что структурные неоднородности в $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$) еще достаточно малы при комнатной температуре и проявляются на дифракционной картине как наноразмерные [6]. На картинах рассеяния будем выделять два физических параметра — полуширину Δq_{obs} и высоту 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 [7].

Таблица 1. Величины размеров структурных неоднородностей L (nm) для разных типов сдвиговых смещений при температуре 300 К в полупроводниках $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$

| Соединение | $\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$ | $\langle 011 \rangle [100]$ | $\langle 100 \rangle [011]$ |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0006$) | 12 | 6.5 | 10.5 |
| $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$) | 12 | 4.0 | 12.0 |

В качестве примера на рис. 1, *a* и *b* приведены результаты по диффузному рассеянию нейтронов в кристаллах с малым и большим содержанием хрома вблизи узла (022) на плоскости обратной решетки (0 $\bar{1}1$). Поперечные смещения будем характеризовать далее векторами $\langle \mathbf{q} \rangle$ и $[\mathbf{u}_\perp]$. В этих терминах диффузные максимумы на рис. 1 обусловлены смещениями $\langle 100 \rangle [011]$. Если сравнить теперь интенсивности диффузных максимумов на рис. 1, *a* и *b*, то нетрудно заметить, что интенсивность максимума, отвечающего кристаллу с относительно более высокой концентрацией легирующего элемента, превышает высоту максимума на картине рассеяния кристалла $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0006$) примерно в 5 раз, и это хорошо согласуется с соотношением составов обсуждаемых здесь соединений.

Обратимся далее к размерам структурных неоднородностей в кристаллах $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0006$) и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$). Необходимая информация для разных типов сдвиговых смещений содержится в табл. 1. Как видно из табл. 1, величины параметров L не зависят в пределах погрешности нашего эксперимента от концентрации Cr^{2+} . По нашему мнению, полученные результаты носят общий характер для кристаллов $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$. Это значит, что в выбранном нами интервале легирования $0.0006 < x < 0.0029$ величины L при 300 К не сильно зависят от параметра x в каждом конкретном типе соединений. Этот вывод является весьма важным, поскольку позволяет оценивать размеры структурных неоднородностей в кристаллах $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$), $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$), $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$) при 300 К с относительно небольшими отличиями в уровнях легирования.

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальной ситуации в кристалле $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$). На рис. 2, *a* представлена картина рассеяния, измеренная при 300 К в окрестности узла (220) вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Брэгговский рефлекс (220) имеет гауссову форму с малой полушириной в пространстве переданного импульса $\Delta_{1/2} = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$. Хорошее инструментальное разрешение в измеренном диапазоне волновых векторов определяется относительно малой величиной разориентации блоков мозаики в исследуемом кристалле ($\sim 12'$). Основание брэгговского рефлекса на рис. 2, *a* показано пунктирными линиями. Диффузный максимум, обозначенный на рисунке сплошной кривой, получен вычитанием инструментальной интенсивности брэгговского пика из экспериментально

зарегистрированной интенсивности рассеяния. Погрешность профильного анализа дифракционной картины на рис. 2, *a* не превышает 2%. Отметим, что на картине рассеяния нелегированного кристалла ZnSe диффузный максимум отсутствует [6]. Из величины полуширины диффузного максимума находим с помощью соотношения (2) средний размер искаженной нанобласти $L = 3.5 \text{ nm}$ вдоль направлений $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

На рис. 3, *a* и 4 приведены картины рассеяния кристалла $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$, измеренные при 300 К вблизи узлов (400) и (022) на плоскости обратной решетки (0 $\bar{1}1$). Области диффузного рассеяния на этих рисунках также ограничены сплошными кривыми. Как видно из рисунков, ширины и интенсивность диффузных максимумов отличаются от аналогичных параметров максимума, изображенного на рис. 2, *a*. Наименьшая величина параметра Δq_{obs} и соответственно наибольшая относительная интенсивность отвечают максимуму на рис. 4. Это означает, что структурная неоднородность имеет наибольший размер в кристалле вдоль направления $\langle 100 \rangle$, относительно которого смещения ионов

