

Сверхструктуры атомных смещений в кубических кристаллах $A^{II}B^{VI}$ с повышенным уровнем легирования ионами Ni и V.

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

Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург.



Докладчик: к.ф.-м.н. В.И.Максимов.
(E-mail: kokailo@rambler.ru)

План выступления.

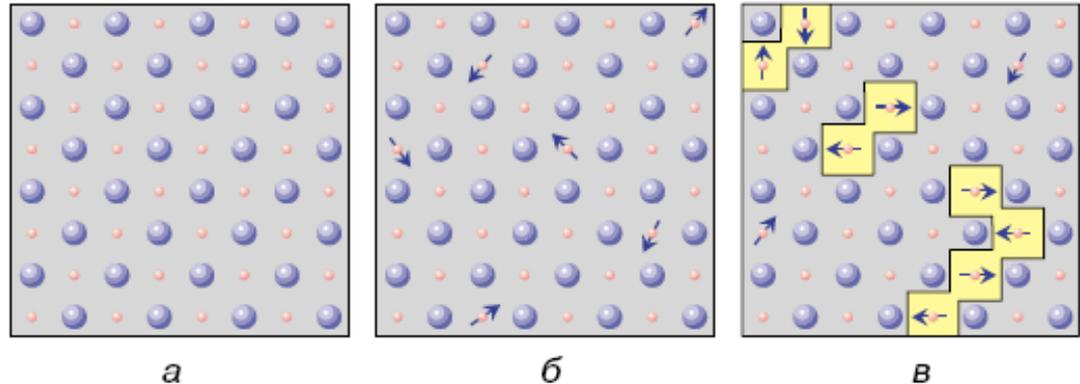
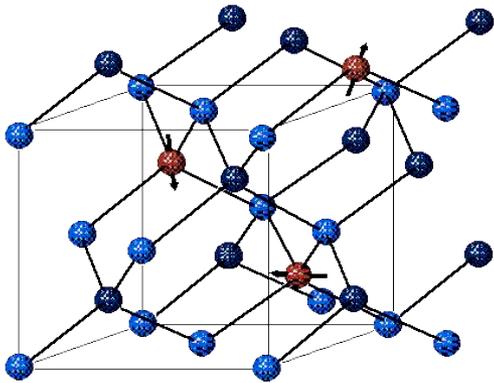
1. **Введение.**
2. **Образцы. Эксперимент.**
3. **Результаты нейтронографического эксперимента на монокристаллах и их обсуждение.**
 - 3.1. $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$: трансформация признаков сформированности нанонеоднородностей в ГЦК- решётке по сравнению с низким уровнем легирования и появление коротковолновой сверхструктуры с волновыми векторами $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$.
 - 3.2. $\text{Zn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Se}$: признаки скоррелированности отдельных атомных смещений внутри искажённых областей структуры на фоне эффектов от коротковолновых новообразований.
 - 3.3. $\text{Zn}_{0.997}\text{Ni}_{0.003}\text{Te}$: эффекты самоорганизации в подсистеме искажённых нанобластей.
 - 3.4. Заключительные замечания о сформированном предпереходном состоянии к структурному концентрационному переходу ГЦК-ГПУ в сильно легированных магнитоактивными $3d$ - ионами кристаллах $A^{II}B^{VI}$.
4. **Выводы и заключения.**

1. Введение.

➤ К физике легированных магнитоактивными ионами полупроводниковых соединений, создаваемых на основе $A^{II}B^{VI}$, таких как $Zn_{1-x}Me^{3d}_x B^{VI}$ ($Me^{3d} = Fe, Co, Ni$ и т.д.; $B^{VI} = O, S, Se, Te$), характерен не ослабевающий интерес:

- 1) вещества указанного типа – модельные объекты,
- 2) реализован ряд практических применений (в основном, в электронной оптике),
- 3) ищутся пути решения проблем в создании полупроводниковой спинтроники.

Соединения II-VI с замещением по катиону магнитоактивными ионами – разбавленные магнитные полупроводники (РМП).



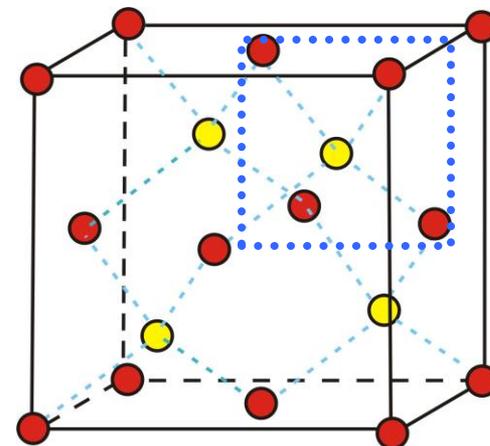
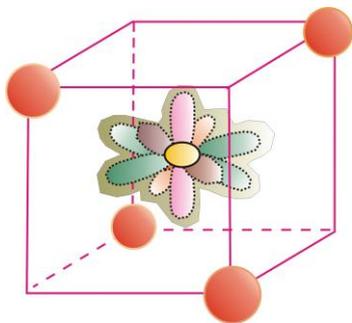
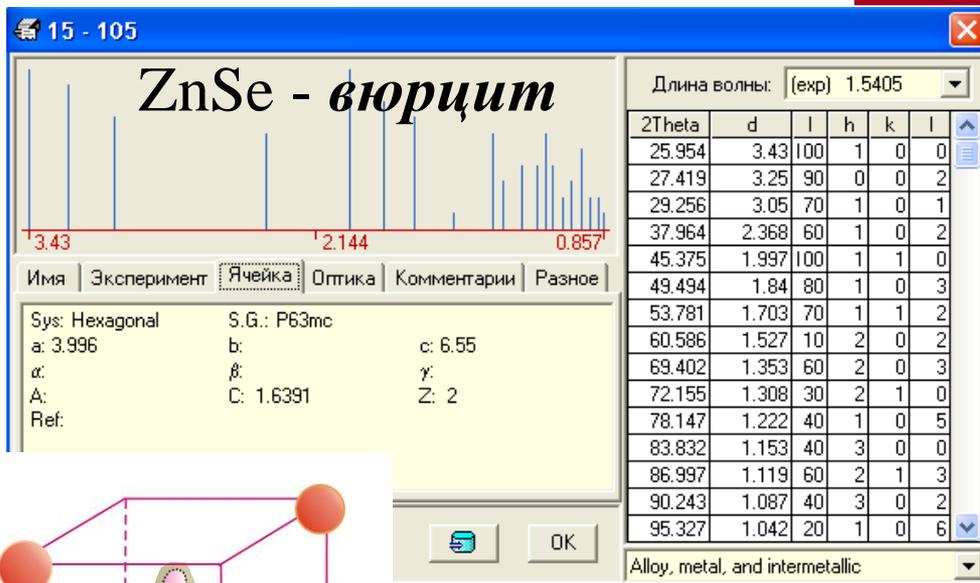
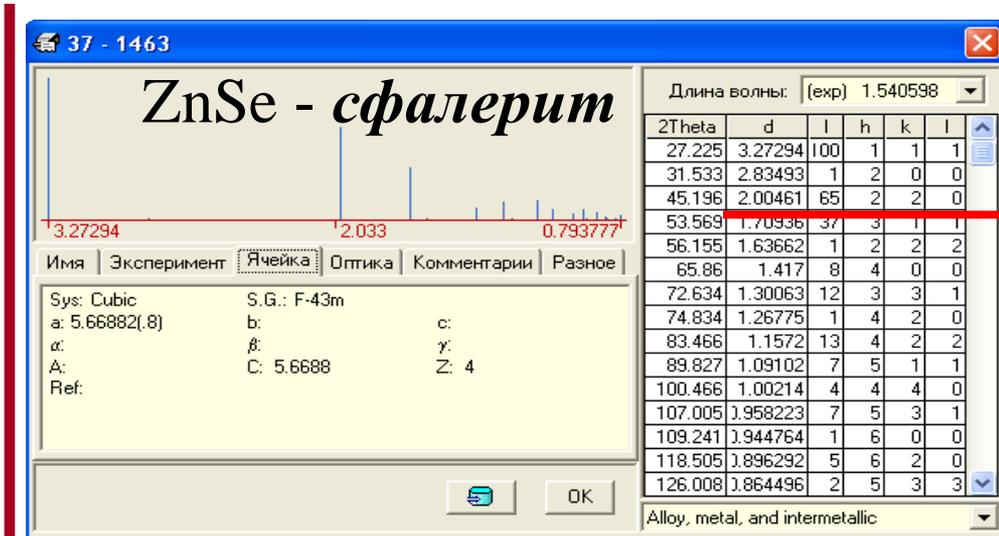
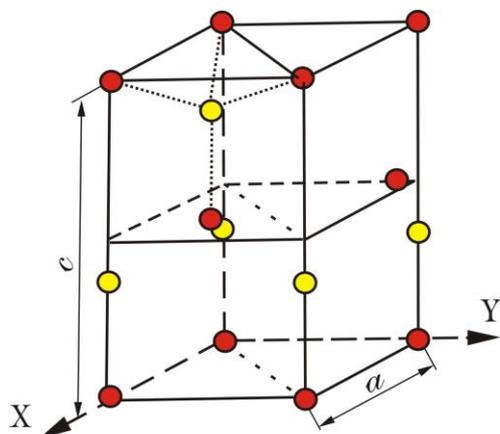
Литература:

[1] Полумагнитные полупроводники: пер.с англ. / под ред. Я.Фурдыны, Я.Косуца. М.: Мир, 1992. 496 с.

[2] Optical properties of 3d-ions in crystals / Nicolae M. Avram, Mikhail G. Brik, eds. Tsinghua University Press, Beijing, and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. 268 pp.

Кристаллическая структура

ZnB^{VI} (B^{VI} = S, Se, Te)



1. Две основных полиморфных модификации: сфалерит (ГЦК- решётка), вюрцит (ГПУ- структура).
2. Легированные 3d- ионы оказываются в тетраэдрическом окружении атомов халькогена исходного соединения.

Общая характеристика возможностей допирования $A^{II}B^{VI}$ магнитоактивными $3d$ - ионами.

➤ Наилучшей растворимостью в $A^{II}B^{VI}$ из $3d$ - ряда обладает Mn. (Возможно приготовить объёмные образцы стабильных фаз однородных твёрдых растворов $A_{1-x}Mn_xB$ в диапазоне концентрации $x < 0.7$. Методами МЛЭ получены образцы твёрдых растворов $A_{1-x}Mn_xB$ в широком диапазоне концентраций $0 < x < 1$).

➤ Широта существования однородных кристаллических фаз твёрдых растворов на основе $A^{II}B^{VI}$ с другими магнитоактивными $3d$ - ионами до сегодняшнего дня в деталях не исследована. Известно, что железо почти на порядок менее растворимо, чем марганец; растворимость других переходных металлов ещё меньше.

➤ Твёрдые растворы $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ ($M = 3d$ - ион) также способны образовывать однородные кристаллические фазы со структурой NaCl вблизи $x = 1.0$ (для существующих соединений $A^{II}M$ в большей степени характерна структура NiAs).

Литература:

Полумангнитные полупроводники: пер.с англ. / под ред. Я.Фурдыны, Я.Косуца. М., Мир, 1992. 496 с.

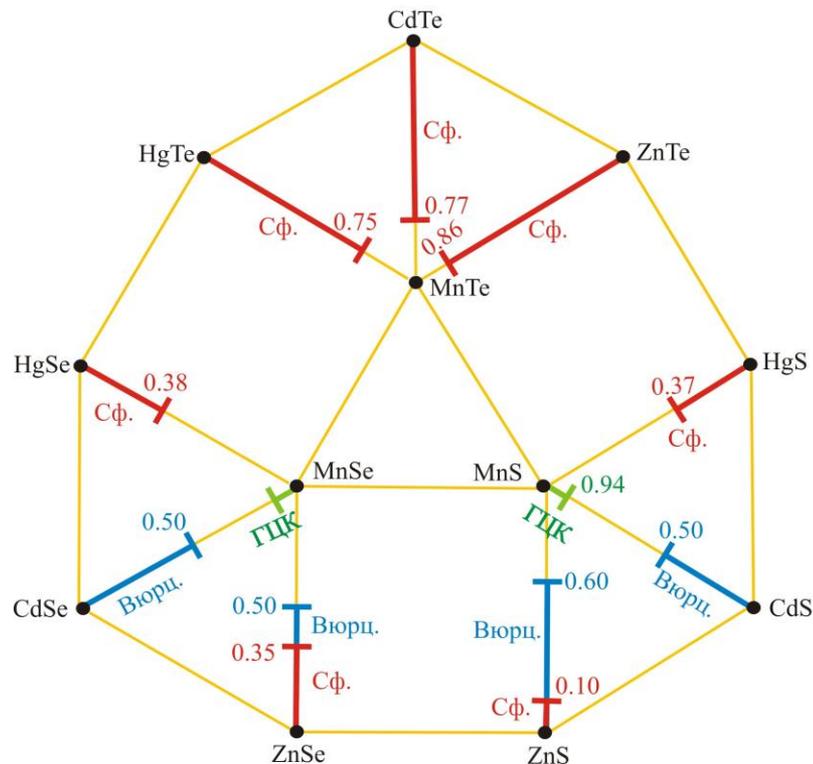


Диаграмма семейства сплавов $A^{II}_{1-x}Mn^{2+}_xB^{VI}$ и их кристаллических структур. Толстые линии – интервалы значений x , в которых существуют однородные кристаллические фазы. Cф. – структура сфалерита; Вюрц. – структура вюрцита; ГЦК – структура NaCl.

Результаты наших ранее проведённых нейтронографических исследований легированных 3d- ионами кристаллов ZnB^{VI}.

Диффузный вклад в окрестности сильных брэгговских рефлексов (при его отсутствии на картинах рассеяния от нелегированных кристаллов) с выраженностью кристаллографической анизотропии в зависимости от сорта атомов 3d- примеси и его «необычное» поведение с температурой.

➤ *Изменения в кристаллической структуре исходных соединений на локальном уровне. Чужеродные 3d-ионы, при их малом количестве в полупроводниковой матрице, индуцируют области беспорядочных атомных смещений – неоднородные искажения в исходной кристаллической решётке. Их размеры и пространственную топологию с температурой определяет 3dⁿ- конфигурация примесного иона.*

➤ *Для ян-теллеровских 3d- ионов **средний размер структурной неоднородности L ~10 nm** при комнатной температуре, с охлаждением увеличивается. Преобладают **два типа** искажений в структуре: **тетрагональный (Cr, Fe) и тригональный (V, Ni).***

➤ *Обнаружены признаки эффектов самоорганизации кристаллической решётки **по отношению к областям неоднородных искажений.** С повышением концентрации допанта (до уровня **~0.04** в формуле элементного состава) возможно формирование **длинноволновых модулированных сверхструктур.***

Литература.

