

## Эффект Яна–Теллера и сдвиговые деформации решетки в твердых растворах $Zn_{1-x}M_xSe$

В.И. Соколов, А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, С.Ф. Дубинин,  
С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев

*Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия*  
E-mail: lonchakov@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовано структурное состояние полупроводников  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0,0025$ ),  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0,0029$ ). Обнаружены крупномасштабные сдвиговые смещения атомов решетки  $ZnSe$ , которые, как предполагается, индуцируются ян-теллеровскими ионами  $Cr^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Представлены результаты исследования примесной теплоемкости твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xSe$  ( $M = Cr^{2+}, Ni^{2+}$ ) в интервале температур 1,8–20 К. Описан и применен теплоемкостный метод для определения энергии внутрицентровых переходов в этих системах. Обсуждается роль эффекта Яна–Теллера в формировании низкоэнергетических возбужденных состояний  $3d$ -ионов в  $ZnSe$ .

Методом дифракції теплових нейтронів досліджено структурний стан напівпровідників  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0,0025$ ),  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0,0029$ ). Виявлено великомасштабні зсувні зміщення атомів ґраток  $ZnSe$ , які, як передбачається, індуковані ян-теллерівськими іонами  $Cr^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ . Представлено результати дослідження домішкової теплоємності твердих розчинів  $Zn_{1-x}M_xSe$  ( $M = Cr^{2+}, Ni^{2+}$ ) в інтервалі температур 1,8–20 К. Описано і застосовано теплоемкостний метод для визначення енергії внутріцентрових переходів у цих системах. Обговорюється роль ефекту Яна–Теллера у формуванні низкоенергетичних збуджених станів  $3d$ -іонів в  $ZnSe$ .

PACS: **61.12.–q** Дифракция и рассеяние нейтронов;  
71.55.Gs II–VI полупроводники;  
65.40.Ва Теплоемкость.

Ключевые слова: полупроводники, рассеяние нейтронов, теплоемкость.

### Введение

В полупроводнике  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  основное состояние иона  $Ni^{2+}$  в кубическом поле  $T_d$ -симметрии — орбитальный триплет  ${}^3T_1$  и, следовательно, для этого иона должен существовать эффект Яна–Теллера (ЯТ), на который, однако, долгое время не было никаких экспериментальных указаний. Впервые, как мы полагаем, проявления эффекта ЯТ для иона  $Ni^{2+}$  в кубических соединениях II–VI были обнаружены недавно в нейтронографических [1] и ультразвуковых исследованиях [2], а также в экспериментах по фоновой теплопроводности [3] и рамановскому рассеянию света [4] на кристаллах  $ZnSe:Ni^{2+}$ . В

данной работе приведены результаты структурных (диффузное рассеяние нейтронов) и теплоемкостных исследований кристаллов  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  в сравнении с данными для твердых растворов  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  (тетрагональный эффект ЯТ для основного терма  ${}^3T_2$  иона  $Cr^{2+}$  наблюдался в разных экспериментах и потому не вызывает сомнений). Эти результаты, на наш взгляд, следует рассматривать как новое экспериментальное свидетельство существования эффекта ЯТ для основного терма  ${}^3T_1$  иона  $Ni^{2+}$  в кубических полупроводниках II–VI. Обсуждается роль тригонального эффекта ЯТ в формировании структурных искажений решетки кристалла  $Zn_{1-x}Ni_xSe$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### Диффузное рассеяние нейтронов

Для нейтронографических исследований использованы монокристаллы  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0,0029$ ) и специально нелегированный  $ZnSe$ . Образцы имели форму цилиндра диаметром  $\approx 0,3$  см и высотой  $\approx 1$  см. Его плоские грани соответствовали кристаллографическим плоскостям (110). Пучок нейтронов с длиной волны  $1,568 \text{ \AA}$  формировался двойным кристаллическим монохроматором на основе пиролютитического графита и деформированного германия. Измерения проводились при температурах 300 и 120 К вблизи рефлексов (220), (400) и (022). На рис. 1, 2 представлены данные по диффузному рассеянию для  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  и  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  вблизи рефлексов (220) и (400) соответственно.