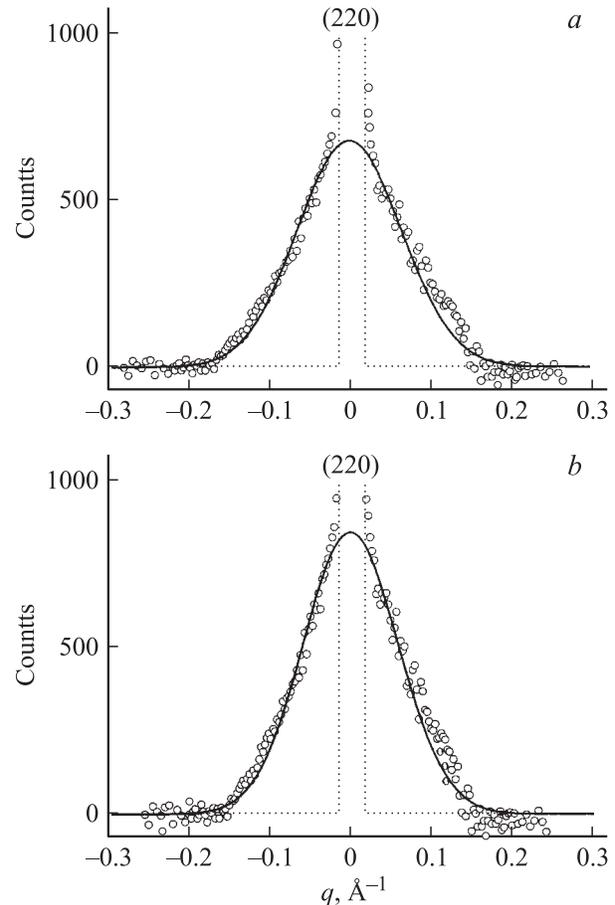


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) вблизи брэгговского рефлекса (220), измеренные вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ при $T = 300$ (*a*) и 120 К (*b*). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.

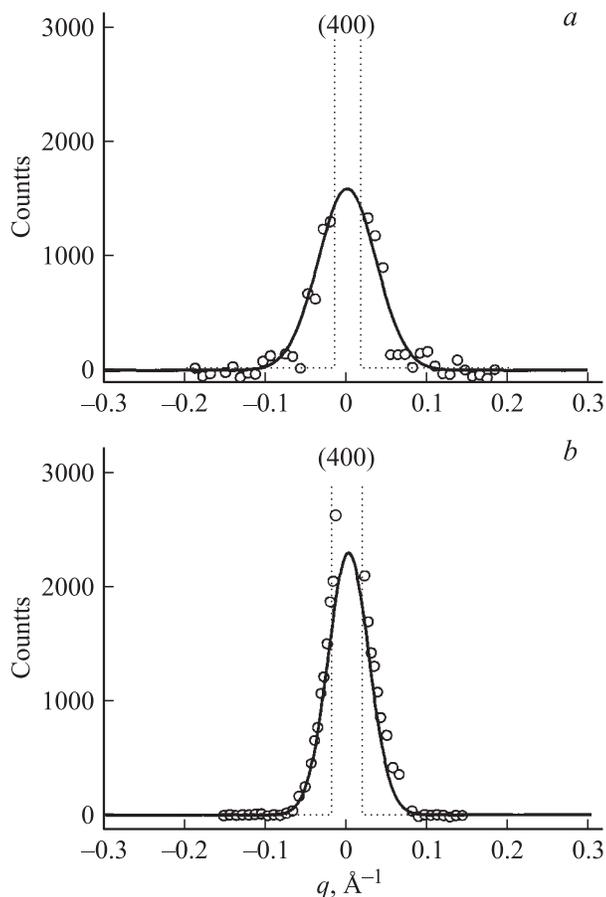


Рис. 3. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) вблизи брэгговского рефлекса (400), измеренные вдоль направления $\langle 011 \rangle$ при $T = 300$ (a) и 120 К (b). Точки — эксперимент, пунктиром показано основание брэгговского рефлекса, сплошной кривой указаны максимумы диффузного рассеяния.

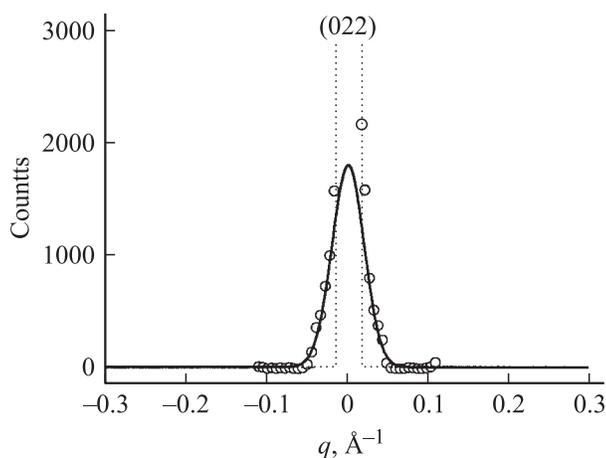


Рис. 4. Картина нейтронной дифракции кристалла $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.0018$) вблизи брэгговского рефлекса (022), измеренная вдоль направления $\langle 100 \rangle$ при $T = 300$ К. Сплошной кривой указан максимум диффузного рассеяния.