С.Ф. Дубинин и др. // ФТТ, 2006, т.48, вып.12. С. 2151-2156; В.И. Соколов и др // ФНТ, 2007, т.33, № 2/3, с.276-281.

2. Образцы. Эксперимент.

Образцы.

- *Использовались **сильно легированные кристаллы** $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ и $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ (так же относится к высоким уровням легирования, на основании вывода о существенно большем дестабилизирующем влиянии $3d$ - иона на структурное состояние теллурида цинка, чем в случае легированных кристаллов $ZnSe$ и ZnS).*
- ***Получение:** из газообразной фазы; $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ – из расплава под давлением инертного газа*
- ***Концентрация** легирующих элементов измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрицентрового поглощения.*
- ***Монокристаллы имели форму:** неправильную, с диаметром ~ 0.5 1 см (выращенные из газообразной фазы); $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ – цилиндр с диаметром основания 0.3 см и высотой 1 см.*
- *Для кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ **плоские грани** образцов (сколы) соответствовали кристаллографическим плоскостям (111), реже (110) и (100). Для $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ основание соответствовало плоскостям {110}.*

*Материаловедческий центр нейтронной дифракции на
исследовательском реакторе ИВВ-2М, г.Заречный.
(Отдел работ на атомном реакторе ИФМ УрО РАН)*

Реактор ИВВ-2М:

Водо-водяной бассейного типа;

Топливо: 36% ^{235}U ;

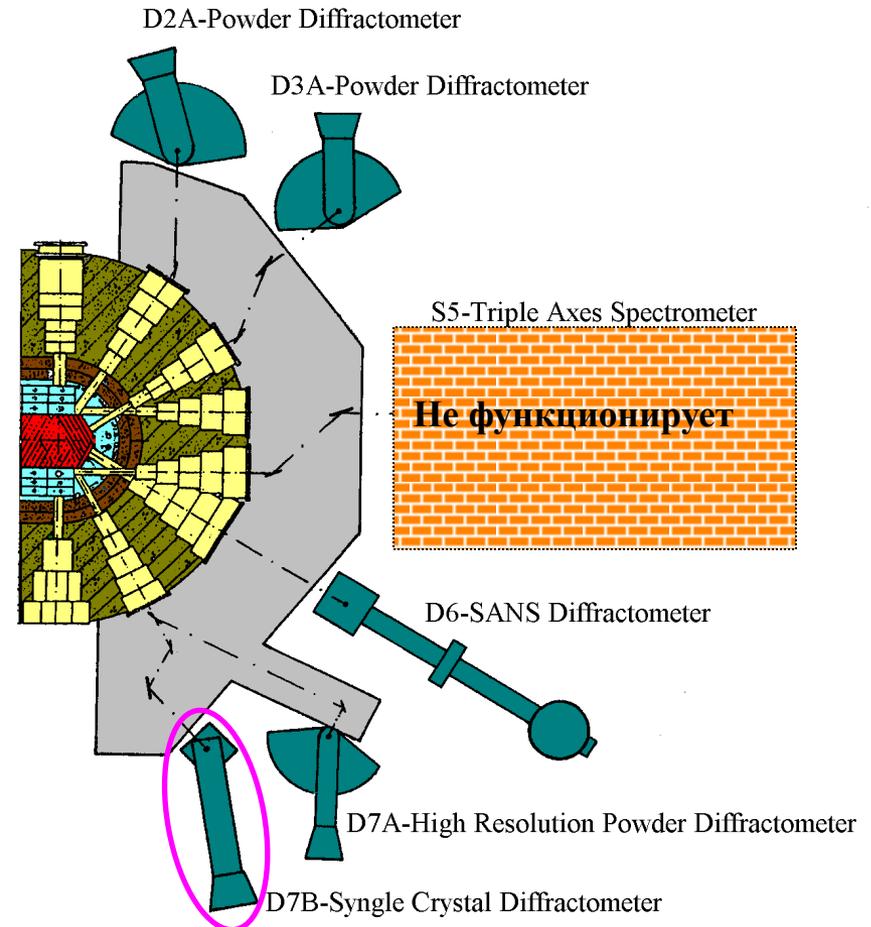
Рабочая мощность – 13 МВт;

Тепловые нейтроны;

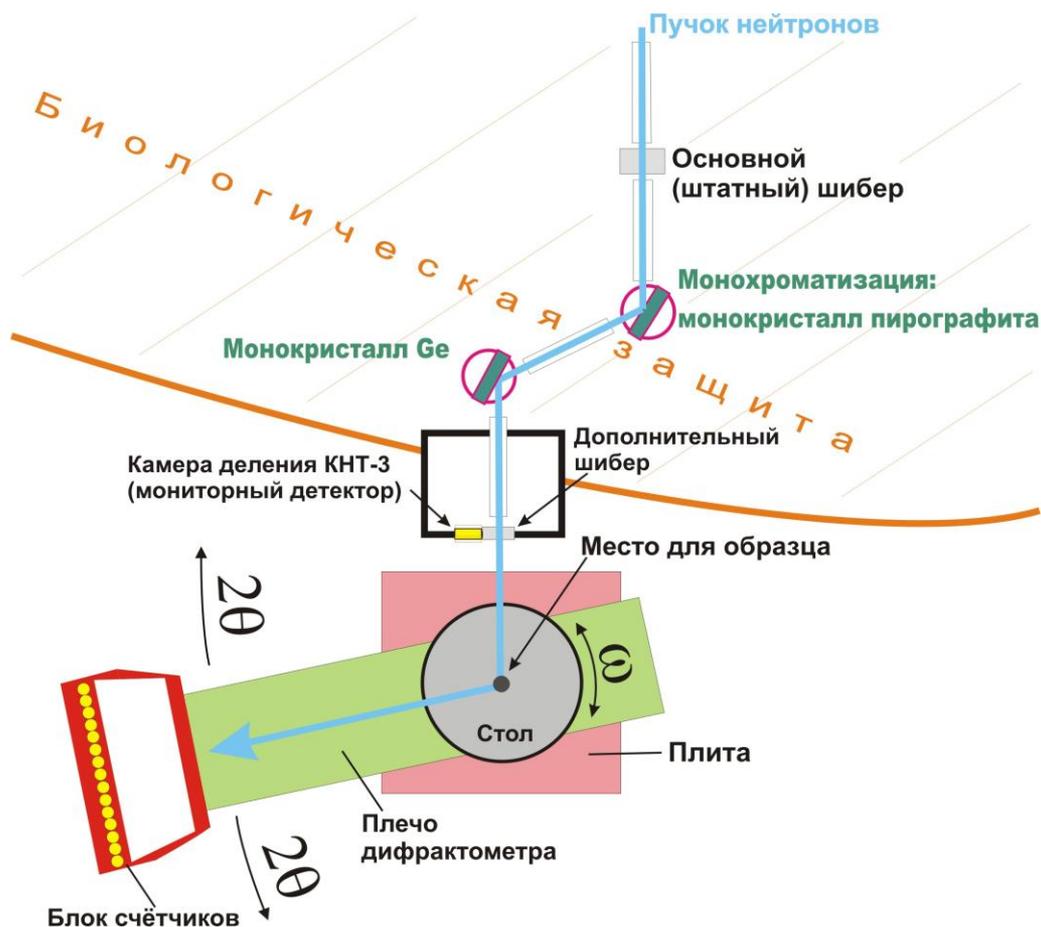
Величина нейтронного потока в активной
зоне $\sim 10^{18}$ н $\text{с}^{-1}\text{М}^{-2}$;

Величина потока на пучке $\sim 5 \times 10^6$ н $\text{с}^{-1}\text{М}^{-2}$.

