

03

## Тонкие особенности кристаллической структуры кубического полупроводникового монокристалла $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$

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

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия  
E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2014 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов при комнатной температуре исследовались тонкие особенности кристаллической структуры кубического кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , полученного методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины наряду с сильными брэгговскими рефлексамии ГЦК-фазы включают в себя сложную систему сверхструктурных максимумов. На базе структуры сфалерита впервые выявлены отчетливые проявления тенденций к понижению симметрии, наложению коротковолновых и длинноволновых модуляций, которые интерпретируются как следствие возмущений со стороны легированных ионов ванадия и кооперативного отклика решетки матрицы на указанные возмущения. Результаты данного эксперимента сопоставляются с информацией, ранее полученной для кристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ , и рассматриваются как проявление предпереходного состояния к реконструктивному переходу из кубической в гексагональную фазу, на фоне которого имеют место указанные тенденции трансформации структуры.

Работа выполнена с использованием УНУ „ИВВ-2М НМК ИФМ“ по теме института „Поток“ при частичной финансовой поддержке программы исследований УрО РАН „Фундаментальные проблемы физико-технических наук“ (проект № 12-T-2-1006).

### 1. Введение

В последнее время не ослабевает интерес к исследованиям легированных  $3d$ -примесями соединений  $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B^{VI}$  ( $Me^{3d} = Fe, Co, Ni$  и др.,  $B^{VI} = O, S, Se, Te$ ), которые относятся к широкому классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП) на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Материалы указанного типа, содержащие магнитоактивные ионы, замещающие катионы в исходной кристаллической структуре, уже нашли применение в электронной оптике и видятся перспективными для использования в устройствах спинтроники. Представление о возможности замещения по катиону в соединениях  $II-VI$  магнитными атомами с недостроенными  $d$ -,  $f$ -электронными оболочками переходных элементов, которые могут быть изовалентными элементам группы  $II$ , подкрепляется многочисленными оптическими исследованиями (см., например, обзор [1] и ссылки в нем). Дополнительную сложность в понимании результатов формирования физических свойств разбавляемых магнитоактивными ионами широкозонных полупроводников  $A^{II}B^{VI}$  создает характерная для многих матриц указанного типа склонность к полиморфизму, когда основными стабильными структурными модификациями являются цинковая обманка или сфалерит (ГЦК-кристаллическая решетка) и родственный ему вюрцит (гексагональная кристаллическая решетка), не различимые в локальной конфигурации тетраэдрического окружения атомов одного сорта атомами другого сорта [2,3]. Сульфид цинка, хотя формально и не стоящий особняком в

ряду соединений  $II-VI$ , вообще говоря, относится к высокополиморфным материалам: в настоящее время для него обнаружено более десяти политипов [2]. 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. Для ионов  $3d$ -ряда характерна плохая растворимость в объеме полупроводников  $II-VI$ . Исключение составляют ионы марганца. Естественный предел растворимости  $Mn^{2+}$  в объеме материала  $ZnB^{VI}$ , когда еще можно говорить об однофазности конечного продукта, составляет несколько десятков атомных процентов [3, гл. 1], при этом кубическая модификация для  $ZnSe$  и  $ZnS$  сохраняется лишь до определенного уровня содержания  $3d$ -иона, выше которого обнаруживается концентрационный интервал стабильности только для гексагональной структуры. Фазовые диаграммы растворимости других  $3d$ -ионов в структурных модификациях широкозонных полупроводников  $II-VI$  пока не получены. Практически отсутствует в литературе и информация о тенденциях к изменениям в исходных кристаллических структурах матриц  $II-VI$  при их легировании магнитоактивной  $3d$ -примесью с несферически-симметричной электронной  $d$ -оболочкой внедряемых ионов.

В настоящей работе поставлена задача нейтронографического исследования при 300 К тонких деталей кристаллической структуры кубического монокристалла с относительно высоким содержанием легирующей добавки  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , полученного методом химического транс-

порта из газовой фазы. При этом приводимая в работе информация обсуждается в тесной связи с картинами нейтронного рассеяния в соединении  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  [4,5].

## 2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые нами [4–7] нейтронографические исследования структурного состояния легированных  $3d$ -элементами кубических соединений  $A^{II}B^{VI}$  с повышенным уровнем содержания магнитоактивной примеси. Конкретно речь пойдет о структуре кубического монокристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , полученного методом химического транспорта. Указанная методика синтеза РМП на основе соединений II–VI позволяет получать кристаллы хорошего качества, достаточного для проведения структурных исследований и измерений физических свойств (см., например, [4–5,7–9]). Ранее на образцах серии, к которой относится использованный нами в нейтронографическом эксперименте монокристалл  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , на основе данных спектров рентгеновского поглощения, измеренных на синхротроне, были получены свидетельства того, что ионы ванадия, растворенные в  $ZnSe$  в количествах, относящихся к высоким уровням легирования, обладают валентностью  $2+$  [10].