Таблица 2. Размеры структурной неоднородности L (nm) для разных типов сдвиговых смещений в соединениях $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$ при 300 К

| Соединение | $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ [110] | $\langle 011 \rangle$ [100] | $\langle 100 \rangle$ [011] |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$) | 2.5 | 5.0 | 11.5 |
| $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) | 3.5 | 8.5 | 12.5 |
| $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$) | 12.0 | 4.0 | 12.0 |

Таблица 3. Размеры структурной неоднородности L (nm) для разных типов сдвиговых смещений в кристаллах $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$ при 120 К

| Соединение | $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ [110] | $\langle 011 \rangle$ [100] | $\langle 100 \rangle$ [011] |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$) | 5.0 | 10.5 | 16 |
| $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) | 6.0 | 11.0 | 15 |
| $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$) | > 60 | 7.0 | 15 |

имеют наибольшие амплитуды вдоль $[011]$. Размеры структурной неоднородности в соединении $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ при 300 К в высокосимметричных направлениях решетки указаны в табл. 2.

Так же как и в ранее исследованных соединениях $Zn_{1-x}M_{3d}^{2+}Se$ ($M_{3d}^{2+} = Cr^{2+}, Ni^{2+}$), по мере понижения температуры кристалла $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) происходит возрастание размеров деформированной нанобласти. Это проявляется на картине рассеяния как уменьшение ширины и увеличение высоты диффузного максимума. Наиболее характерные в этом плане картины рассеяния наблюдаются в окрестности узла (400). На рис. 3, a, b представлены эти результаты измерений при температурах 300 и 120 К. Размеры структурной неоднородности при 120 К в высокосимметричных направлениях решетки указаны в табл. 3.

Удобно сопоставить теперь размеры деформированных областей в исследованных нами соединениях при 300 и 120 К и установить виды локальных деформаций в соединениях $Zn_{1-x}M_x^{2+}Se$, испытывающих наибольший рост с понижением температуры. Необходимая информация содержится в табл. 2 и 3. Как видно из табл. 2, линейные размеры искаженной области существенно различаются для разных кристаллографических направлений. При этом параметр L зависит не только от направления сканирования эффекта рассеяния, но и от направления вектора поляризации относительно однотипных волновых векторов $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 011 \rangle$ (см. столбцы 2 и 3 в табл. 2). Как видно из табл. 2 и 3, размеры деформированных областей существенно зависят от температуры кристаллов. Указанные топологические особенности наноразмерных областей позволяют систематизировать результаты эксперимента. Прежде всего отметим, что легирующие элементы Ni^{2+} и V^{2+} явля-