Neutron News, 1996, Vol. 7, N 4, p.12



Методика эксперимента. Установка ГЭК 76 для исследования монокристаллов.



Характеристики:

Двухосевой дифрактометр;

Монохроматор – монокристаллы пирографита и германия;

Длина волны – $\lambda=1.568 \text{ \AA}$;

Диапазон углов 2θ : 0 - 120 ;

Диапазон углов ω : $-174 < \omega < +174$;

Детектор – пятнадцатидетекторная система счётчиков СНМ-16.

Дополнительные устройства:

Гониометрическая головка;

Гелиевый криостат.

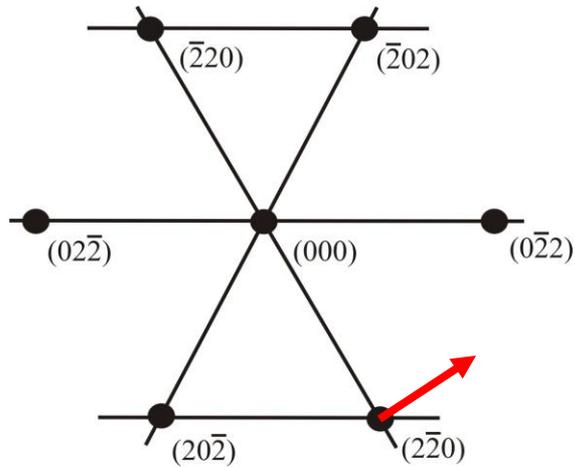
Двойная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов практически полностью подавляет эффекты кратных дифракционных гармоник на дифракционной картине кристалла, что позволяет существенно повысить чувствительность нашей нейтронографической методики.

Задачи исследования

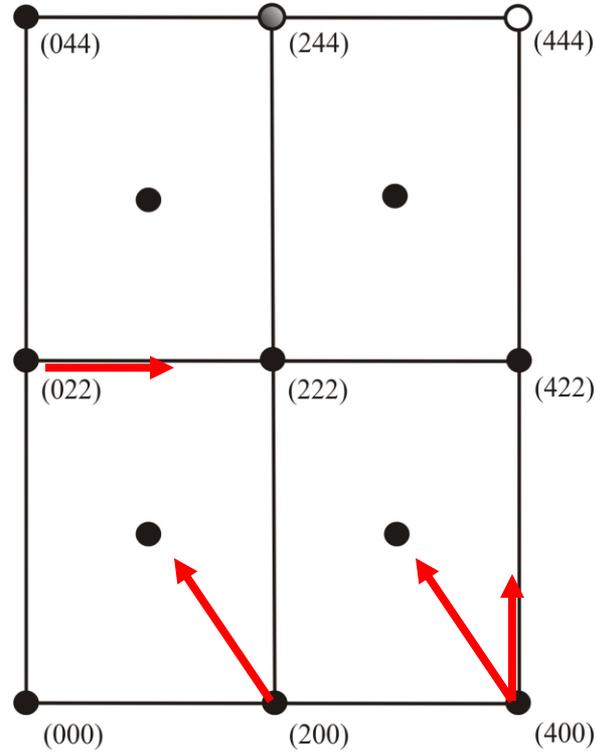
➤ При 300К выявить структурные новообразования, изучить тонкие детали кристаллической структуры кубических монокристаллов с относительно высоким содержанием легирующей добавки $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ и $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$. Интерес к исследованиям данных соединений связан с динамикой структурных деформаций по мере возрастания концентрации 3d-ионов относительно его уровня в кристаллах с более низким содержанием магнитоактивной примеси $Zn_{1-x}M_xB^{VI}$ ($M=Ni, V$; $B^{VI}=Se, x\sim 0.0018-0.0030$; $B^{VI}=Te, x\sim 0.0002$) [сравнение с результатами, полученными в наших более ранних работах].

**3. Результаты
нейтронографического
эксперимента на
монокристаллах и их
обсуждение.**

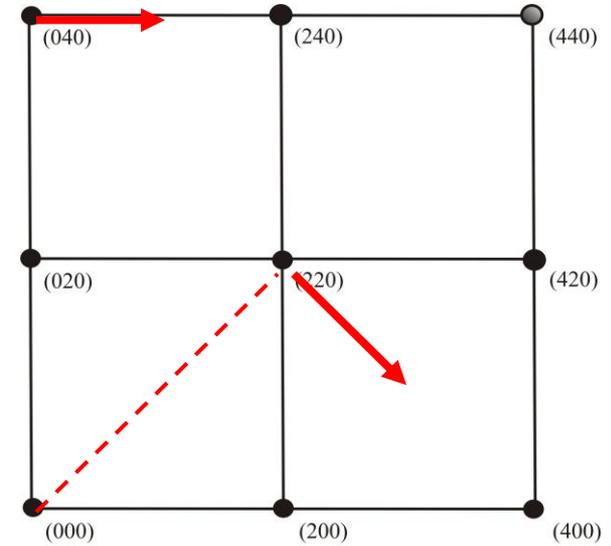
Картины обратной решетки ГЦК монокристалла на плоскостях (111) , $(0 \bar{1} 1)$ и (001) .



(111)