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов  $\lambda$ , сформированная двойным кристаллом-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла  $1.57 \text{ \AA}$ . Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили подавить на дифракционной картине кристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики.

## 3. Результаты нейтронного эксперимента и их обсуждение

Перейдем к описанию структурного состояния монокристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , выращенного методом химического транспорта из газовой фазы. Основные картины нейтронной дифракции данного кристалла были измерены на плоскостях  $(111)$  и  $(0\bar{1}1)$  гранецентрированной обратной решетки, для которой взаимное расположение узлов в указанных сечениях приведено на рис. 1, *a, b* (узлы ГЦК-решетки обозначены темными кружками).

В соответствии с нейтронографическими данными, полученными нами ранее на монокристаллах данного класса, легированных малым количеством  $3d$ -ионов [11], существенный интерес с точки зрения структурных особенностей представляют эффекты диффузного рассеяния в окрестности брэгговских рефлексов ГЦК( $\gamma$ )-фазы. Обратимся в связи с этим к картине рассеяния кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  в окрестности брэгговского рефлекса  $(2\bar{2}0)$ ,

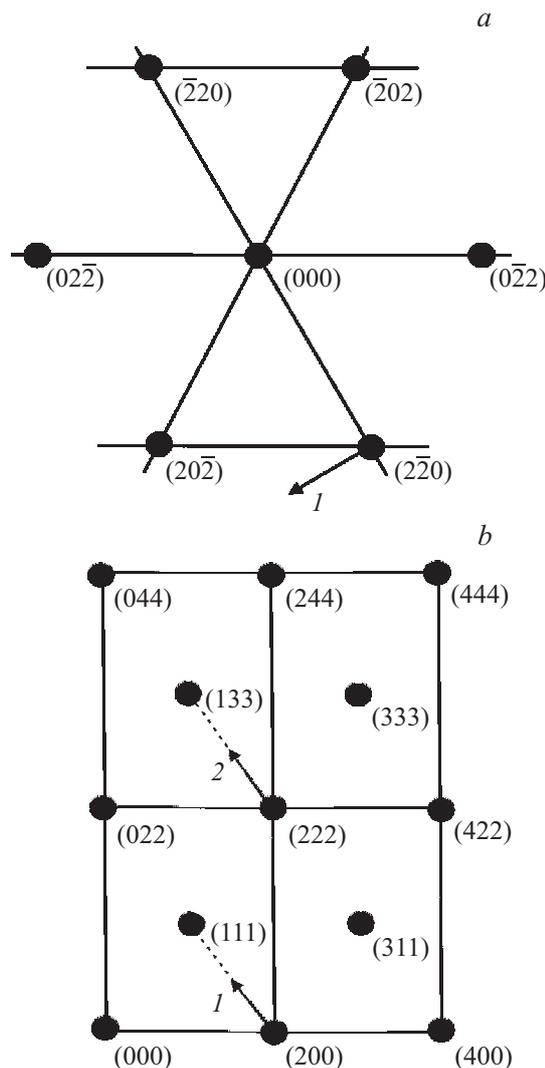
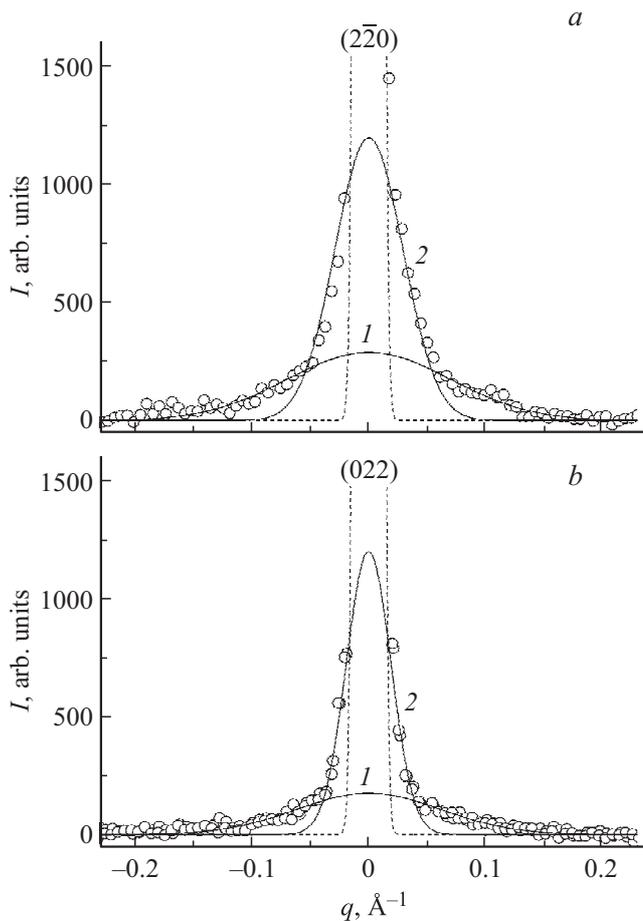


Рис. 1. Картины обратной решетки ГЦК-монокристалла на плоскости  $(111)$  (*a*) и  $(0\bar{1}1)$  (*b*). Цифрами указаны направления сканирования для представленных в работе данных.

