

03

Структурные неоднородности в кубическом кристалле ZnS, легированном ионами Fe²⁺

© 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 1 ноября 2011 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовано при 300 К структурное состояние кубического монокристалла Zn_{0.999}Fe_{0.001}S, полученного методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла содержат области диффузного рассеяния с волновыми векторами $\mathbf{q} = 0$ и $\mathbf{q} = (\bar{1}/3, 1/3, 0)2\pi/a$. Результаты эксперимента обсуждаются во взаимосвязи с информацией по дифракции нейтронов в соединении Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены локальными сдвиговыми деформациями метастабильной кубической решетки данного соединения.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 0120106436, 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), программы молодежных проектов ОУС УрО РАН по физико-техническим наукам (грант № М-5).

1. Введение

Хорошо известно, что полупроводники с ионно-ковалентными связями типа Zn_{1-x}Me_x²⁺Se (Me = Ni, Cr, V, Fe, Mn, Co) (1) представляют как практический, так и фундаментальный интерес. В работах [1–8] методом дифракции тепловых нейтронов подробно исследовалось структурное состояние монокристаллов этих соединений. Было установлено, что в ионных соединениях Zn_{1-x}Me_x²⁺Se (1) в широкой температурной области имеют место два типа локальных ян-теллеровских деформаций исходной ГЦК-кристаллической решетки: 1) нанодформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni и V; 2) искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr и Fe. Было установлено также, что ионы Mn и Co не относятся к классу ян-теллеровских ионов. Средний размер деформированных микрообластей составлял около десяти нанометров, т. е. существенно превышал величину параметра решетки селенида цинка.

По нашему мнению, представляется интересным исследование степени универсальности физических представлений, установленных в работах [1–8]. С этой целью в настоящей работе проведено нейтронографическое исследование монокристалла ZnS, легированного ионами двухвалентного железа.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения структурных исследований был выращен монокристалл Zn_{0.999}Fe_{0.001}S. Хорошо известно, что структурное состояние кристаллов на базе соединения ZnS может отвечать как кубической, так и гексагональ-

ной решетке. Конкретная симметрия данного кристалла существенно определяется термодинамикой их выращивания. В настоящей работе использовался монокристалл с ГЦК-кристаллической решеткой, полученный методом химического транспорта из газовой фазы. В основе получения монокристаллов из газовой фазы методом химического транспорта лежат химические реакции, так же как и в основе метода диссоциации и восстановления газообразных соединений. Более подробно эта методика изложена в монографии [9].

Концентрация двухвалентных ионов железа в нашем образце измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрицентрового поглощения.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристаллом-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 0.157 нм. 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 к обсуждению экспериментальной ситуации в кристалле Zn_{0.999}Fe_{0.001}S. Отметим прежде всего,

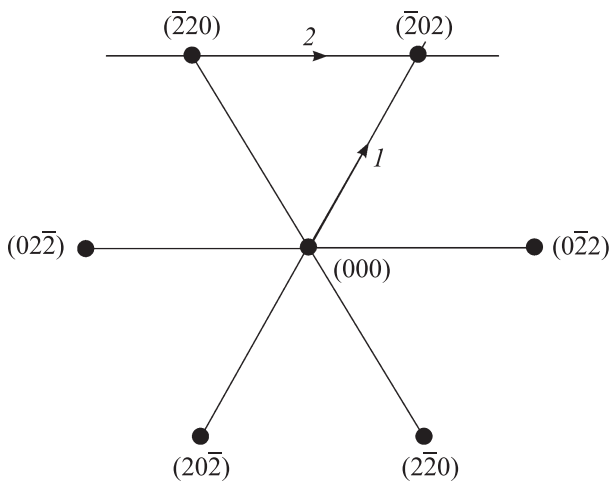


Рис. 1. Картина обратной решетки ГЦК-монокристалла на плоскости (111). Цифрами 1 и 2 обозначены направления сканирования $\langle 101 \rangle$ и $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ соответственно.

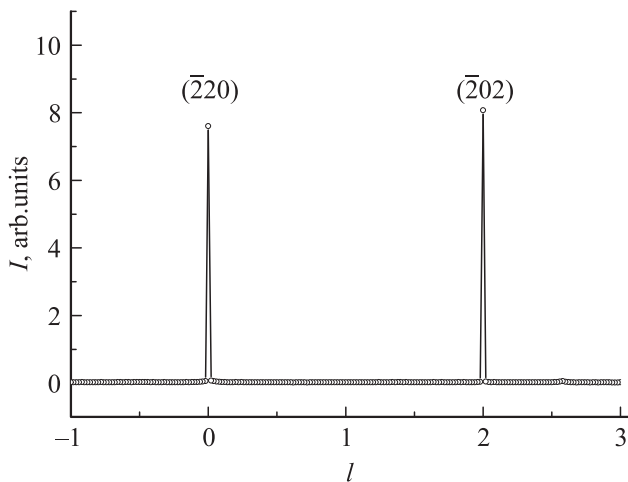


Рис. 2. Картина нейтронной дифракции монокристалла Zn_{0.999}Fe_{0.001}S, измеренная при 300 К вдоль траектории $[2, 2 - l, l]$ в направлении, обозначенном на рис. 1 цифрой 2.