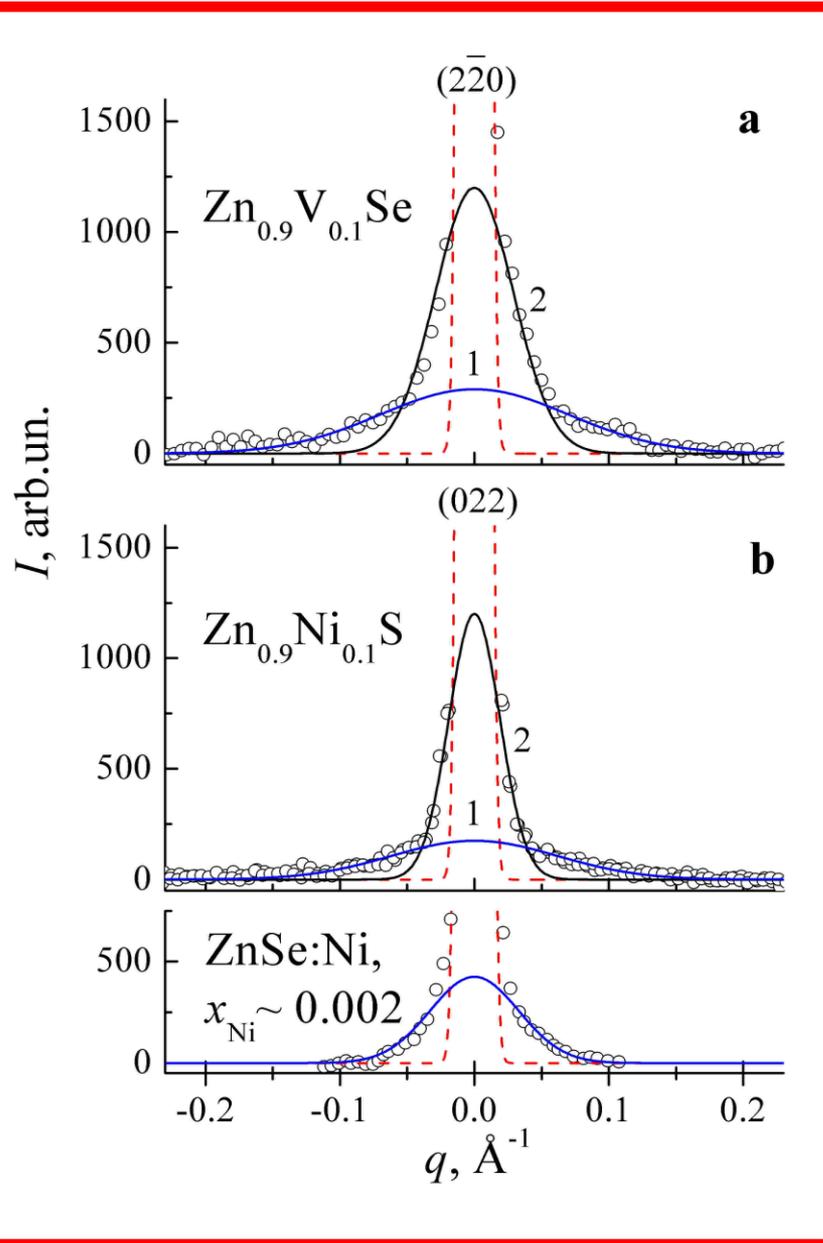


$(0 \bar{1} 1)$



(001)

Диффузный вклад в нейтронное рассеяние в окрестности брэгговских рефлексов монокристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$.



Профили основания рефлексов – отражений от плоскостей $\{110\}$ вдоль тангенциальных направлений перпендикулярно вектору рассеяния: $(2\bar{2}0)[11\bar{2}]$ (а), $(022)[100]$ (б). Сканирование при температуре 300 К. На картинах нейтронной дифракции :

○ – экспериментальные результаты измерений;
 — — инструментальный профиль (брэгговский пик);
 — — диффузный вклад.

На картинах нейтронной дифракции диффузные максимумы характеризуются своими параметрами – полушириной и высотой. В сильно легированных кристаллах диффузный вклад мы связываем с наличием двух типов неоднородных областей кристаллической структуры: 1) одиночные области; 2) области с перекрытиями. Оценки средней протяжённости искажённых нанобластей сделаны по известным формулам:

$$\Delta q = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}; L_{1,2} = 2\pi / \Delta q_{1,2}.$$

Δq_{obs} и Δq_{inst} – величины наблюдаемой и инструментальной полуширин; Δq – истинная полуширина, $L_{1,2}$ – корреляционная длина соответствующего вклада.

Диффузный вклад в нейтронное рассеяние в окрестности брэгговских рефлексов монокристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$.

Размеры структурных неоднородностей $L_{1,2}$ (нм) в монокристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (300 K).

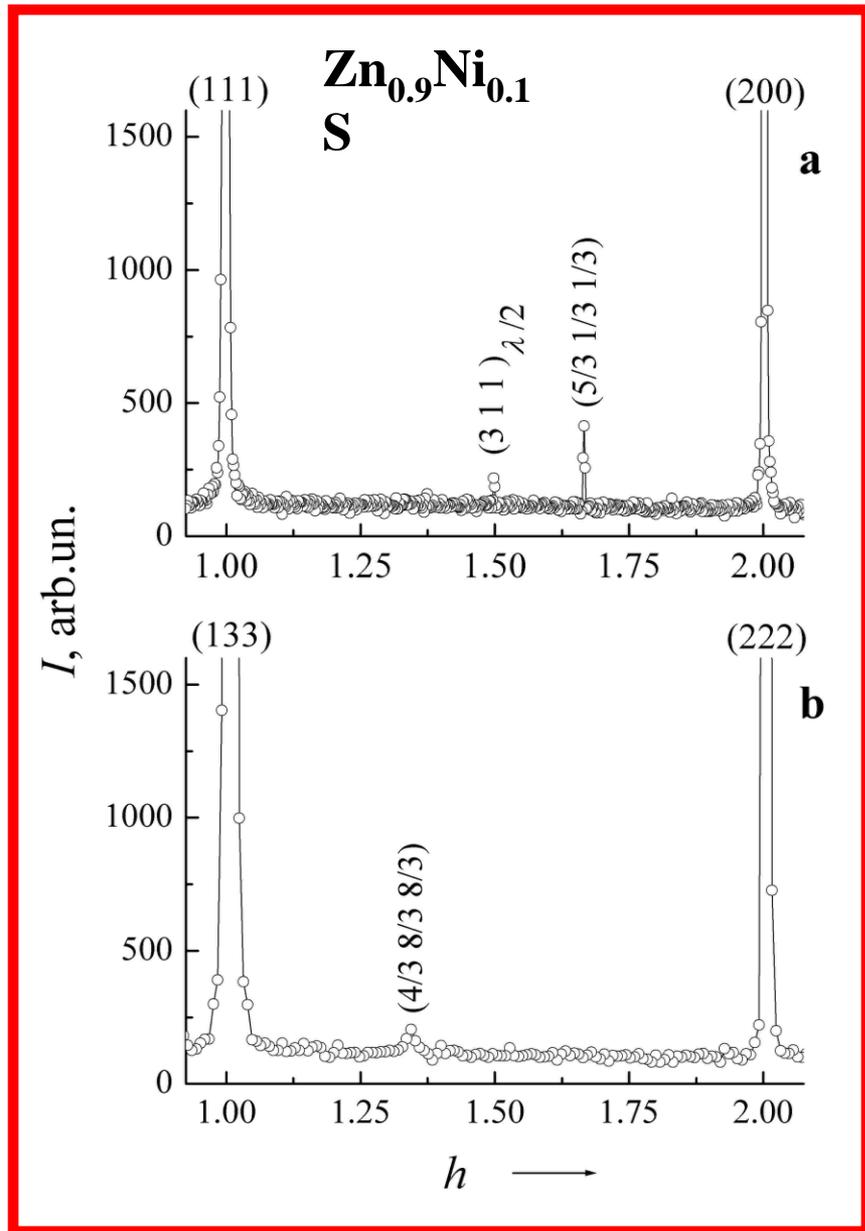
(узел обратной решётки)[направление сканир.]	L_1	L_2
(4 0 0)[0 1 1]	3.2	9.5
(0 2 2)[1 0 0]	4.5	14.5
(4 0 0)[0 1 0]	3.3	8.6
(2 2 0)[1 $\bar{1}$ 0]	4.3	13.4
(2 $\bar{2}$ 0)[1 1 $\bar{2}$]	4.4	9.6

Величины корреляционных длин L (нм) для разных типов сдвиговых смещений в кристаллах $Zn_{1-x}M_xSe$ ($M=V, Ni$).

Соединение	$(2\ 2\ 0)\langle 1\ \bar{1}\ 0\rangle$		$(0\ 2\ 2)\langle 1\ 0\ 0\rangle$		$(4\ 0\ 0)\langle 0\ 1\ 1\rangle$	
	300 K	120 K	300 K	120 K	300 K	120 K
$Zn_{1-x}V_xSe$ ($x=0.0018$)	3.5	6.0	8.5	11.0	12.5	15.0
$Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x=0.0025$)	2.5	5.0	5.0	10.5	11.5	16.0

Для кристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ набор корреляционных длин при комнатной температуре, в сравнении с данными, полученными при тех же условиях на кристалле $ZnSe$ с низким содержанием никеля, показывает меньшую степень анизотропии, тенденция к тригональной деформации выглядит более сдержано.

