

03,11

## Неоднородно-искаженное состояние кристаллической структуры кубического кристалла $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$

© В.И. Максимов, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко, Е.Н. Юшкова

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2015 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов при комнатной температуре исследовано структурное состояние объемного кубического кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ , выращенного из газовой фазы. Помимо структурных брэгговских пиков, на полученных картинах рассеяния присутствует четко идентифицируемая система рефлексов сверхструктуры с волновым вектором  $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a$  ( $a$  — параметр кубической элементарной ячейки), что интерпретируется как яркое свидетельство формирующегося предпереходного состояния к концентрационному фазовому переходу ГЦК  $\leftrightarrow$  ГПУ. Показано, что результирующее структурное состояние включает в себя неоднородное поле микродеформаций с возможностями к появлению длинноволновых модуляций на базе исходной структуры сфалерита.

Работа выполнена с использованием УНУ „ИВВ-2М НМК ИФМ“ в рамках государственного задания по теме „Поток“ г.р. № 01201463334 при частичной финансовой поддержке УрО РАН в рамках программы фундаментальных исследований „Квантовая макрофизика и нелинейная динамика“ (проект № 5-8-2-2).

### 1. Введение

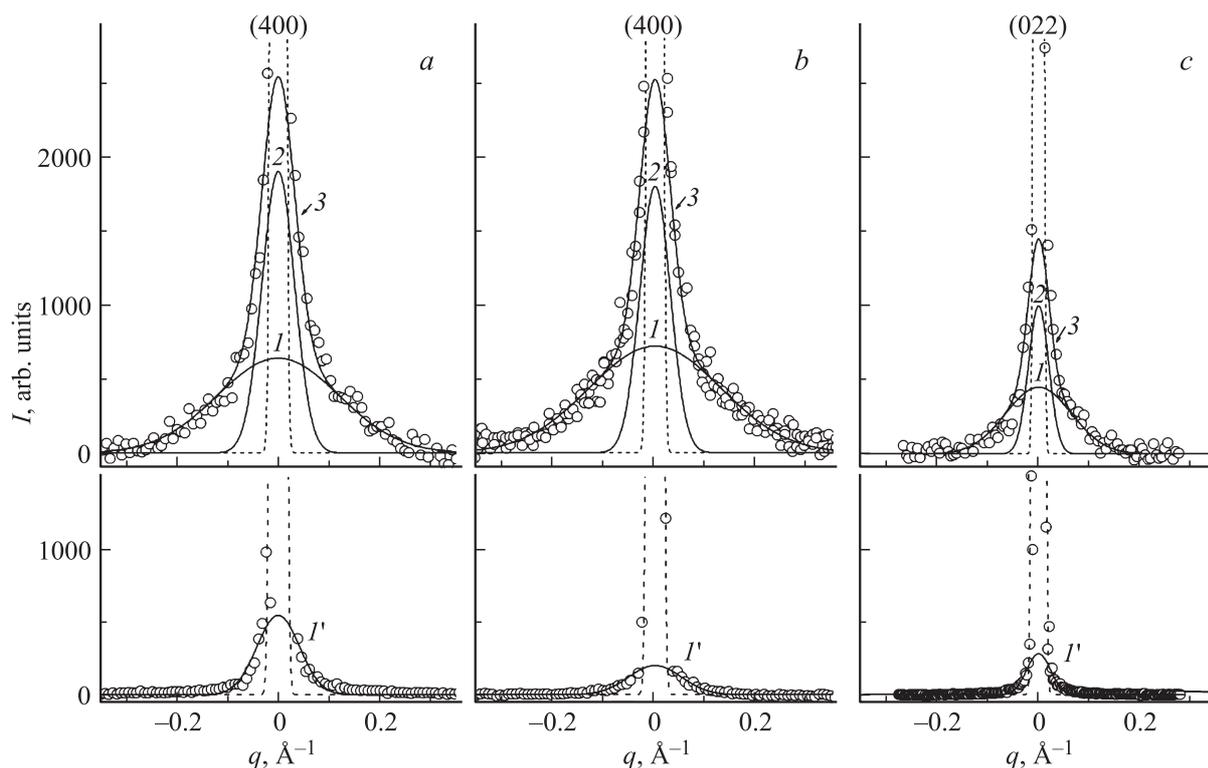
Легированные  $3d$ -примесями соединения  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B^{VI}$  ( $Me^{3d} = Fe, Co, Ni$  и др.,  $B^{VI} = O, S, Se, Te$ ) относятся к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП) с матрицами  $A^{II}B^{VI}$  и интересны своими необычными физическими свойствами, требующими дальнейшего изучения [1]. Эти материалы, содержащие магнитоактивные ионы, уже нашли применение в электронной оптике [2] и являются перспективными для использования в устройствах спинтроники [3], причем последнее особенно относится к образцам с пониженной размерностью, по крайней мере, в связи с участвующим появлением в печати данных об их высокотемпературном ферромагнетизме [4]. Представление о возможности замещения по катиону в исходной кристаллической структуре соединений  $II-VI$  магнитными атомами с недостроенными  $d$ -,  $f$ -электронными оболочками переходных элементов, которые могут быть изовалентными с элементами группы  $II$ , подкрепляется многочисленными оптическими исследованиями [5]. Дополнительную сложность в понимании результатов формирования физических свойств разбавляемых магнитоактивными ионами широкозонных полупроводников  $A^{II}B^{VI}$  создает характерная для многих из них склонность к полиморфизму, когда основными стабильными структурными модификациями являются цинковая обманка или сфалерит (ГЦК-решетка) и родственный ему вюрцит (ГПУ-структура), не различимые в локальной конфигурации тетраэдрического окружения атомов одного сорта атомами другого сорта [6,7]. Для подавляющего большинства изученных РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  в равновесном состоянии также характерны структуры сфалерита либо вюрцита, что естественным образом должна определять