что симметрия соединения Zn_{0.999}Fe_{0.001}S, как и ожидалось, соответствовала ГЦК-кристаллической решетке. На рис. 1 представлено взаимное расположение узлов обратной решетки этой фазы на плоскости (111). В качестве примера на рис. 2 приведена картина нейтронной дифракции монокристалла, измеренная при комнатной температуре вдоль направления, обозначенного на рис. 1 цифрой 2. Как видно из этого рисунка, на дифракционной картине данного кристалла присутствуют только брэгговские рефлексы $(\bar{2}20)$ и $(\bar{2}02)$, относящиеся к ГЦК-фазе.

Обратимся далее к тонким дифракционным эффектам, обусловленным химическим составом кристалла Zn_{0.999}Fe_{0.001}S. Прежде всего обсудим ожидаемые дифракционные эффекты. Как отмечалось во Введении, в работах [1–8] содержится информация о неоднород-

ных деформациях ГЦК-кристаллической решетки соединений Zn_{1-x}Me_x²⁺Se, обусловленных ян-теллеровскими 3d-элементами. Напомним здесь, что искаженные нанобласти имеют форму эллипсоидов, длинные оси которых в указанных соединениях располагаются либо вдоль $\{110\}$ (тригональный тип деформаций), либо вдоль $\{100\}$ (тетрагональный тип деформаций).

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\kappa = (\mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q})$ [10], где κ — вектор рассеяния, \mathbf{V}_{hkl} — вектор узла обратной решетки, \mathbf{q} — волновой вектор. Атомные смещения в кристалле будем обозначать вектором \mathbf{u} . Из общих соображений логично предположить, что смещения ионов в кристаллической решетке, связанные с эффектами ее неустойчивости, могут осуществляться как вдоль, так и поперек радиального направления. Другими словами, смещения ионов относительно примесного центра могут иметь продольную (u_{\parallel}) и поперечную (u_{\perp}) компоненты вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений. На картинах рассеяния будем выделять два физических параметра: полуширину Δq_{obs} и высоту h эффекта диффузного рассеяния. Величины наблюдаемой Δq_{obs} и инструментальной Δq_{inst} полуширин позволяют определить истинную величину эффекта рассеяния

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

связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

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

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристалле [10].

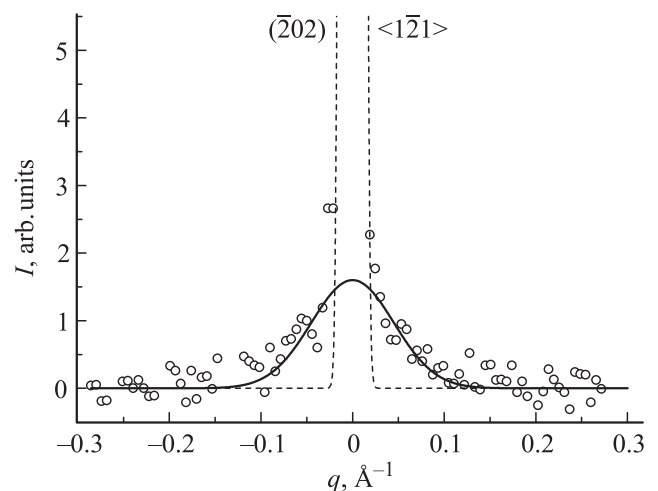


Рис. 3. Картина нейтронной дифракции монокристалла Zn_{0.999}Fe_{0.001}S, измеренная при 300 К около узла обратной решетки (202) вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{2}1 \rangle$.

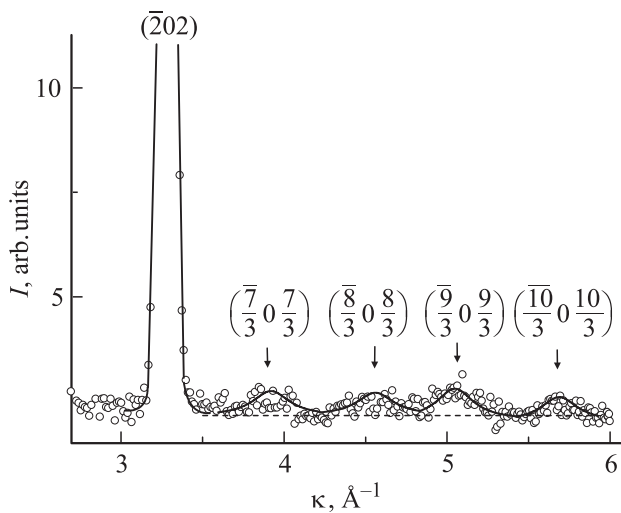


Рис. 4. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$, измеренная при 300 К вдоль кристаллографического направления $\langle 101 \rangle$ относительно узла обратной решетки $(\bar{2}02)$.