измеренной вдоль направления  $\langle 11\bar{2} \rangle$ , обозначенного на рис. 1, *a* цифрой 1. Она приведена на рис. 2, *a*. Штриховыми линиями на этом рисунке изображен профиль основания указанного рефлекса в нелегированном кристалле  $ZnSe$ . Необходимо отметить, что профили брэгговских рефлексов в нелегированных кристаллах хорошо описываются функциями Гаусса, полуширины которых пропорциональны дезориентации блоков мозаики в конкретном соединении и рассматриваются нами в данных экспериментах в качестве инструментальных значений.

В работах [11–13], 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 обла-



**Рис. 2.** Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговского рефлекса  $(2\bar{2}0)$ , измеренного вдоль направления  $\langle 11\bar{2} \rangle$  в монокристалле  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  (*a*), и в окрестности рефлекса  $(022)$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  в кристалле  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  (*b*).

стей в кристаллической структуре двойных полупроводниковых матриц типа II–VI. При этом инициирующей причиной формирования нанонеоднородностей в общем предполагается эффект Яна–Теллера как фактор нестабильности, привносимый недостроенной электронной  $d$ -оболочкой иона переходного металла в электронную структуру, изначально определяющую 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 картин диффузного нейтронного рассеяния, полученных от монокристаллов, важны два физических параметра: полуширина  $\Delta q_{\text{obs}}$  и высота диффузного максимума. Величины наблюдаемой  $\Delta q_{\text{obs}}$  и инструментальной  $\Delta q_{\text{inst}}$  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 наблюдаемых неоднородных образований в кристалле.

Сплошными кривыми на рис. 2, *a* показаны дополнительные эффекты диффузного рассеяния, возникающие на дифракционной картине в результате легирования данного кристалла ионами ванадия. Наблюдаемую картину рассеяния тепловых нейтронов на кристалле  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , измеренную в окрестности рефлекса  $(2\bar{2}0)$  вдоль направления  $\langle 11\bar{2} \rangle$ , представляется возможным описать только с помощью двух широких гауссианов, обозначенных цифрами 1 и 2. Подобные нейтронографические данные нами уже были получены для высоколегированного монокристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ . В качестве примера на рис. 2, *b* приведены результаты сканирования брэгговского рефлекса  $(022)$  в направлении  $\langle 100 \rangle$  монокристалла  $ZnS$ , легированного ионами никеля до уровня 0.1 в формульной единице. Две функции Гаусса, описывающие диффузное рассеяние, также обозначены цифрами 1 и 2. При сопоставлении видно, что области протяженности гауссианов с одинаковыми индексами на рис. 2, *a* и *b* в пространстве волнового вектора очень близки. Данные диффузного рассеяния нейтронов в окрестности сильных брэгговских рефлексов образца  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  проанализированы в работе [4]. В частности, подобные результаты мы предлагаем интерпретировать как проявление сосуществования двух типов деформированных микрообластей в исследуемой кристаллической решетке. К первому типу мы относим одиночные изолированные неоднородно искаженные микрообласти кристаллической структуры, общее количество которых должно быть мало в объеме образца. Следствие их наличия в кристаллах описывается на рис. 2 функциями Гаусса, представленными кривыми 1. В пользу этой модели свидетельствует совпадение в обратном пространстве протяженности функций, описывающих картину рассеяния в низколегированном кристалле, с габаритами функций 1, используемых в анализе данных, полученных для кристаллов с высоким уровнем легирования [4,11]. Ко второму типу будем относить микрообласти, сформированные перекрытием нескольких областей первого типа. Средние размеры таких микрообразований должны существенно превышать размер одиночной области первого типа. В картину рассеяния нейтронов области второго типа будут вносить вклад, описываемый на рис. 2 относительно более узкими функциями Гаусса

(кривые 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:  $L_1$  и  $L_2$ , обусловленными неоднородно деформированными областями первого и второго типа соответственно.

