

03,08

Неоднородные деформации решетки в кристалле $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$

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

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 августа 2011 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовалось структурное состояние кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ при 78 и 300 К. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла содержат области диффузного рассеяния, сосредоточенные в окрестности базисных структурных рефлексов, которые не зависят от температуры. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены поперечными смещениями атомов решетки, индуцированными примесями ионов Cd^{2+} , размеры которых существенно превышают размеры Zn^{2+} . Полученные результаты позволяют построить картину влияния ионов кадмия на структурное состояние исследованного кристалла.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01201064334, шифр „Импульс“) при частичной поддержке государственного контракта Министерства образования и науки № 16.518.11.7032, программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 09-Т-2-1012), проекта ОФН РАН № 09-Т-2-1014 и программы молодежных проектов ОУС УрО РАН по физико-техническим наукам (грант № М-5).

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям легированных полупроводниковых соединений $Zn_{1-x}Me_xSe$, которые относятся к широкому классу веществ A^2B^6 . Главным образом, он связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока. Ранее нами были исследованы соединения, в которых в качестве примесных использовались $3d$ -элементы $Me^{2+} = Ni, Cr, V, Fe, Mn, Co$ [1–7].

Методом дифракции тепловых нейтронов было установлено, что для первых четырех элементов в широкой температурной области имеют место два типа локальных ян-теллеровских искажений кубической кристаллической решетки: 1) нанодформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni, V; 2) искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr и Fe. Было установлено также, что элементы Mn^{2+} и Co^{2+} не относятся к классу ян-теллеровских ионов. Для того чтобы получить более полное представление о влиянии $3d$ -элементов на локальную структуру массивных кристаллов ZnSe, в настоящей работе в качестве легирующего элемента использовался не относящийся к классу $3d$ -элементов ион Cd^{2+} , линейный размер которого существенно превышает габариты перечисленных выше $3d$ -ионов Me.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов был выращен монокристалл $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$. Кристалл был получен из газовой фазы. Образец имел форму куба с характерным линейным размером 0.5 см. Большие плоские грани

образца соответствовали плоскостям $\{100\}$ кубической ячейки кристалла.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристаллом-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили подавить на дифракционной картине кристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики. Измерения картин нейтронной дифракции кристалла были выполнены при температурах 78 и 300 К.

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением [1]

$$\kappa = \mathbf{B}_{hkl} + \mathbf{q}, \quad (1)$$

где κ — вектор рассеяния, \mathbf{B}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором \mathbf{u} .

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде чем представить результаты исследований тонкой структуры кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$, обсудим его фазовый состав. В настоящей работе методом дифракции тепловых нейтронов была тщательно исследована реальная структура данного соединения при 300 и 78 К.

Ионные радиусы элементов (в Å) [8]

Ni ²⁺	Fe ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Cd ²⁺
0.79	0.80	0.81	0.83	0.99

Хорошо известно, что нейтроны проникают в глубь кристалла существенно глубже рентгеновских лучей и тем самым несут информацию о структурном состоянии в объеме массивных образцов. Именно таким образом удалось надежно установить отсутствие в Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se посторонних фаз. Итак, исследуемый кристалл во всем объеме соответствует структуре сфалерита с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой.

Отметим также, что состав в интервале достаточно низких уровней легирования, как мы установили ранее [3], не влияет на решение основного вопроса, поставленного в работе.

Напомним сначала величины ионных радиусов ян-теллеровских 3d-элементов и непереходного элемента двухвалентного кадмия (см. таблицу).

Как видно из таблицы, ионный радиус Cd²⁺ существенно превышает соответствующие размеры 3d-элементов. Логично предположить, что ионы кадмия должны деформировать кубическую кристаллическую решетку соединения ZnSe. Выявление отличий этих деформаций от изученных нами ранее типов локальных искажений ГЦК-решетки ZnSe ян-теллеровскими 3d-ионами и составляет основную цель настоящей работы.

Напомним последовательность определения типа локальных наноразмерных деформаций в кристаллах данного класса. Прежде всего необходимо выделить на дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния при 300 К, обусловленные легированием кристалла ZnSe ионами двухвалентного кадмия. Отметим, что предполагаемые эффекты диффузного рассеяния нейтронов должны наблюдаться на картинах нейтронного рассеяния в окрестности всех узлов обратной решетки кристалла Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se. Указанные соображения находятся в хорошем согласии с экспериментом. Далее требуется определить характерные размеры структурных неоднородностей вдоль симметричных кристаллографических направлений, затем сопоставить эти величины с ранее известными значениями в кристаллах ZnSe, легированных ян-теллеровскими 3d-ионами, и после этого установить влияние легирующего элемента Cd²⁺ на локальные деформации исходной кубической решетки.

