

03

Структурные особенности системы кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 0.2$)

© 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 21 февраля 2012 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовалось структурное состояние кубических монокристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 0.2$), полученных методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины этих кристаллов содержат неизвестные ранее эффекты диффузного рассеяния, обусловленные локальными статическими атомными смещениями в метастабильной ГЦК решетке.

Работа выполнена по теме № 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 УрО РАН по физико-техническим наукам (грант № М-5).

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям легированных $3d$ -примесями полупроводниковых соединений $Me_x^{3d}Zn_{1-x}B$ ($Me^{3d} = Fe, Co, Ni$ и др., $B = Se, S, O$), которые относятся к широкому классу полупроводников A^2B^6 , перспективных для спинтроники. Данные соединения принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Отметим, что РМП на базе соединений A^2B^6 имеют в равновесном состоянии либо структуру сфалерита (ГЦК-кристаллическая решетка), либо структуру вюрцита (гексагональная кристаллическая решетка). Классическим кубическим кристаллом является, например, кристалл $ZnSe$, а к гексагональным соединениям относятся, например, кристаллы ZnS и ZnO . Ранее в наших работах [1–7] было исследовано влияние примесей $3d$ -элементов $Me^{2+} = Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, V^{2+}, Fe^{2+}$ на локальную атомную и магнитную структуру кубического соединения $ZnSe$. В монокристалле данного класса $3d$ -элементы замещают ионы цинка, расположенные в центрах тетраэдров, образованных ионами селена. Методом дифракции тепловых нейтронов было показано [1–7], что в легированных соединениях на основе $ZnSe$ 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 .

В настоящей работе была поставлена задача исследования кристаллической структуры монокристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 0.2$), выращенных методом химического транспорта из газовой фазы.

2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые в [1–7] экспериментальные исследования легированных магнитоак-

тивными ионами соединений с кубической кристаллической решеткой методом дифракции тепловых нейтронов. Были детально изучены как квазибинарное соединение $ZnS:Fe$, так и твердый раствор $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{0.8}Se_{0.2}$.

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 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 к обсуждению кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 0.2$). Отметим прежде всего то, что основной структурный мотив этих соединений, полученных методом химического транспорта, соответствует ГЦК-кристаллической решетке. На рис. 1 представлено взаимное расположение узлов обратной решетки этой фазы на плоскости $(0\bar{1}1)$.

Для нас представляет интерес картина тонких дифракционных эффектов, обусловленных химическим составом соединений. Прежде всего, обсудим ожидаемые дифракционные эффекты. В работах [1–7] содержится информация о неоднородных деформациях, обусловленных ян-теллеровскими $3d$ -элементами. Установлено, что искаженные нанобласти имеют эллипсоидальную форму, причем длинные оси эллипсоидов в указанных соединениях располагаются либо вдоль $\langle 110 \rangle$ (тригональный

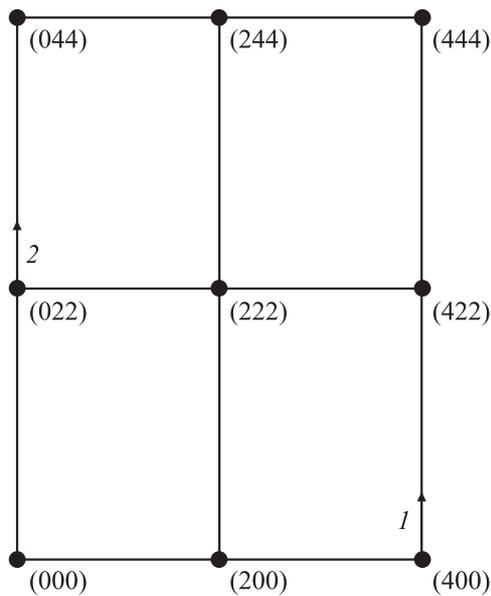


Рис. 1. Картина обратной решетки ГЦК-монокристалла на плоскости (110). Стрелки 1 и 2 указывают направления сканирования вдоль $\langle 011 \rangle$ в окрестности узлов (400) и (022) соответственно.

тип деформаций), либо вдоль $\langle 100 \rangle$ (тетрагональный тип деформаций).