матрица легирования. Однако, как показывают эксперименты, катионное замещение элементами  $3d$ -ряда в решетках объемных полупроводников  $II-VI$ , в общем, достигается только при невысоких концентрациях примеси (сотые, тысячные или даже десятитысячные доли в формульной единице). Исключение составляют ионы марганца — их естественный предел растворимости в  $ZnB^{VI}$ , когда еще можно говорить об однофазности конечного продукта, составляет несколько десятков атомных процентов [7], при этом кубическая модификация для  $ZnSe$  и  $ZnS$  сохраняется лишь до определенного уровня содержания  $3d$ -иона  $Mn^{2+}$ , выше которого обнаруживается концентрационный интервал стабильности только для гексагональной фазы. Превышение предела растворимости  $3d$ -иона с несферической электронной  $d$ -оболочкой в матрице  $II-VI$  может быть обнаружено методами порошковой дифракции при проведении фазового анализа, позволяющего выявить в исследуемом образце образовавшиеся преципитаты соответствующего халькогенида  $3d$ -элемента, как правило, в наиболее характерной для них кристаллической модификации со структурным типом  $NiAs$  [8].

В настоящей работе была поставлена задача нейтронографического исследования при 300 К тонких деталей кристаллической структуры кубического монокристалла с относительно высоким содержанием легирующей до-  
бавки  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ .

### 2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые нами [9–12] нейтронографические исследования структурного состояния легированных  $3d$ -элементами куби-



**Рис. 1.** Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговских рефлексов, измеренные в тангенциальных направлениях: (400) вдоль [010] (а), (400) вдоль [011] (b), (022) вдоль [100] (с), в кристаллах  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$  (верхние панели) и  $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{Se}$  (нижние панели). Точки — эксперимент, пунктирные линии — профили брэгговских рефлексов для „чистого“ кристалла  $\text{ZnSe}$ , сплошными линиями описаны эффекты диффузного рассеяния. Данные для случая слабого легирования приведены из работы [14].

ческих соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  с повышенным содержанием магнитоактивной примеси. Конкретно речь пойдет о структуре монокристалла  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$ , полученного методом химического транспорта из газовой фазы. В рамках указанной методики оказывается возможным синтезировать кристаллы РМП на основе соединений II–VI, хорошего качества, достаточного для проведения структурных исследований и измерений физических свойств [9–14]. Исследованный кристалл  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$  представлял собой образец неправильной формы с линейными размерами  $\sim 0.5$  см в трех взаимно перпендикулярных 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 нейтронного эксперимента и их обсуждение

Перейдем теперь к описанию структурного состояния исследованного в настоящей работе монокристалла  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$ . Его нейтронографическая аттестация подтвердила кубический структурный мотив в качестве основного. Плоские грани (сколы) кристалла с наибольшей вероятностью отвечали плоскостям {100}. Основные картины нейтронной дифракции данного монокристалла были измерены в обратной решетке на плоскостях (111), (001) и (0 $\bar{1}$ 1).

В соответствии с нейтронографическими данными, полученными нами ранее на кристаллах  $\text{ZnB}^{\text{VI}}$ , легированных малым количеством 3d-ионов [13–15], существенный интерес с точки зрения выявления структурных особенностей представляют эффекты диффузного рассеяния в окрестности брэгговских рефлексов ГЦК-фазы. На верхних панелях рис. 1 приведены примеры картин рассеяния кристалла  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$  в окрестности интенсивных брэгговских рефлексов (400) и (022). Приведенные картины соответствуют тангенциальным направлениям и являются, в общем, типичными для сильно легированных 3d-примесью кристаллов  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  [9–12]. Пунктирными линиями на рис. 1 изображены профили

основания приведенных рефлексов в нелегированном кристалле ZnSe. Необходимо отметить здесь, что профили брэгговских рефлексов в „чистых“ кристаллах халькогенидов цинка хорошо описываются функциями Гаусса, полуширины которых пропорциональны ориентации блоков мозаики в конкретном соединении и рассматриваются нами в данных экспериментах в качестве инструментальных значений [13–15].

Сплошными кривыми на верхних панелях рис. 1 описаны дополнительные эффекты диффузного рассеяния, возникающие на дифракционных картинах кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ . Для сравнения, на нижних панелях рис. 1 приведены результаты сканирования в той же геометрии соответственно тех же брэгговских рефлексов, полученные на монокристалле ZnSe с содержанием железа 0.001 в формульной единице. (Точность описания диффузного вклада в рассеяние в кристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  лежит в пределах 10%; погрешность описания аналогичного рассеяния  $I'$  в кристалле  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.001$ ) не превышает 2%.) Приведенное на рис. 1 сопоставление иллюстрирует тот факт, что с повышением уровня легирования в 50 раз максимум относительной интенсивности в случае сильного легирования примерно на порядок выше по сравнению с данными для кристалла с малым содержанием ионов железа.

В работах [13–15], 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 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 иницирующей причиной их формирования, в общем, предполагается эффект Яна–Теллера, как фактор нестабильности, привносимый недостроенной 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. Напомним, что при анализе полученных от монокристаллов картин диффузного нейтронного рассеяния в окрестности сильных брэгговских рефлексов важны два физических параметра — полуширина  $\Delta q_{obs}$  и высота  $h$  диффузного максимума. В случае описания картин рассеяния функциями Гаусса, величины наблюдаемой  $\Delta q_{obs}$  и инструментальной  $\Delta q_{inst}$  полуширин позволяют определить истинную полуширину

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

связанную с корреляционной длиной, характеризующей средний размер 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 наблюдаемых неоднородных образований в кристалле [15]. (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 [15,16].)

Наблюдаемые картины диффузного рассеяния тепловых нейтронов на кристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ , измеренные в окрестности сильных брэгговских рефлексов вдоль тангенциальных направлений, как уже имело место для ранее изученных полупроводниковых кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  с повышенным содержанием  $3d$ -примеси [9–12], наилучшим образом описываются с помощью двух функций Гаусса (на верхних панелях рис. 1 названные функции обозначены символами 1 и 2, кривые 3 являются результатом суммирования функций 1 и 2). Подобные данные, полученные для кристаллов  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  и  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , проанализированные в работах [10–12], мы предлагаем интерпретировать как проявление существования 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 ставится в соответствие функция Гаусса 1). Во второй — микрообласти, сформированные перекрытием нескольких областей первого типа (вклад, описываемый на верхних панелях рис. 1 относительно более 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 —  $L_1$  и  $L_2$ , обусловленными неоднородно деформированными областями типа 1 и 2 соответственно.