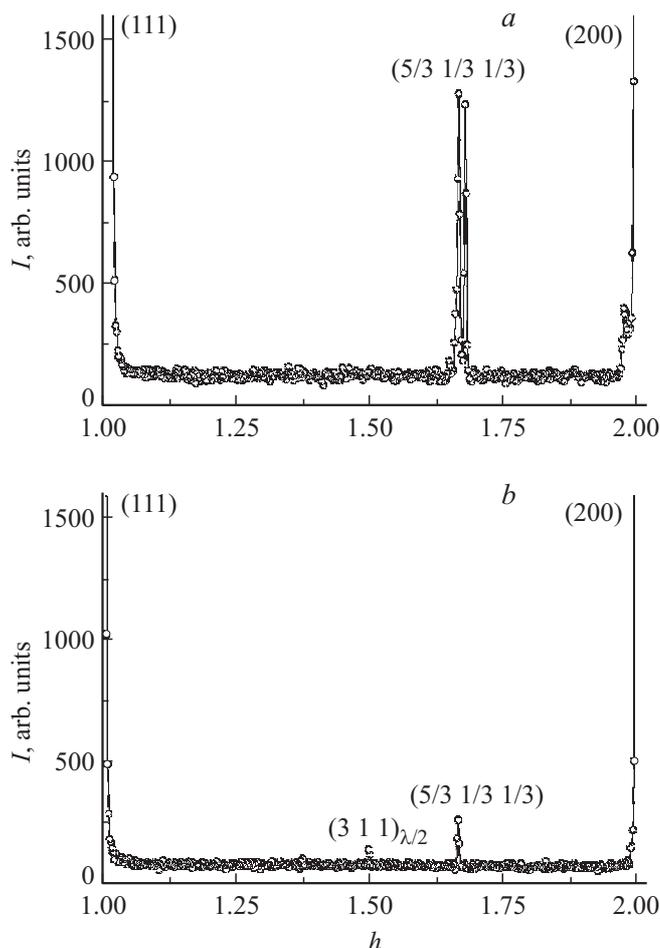
Поскольку в описании картин рассеяния, приведенных на рис. 2, удастся использовать исключительно функции Гаусса, для оценки средних размеров структурных неоднородностей  $L$  мы используем соотношения (1) и (2). Из данных рис. 2, *a* для образца  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  относительно узла  $(2\bar{2}0)$  вдоль направления  $\langle 11\bar{2} \rangle$  были получены следующие значения:  $L_1 = 4$  nm,  $L_2 = 9$  nm.

Приведенные значения близки к данным, полученным для кристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  при аналогичном сканировании узлов  $\{220\}$  [4]. Величины интенсивностей обсуждаемых нами эффектов диффузного рассеяния на рис. 2 практически совпадают, что, вообще говоря, отвечает рассматриваемому уровню легирования обоих кристаллов. Основное отличие топологий диффузных максимумов на рис. 2, *a* и *b* состоит только в том, что общая площадь диффузного вклада на картине нейтронного рассеяния соединения  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  заметно превышает эффект рассеяния в кристалле  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ . Этот факт свидетельствует о том, что амплитуды статических смещений, обусловленных ян-теллеровскими ионами  $V^{2+}$  в  $ZnSe$ , заметно выше аналогичных деформаций, обусловленных ионами  $Ni^{2+}$  в  $ZnS$ . К сожалению, для монокристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  мы не смогли оценить обсуждаемые характеристики структурных неоднородностей в плоскостях  $(110)$  и  $(100)$  из-за сформированности мелких блоков, наиболее сильно проявляющейся именно в окрестности указанных сечений обратной решетки.

В настоящей работе получены уникальные данные, представляющие интерес с точки зрения демонстрации специфики структурного состояния, сформированного неоднородно искаженными областями кристаллической решетки в кристаллах данного класса. Обратимся в этой связи к информации, представленной на рис. 3 и 4, наиболее полно характеризующей обнаруженные типы тонких дифракционных эффектов в исследованных монокристаллах. На рис. 3, *a* приведена картина нейтронной дифракции кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  при 300 К между узлами обратной решетки  $(111)$  и  $(200)$ . На рис. 3, *b* представлена нейтронограмма кристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ , измеренная в аналогичных экспериментальных условиях. Как видно из рисунка, в обоих случаях можно говорить о проявлении когерентных эффектов коротковолновых деформаций с волновым вектором

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

где  $a$  — параметр кубической элементарной ячейки. Следует отметить, что дифракционные эффекты, относящиеся к областям проявления сверхструктуры (3) образца  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  (помимо приведенных на рис. 3, *a* и 4, *a*), явственно обнаруживаются и вдоль линий, проходящих