Из общих соображений логично предположить, что смещения ионов в кристаллической решетке относительно Cd²⁺ могут осуществляться как вдоль, так и поперек радиального направления. Другими словами, смещения ионов вблизи примесного центра могут иметь продольную (\mathbf{u}_{\parallel}) и поперечную (\mathbf{u}_{\perp}) компоненты. 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 представлены на рисунках сплошными кривыми. 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 получить истинную полуширину

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

связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

$$L = 2\pi/\Delta q. \quad (3)$$

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [7].

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальной ситуации в кристалле Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se. Наиболее характерные картины нейтронной дифракции наблюдаются на плоскости (001) обратной решетки данного кристалла. На рис. 1 представлено взаимное расположение узлов обратной решетки при данной ориентации кристалла. На рис. 2, *a, b* приведены дифракционные картины, измеренные между узлами (040)–(400) и (200)–(400). Как отмечено выше, эти нейтронограммы включают в себя только брэгговские рефлексы ГЦК-решетки. Брэгговские рефлексы имеют гауссову форму с малой полушириной в пространстве переданного импульса $\Delta q_{\text{inst}} = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$. Хорошее инструментальное разрешение в изучаемом диапазоне волновых векторов определяется относительно малой величиной разориентации блоков мозаики в исследуемом кристалле ($\cong 10'$).

Перейдем теперь к обсуждению тонких дифракционных эффектов, а именно эффектов диффузного рассеяния нейтронов. Эти результаты представлены на рис. 3 и 4.

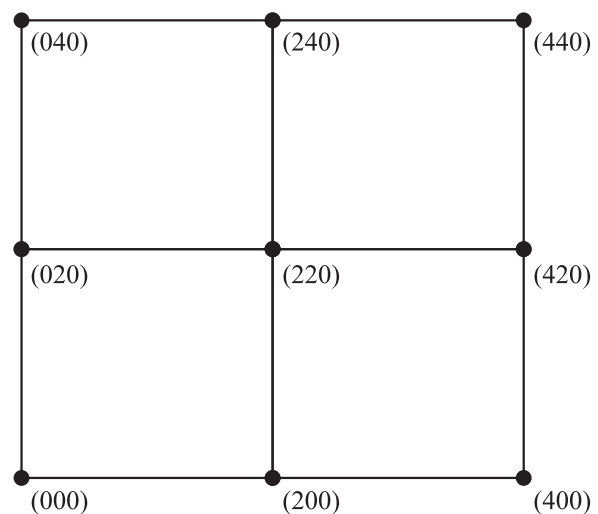


Рис. 1. Сечение (001) обратной гранецентрированной кубической решетки.

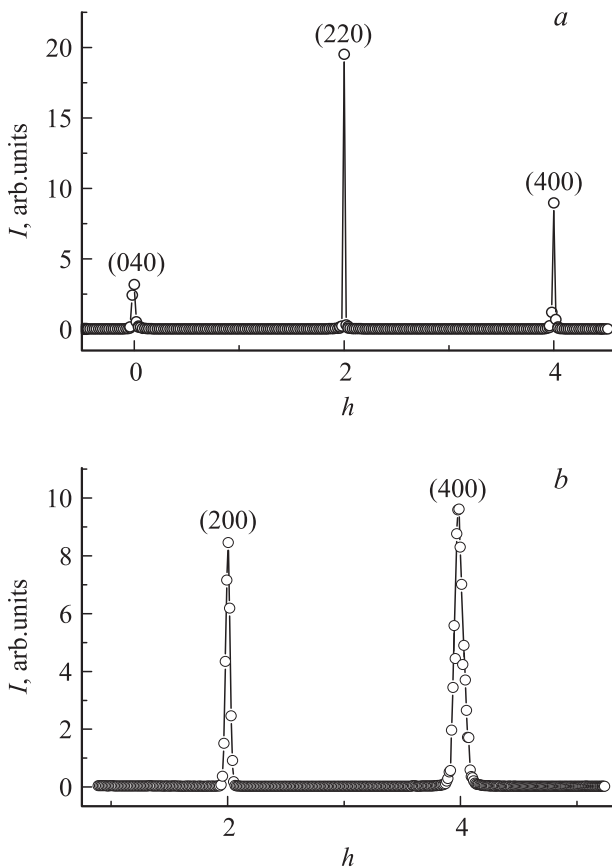


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$, измеренные при 300 К между узлами (040) и (400) (a) и (200)–(400) (b) обратной решетки.

На рис. 3 приведена картина рассеяния, измеренная при 300 К в окрестности узла (220) вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (темные кружки). Основание брэгговского рефлекса на этом рисунке показано штриховыми 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. 3 не превышает 2%. Отметим, что на картине рассеяния нелегированного кристалла ZnSe диффузный максимум отсутствует [2]. Из полуширины диффузного максимума находим с помощью соотношения (2) средний размер искаженной нанобласти вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Он составляет 5.5 nm. На рис. 4 сплошной кривой показана картина диффузного рассеяния, измеренная около узла (400) обратной решетки кристалла вдоль направления $\langle 010 \rangle$. Размер искаженной микрообласти в пределах погрешности эксперимента также составляет 5.5 nm. Это означает, что локальные деформации кристаллической решетки кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ на плоскости обратной решетки (001) являются изотропными. Этот факт, по нашему мнению, является принципиальным, поскольку нанод-

формации кристалла ZnSe, легированного 3d-элементами, являются в данной плоскости обратной решетки анизотропными [1–5].