Проявления коротковолновых эффектов на картинах нейтронного рассеяния кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$.



Дополнительные диффузные максимумы принадлежат исключительно отрезкам, соединяющим узлы обратной решётки вдоль направлений $\langle 111 \rangle$.

1) Проявление когерентных эффектов с волновыми векторами

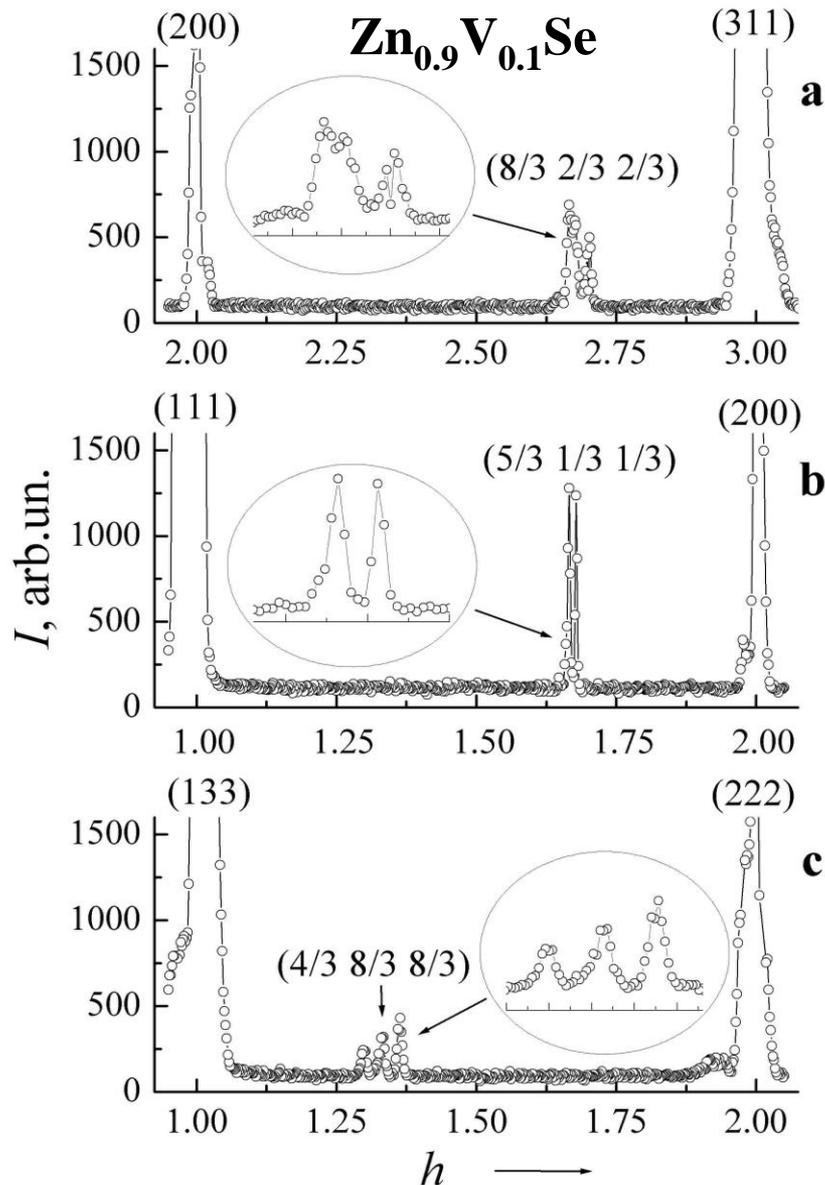
$$k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a,$$

a – параметр кубической элементарной ячейки.

2) $I_{(5/3 \ 1/3 \ 1/3)}/I_{(111)} \approx 1.6 \times 10^{-3}$

3) Регистрация сверхструктурных рефлексов возможна при условии, что в соединении существует статическая компонента атомных смещений вдоль вектора рассеяния k . Обнаруженная сверхструктура является сверхструктурой атомных смещений.

Проявления коротковолновых эффектов на картинах нейтронного рассеяния кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$.



Диффузные максимумы кристалла $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$, связанные с обнаруженной сверхструктурой, имеют свою сложную тонкую структуру.

$(5/3 \ 1/3 \ 1/3)$ – расщеплен на две составляющие примерно равной интенсивности ($\sim 0.020 \text{ \AA}^{-1}$); в окрестности сверхструктурного пика $(4/3 \ 8/3 \ 8/3)$ обнаруживаются два сателлита, равноотстоящие от центрального максимума вдоль $[111]$ ($(0.062 \ 0.002) \text{ \AA}^{-1}$).

Тонкая структура сверхструктурных рефлексов с наибольшей вероятностью указывает на корреляции в подсистеме отдельных атомных смещений внутри неоднородно искажённых областей.

1) Расщепление рефлекса – сильная тенденция к понижению локальной симметрии вследствие однотипных смещений.

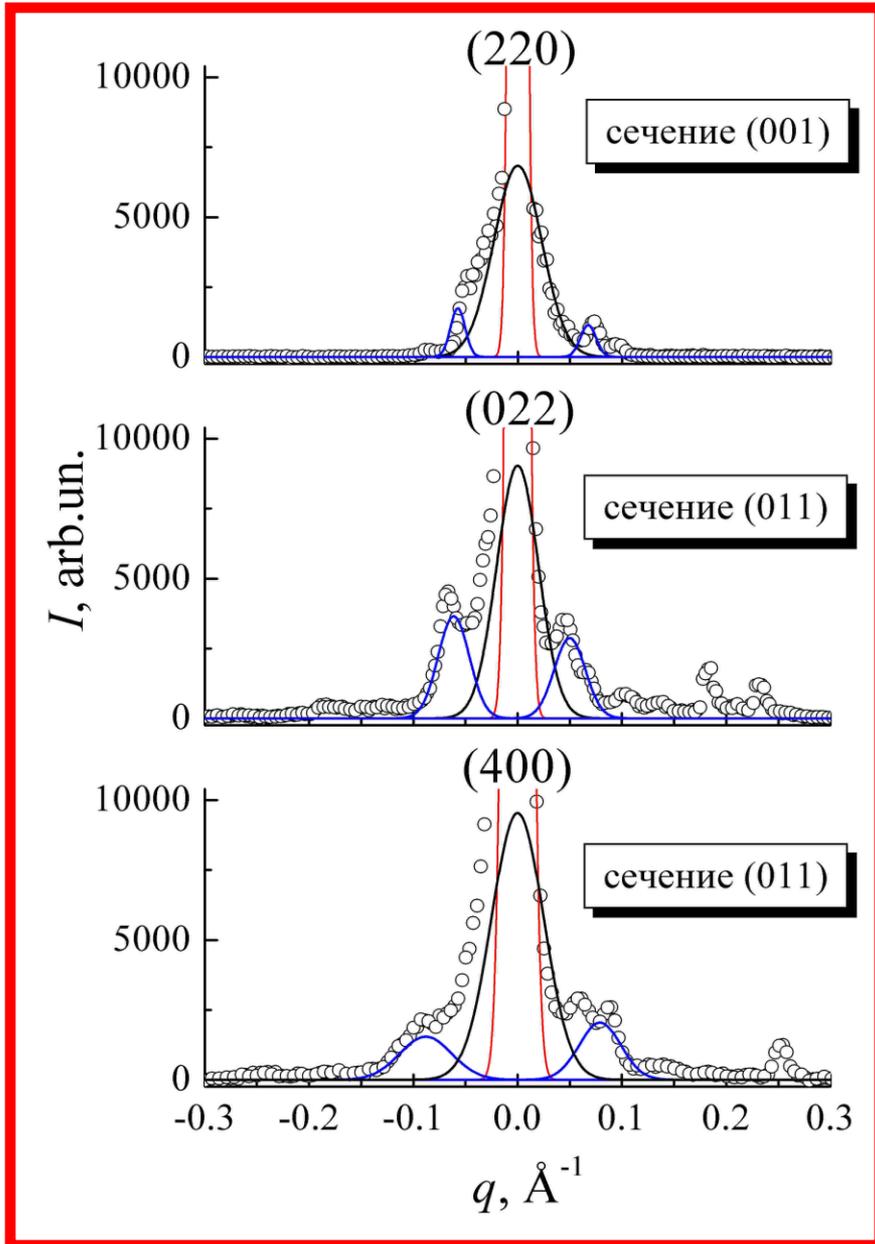
2) Сателлиты – формирование модулированной сверхструктуры.