Поскольку в описании картин рассеяния типа приведенных на рис. 1 удастся использовать исключительно функции Гаусса, для оценки средних размеров структурных неоднородностей  $L$  мы используем соотношения (1) и (2). Полученные для образца  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  результаты анализа картин диффузного рассеяния, позволяющие охарактеризовать разные типы сдвиговых смещений, приведены в табл. 1.

Величины интенсивностей  $h$  обсуждаемых нами эффектов диффузного рассеяния, приведенные в табл. 1 в процентном отношении к пиковой интенсивности соответствующего рефлекса, окрестность которого исследовалась, во всех случаях отвечают рассматриваемо-

**Таблица 1.** Высоты максимумов  $h_{1,2}$ , 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 монокристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$

Плоскость (в круглых скобках) и направление сканирования (в квадратных скобках)	$h_1, \%$	$L_1, \text{nm}$	$h_2, \%$	$L_2, \text{nm}$
(220) [1 $\bar{1}$ 0]	0.3	3.3	0.8	7.5
(400) [010]	0.7	2.0	1.8	8.0
(022) [100]	0.5	4.5	1.0	12.5
(400) [011]	0.7	2.3	1.8	9.0
(2 $\bar{2}$ 0) [11 $\bar{2}$ ]	0.5	4.0	1.1	12.5
( $\bar{2}$ 02) [1 $\bar{2}$ 1]	0.5	4.0	1.0	13.5
(022) [ $\bar{2}$ 11]	0.5	4.0	1.1	13.0
( $\bar{4}$ 22) [01 $\bar{1}$ ]	0.5	1.5	2.5	5
(2 $\bar{4}$ 2) [ $\bar{1}$ 01]	0.5	1.5	2.5	5.5
(2 $\bar{2}$ 4) [1 $\bar{1}$ 0]	0.5	1.5	2.5	6

му высокому уровню легирования кристаллов [10–12]. Однако обращает на себя внимание некоторая „несоответственность“ максимальных значений интенсивностей диффузного рассеяния: как можно видеть из табл. 1, высоты пиков, описываемых кривыми 2 (верхние панели рис. 1), определяют индексы  $\{hkl\}$  исследуемого узла, т.е. в рассматриваемом эффекте важна принадлежность отражающей плоскости к семейству эквивалентных кристаллографических плоскостей в кубической симметрии. Описанную выше особенность, в частности, иллюстрируют данные верхней панели рис. 1, *c*, в сопоставлении с данными верхних панелей рис. 1, *a* и *b*.

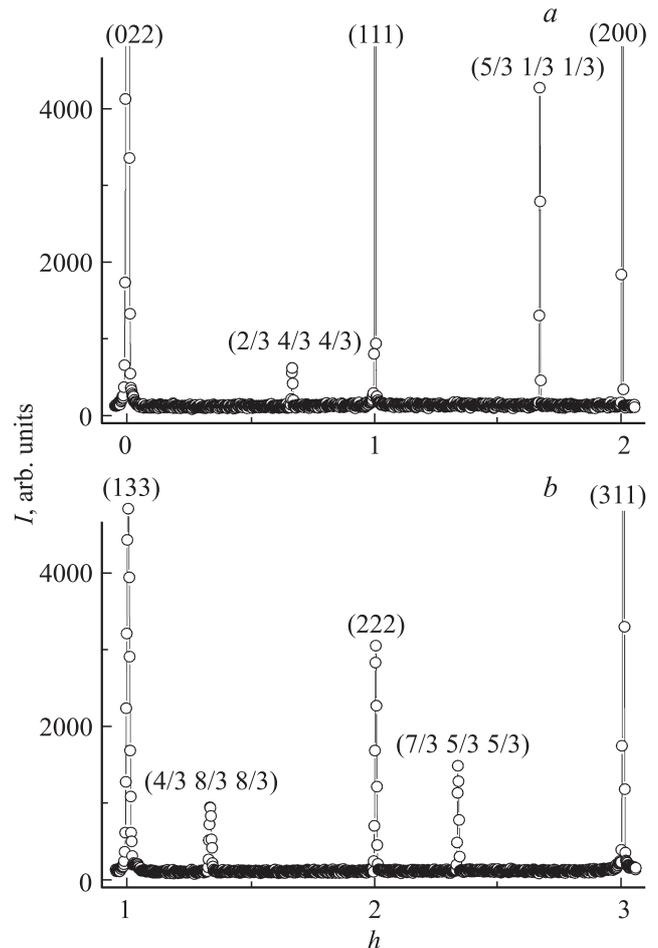
Приведенные в таблице числа  $L_1$  и  $L_2$  показывают, что средние размеры микрообразований 2 превышают размер одиночной области первого типа. Для каждого из выше определенных типов искаженных областей по отдельности слабая анизотропия корреляционных длин при комнатной температуре не выявляет предрасположенность кубической элементарной ячейки к какой-либо определенной деформации. В экспериментальной ситуации при низком уровне катионного замещения ионами железа в кристалле ZnSe корреляционные длины, характеризующие области сдвиговых атомных смещений при комнатной температуре, также не показывают однозначности по отношению к выбору одного из типов локальных искажений исходной структуры [14], однако их значения, в противоположность данным для легирования никелем [10], более близки к величинам  $L_2$ . Полученные в настоящем исследовании характеристики диффузного рассеяния, совместно с результатами [10–12], позволяют заключить, что трансформация формы диффузного вклада в окрестности сильных брэгговских рефлексов кристаллов халькогенидов цинка при существенном увеличении уровня легирования 3*d*-ионами с сильным дестабилизирующим влиянием указывает на эволюцию

в подсистеме неоднородных нанобластей искажений — разграничение неоднородных областей по их размерам.