Основные векторы, определяющие геометрию дифракционного эксперимента, связаны между собой хорошо известным соотношением $\kappa = \mathbf{V}_{hkl} + \mathbf{q}$ [8], 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 симметричных кристаллографических направлений. Сначала отметим эффекты рассеяния на дифракционной картине кристаллов $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$, обусловленные ян-теллеровскими ионами Fe^{2+} . Ранее в наших работах [1–7] демонстрировалось, что возмущение ГЦК-кристаллической решетки ионами данного класса характеризуется, во-первых, средними амплитудами поперечных (к базисным направлениям) смещений ионов, составляющими компоненты вектора \mathbf{u} ; во-вторых, средней протяженностью деформированных областей L . Указанные параметры определяют форму диффузных максимумов расположенных в основаниях брэгговских рефлексов исходной ГЦК-решетки. В связи с этим представляется интересным сравнить экспериментальные картины рассеяния в кристаллах $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$ и $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$.

На рис. 2, *a* и *b* приведены картины рассеяния нейтронов на этих кристаллах, измеренные при комнатной температуре в окрестности узла обратной решетки (400) вдоль направления $\langle 011 \rangle$, указанного на рис. 1 стрелкой 1. Пунктирными и сплошными линиями на этих рисунках представлены соответственно основания

брэгговских рефлексов (400) и диффузные компоненты рассеяния.

Как видно из рис. 2, *a* и *b*, ширины диффузных максимумов в пределах погрешности эксперимента совпадают (т.е. значения параметра L в данных соединениях одинаковы), а интенсивность диффузного пика в кристалле $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$, которая определяется соотношением $(\kappa \mathbf{u})^2$, приблизительно в 6 раз превышает величину диффузного рассеяния в соединении $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$. Это означает, что средняя амплитуда поперечных атомных смещений в данном направлении в кристалле $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ в $6^{1/2}$ раз больше, чем в соединении $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$.

Обратимся теперь к эффектам рассеяния тепловых нейтронов, которые свидетельствуют о локальной неустойчивости кристалла $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ по отношению к продольным атомным смещениям вдоль направлений плотной упаковки ионов — $\langle 011 \rangle$. На рис. 3, *a* и *b* представлены дифракционные картины кристалла $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$, измеренные вдоль симметрично-

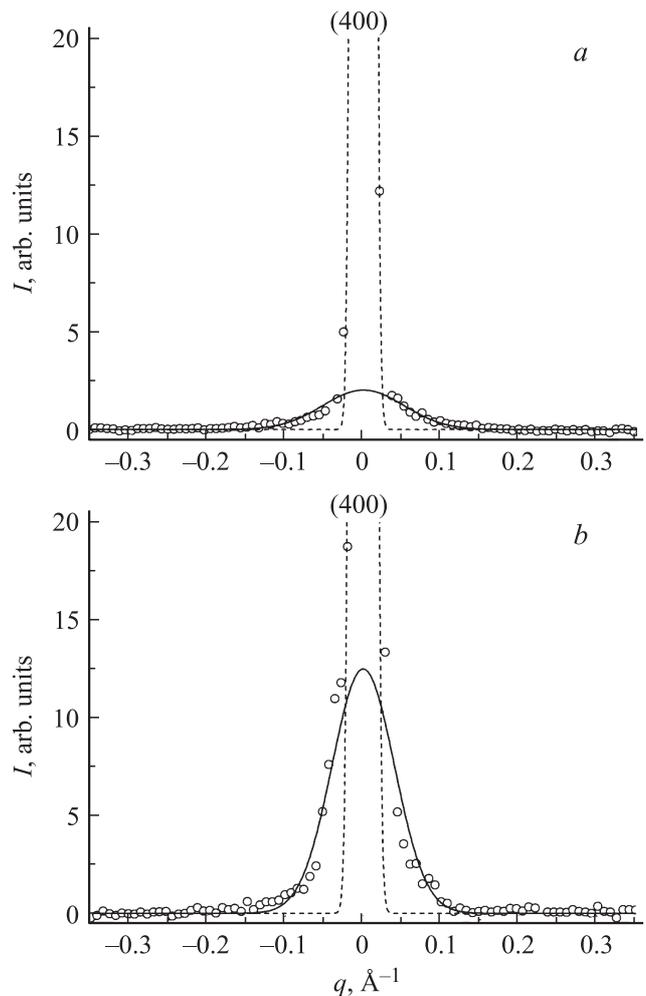


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции монокристаллов $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$ (*a*) и $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ (*b*), измеренные при 300 К около узла обратной решетки (400) вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$.