$$T_{lwm} = 2\pi/\Delta q = 2\pi / 0.062 = 100 \text{ \AA},$$

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

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

Диффузный вклад в нейтронное рассеяние в окрестности брэгговских рефлексов монокристалла $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$.



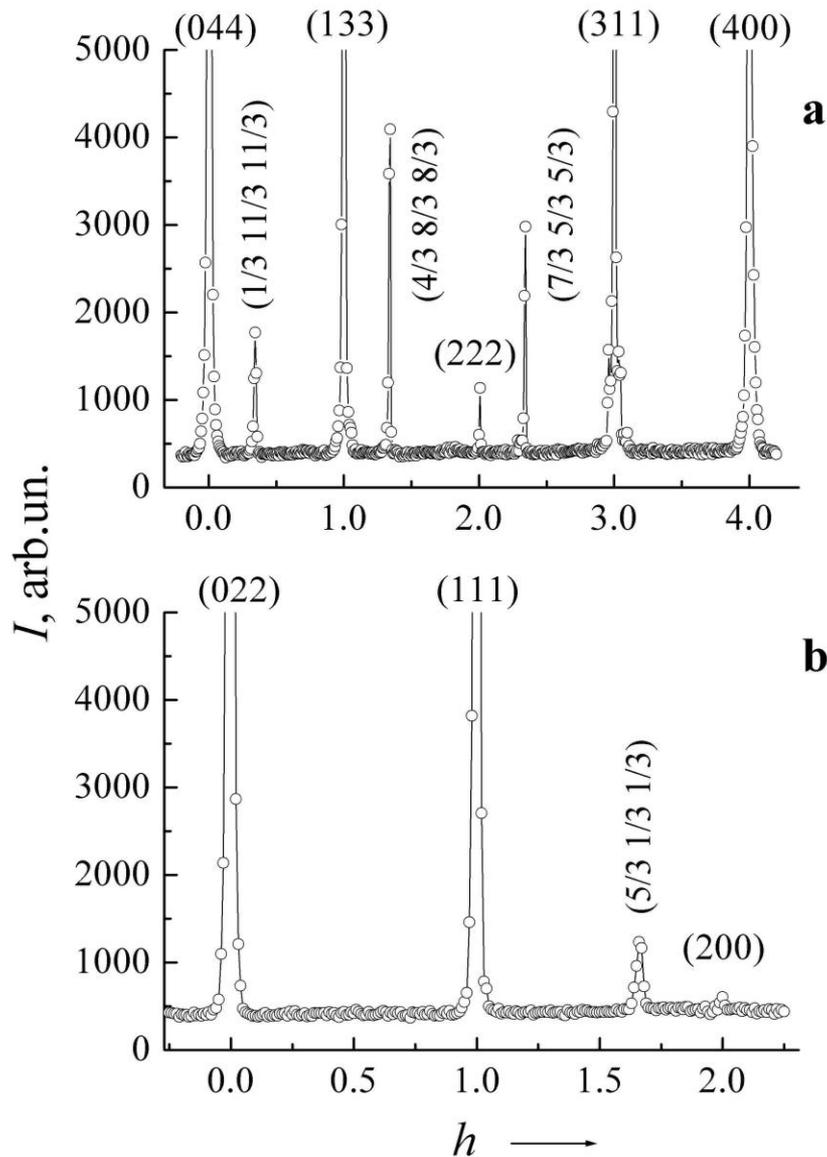
Дополнительные эффекты рассеяния:
центральный диффузный максимум
(для $(220)[1 \bar{1} 0]$ - 0.045 \AA^{-1});
спутники (для $(220)[1 \bar{1} 0]$ 0.07 \AA^{-1}).

**Длинноволновая модулированная
сверхструктура:**

$$T_{\text{lwm}}|_{(220)[1-10]} = 2\pi/\Delta q = 2\pi / 0.07 = 90 \text{ \AA}$$

В сечении обратной решётки плоскостью $(0 \bar{1} 1)$ в окрестности рефлексов (400) и (022) , соответственно вдоль направлений $[011]$ и $[100]$, на фоне картин дифракционных отражений от мелких блоков также регистрируются признаки сформированности длинноволновых модуляций.