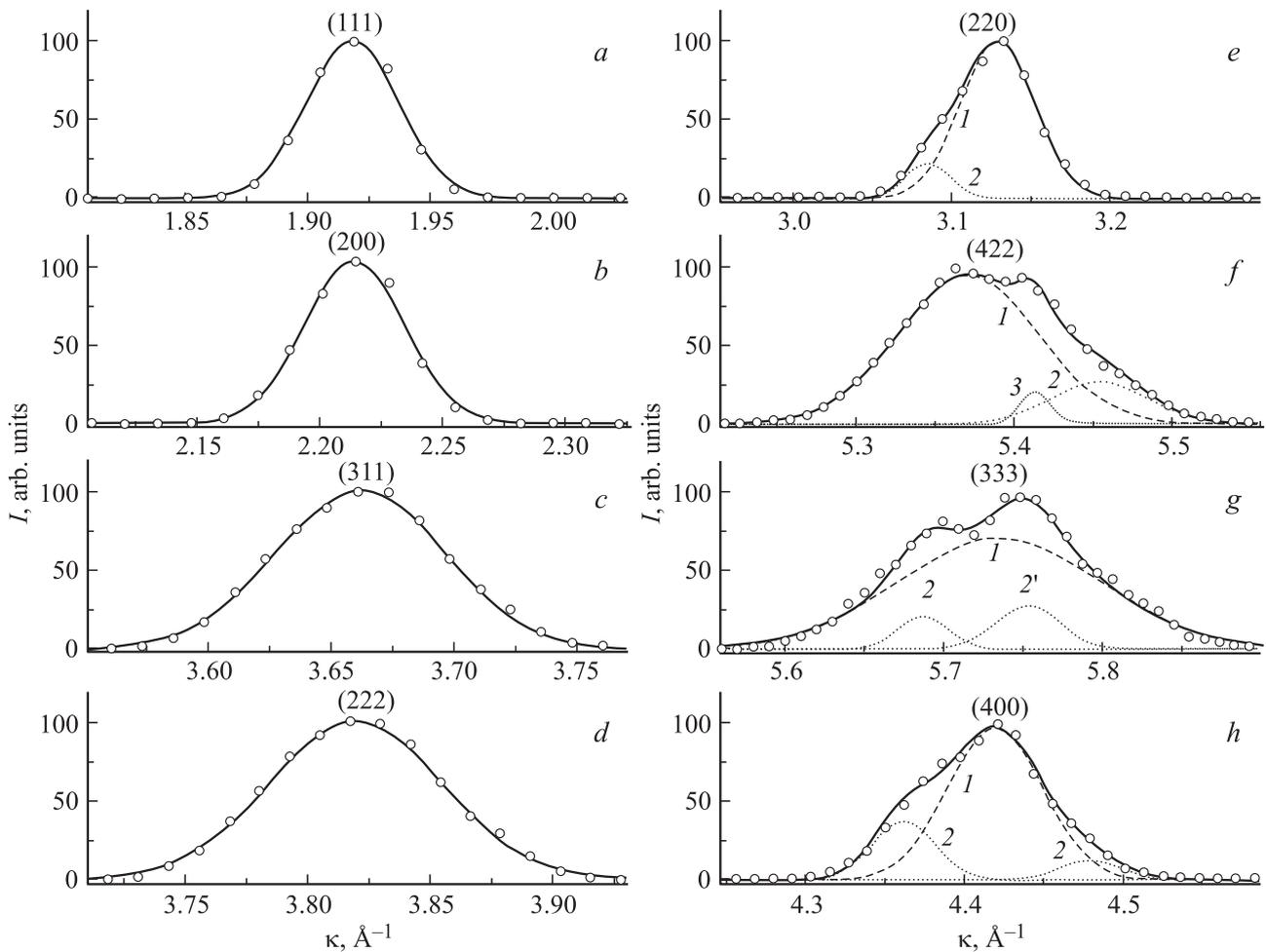
Как и в случае рассеяния нейтронов кристаллами  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  [10,11] и  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  [12], для образца  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  обнаруживаются проявления коротковолновых когерентных эффектов с волновым вектором

$$\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a, \quad (3)$$

где  $a$  — параметр кубической элементарной ячейки. На рис. 2 приведены картины нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  при 300 К, содержащие наиболее интенсивные сверхструктурные рефлексы на плоскости  $[0\bar{1}1]$ . Интенсивность самого сильного сверхструктурного пика, отнесенная к интенсивности сильнейшего структурного максимума (111) решетки сфалерита  $I_{(5/3 \ 1/3 \ 1/3)}/I_{(111)}$  равна 0.20, что представляет весьма существенную величину, по сравнению с данными для кристаллов  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  [11] и  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  [12], где аналогичным образом взятые отношения составили  $1.6 \cdot 10^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Таким образом, интенсивности сверхструктурных рефлексов кристалла



**Рис. 2.** Картины нейтронной дифракции монокристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  в сечении  $(0\bar{1}1)$  обратной решетки при 300 К, измеренные между узлами (022)–(200) (*a*) и (133)–(311) (*b*) вдоль направления  $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ .



**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции в монокристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ , измеренные при 300 К относительно узлов обратной решетки в радиальных направлениях: (111) вдоль [111] (a), (200) вдоль [100] (b), (311) вдоль [311] (c), (222) вдоль [111] (d), (220) вдоль [110] (e), (422) вдоль [211] (f), (333) вдоль [111] (g), (400) вдоль [100] (h).

$Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  соизмеримы с интенсивностями слабых структурных рефлексов исходной кубической структуры.