го направления плотной упаковки ионов $\langle 011 \rangle$ при температурах 300 и 78 К соответственно. На рис. 1 это направление сканирования указано стрелкой 2. Интерес представляет характер зависимости фона $I(\kappa)$. Как видно из рис. 3, *a*, функция $I(\kappa)$ при 300 К носит монотонный характер, полностью обусловленный выбранной статистикой измерений. После охлаждения кристалла до температуры 78 К характер зависимости $I(\kappa)$ изменился (рис. 3, *b*): разброс локальных величин $I(\kappa)$ относительно среднего значения существенно превышает статистическую погрешность. По нашему мнению, это обусловлено изменением в соединении $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{0.8}Se_{0.2}$ при 78 К динамической стабильности ионов в кристаллографическом направлении $\langle 011 \rangle$. В данном кристалле в области низких температур возникают локальные динамические корреляции ионов вдоль направлений плотной упаковки атомов. При этом время жизни этих корреляций сравнимо со временем взаимодействия тепловых нейтронов с ионами кристалла. В связи с этим представляет интерес рассмотрение монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$.

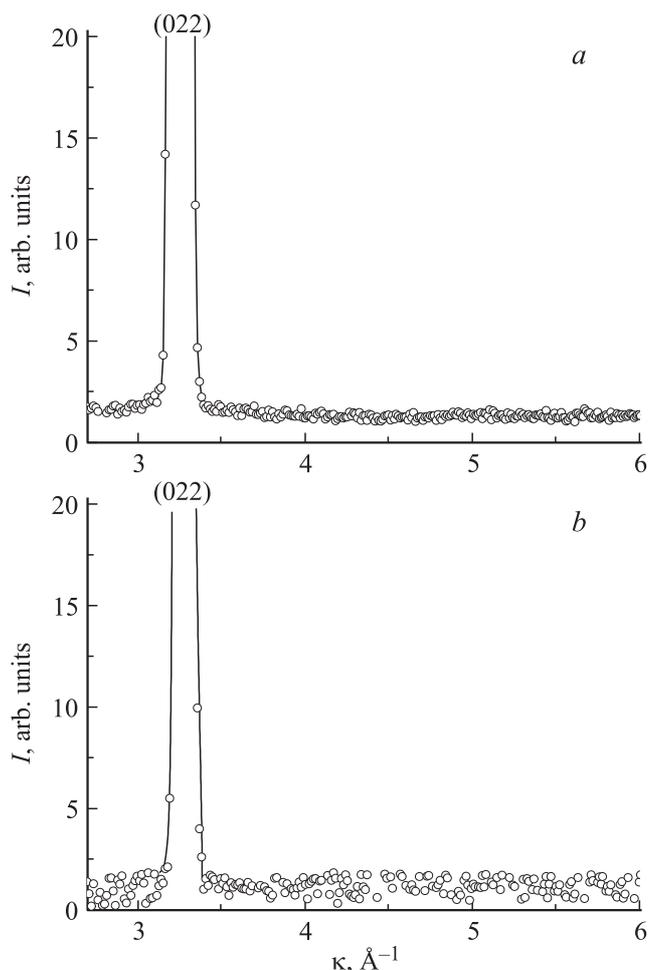


Рис. 3. Картины нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{0.8}Se_{0.2}$, измеренные вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$ относительно узла (022) обратной решетки при 300 (*a*) и 78 К (*b*).

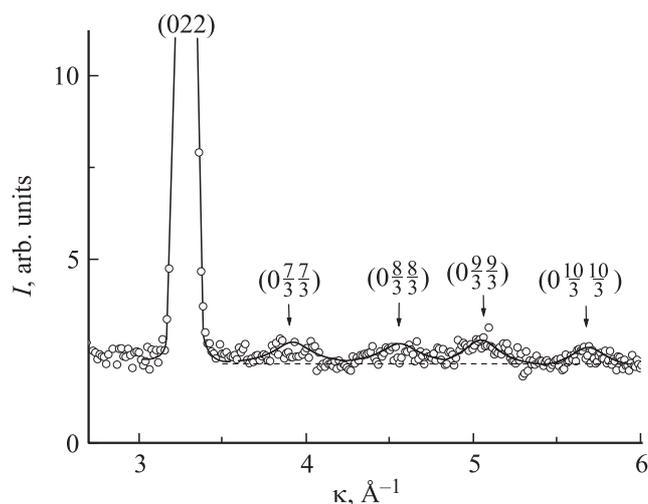


Рис. 4. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$, измеренная при 300 К вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$ относительно узла обратной решетки (022).