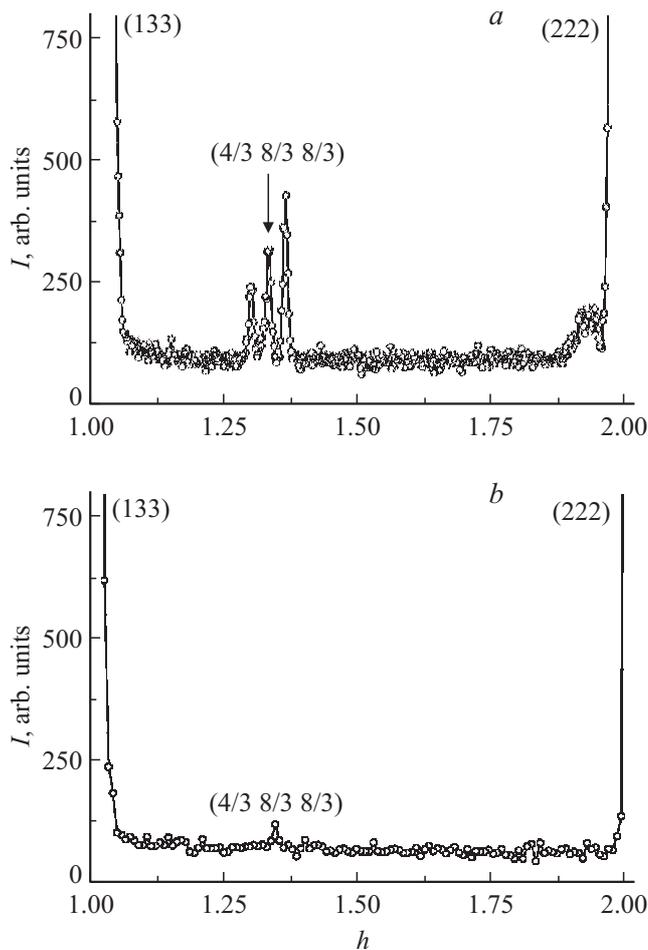


**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции монокристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  (*a*) и кристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  (*b*) в сечении  $(110)$  обратной решетки при 300 К, измеренные между узлами  $(200)$  и  $(111)$  вдоль направления  $\langle \bar{1}11 \rangle$ .

через узлы  $(200)$ ,  $(220)$  в направлении  $\langle 111 \rangle$ , а также в плоскости  $(111)$  обратной решетки. Наблюдаемая сверхструктура (3) ранее уже была выявлена нами в кристаллах соединений данного типа [5,6], были приведены аргументы в пользу того, что ее формирование может быть обусловлено только поперечными смещениями ионов. Напомним, что относительная интенсивность сверхструктурных рефлексов типа смещения определяется формулой [14]

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

где  $\kappa$  — вектор рассеяния,  $\mathbf{u}$  — вектор атомных смещений, т. е. в нашем случае компонента атомных смещений должна быть максимально близка по направлению к вектору рассеяния. Однако приведенные на рис. 3, *a* и *b*, а также на рис. 4, *a* и *b* картины дифракции существенно различаются. На рис. 3, *a* наблюдается расщепление сверхструктурного рефлекса  $(5/3 \ 1/3 \ 1/3)$  на две составляющие примерно равной интенсивности, принадлежащие исключительно отрезку  $(111)$ – $(200)$ . В окрестно-



**Рис. 4.** Картины нейтронной дифракции монокристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  (a) и кристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  (b) в сечении (110) обратной решетки при 300 К, измеренные между узлами (222) и (133) вдоль направления  $\langle \bar{1}11 \rangle$ .

сти сверхструктурного рефлекса  $(4/3\ 8/3\ 8/3)$  обнаруживаются два спутника (рис. 4, a), отстоящие от его истинного положения на равное расстояние вдоль того же самого направления  $\langle \bar{1}11 \rangle$  в обратном пространстве. Обсудим более детально дифракционные картины на рис. 3 и 4.

Прежде всего отметим, что рефлексы сверхструктуры атомных смещений в соединении  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  и дополнительные эффекты в окрестности сверхструктурных рефлексов образца  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  существенно малы по интенсивности. Относительная интенсивность самого сильного сверхструктурного пика для кристалла  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$   $I(5/3\ 1/3\ 1/3)/I(1\ 1\ 1)$  составляет  $1.6 \cdot 10^{-3}$ . Аналогичным образом взятые значения интенсивности расщепленных компонент на рис. 3, a того же рефлекса образца  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  хотя и несколько выше ( $8 \cdot 10^{-3}$ ), но также составляют весьма малую величину. Отсюда следует, что сверхструктурные деформации в рассматриваемых легированных соединениях представляется возможным наблюдать только на мас-

сивных монокристаллических образцах. Относительное расположение в обратном пространстве расщепленной компоненты сверхструктурного рефлекса  $(5/3\ 1/3\ 1/3)$  вдоль направления  $\langle \bar{1}11 \rangle$  составляет  $\sim 0.020\ \text{\AA}^{-1}$ . Сателлиты рефлекса  $(4/3\ 8/3\ 8/3)$  отстоят от центрального пика вдоль того же самого направления на величину  $\pm(0.062 \pm 0.002)\ \text{\AA}^{-1}$ . Порядок приведенных величин соответствует масштабности длинноволновых эффектов.