Как следует из ранее полученных нами данных [10–12], появление сверхструктуры с волновыми векторами (3) характерно для кристаллов II–VI при их сильном легировании 3d-ионами. В работах [10–12] приведены аргументы в пользу предположения, что данная сверхструктура возникает вследствие атомных смещений, а ее зарождение является признаком формирования предпереходного состояния к концентрационному структурному фазовому переходу ГЦК–ГПУ. Очевидно, и в случае кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  появление дополнительных пиков, соответствующих системе с векторами (3), имеет тот же самый смысл — осуществление симметричной связи между „исходным“ и „конечным“ структурными типами.

Из самых общих соображений, при существовании в кристаллической структуре легированного кристалла наномасштабных искаженных областей, средняя плотность упаковки ионов внутри них должна быть ниже, чем в

исходном монокристалле. Все это должно подразумевать высокую вероятность эффектов смещения и замещения ионов в процессе получения кристаллов легированных ян-теллеровскими ионами соединений II–VI. На рис. 3 приведены картины нейтронного рассеяния кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ , полученные сканированием в радиальных направлениях, проходящих через узлы обратной решетки. Рефлексы (111), (200), (311), (222), попадающие в наш эксперименте в область наилучшего разрешения по отношению к нейтронно-оптическому диапазону поля зрения дифрактометра (рис. 3, a–d) неплохо описываются единственной функцией Гаусса, а наблюдающиеся при больших углах скольжения, включая отражения от плоскостей {220} проявляют заметные и существенные отклонения от простого описания (рис. 3, e–h). Профили рефлексов от плоскостей {220} (рис. 3, e) обнаруживают слабую асимметрию, являющуюся однотипной по отношению ко всему семейству. Рефлексы {422} демонстрируют собственные аномалии (рис. 3, f), также типичные для данного семейства плоскостей, а форма

**Таблица 2.** Результаты профильного анализа измеренных в продольных направлениях структурных брэгговских рефлексов кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ 

Рефлекс (в круглых скобках) и направление сканирования (в квадратных скобках)	Количество функций Гаусса в описании профиля	Обозначение компоненты в описании*	Положение максимума, $ K_c , \text{Å}^{-1}$	Значение полуши- рины, $\text{Å}^{-1}$	$I_i/I_1$ **	$I_{1,i}/I_{1,1}$ ***	Межплоскост- ное расстояние $d_i, \text{Å}$ ****	$\Delta d_i, \text{Å}$ *****	Относительная деформация $\varepsilon, \text{отн. ед.}$ *****
(111) [111]	1	—	1.918	0.045	—	—	3.276	—	—
(200) [100]	1	—	2.214	0.050	—	—	2.838	—	—
(113) [113]	1	—	3.670	0.082	—	—	1.712	—	—
(222) [111]	1	—	3.820	0.085	—	—	1.645	—	—
(220) [110]	2	1	3.129	0.055	—	—	2.008	—	—
		2	3.085	0.033	0.22	0.13	2.037	0.029	0.014
(422) [211]	3	1	5.370	0.104	—	—	1.170	—	—
		2	5.454	0.071	0.27	0.18	1.152	-0.018	-0.015
		3	5.430	0.024	0.20	<0.01	1.161	—	—
(333) [111]	3	1	5.735	0.148	—	—	1.096	—	—
		2	5.687	0.038	0.30	0.08	1.105	0.009	0.008
		2'	5.753	0.047	0.40	0.13	1.092	-0.004	-0.004
(400) [100]	3	1	4.420	0.074	—	—	1.422	—	—
		2, слева от 1	4.360	0.048	0.37	0.24	—	—	—
		2, справа от 1	4.480	0.047	0.12	0.08	—	—	—

Примечание. \* В случае аппроксимации картин рассеяния суммой функций Гаусса, обозначения компонент разложения анализируемых профилей иллюстрирует рис. 3.

\*\*  $I_i/I_1R$  — отношение пиковой интенсивности компоненты к пиковой интенсивности наибольшей компоненты (для слабых компонент).

\*\*\*  $I_{1,i}/I_{1,1}$  — относительная оценка по данным профильного анализа интегральных эффектов для слабых компонент составлена на основе модели подобия.

\*\*\*\*  $d_i$  рассчитано по положению максимума каждой компоненты в описании экспериментальных данных.

\*\*\*\*\*  $\Delta d$  — абсолютное значение величины деформации, значение межплоскостного расстояния при этом вычислялось по положению максимума наибольшей компоненты в описании.

\*\*\*\*\* Относительная величина макродеформации  $\varepsilon$  вычислялась по формуле:  $\varepsilon = \Delta d_i/d_1$ , где  $d_1$  — значение межплоскостного расстояния, определяемого компонентой 1.

пиков {333} предполагает расщепление (рис. 3, g). Проведенный анализ экспериментальных профилей пиков рис. 3, e–h показал, что их удовлетворительное описание может быть достигнуто суммой функций Гаусса. В табл. 2 приведены характеристики и результаты выполненного в настоящей работе профильного анализа рефлексов, измеренных в продольных направлениях. 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“.

Как видно из данных рис. 3, e–h и табл. 2, при анализе рефлексов кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ , измеренных в радиальных направлениях, во всех случаях определена наибольшая компонента расщепления (на рис. 3, e–h обозначенная 1). Разные возможности расположения относительно нее „меньших“ компонент для разных отражений при однотипности результатов для рефлексов от эквивалентных кристаллографических плоскостей свидетельствуют в пользу деформированного состояния, сформированного на базе скоррелированных атомных