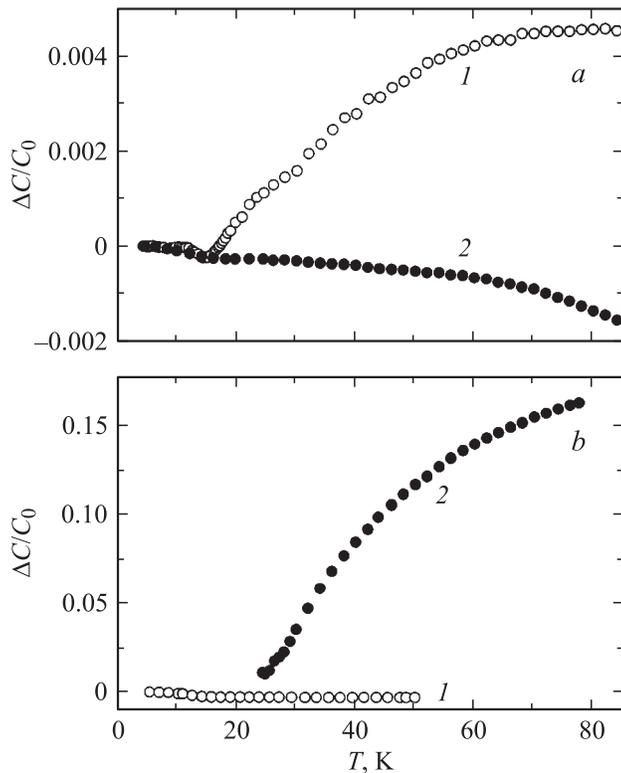


Рис. 5. Зависимость относительного изменения динамических упругих сдвиговых модулей от температуры. *a* — $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Se}$ ($x = 0.0025$), *b* — $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x^{2+}\text{Se}$ ($x = 0.0029$). 1 — упругий модуль C_{44} , 2 — упругий модуль $(C_{11}-C_{12})/2$. $\Delta C/C_0 = [C(T) - C(T_0)]/C(T_0)$, где $C(T)$ — упругий модуль при температуре T ; $C(T_0)$ — упругий модуль при определенной температуре T_0 . В качестве $C(T_0)$ выбиралось значение модуля при самой низкой температуре измерения 4.2 К, кроме кривой 2 на части *b*.

ются центрами образования в кристаллической решетке ZnSe нанобластей с однотипными смещениями ионов. В этом случае максимальные размеры деформированных областей при температуре 120 К реализуются вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 011 \rangle$ с поляризациями смещений ионов $[011]$ и $[100]$ соответственно. Такого типа статические поперечные деформации в кристалле определяются сдвиговым модулем C_{44} . В случае легирующего элемента Cr^{2+} выделенное направление соответствует $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, относительно которого ионы смещаются вдоль $[110]$. Последние деформации определяются модулем $(C_{11}-C_{12})/2$.

Представляется интересным вопрос о значительной протяженности в решетке поперечных наноразмерных смещений ионов, индуцированных 3d-примесью в исследованных нами кристаллах. В самом деле, наибольший размер структурной неоднородности даже при 300 К почти в 20 раз превышает размер кластера M^{2+}Se_4 , в пределах которого имеют место затравочные ЯТ-деформации. По нашему мнению, причины этого явления выходят за рамки конкретного соединения. Хорошо

известно, что полупроводники типа II–VI относятся к классу веществ с нестабильными структурами. Например, в соединении ZnSe в зависимости от режима его получения может реализоваться слабо кубическая, либо гексагональная модификация [8], а для ZnS характерно сосуществование этих фаз [9]. Во всех полупроводниках II–VI коэффициент линейного расширения ниже $T \sim 100$ К имеет отрицательные значения [10]. В настоящее время принято связывать отрицательный коэффициент теплового расширения с мягкостью поперечных акустических фононов [10–12]. Логично в этой связи заключить, что „дальнодействие“ ЭЯТ является прямым следствием особенностей поперечных акустических фононов в решетке кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{Se}$. В рамках модели мягких фононов вполне естественным образом объясняется разрастание размеров деформированных областей, особенно для температур ниже 100 К. Другими словами, при низких температурах в исследованных нами кристаллах возникают макроскопические сдвиговые деформации, которые определяются смягчением соответствующих упругих модулей. Поэтому в области низких температур более информативными являются сведения об упругих сдвиговых модулях. Из рис. 5, *a, b* видно, что для $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Se}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x^{2+}\text{Se}$ размягчаются разные сдвиговые модули C_{44} и $(C_{11}-C_{12})/2$, определяющие скорости быстрой и медленной поперечных волн вдоль направления $\langle 011 \rangle$ с поляризацией волны $[100]$ и $[01\bar{1}]$ соответственно. Таким образом, мы можем констатировать, что из двух типов сдвиговых деформаций, регистрируемых по рассеянию нейтронов при 300 и 120 К, при дальнейшем понижении температуры усиливаются только те типы смещений, которые испытывают наибольшее разрастание при изменении T от 300 до 120 К. Для кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x^{2+}\text{Se}$ (основное состояние иона $\text{Cr}^{2+} - ^5T_2$) остается тетрагональное сдвиговое смещение $\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$, в то время как в кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Se}$ (основное состояние иона $\text{Ni}^{2+} - ^3T_1$) сохраняются сдвиговые смещения $\langle 011 \rangle [100]$ и $\langle 100 \rangle [011]$. Это позволило заключить в [6], что для ионов Ni^{2+} реализуется тригональная ЯТ-деформация решетки при низких температурах. В случае $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x^{2+}\text{Se}$ (ион $\text{V}^{2+} - ^4T_1$) информация по температурной зависимости упругих модулей пока отсутствует, но мы полагаем, что размягчается модуль C_{44} , поскольку в этом кристалле заметно усиливаются при $T = 120$ К тригональные сдвиговые смещения ионов вблизи рефлексов (400) и (022) , как это имеет место и для $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Se}$ [5].