По нашему мнению, как само происхождение коротковолновых эффектов деформации в рассматриваемых кристаллах, так и формирование расщепления сверхструктурных пиков в твердом растворе  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  непосредственно связаны с длинноволновыми деформациями  $L_1$  и  $L_2$ . Из самых общих соображений в предположении, что искаженная область легированного кристалла является крупномасштабной, средняя плотность упаковки ионов в ней 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.

В работах [15,16] приведены данные, убедительно свидетельствующие о том, что в системе метастабильных твердых растворов  $ZnO$ – $NiO$  постепенное замещение в кубической структуре  $NiO$  ионов  $Ni$  ионами цинка приводит к эволюции структурного состояния, которая протекает по схеме реконструктивного фазового перехода ГЦК  $\leftrightarrow$  ГПУ. При этом фактором, ответственным за указанное превращение, видится неустойчивость сильно коррелированной системы к малым деформациям кристаллической решетки, которые есть не что иное, как неоднородные области поперечных смещений ионов при данном структурном мотиве. В работах [5,6,17] на качественном уровне показывается аналогия между предпереходными структурными состояниями оксидных соединений  $ZnO$ – $NiO$  и разбавленных магнитных полупроводников с матрицами  $ZnTe$  и  $ZnS$ , в которых тоже реализуются наноразмерные неоднородные области структуры. Однако в основе формирования локальных неоднородностей кристаллической структуры в последнем случае можно назвать два, на наш взгляд, основных доминирующих фактора: возмущения, индуцированные чужеродными ионами в исходной решетке, и политипия матрицы легирования. Вместе с тем именно локальные неоднородности, обусловленные легированием матрицы II–VI  $3d$ -ионами, являются базой для формирования длинноволновых деформаций.

Таким образом, полученные нейтрон-дифракционные картины монокристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , на которых присутствует расщепление сверхструктурных рефлексов, указывают на тенденцию к установлению порядка среди отдельных смещений в уже сформированных деформированных областях структуры, ответственных за длинноволновые эффекты. То, что характер расщепления сверхструктурных рефлексов может качественно различаться, указывает на разные тенденции в смещениях ионов,

склонных к формированию периодичности. Так, расщепление сверхструктурного рефлекса  $(5/3\ 1/3\ 1/3)$  может отражать стремление к понижению симметрии [14]. Оцененное расщепление имеет предельно малую величину в области обратного пространства, соответствующей положению сверхструктурного пика. На локальный характер выявленных корреляций указывает то, что основные брэгговские рефлексы кристалла, измеренные в том же самом поперечном направлении  $\langle \bar{1}\ 1\ 1 \rangle$ , не показывают выраженных расщеплений. Приведенный факт свидетельствует в пользу локальности тенденции к понижению симметрии кристалла. Смещения ионов, формирующие соответствующий характер симметрии, принадлежат исключительно рассмотренным выше неоднородно-деформированным областям. Ранее в работах [11,12] было показано, что легирующие  $3d$ -элементы  $V^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  однотипно деформируют гранецентрированные кубические решетки соединений  $ZnSe$  и  $ZnS$ : они обуславливают локальные деформации тригонального типа. Совокупность указанных искажений в структуре сфалерита предполагает деформирование кубической элементарной ячейки вдоль ее пространственной диагонали. В частности, это означает, что для высоколегированного кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  наиболее вероятным будет проявление тенденции не к тетрагональному, а к ромбическому искажению элементов структуры.

Дифракционная картина, представленная на рис. 4, а, является типичной при формировании длинноволновых модулированных сверхструктур. Направление периодичности смещений соответствует  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . Квазипериод модуляции можно оценить, используя соотношение (2), в котором за  $\Delta q$  берется модуль расстояния от наблюдаемого сателлита до максимума сверхструктурного рефлекса системы (3) в обратном пространстве. Из данных рис. 4, а, согласно указанному способу оценки период амплитудных модуляций смещений составляет  $\sim 10$  nm. Таким образом, волновой вектор сверхструктуры, проявившейся на дифракционной картине кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , выражается соотношением

$$k = (1/3\ 1/3\ 1/3)2\pi/a \pm \tau, \quad (5)$$

где  $\tau = (0.03\ 0.03\ 0.03)2\pi/a$ .