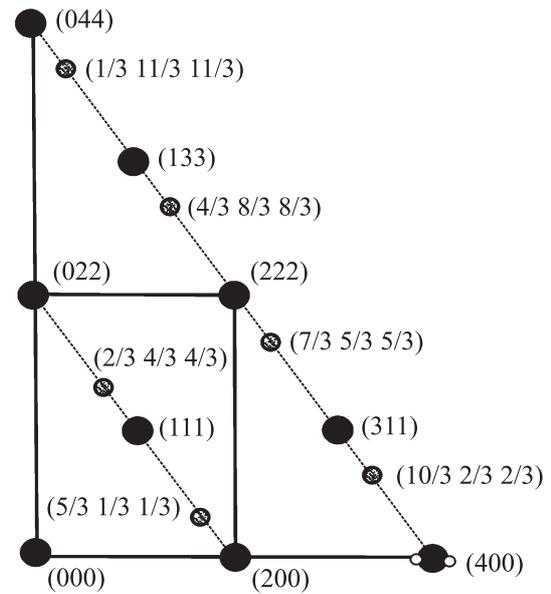
смещений. Слабая асимметрия рефлексов {220}, описываемая введением функции Гаусса 2 на рис. 3, e, указывает на тенденцию к увеличению соответствующего межплоскостного расстояния, иначе преобладание деформации растяжения вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ . Из анализа рефлексов {422}, напротив, выделяется „компонента сжатия“ 2, рис. 3, f. Присутствие заметных аномалий на указанных рефлексах, учитываемых в описании введением слабых узких пиков типа 3 (рис. 3, f), с наибольшей вероятностью связано с корреляционными изменениями структурного фактора относительно плоскостей, в которых в предпереходном состоянии перестраивается атомный порядок. Величины относительных деформаций, полученные для кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  из дифракционных данных, лежат в пределах 0.4–1.5%.

Как видно из рис. 3, g, рефлекс (333) расщеплен и, принимая во внимание предпереходное состояние структуры исследуемого кристалла, компонентам обнаруженного расщепления — растяжению 2 и сжатию 2' — можно поставить в соответствие деформации в кубической элементарной ячейке вдоль ее пространственной

диагонали. При этом сами профили отражений от плоскостей  $\{333\}$  оказываются аномально уширенными.

Анализ рефлексов от плоскостей  $\{400\}$ , измеренных вдоль  $\langle 100 \rangle$ , выявил дополнительные вклады в рассеяние (обозначенные 2 на рис. 3,  $h$ ), также вследствие скоррелированности микродеформаций. Однако в рамках нетрадиционной кристаллографии присутствие сателлитов вблизи исследуемого рефлекса, равноотстоящих от его центра, с близкими по значениям характеристиками, следует понимать как указание на длинноволновую модулированную структуру. Подобные структурные свойства легированных  $3d$ -ионами соединений II–VI уже были описаны нами на примере кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ), в котором формирование длинноволновой сверхструктуры регистрировалось вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  [9]. На рис. 3,  $h$  видны небольшие различия сателлитов в окрестности рефлекса  $(400)$  по интенсивности, что указывает на слабое отклонение оси длинноволновой модуляции от направления  $[100]$ . Подобными картинками характеризуется и модулированная структура в соединении  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ); как следует из представленных в работе [9] данных, ориентация оси длиннопериодных модуляций, очевидно, может незначительно изменяться с температурой. По нашим результатам нейтронографического исследования, период модулированной структуры, обнаруженной в кристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  при комнатной температуре, составляет  $\cong 10$  nm. По аналогии с экспериментальной ситуацией в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.045$ ), выявленные в настоящей работе периодические сжатия и растяжения решетки в монокристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  вдоль направлений, близких к  $\langle 100 \rangle$ , могут быть вызваны тенденцией к упорядочениям атомов железа, обусловленной регулярными отклонениями концентрации чужеродного иона от среднего значения. На рис. 4 приведена уточненная в результате нашего нейтрон-дифракционного эксперимента картина обратной решетки кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$  на плоскости  $(110)$ , являющейся наиболее информативной в плане проявления новообразований — коротковолновой и длинноволновой сверхструктур.

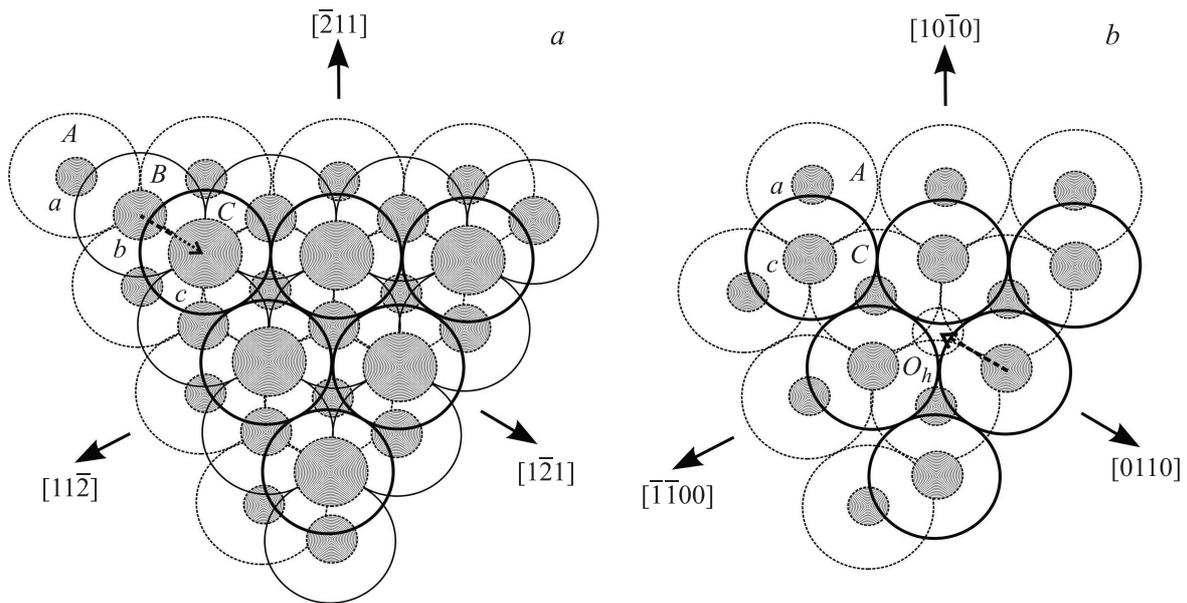
Как следует из представленных данных, характеризующих деформированное состояние кристаллической решетки кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ , дестабилизация структуры сфалерита при высоком содержании ионов железа происходит за счет формирования областей атомных смещений. Указанный факт особенно подкрепляют „дифракционные“ значения величин относительных деформаций, являющиеся достаточно высокими в сопоставлении с характеристиками нагружения чистого, весьма хрупкого, материала  $ZnSe$  [17]. Корреляции между единичными атомными смещениями развиваются исключительно на базе кубической симметрии, о чем в наибольшей степени свидетельствует однотипность дифракционных картин по отношению к эквивалентным кристаллографическим плоскостям или направлениям. Соотношения „дифракционных характеристик“ деформации указывают на существенную неоднородность дефор-



