

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ТОПОЛОГИЯ ЛОКАЛЬНЫХ НАНОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ



В. И. Максимов¹, С. Ф. Дубинин, В. Д. Пархоменко

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовалось структурное состояние кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0,001$), полученного в модификации сфалерита. Обнаружено, что в дифрактограммах кубического кристалла присутствуют области диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений исходной кристаллической решетки. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены локальными поперечными смещениями атомов кристаллической решетки, индуцированными ионами Fe^{2+} . Делается вывод о том, что в соединении ZnSe , легированном магнитоактивными ионами железа, существует статический эффект Яна–Теллера тетрагонального типа.

The method of thermal neutron diffraction is used to study a structural state of crystal $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.001$) obtained in the sphalerite modification. It was found that the diffractive pictures of a cubic crystal contain the regions of diffuse scattering in the vicinity of Bragg reflections of an initial crystal lattice. It was shown that the diffuse scattering effects were caused by the local transverse displacements of atoms in a crystal lattice induced by Fe^{2+} ions. It is concluded that a static tetragonal-type Jahn–Teller effect exists in a ZnSe alloy doped by magnetoactive iron ions.

PACS: 61.66.Fn; 61.12.Ld; 61.72.Vv

В современной физике конденсированного состояния наблюдается возобновление интереса к теоретическим и экспериментальным исследованиям свойств соединений, получивших название разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Последние обычно представляют собой полупроводниковую основу, легированную или допированную чужеродными магнитными атомами. Развивающееся в настоящее время научное направление спинтроники требует усиленного поиска возможностей целенаправленно формировать магнитные свойства в полупроводнике [1], особенно это касается проблемы синтеза РМП с дальним магнитным порядком при комнатной температуре.

Соединение ZnSe относится к классу двойных алмазоподобных полупроводников $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ (A, B — обозначения химических элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, верхние индексы формулы указывают на принадлежность данного элемента к определенной группе периодической системы). Для отмеченных веществ характерны кристаллические структуры сфалерита (кубическая модификация) и вюрцита (гексагональная модификация), где однотипным является тетраэдрическое окружение атомов одного сорта ближайшими соседями-атомами другого сорта. Привлекательность выделенного класса соединений для целей исследования возможностей формирования свойств

¹E-mail: kokailo@rambler.ru

РМП на их основе вызвана как относительной простотой кристаллических решеток, так и представлением о легкости замещения катионов исходного соединения магнитными атомами той же валентности с частично заполненными d - (или f -) оболочками. В качестве внедряемых (легируемых, допируемых) объектов выступают в первую очередь магнитоактивные ионы $3d$ -металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

Нейтрон-дифракционными исследованиями [2–4], проведенными на монокристаллах кубической структуры $Zn_{1-x}M_xSe$ ($M = V, Cr, Ni$; $x \sim 0,001–0,05$), было показано, что в диапазоне температур 77–300 К состояние кристаллической решетки соединений является пространственно неоднородным. В результате внедрения в полупроводник $A^{II}B^{VI}$ чужеродных $3d$ -ионов происходят структурные изменения: при невысоком содержании допанта ($0,001 < x < 0,01$) возникают локальные нанонеоднородности, размеры которых слабо зависят от концентрации легирующего элемента; с повышением концентрации легирующей примеси ($x > 0,01$) возможно формирование длинноволновых модулированных сверхструктур.

При низком содержании допанта искаженные нанобласти структуры имеют эллипсоидальную форму. Направления $\langle hkl \rangle$, вдоль которых ориентированы самые длинные оси эллипсоидов в указанных соединениях, различны. Средний размер структурной неоднородности ($L \sim 10$ нм) во всех случаях почти на полтора порядка превышает значения параметров элементарных ячеек исходных соединений. (Даже при относительно низком уровне легирования поврежденный $3d$ -ионами объем кристалла является значительным.) Контраст нанобласти в исследованных кристаллах обусловлен поперечными смещениями ионов Se и Zn. Размеры структурных неоднородностей и их пространственная топология зависят от типа примесного $3d$ -иона. Было установлено [3], что существует два типа локальных искажений кристаллической решетки: 1 — нанодеформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni, V; 2 — искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr. Данные о типах локальных искажений структуры в отдельных случаях дополнительно были подтверждены измерениями температурных зависимостей кристаллографических упругих модулей соединений [3]. Существенное изменение топологии структурных неоднородностей с варьированием температуры может быть следствием «эффекта самоорганизации кристаллической решетки»: посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке осуществляется значительное снижение «упругой» энергии в соединениях [4–6]. О наличии «эффекта самоорганизации кристаллической решетки» свидетельствуют и данные проведенных магнитных измерений [4, 5]. Возможной причиной формирования вышеописанных локально-деформированных состояний кристаллической структуры РМП на основе ZnSe является статический эффект Яна–Теллера (ЭЯТ) [7].

Работа [8] также посвящена исследованию возможного проявления эффекта Яна–Теллера в РМП на основе Zn-халькоген полупроводников с $3d$ -ионами. По нашему мнению, данные, представленные в [2–5, 8], показывают, что ЭЯТ в РМП на основе $A^{II}B^{VI}$ может служить одним из управляющих факторов в формировании магнитных свойств соединений — как со стороны привносимых им изменений в электронной структуре исходного полупроводника, так и косвенно, через сопутствующие ему эффекты самоорганизации кристаллической решетки.