Два рассмотренных примера обнаруженных дифракционных эффектов характеризуют качественно разные результаты, к которым приводят тенденции согласованных смещений ионов. Полученные нами в настоящей работе данные показывают, что отделить проявление расщепления от формирования сателлитов на одном и том же сверхструктурном рефлексе весьма затруднительно. Лишь на отдельных рефлексах, лежащих в области наилучшего разрешения дифракционной установки, рассмотренные различия в деталях структуры диффузных максимумов коротковолновых деформаций проявляются по отдельности явственно. Этот факт указывает на тонкость обсуждаемых эффектов. С одной стороны, вполне возможна некоторая степень разориентации искаженных

областей кристалла, в которых имеют место данные аномалии, с другой — накладываются ограничения со стороны разрешающей способности нейтрондифракционной установки. Вследствие этого более детальный анализ наших результатов, показывающих дифракционные картины типа представленных на рис. 3, а и 4, а, затруднен. Это определяет в том числе и невозможность однозначного установления характера изменения симметрии в неоднородно деформированных областях структуры образца  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  из представленных дифракционных данных.

Рассматривая изложенные выше факты, отметим, что в кристаллах  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  и  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  нельзя исключать также вероятность формирования макроскопических деформированных образований, которые будут неразличимы на фоне брэгговских рефлексов кубической решетки легированного полупроводника в том случае, если нейтронографическая съемка производится вдоль поперечных (тангенциальных) направлений. Из сопоставления характеристик диффузных эффектов рассеяния нейтронов (интенсивности и протяженности в обратном пространстве) следует, что присутствие областей с внутренними деформациями, не равными нулю при усреднении на макромасштабных областях, может быть характерно для кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  в еще более сильной степени, чем для  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ .

Отметим, что полученная в настоящей работе картина структурного состояния при общей тенденции к формированию коротковолновой сверхструктуры с волновыми векторами (3) в кристаллах  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  и  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  по своим существенным чертам имеет сходство с состояниями в металлах и сплавах с выделением мартенситных фаз. Именно при мартенситном превращении атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные. Для продуктивного осуществления трансформации важна кооперативность процесса. Сам структурный фазовый переход при этом определяется как реконструктивный [18]. Результатом мартенситного превращения могут быть как термодинамически стабильные, так и метастабильные фазы. В пользу уместности приведенного сопоставления свидетельствует и полиморфизм матриц II–VI с родственными структурами сфалерита и вюрцита. Действительно, для двух указанных структурных модификаций соединений халькогенидов цинка часть узлов гексагональной фазы очень близко расположена к узлам обратной решетки для ГЦК-структуры, а большая часть узлов гексагональной и ГЦК-фаз не совпадают друг с другом, что является одним из главных условий для возможностей реализации реконструктивных переходов между ними. Признаки фрагментированности кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ , обнаруживаемые наиболее явственно исключительно в сечениях обратной решетки (110) и (100), могут являться следствием формирования неоднородности и дополнительным косвенным свидетельством в пользу

сходства между сформированным структурным состоянием и результатом обычного мартенситного превращения. Возникновению относительно небольших блоков в кристалле, сопряженных с плоскостями симметрии, могло способствовать изменение формы объема при зарождении областей фазы, отличной от кубической.

Состояние рассматриваемых высоколегированных кристаллов  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  и  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$  может представлять собой зарождающуюся фазовую неоднородность, в которой на базе возмущенной легированием кристаллической структуры сфалерита формируются области, предпереходные по отношению к гексагональному структурному мотиву. Приведем аргументы в поддержку заявленного предположения на примере кристаллов  $ZnSe:V$ . Если взять за основу данные работ [11,12] и положить, что индуцированная одним допированным ионом ванадия неоднородно деформированная область при комнатной температуре имеет протяженность 4–13 нм (40–130 Å) в селениде цинка, а параметр элементарной ячейки  $ZnSe$  в модификации сфалерита составляет 5.7 Å, то эллипсоид, подвергшийся влиянию возмущений, должен перекрывать  $\sim 7 \times 15 \times 22$  элементарных ячеек. (За величины протяженности неоднородно деформированной области взяты средние значения корреляционных длин из работы [12] для слабелегированного кристалла  $ZnSe:V$  при комнатной температуре.) Согласно оценке по приведенной грубой модели, при содержании примеси  $\sim 0.1$  в формуле элементного состава весь объем кристалла должен оказаться охваченным возмущениями. Это с необходимостью подразумевает, что смещения ионов в решетке сфалерита при повышении уровня легирования ионами, привносящими сильное дестабилизирующее влияние, приобретают кооперативный характер. Одновременное наличие нескольких разных тенденций к выраженному изменению структурного мотива в результате смещений ионов в исходной кристаллической структуре, проявления которых обнаружены нами с помощью нейтронной дифракции, и может составлять основу структурного состояния кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ . Наблюдаемые усложнения дифракционных картин от кристалла  $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$  по сравнению с данными, полученными при тех же условиях на образце  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ , являются результатом суперпозиции нескольких влияний, включая сформированность некоторого „промежуточно-го этапа“ выделения в образце гексагональной фазы.