**Рис. 4.** Картина обратной решетки ГЦК монокристалла в сечении плоскостью  $(0\bar{1}1)$ , уточненная в результате нейтронографического эксперимента. Темными кружками обозначены основные узлы, заштрихованными — сверхструктурные рефлексы с волновыми векторами  $\mathbf{k} = (1/3\ 1/3\ 1/3)2\pi/a$ , светлыми кружками меньших размеров — узлы длинноволновой модулированной структуры.

мационного поля в кристалле  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ . При этом величины сжатий (растяжений) не могут быть равны нулю при усреднении в макромасштабных областях реальной структуры кристалла.

Неизбежность появления деформационного поля в кристалле  $ZnSe$  при его высоком легировании примесью с сильным дестабилизирующим влиянием в кристаллической решетке можно наглядно проиллюстрировать с помощью модели „твердых шаров“. На схеме рис. 5,  $a$  приведена проекция плотной укладки сфер из трех слоев по принципу  $ABC$ , модель ГЦК-решетки. Равновеликие окружности, начерченные пунктиром, затем сплошными тонкими и, наконец, более жирными линиями, представляют плотноупакованные слои  $A$ ,  $B$  и  $C$  соответственно. Если принять данные окружности за проекции положений атомов халькогена в соединении  $ZnSe$ , то для соответствия предлагаемой модели структуре сфалерита необходимо обозначить в ней позиции  $T_d$ , занимаемые атомами  $Zn$ , что сделано заштрихованными кружками меньшего диаметра  $a, b, c$ . Поскольку плотноупакованные слои цинка и селена в соединении  $ZnSe$  повторяют друг друга, круговые элементы  $a, b, c$  непосредственно „лежат“ внутри окружностей  $A, B, C$ , полностью описывая на рис. 5,  $a$  проекцию идеальной плотноупакованной атомной укладки в структуру сфалерита на плоскость  $(111)$  ГЦК-решетки. Из данной проекции легко видеть, что, если слои  $bBcC$  „сдвигать“ вместе, по слою  $aA$  так, чтобы позиции  $bB$  „перешли“ в  $cC$  (как показано на одном из кругов  $bB$  с помощью стрелки), то



**Рис. 5.** Схематическая проекция „элементов повторения“ укладки сфер в структурах сфалерита (а) и вюрцита (b) на плоскости „плотной упаковки“ (111) в кубической и (001) в гексагональной нотациях соответственно. Большими окружностями  $A, B, C$  (а) и  $A, C$  (b) представлены плотноупакованные слои. Заштрихованные круги  $a, b, c$  (а) и  $a, c$  (b) символизируют  $T_d$ -позиции; их „положения“ по отношению к конкретным плотноупакованным слоям обозначены разным размером заштрихованных кругов.

позиции вышележащего слоя  $cC$  займут положения  $aA$ . При рассмотрении данного сдвига на бесконечном числе плотноупакованных слоев  $\dots aAbBcC \dots$  можно заметить его рекуррентное воспроизведение, итогом которого явится укладка по принципу  $\dots aAcC \dots$  или модель структуры вюрцита. Как показано в работе [18], для реальных кристаллов халькогенидов цинка есть достаточные основания полагать механизмы осуществления фазового перехода из ГЦК- в ГПУ-фазу через системы скольжения плоскостей  $\{111\}$ , активируемые локально-напряженными состояниями.

Из схемы на рис. 5, а легко видеть, что линии интересующей нас структурной перестройки „сфалерит–вюрцит“ посредством сдвига плоскостей  $\{111\}$  соответствуют кристаллографическим направлениям  $\langle 112 \rangle$ . На рис. 5, b в обозначениях, аналогичных 5, а, представлена модель укладки в ГПУ-структуре в проекции на плоскость (001). На схеме 5, b изображен „элемент повторения“ атомного порядка — проекции слоев  $aA$  и  $cC$ , который можно рассматривать как результат рекуррентного сдвига плотноупакованных слоев в структуре сфалерита. Структура NiAs, в большей степени характерная для халькогенидов  $3d$ -элементов с недостроенной, не имеющей сферической симметрии  $d$ -оболочкой, также предполагает плотную упаковку атомов халькогена. Атомы  $3d$ -элемента в структурном типе арсенида никеля при этом занимают не тетраэдрические, а октаэдрические позиции. Указанная координация более наглядно представима на схеме 5, b, где местоположение соответствующей пустоты изображено пунктирной окружностью и обозначено  $O_h$ . Центры позиций  $T_d$  и  $O_h$  лежат на

линиях, соответствующих направлениям  $\langle 100 \rangle$  в гексагональной структуре и направлениям  $\langle 112 \rangle$  в структуре кубической, т.е. относящихся к тому же семейству, что и направления, вдоль которых мы осуществляли гипотетический сдвиг в модели сфалерита, приводящий к порядку укладки в структуру вюрцита. Следовательно, появляющаяся в структуре сфалерита выраженная тенденция к трансформации (на что указывают экспериментально выявленные признаки предпереходного состояния), с учетом существования предпосылок к сдвиговым деформациям в исходном атомном порядке, в наибольшей степени будет проявляться в перестроении плоскостей, перпендикулярных направлениям  $\langle 112 \rangle$  в кубической нотации.