Представленная работа является логическим продолжением исследований [2–4], посвященных изучению структурных особенностей легированного магнитными атомами ZnSe. В связи с определенными в указанных публикациях типами нанодеформаций кри-

сталлической решетки полупроводника, индуцированных $3d$ -ионами разного сорта, представляется весьма важной экспериментальной ситуацией в слаболегированном $Zn_{1-x}Fe_xSe$. Для проведения экспериментов был получен кристалл селенида цинка, в структурной модификации сфалерита, с концентрацией допированных ионов железа $x = 0,001$. Монокристалл был получен методом выращивания из расплава, в атмосфере инертного газа. Образец имел форму, близкую к параллелепипеду, с размерами $0,4 \times 0,4 \times 0,8$ см. Большие плоские грани образцов соответствовали $\{110\}$ плоскостям кубической ячейки кристалла. Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре Д7б реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Длина волны падающих на образец нейтронов (λ), сформированная двойным кристаллом-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла $1,57 \text{ \AA}$. Измерения нейтронных дифрактограмм кристалла проводились при температурах 78 и 300 К.

Нейтронные эксперименты были выполнены вблизи узлов обратной решетки (220), (400) и (022). Сканирование рефлексов велось по траекториям, соответствовавшим высокосимметричным кристаллографическим направлениям. На полученных нами дифрактограммах от образца $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0,001$) имели место ярко выраженные эффекты диффузного рассеяния, обусловленные поперечными смещениями ионов исходной кристаллической решетки, аналогичные по характеру представленным в [2–4]. Как показывает профильный анализ брэгговских рефлексов (погрешность которого во всех случаях не превышает 2%), высота диффузного максимума с понижением температуры возрастает, однако полуширина его при этом уменьшается. Отмеченное явление описано в работах [2, 3] и понимается как увеличение амплитуд статических поперечных смещений ионов в рамках отдельных нанобластей вдоль выбранных кристаллографических направлений, следовательно, свидетельствует о возрастании размеров неоднородных нанобластей в структуре кристалла с охлаждением.

Результаты профильного анализа рефлексов позволили нам оценить размеры структурных неоднородностей в выделенных кристаллографических направлениях. Данные о средней величине протяженности нанонеоднородностей кристаллической структуры приведены в таблице.

Размеры структурных неоднородностей L (нм) для разных типов сдвиговых смещений в кристалле $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0,001$) при температурах 300 и 78 К

$T, \text{ K}$	Тип смещения		
	$(220)\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$(022)\langle 100 \rangle$	$(400)\langle 011 \rangle$
300	15	14	11
78	40	25	18

Из данных таблицы легко видеть, что наибольшая протяженность неоднородных областей структуры при $T = 78 \text{ K}$ в исследованном соединении соответствует кристаллографическому направлению $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Таким образом, топология структурных неоднородностей в слаболегированном соединении $Zn_{1-x}Fe_xSe$ качественно совпадает с полученной ранее в кристалле $Zn_{1-x}Cr_xSe$ [2, 3]. Следовательно, ионы двухвалентного железа являются источником крупномасштабных сдвиговых деформаций в кубической структурной мо-

дификации ZnSe и, аналогично Cr^{2+} , приводят к тетрагональным искажениям кластера $M^{2+}\text{Se}_4$.

Основным результатом данной работы следует считать установление пространственно-топологических особенностей локально-деформированных состояний в слабелегированном соединении $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с кубической структурой. Для составления прогноза относительно формирования магнетизма в веществах исследуемого класса на базе получаемой нами нейтронографической информации нужны дальнейшие исследования, направленные на изучение топологии нанонеоднородностей кристаллической структуры, создаваемых чужеродными магнитными ионами одного сорта в различных полиморфных модификациях исходного полупроводника. Видится необходимым также изучение поведения указанных топологий при одновременном легировании в полупроводниковую матрицу ионов разного сорта, с различными типами наноискажений исходной кристаллической структуры.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394) при частичной поддержке ОУС УрО РАН (грант № 1-М), Минобрнауки РФ (контракт № 02.518.11.7119) и в рамках программ фундаментальных исследований: ОФН РАН «Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи», проект № 09-Т-2-1012 УрО РАН; программ междисциплинарных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в УрО РАН в 2009–2011 гг., проект № 09-М-23-2004 УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моргунов Р. Б., Дмитриев А. И. // ФТТ. 2009. Т. 51 С. 1873.
2. Дубинин С. Ф. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 2151.
3. Дубинин С. Ф. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49 С. 1177.
4. Дубинин С. Ф. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50 С. 1042.
5. Дубинин С. Ф. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1905.
6. Селищев П. А. Самоорганизация в радиационной физике. Киев: ООО «Видавництво», 2004. 240 с.
7. Gudkov V. et al. // J. Kor. Phys. Soc. 2008. V. 53. P. 63.
8. McCabe G. H., Shapira Y. // Solid State Commun. 1995. V. 95. P. 841.