Еще одним важным моментом, на который следует обратить внимание в настоящей работе, является вопрос об интенсивности дестабилизирующих влияний, индуцируемых чужеродными  $3d$ -ионами в полупроводниковых матрицах II–VI в зависимости от сорта атомов легирующей примеси и состава матрицы легирования. Как уже упоминалось, согласно данным работ [11,12], легирующие  $3d$ -элементы  $V^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  однотипно деформируют гранцентрированные кубические решетки соединений  $ZnSe$  и  $ZnS$ : доминирующей тенденцией в обоих случаях будет стремление к формированию локальных деформаций тригонального типа. Однако из

результатов, полученных в настоящей работе, очевидно, что деструктивное влияние ионов ванадия в матрице  $ZnSe$  существенно выше, чем влияние ионов никеля в кристалле  $ZnS$ . С другой стороны, данные, представленные в работах [8,9,19], позволяют утверждать, что в ряду  $ZnTe$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnS$  реакция кристаллической решетки на возмущение со стороны внедренного  $3d$ -иона ослабевает. Таким образом, более сильное проявление дестабилизирующих влияний в кристаллической решетке  $ZnSe$  при повышенных уровнях легирования ионами ванадия, отражаемое усложнением нейтрон-дифракционных картин по сравнению с нейтронографическими данными, полученными на кристалле  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ , может быть обусловлено не только эффектами, индуцированными  $3d$ -ионами, но и усилением отклика кристаллической решетки на возмущения, привнесенные чужеродной примесью.

#### 4. Заключение

В работе подробно обсуждаются тонкие особенности кристаллической структуры кубического кристалла  $ZnSe$ , сильно легированного ян-теллеровскими ионами ванадия, при комнатной температуре. Дифракционные картины указанного соединения наряду с сильными брэгговскими рефлексами ГЦК-фазы включают в себя сверхструктурные диффузные максимумы, имеющие собственную сложную тонкую структуру, отражающую наложение нескольких тенденций к понижению симметрии. На базе отдельных атомных смещений, обусловленных ян-теллеровскими ионами ванадия, возможно формирование коротковолновых деформаций с одновременным сильным однотипным искажением кластера  $V^{2+}Se_4$  и образование длинноволновых модулированных сверхструктур. Показано, что формирование сверхструктуры с волновыми векторами  $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a$  ( $a$  — параметр кубической элементарной ячейки) является достаточно характерным для кубических кристаллов РМП на основе матриц II–VI с повышенным уровнем легирования. При этом структурное состояние рассматриваемых кристаллов имеет сходство с состояниями, предполагающими зарождение мартенситной фазы. Полученные в настоящей работе результаты, по нашему мнению, представляют фундаментальный интерес.

#### Список литературы

- [1] В.Ф. Агекян. ФТТ **44**, 11, 1921 (2002).
- [2] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [3] Полумагнитные полупроводники / Под ред. Я. Фурдыны, Я. Косуца. Пер. с англ. Мир, М. (1992). 496 с.
- [4] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. ФТТ **56**, 5, 878 (2014).
- [5] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. ФТТ **56**, 7, 1272 (2014).

- [6] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов. ФТТ **56**, 2, 242 (2014).
- [7] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, А.В. Королёв. ФТТ **55**, 10, 1912 (2013).
- [8] T.P. Surkova, S.F. Dubinin, V.I. Maximov, S.A. Lopez-Rivera. Phys. Status Solidi C **9**, 8–9, 1830 (2012).
- [9] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. Кристаллография **58**, 3, 457 (2013).
- [10] T.P. Surkova, V.R. Galakhov, T. Schmitt, J. Nordgren, S.A. Lopez-Rivera, V.M. Cherkashenko. In: MAX-lab activity report / Eds J.N. Andersson, U. Johansson, R. Nyholm, H. Ullman. Lund University, Sweden (2003). P. 234.
- [11] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков. ФТТ **50**, 9, 1697 (2008).
- [12] 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).
- [13] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко. ФТТ **54**, 7, 1260 (2012).
- [14] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.
- [15] С.Ф. Дубинин, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.И. Соколов, А.Н. Баранов, П.С. Соколов, Ю.А. Дорофеев. ФТТ **53**, 7, 1292 (2011).
- [16] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, А.Н. Баранов, В.И. Соколов, П.С. Соколов, В.Д. Пархоменко. ФММ **114**, 9, 799 (2013).
- [17] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. ФТТ **54**, 9, 1639 (2012).
- [18] С.Ф. Дубинин, В.Г. Вологин, С.К. Сидоров, В.Н. Сыромятников, С.Г. Теплоухов. ФММ **53**, 3, 465 (1982).
- [19] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев. ФТТ **52**, 8, 1486 (2010).