В то же время ясно, что в исходной кубической структуре двухэлементного соединения, построенной по принципу плотнейшей упаковки атомов, при ее идеальности разобранные выше модельные сдвиги требуют одновременно сильной деформации и высокого уровня согласованности послойных смещений, что кажется практически невозможным осуществить, в первую очередь, из-за высокой степени ковалентности межатомных связей. В таком случае, в реальной кристаллической структуре кубического кристалла ZnSe при катионном замещении  $3d$ -примесью с сильным дестабилизирующим влиянием при значительном содержании легирующего элемента предпереходное состояние реализуется через возникновение масштабных деформаций в кристаллической решетке. Для сохранения исходного структурного мотива локальные решеточные микродеформации, составляющие в совокупности макродеформацию, должны

представлять собой суперпозицию атомных смещений, охватывающую множество элементарных ячеек. Сформулированная таким образом точка зрения на качественном уровне позволяет понять появление корреляций — разного характера в зависимости от плоскостей и направлений, составляющих элементы исходной кубической симметрии в подсистеме атомных смещений, образующих деформированное состояние исследованного кристалла  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ . Одновременное присутствие обоих типов атомных смещений — направленных как на увеличение, так и на уменьшение межплоскостных расстояний — вдоль  $\langle 111 \rangle$ , может отражать способ формирования фазового расслоения. Как следует из модели сфалерита, представляемой „абсолютно твердыми шарами“ (схема рис. 5, а), с учетом изложенных выше рассуждений, ее растяжения вдоль оси плотной упаковки не могут предполагать сжатий ни в каких направлениях без разрушения укладки. Для халькогенидов цинка при переходе от порядка сфалерита к слоевой последовательности вюрцита расстояния между плоскостями, для которых можно усмотреть соответствие в ГЦК- и ГПУ-структурах, уменьшаются [19,20]. Таким образом, появление признаков „сжатия“ вдоль разных кристаллографических направлений, дополнительно к растяжению, вполне видится как обозначившаяся тенденция к „перегруппировке“ атомов, основу которой должны составить сдвиговые деформации. Следовательно, предпереходное состояние к структурному фазовому переходу ГЦК–ГПУ, характерное для сильно легированных  $3d$ -ионами кристаллов халькогенидов цинка и проявляющееся формированием сверхструктуры с волновым вектором (3), имеет исключительно деформационную природу. При этом, в противоположность выводам из данных электронной микроскопии в работе [18], полученные в представленном исследовании нейтронографические результаты, характеризующие объемное состояние материала, обнаружившие признаки сформированности предпереходного состояния кристаллической структуры, дают повод усомниться в том, что в случае легирования кристалла II–VI примесью с сильным дестабилизирующим влиянием собственные структурные дефекты играют второстепенную роль в начинающейся структурной перестройке ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ.

#### 4. Заключение

В работе подробно обсуждаются тонкие особенности кристаллической структуры исследованного при комнатной температуре объемного кубического кристалла  $ZnSe$ , сильно легированного ионами железа. Измеренные нейтрон-дифракционные картины наряду с сильными брэгговскими рефлексами ГЦК-фазы включают в себя систему диффузных максимумов, указывающих на формирование сверхструктуры с волновыми векторами  $\mathbf{k} = (1/3\ 1/3\ 1/3)2\pi/a$  ( $a$  — параметр кубической элементарной ячейки), что является достаточно харак-

терным для кубических кристаллов РМП на основе матриц II–VI с повышенным уровнем легирования  $3d$ -ионами, указывая на зарождение состояния, предшествующего концентрационному структурному фазовому переходу ГЦК–ГПУ. При этом получены надежные свидетельства, что предпереходное состояние кристаллической структуры, формируемое в сильно легированных железом кристаллах халькогенидов цинка, имеет деформационную природу. Результаты настоящей работы, по нашему мнению, представляют фундаментальный интерес.

#### Список литературы

- [1] Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors / Eds J. Kossut, J.A. Gaj. Springer ser. mater. sci. **144**. Springer (2010). 469 p.
- [2] M. Godlewski, E. Guzewicz, K. Kopalko, E. Lusakowska, E. Dynowska, M.M. Godlewski, E.M. Goldys, M.R. Phillips. *J. Lumin.* **102**, 455 (2003).
- [3] T. Dietl. *Nature Mater.* **9**, 965 (2010).
- [4] Chong Bi, L. Pan, M. Xu, L. Qin, J. Yin. В сб. 2009 9<sup>th</sup> IEEE Conf. Nanotechnology (IEEE-Nano 2009) / IEEE. Curran Associates, Inc. (2010). P. 874.
- [5] В.Ф. Агекян. *ФТТ* **44**, 11, 1921 (2002).
- [6] М.П. Шаскольская. *Кристаллография*. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [7] Полумангнитные полупроводники / Пер. с англ. Под ред. Я. Фурдыны, Я. Косуца. Мир, М. (1992). 496 с.
- [8] G. Krishnaiah, N. Madhusudhana Rao, D. Raja Reddy, B.K. Reddy, P. Shreedhara Reddy. *J. Cryst. Grows* **310**, 26 (2008).
- [9] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, А.В. Королёв. *ФТТ* **55**, 10, 1912 (2013).
- [10] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. *ФТТ* **56**, 5, 878 (2014).
- [11] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. *ФТТ* **56**, 7, 1272 (2014).
- [12] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. *ФТТ* **56**, 12, 2311 (2014).
- [13] T.P. Surkova, S.F. Dubinin, V.I. Maximov, S.A. Lopez-Rivera. *Phys. 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] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. *Нейтроннография магнетиков*. Атомиздат, М. (1981) 194 с.
- [17] Н.Н. Колесников, Е.Б. Борисенко, А.В. Тимонина, Д.Н. Борисенко, С.И. Божко. В сб. XLVII Междунар. конф. „Актуальные проблемы прочности“. Материалы конф. Ч. 2. ИД „Диалог культур“, Нижний Новгород (2008). С. 142.
- [18] M. Akizuki. *Am. Mineral.* **66**, 1006 (1981).
- [19] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, V. Paretzkin, W. Wong-Ng, Y. Zhang. *Powder Diffraction* **1**, 345 (1986).
- [20] И.В. Корнеева. *Кристаллография* **6**, 4, 630 (1961).