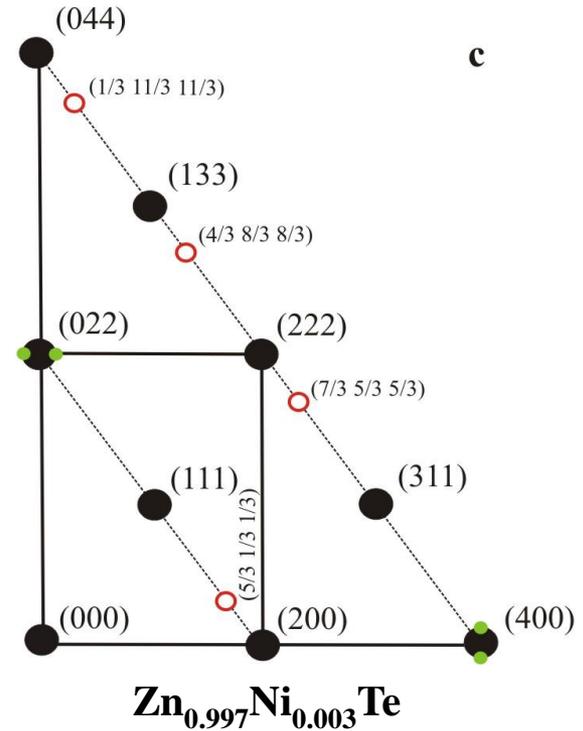
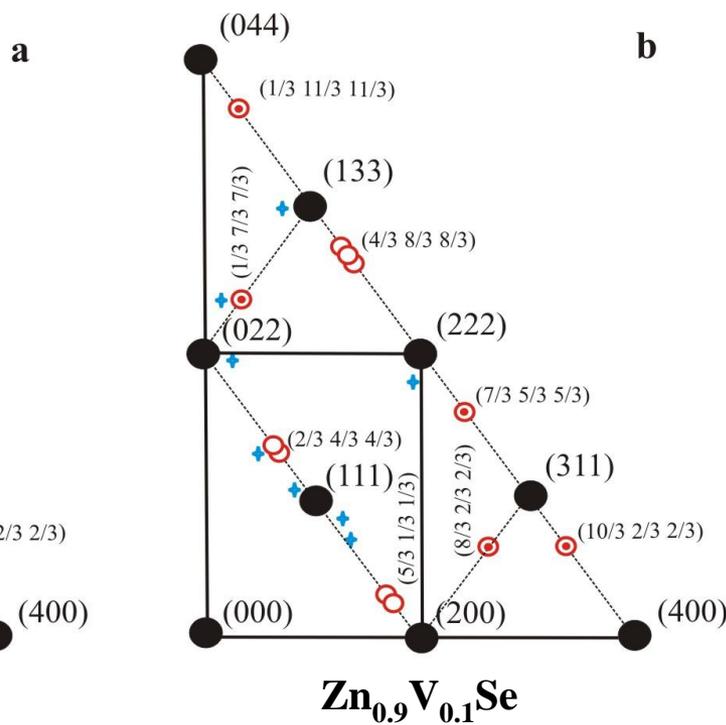
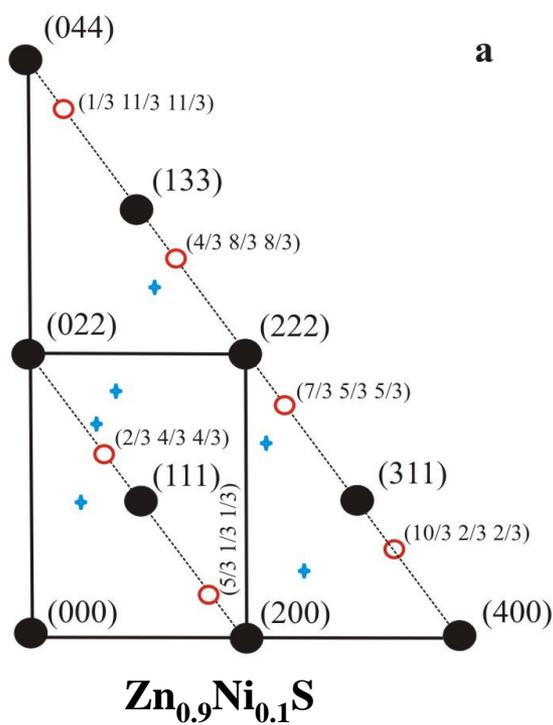
*Проявления коротковолновых эффектов на картинах нейтронного рассеяния
монокристалла $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$.*



Более яркое (по сравнению с $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$) проявление рефлексов сверхструктуры с волновыми векторами $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$:

$$I_{(SS)}/I_{(111)} \sim 10^{-2}$$

Заключительные замечания.



Сверхструктура с волновыми векторами $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$:

- на базе атомных смещений – может быть дисторсионного типа;
- соответствие сверхструктурных узлов решётки, обратной к ГЦК, положениям основных узлов решётки, обратной к ГПУ.

Предпереходное состояние: зарождение фазовой неоднородности, в которой на базе возмущённой легированием кристаллической структуры сфалерита формируются области, предпереходные по отношению к гексагональному структурному мотиву.

Фазовый переход: преимущественно реконструктивного характера.

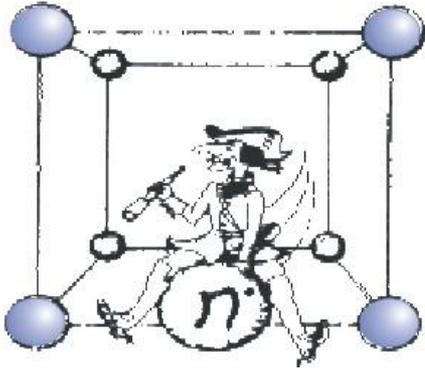
4. Выводы и заключения.

- 1) Детально рассмотрено состояние кристаллической структуры сильно легированных ян-теллеровскими ионами кубических кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ и $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ при комнатной температуре. Дифракционные картины перечисленных кристаллов отличаются своими тонкими особенностями в зависимости от элементного состава.
- 2) Показано, что формирование сверхструктуры с волновыми векторами $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$ является достаточно характерным для кубических кристаллов РМП на основе матриц II-VI с повышенным уровнем легирования. Полученные результаты можно понимать, как проявление предпереходного состояния к концентрационному ГЦК \leftrightarrow ГПУ фазовому переходу.
- 3) В основе ГЦК \leftrightarrow ГПУ фазового перехода лежит реакция исходной кристаллической решётки на возмущения, индуцируемые чужеродными ионами с недостроенной 3d-оболочкой. Именно ей, в зависимости от химического состава матрицы II-VI, и определяется появление дополнительных новообразований в структуре при сильном легировании 3d-ионами: формирование длинноволновых модулированных сверхструктур в системе неоднородно-деформированных областей и на базе отдельных атомных смещений, выраженные тенденции к локальному понижению симметрии через одностипные искажения координационного тетраэдра и, возможно, систематические изменения в подсистеме дефектов упаковки.

Полученные в настоящей работе результаты, по нашему мнению, представляют фундаментальный интерес.

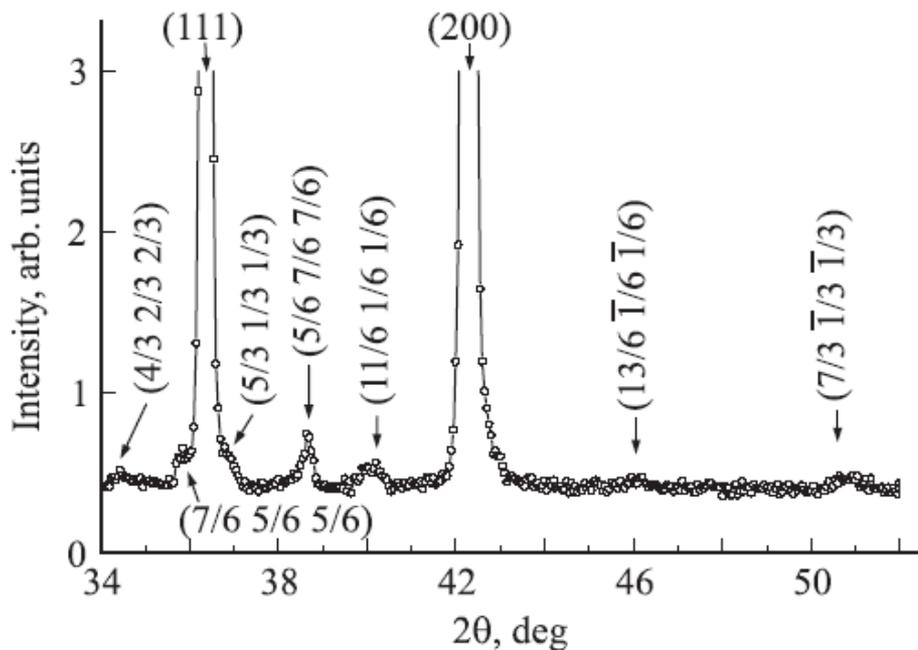
Финансовая поддержка.

Работа выполнена с использованием УНУ «НМК ИФМ» в рамках государственного задания по теме «Поток» г.р. № 01201463334 при частичной финансовой поддержке программы исследований УрО РАН “Фундаментальные проблемы физико-технических наук” (проект № 12-Т-2-1006).



**Спасибо
за внимание.**

Приложение 1. *Тонкие особенности* кристаллической структуры $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$



Рентгеновская картина
сверхструктурных диффузных
максимумов и их положение на
плоскости обратной решётки (011).