Представляют также большой интерес температурные зависимости эффектов диффузного рассеяния в исследуемом кристалле. На рис. 3 и 4 косыми крестиками показаны результаты измерений при температуре 78 К. Как видно из этих рисунков, эффекты диффузного рассеяния нейтронов в пределах погрешности нашего эксперимента не зависят от температуры. Напомним здесь, что в случае легирования кристалла ZnSe элементами Ni, V, Cr, Fe эффекты диффузного рассеяния по мере понижения температуры становятся более компактными в пространстве переданного импульса, т.е. размеры деформированных микрообластей в соединени-

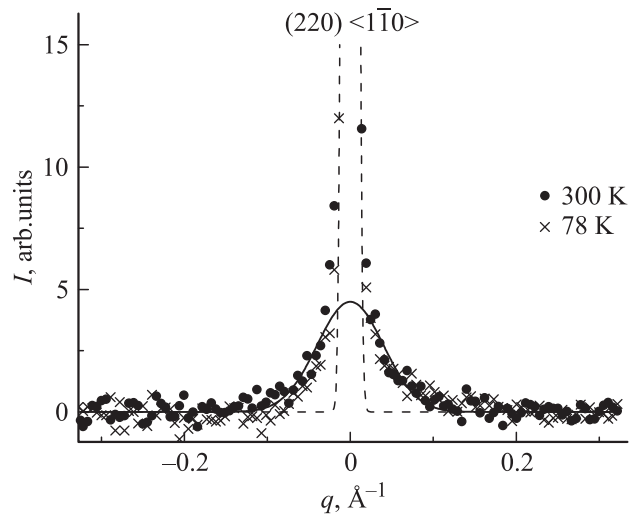


Рис. 3. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$, измеренные в окрестности узла обратной решетки (220) вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

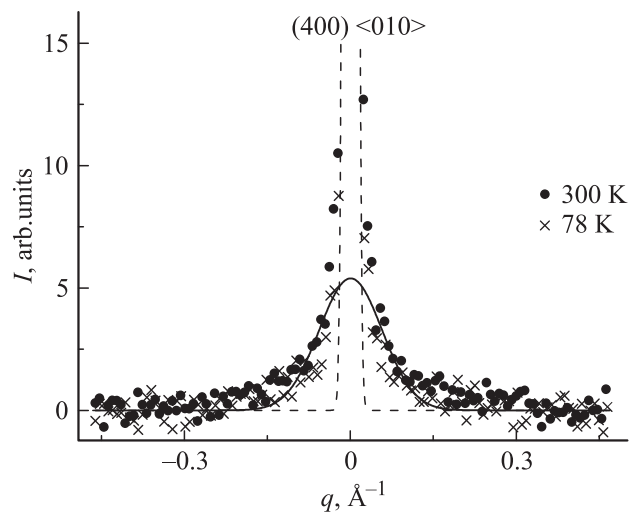


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$, измеренные в окрестности узла обратной решетки (400) вдоль направления $\langle 010 \rangle$.

ях данного класса существенно возрастают в области низких температур [1–5].

Таким образом, эффекты диффузного рассеяния тепловых нейтронов в случае легирования ионами кадмия существенно отличаются от случая легирования Ni^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} и Fe^{2+} .

4. Заключение

Методом дифракции тепловых нейтронов впервые получены сведения о структурном состоянии полупроводникового кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$. Обнаружено, что структурное состояние кристалла является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности составляет 5.5 nm, что существенно превышает величину постоянной решетки селенида цинка.

Основным результатом настоящей работы следует считать установление топологических особенностей наноразмерных образований в исследованном соединении. Показано, что локально деформированные микрообласти имеют сферически-симметричную форму, и их геометрические размеры сохраняются в интервале 78–300 К.

Результаты эксперимента обсуждаются совместно с ранее полученной информацией о соединениях цинк–селен, легированных 3d-элементами: Ni^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} .

Список литературы

- [1] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **47**, 1494 (2005).
- [2] 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).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **49**, 1177 (2007).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, А.В. Королев, С.Г. Теплоухов, Ю.Г. Чукалкин, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **50**, 1042 (2008).
- [5] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко, В.И. Максимов, Н.Б. Груздев. ФТТ **51**, 1905 (2009).
- [6] С.Ф. Дубинин, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.И. Соколов, А.Н. Баранов, П.С. Соколов, Ю.А. Дорофеев. ФТТ **53**, 1292 (2011).
- [7] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, Т.П. Суркова. ФТТ **53**, 2093 (2011).
- [8] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.