На рис. 4 приведена картина нейтронной дифракции соединения $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$, измеренная при комнатной температуре в том же кристаллографическом направлении, что и для рис. 3. Как видно из рис. 4, разброс экспериментальных точек за пределами брэгговского рефлекса (022) также превышает статистические значения, как это имеет место в кристалле $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{0.8}Se_{0.2}$ при температуре 78 К (рис. 3, *b*). Однако различие рис. 3, *b* и 4 состоит в том, что на дифракционной картине монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$ дополнительно наблюдаются систематические модуляции фона. Другими словами, на нейтронограмме данного соединения в интервале $3.5 < \kappa < 6 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдаются небольшие по величине и широкие в обратной решетке диффузные максимумы. Эти диффузные максимумы относятся к одной системе, поскольку их дифракционные индексы, как видно на рис. 4, соответствуют волновым векторам

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

Это означает, что в исследуемом нами соединении имеют место небольшие по величине продольные корреляции ионов. Величины этих продольных корреляций, оцененные по формуле

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

составляют $\cong 20 \text{ \AA}$. Отметим здесь, что это значение хорошо совпадает с величиной продольных корреляций, обнаруженных нами ранее в метастабильном соединении $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. Напомним еще раз, что основной структурный мотив указанного соединения, полученного посредством закалки от высокой температуры и при наложении внешнего гидростатического давления, также соответствует ГЦК-кристаллической решетке [9]. Данные по синхротронной дифракции свидетельствовали о

наличии в соединении $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ ближнего порядка продольных атомных смещений, средний линейный размер которых также составлял $\cong 20 \text{ \AA}$. Волновые векторы этих корреляций соответствовали величинам

$$\mathbf{q}_1 = (1/6, 1/6, 1/6)2\pi/a, \quad \mathbf{q}_2 = (1/3, 1/3, 1/3)2\pi/a. \quad (3)$$

В работе [9] отмечалось, что величины (3) являются кратными по отношению к значению $2\pi/c$, параметр c соответствует длинному периоду исходной (материнской) гексагональной решетки.

По нашему мнению, эффекты неустойчивости кристаллической решетки в соединении $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$ имеют качественную связь с характерными для поликристалла $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$. В самом деле, в рамках наших представлений логично считать, что устойчивость соединения $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ в кубической фазе должна быть более низкой по отношению к стабильности в ГЦК-фазе $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$. В пользу этого свидетельствуют прежде всего волновые векторы (1) и (3) в соединениях $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$ и $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$, которые имеют подобные индексы, но располагаются в обратной решетке в различных кристаллографических направлениях. При этом, как уже отмечалось выше, в метастабильном кубическом соединении $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ волновые векторы расположены вдоль пространственной диагонали куба, и их модули определяют длинные периоды вероятных гексагональных решеток в соединениях данного класса. В рамках этих представлений следует считать, что сверхструктура (1) в кубических соединениях $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ определяет начальную степень кооперативной неустойчивости их кристаллической решетки. В пользу этого свидетельствует тот факт, что вектор (1) расположен вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$ — направления самой плотной упаковки ионов в ГЦК-решетке. Именно вдоль направления плотной упаковки ионов должны прежде всего проявляться эффекты неустойчивости ГЦК-решетки. Обнаруженная тенденция к искажениям в кристаллической решетке, характерная для соединений $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$, означает наличие нерегулярных структурных дефектов, обуславливающих существование ряда неэквивалентных катионных позиций с пониженной симметрией. Случайное заполнение данных узлов ионами железа может быть причиной появления тонкой структуры внутрицентровых оптических переходов ZnS:Fe [10], которая становится неразрешимой при замещении серы селеном.

4. Заключение

В работе подробно обсуждаются картины нейтронной дифракции ГЦК-монокристаллов $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.2$), полученных методом химического транспорта. Отметим здесь, что только картины нейтронной дифракции несут объективную информацию о тонкой кристаллической структуре в объеме массивных монокристаллов.

Впервые обнаружены эффекты рассеяния, обусловленные поперечными и продольными локальными деформациями кристаллической решетки данных кристаллов. Эти локальные деформации существенно зависят от состава кристалла.

Эффекты поперечных локальных деформаций наиболее подробно исследованы на примере монокристалла $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$. Установлено, что ян-теллеровские ионы Fe^{2+} в данном кристалле обуславливают эффект диффузного рассеяния нейтронов в окрестности брэгговского рефлекса (400), величина которого приблизительно в 6 раз больше, чем в соединении $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$.

Эффекты продольных деформаций наиболее ярко проявляются в кристалле $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$ вдоль направления $\langle 011 \rangle$ самой плотной упаковки ионов в ГЦК-решетке. Период этих деформаций определяется волновым вектором $\mathbf{q} = n(0, 1/3, 1/3)2\pi/a$ ($n = 1, 2, 3$).

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. Соколов, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.А. Казанцев. ФТТ **52**, 1486 (2010).
- [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.
- [9] 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).
- [10] T.P. Surkova, M. Godlewski, K. Swiatek, P. Kaczor, A. Polimeni, L. Eaves, W. Giriat. Physica B **273–274**, 848 (1999).