Обратимся теперь к размерам структурных неоднородностей в кристалле $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$. На рис. 3 сплошной кривой выделен эффект диффузного рассеяния, измеренный в окрестности узла обратной решетки (202) вдоль кристаллографического направления $\langle 121 \rangle$. С помощью соотношения (2) определяем, что размер деформированной микрообласти соответствует $u_{\perp} = 6.5$ нм. Эта величина хорошо согласуется с аналогичным размером микрообласти в кристалле $Zn_{0.99}Fe_{0.01}Se$, в котором ионы Fe^{2+} обуславливают тетрагональный тип янтеллеровских деформаций.

Наибольший интерес в настоящей работе представляют эффекты рассеяния, обнаруженные вдоль кристаллографических направлений типа $\{110\}$. В качестве примера на рис. 4 представлена нейтронограмма, измеренная вдоль направления $\langle \bar{1}01 \rangle$. Как видно из рисунка, на дифракционной картине в интервале волновых векторов $3.5\text{--}6.0 \text{ \AA}^{-1}$ имеет место немонотонный характер зависимости фона. Стрелками на этом рисунке указаны небольшие по интенсивности широкие диффузные максимумы. Угловые положения этих диффузных максимумов хорошо соответствуют индексам, кратным волновому вектору

$$\mathbf{q} = (\bar{1}/3, 0, 1/3)2\pi/a,$$

где a — параметр кубической решетки кристалла. Таким образом, в исследуемом нами кристалле $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$ имеют место продольные периодические смещения ионов u_{\parallel} вдоль кристаллографических направлений типа $[\bar{1}01]$. С помощью соотношения (2) находим, что средний размер этих структурных неоднородностей составляет $\cong 20 \text{ \AA}$. Прежде чем мы сформулируем происхождение обнаруженных в настоящей работе коррелированных

продольных деформаций, остановимся на вероятных структурных модификациях в соединении ZnS .

Сульфид цинка в зависимости от условий его получения может кристаллизоваться в виде кубического сфалерита или гексагонального вюрцита [9]. Кроме сфалерита и вюрцита у ZnS имеется множество структур, переходных между ними, — так называемые политипы. Политипия — явление, характерное для некоторых плотноупакованных и слоистых структур. Политипы — это структуры, построенные из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования вдоль оси c гексагонального вюрцита. Параметры решеток у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Более десяти политипных модификаций обнаружено у монокристаллов ZnS . Политипы характеризуются цифрой, указывающей число слоев в элементарной ячейке, и буквой, выражающей тип ячейки: nH означает структуру с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и примитивной гексагональной ячейкой H . Наиболее часто реализующимися в природе гексагональными модификациями в соединении ZnS являются структуры $2H$ с наиболее коротким периодом решетки вдоль оси c и $6H$ с гексагональным периодом, равным $3c$.

С учетом изложенного выше существование на дифракционной картине слабых по интенсивности диффузных максимумов с волновыми векторами $\mathbf{q} = (\bar{1}/3, 0, 1/3)2\pi/a$ следует рассматривать как предпереходные деформации между ГЦК- и гексагональной $6H$ -структурами. При этом необходимо отметить, что наблюдаемые продольные деформации осуществляются вдоль направлений ГЦК-решетки, в которых расстояния между однотипными ионами минимальны.

4. Заключение

Впервые методом дифракции тепловых нейтронов получены сведения о структурном состоянии полупроводникового монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$ при 300 К. Конкретная симметрия данного кристалла существенно определяется термодинамикой их выращивания. В настоящей работе использовался монокристалл с ГЦК-кристаллической решеткой, полученный методом химического транспорта из газовой фазы. Наиболее важным результатом является обнаружение небольших по интенсивности диффузных максимумов. Угловые положения этих диффузных максимумов соответствуют индексам, кратным волновому вектору $\mathbf{q} = (\bar{1}/3, 0, 1/3)2\pi/a$. Происхождение этой сверхструктуры связано с существованием в данном соединении продольных сдвиговых смещений вдоль направлений кристаллической решетки, в которых расстояния между однотипными ионами минимальны. Обнаруженную сверхструктуру следует рассматривать как предпереходную между ГЦК- и гексагональной $6H$ -структурами.

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.В. 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. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев. ФТТ **52**, 1486 (2010).
- [7] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко. Письма в ЭЧАЯ. В печати.
- [8] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, Т.П. Суркова. ФТТ, **53**, 2093 (2011).
- [9] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [10] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 194 с.