Итак, результаты нейтронного и ультразвукового методов убедительно свидетельствуют, что для кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Se}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x^{2+}\text{Se}$ с орбитально вырожденным основным состоянием T_1 ионов Ni^{2+} и V^{2+} реализуется тригональная деформация решетки, а не тетрагональная, как предварительно интерпретировались результаты по расщеплению при 4.2 К рефлекса (400) , полученному нами ранее в кристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Se}$ ($x = 0.0025$) [13].

Представляется весьма интересным сравнить нашу информацию с результатами по регистрации сигналов

ЭПР. Однако в литературе пока мало работ по этой теме. Можно отметить, например, работу [14], в которой сигналы ЭПР свидетельствовали о тригональной симметрии ЭЯТ для иона V^{2+} в кубическом соединении ZnS. Для иона Cr^{2+} в ZnSe надежно установлено проявление тетрагонального ЭЯТ по результатам измерения ЭПР [15,16]. Проблема регистрации ЭЯТ методом ЭПР на ионах Ni^{2+} в ZnSe обсуждалась в [16].

4. Заключение

Впервые в данной работе методом дифракции нейтронов получены сведения о структурном состоянии полупроводниковых кристаллов $Zn_{1-x}V_x^{2+}Se$ ($x = 0.0018$) и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0006$) при 300 и 120 К. Результаты этого эксперимента обсуждаются совместно с ранее полученной информацией на соединениях $Zn_{1-x}Ni_x^{2+}Se$ ($x = 0.0025$) и $Zn_{1-x}Cr_x^{2+}Se$ ($x = 0.0029$). Обнаружено, что структурное состояние данных кристаллов является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности L составляет около десяти нанометров, т.е. существенно превышает величину постоянной решетки селенида цинка. Показано, что в интервале легирования $0.0018 < x < 0.0029$ величины L при 300 К несущественно зависят от параметра x в каждом конкретном соединении.

Основным результатом данной работы следует считать установление вероятных топологических особенностей наноразмерных образований в исследованном классе соединений. Прежде всего отметим, что легирующие элементы Ni^{2+} и V^{2+} являются центрами образования в кристаллической решетке ZnSe нанобластей с одноподобными сдвиговыми смещениями ионов. В этом случае максимальные размеры деформированных областей реализуются для тригональных сдвиговых смещений $\langle 011 \rangle [100]$ и $\langle 100 \rangle [011]$. В случае легирующего элемента Cr^{2+} выделенное направление соответствует $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, относительно которого ионы смещаются вдоль $[110]$. Системный анализ сдвиговых деформаций в упомянутых соединениях позволяет заключить, что при низких температурах ЯТ-ионы Cr^{2+} тетрагонально искажают кластер $M^{2+}Se_4$.

Список литературы

- [1] J.M. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald. *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
- [2] K.R. Kittiltvead, W.K. Liu, D.R. Gamelin. *Nature Mater.* **5**, 291 (2006).
- [3] A. Gallian, V.V. Fedorov, J. Kerlan, J. Allman, S.B. Mirov, E.M. Dianov, A.O. Zabezhailov, I.P. Kazakov. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091 105 (2005).
- [4] E. Sorokin, I.T. Sorokina. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3289 (2002).
- [5] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. *ФТТ* **47**, 1494 (2005).
- [6] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. *ФТТ* **48**, 2151 (2006).
- [7] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. *Нейтроннография магнетиков*. Атомиздат, М. (1981). 194 с.
- [8] М.П. Кулаков, Ж.Д. Соколовская. *Неорган. материалы* **21**, 20 (1985).
- [9] J. Baars, G. Brandt. *J. Phys. Chem. Sol.* **34**, 905 (1973).
- [10] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone. *Phys. Rev. B* **24**, 741 (1981).
- [11] D.N. Talwar, G. Thaler, S. Zaranek, K. Peterson, S. Linger, D. Walker, K. Hally. *Phys. Rev. B* **55**, 11 293 (1997).
- [12] С.И. Новикова. *Тепловые расширения твердых тел*. Наука, М. (1974). 291 с.
- [13] V.I. Sokolov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, A.T. Lonchakov, V.V. Gudkov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, N.B. Gruzdev. *Solic State Commun.* **129**, 507 (2004).
- [14] J. Schneider, B. Dischler, B. Rauber. *Solid State Commun.* **5**, 603 (1967).
- [15] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, A.E. Hughes. *Phys. Rev. B* **2**, 4313 (1970); J.T. Vallin, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B* **9**, 2051 (1974).
- [16] А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **48**, 1610 (2006).