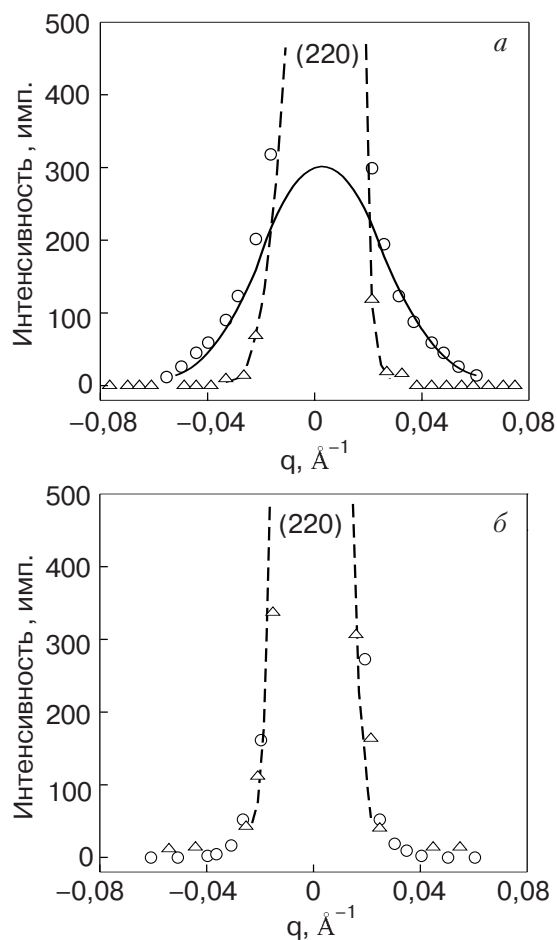


Рис. 1. Основания рефлексов (220), измеренные вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  при температурах 300 (а) и 120 (б) К:  $\circ$  — картина рассеяния легированного кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0,0029$ );  $\triangle$  — картина рассеяния чистого кристалла  $ZnSe$ . Сплошной кривой показан максимум диффузного рассеяния при 300 К. Пунктирными линиями указаны функции инструментального разрешения.

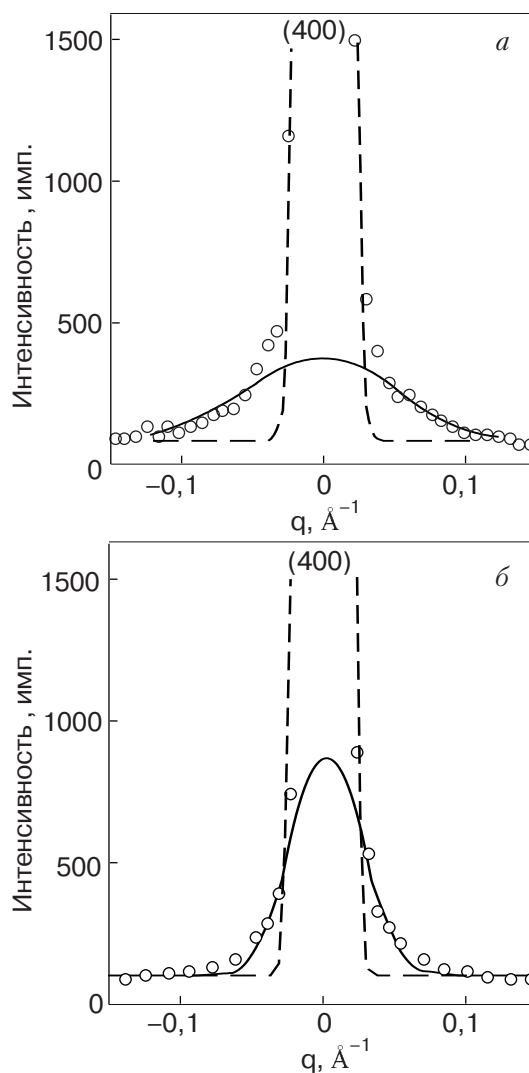


Рис. 2. Кривые качания монокристалла  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0,0025$ ) в окрестности брегговского рефлекса (400) вдоль направления  $\langle 011 \rangle$ , полученные в [1] при 300 (а) и 120 (б) К:  $\circ$  — экспериментальные данные; штриховые и сплошные линии — профили брегговских рефлексов и диффузных максимумов соответственно.

Выделим на картинах рассеяния два физических параметра: полуширину ( $\Delta q$ ) и высоту ( $h$ ) диффузного максимума. Полуширина характеризует средний размер структурной неоднородности  $L = 2\pi/\Delta q$  (в случае гауссовой формы пика вычисляемая полуширина выражается через наблюдаемую  $\Delta q_{obs}$  и инструментальную  $\Delta q_{inst}$  с помощью известной формулы  $\Delta q = (\Delta q_{obs}^2 - \Delta q_{inst}^2)^{1/2}$ , а высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов [5]).

Если сравнить полученные результаты с аналогичной информацией в работе [1], то нетрудно заметить, что по порядку величины эффекты диффузного рассеяния в соединениях  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  и  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  одинаковы, однако в деталях картины

рассеяния заметно различаются. Этот факт свидетельствует о том, что форма искаженных микрообластей и направление атомных смещений в микрообласти зависят от типа атома примеси. Профили диффузного рассеяния кристаллов  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  и  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  представлены сплошными линиями на рис. 1,а и 2,а соответственно. Погрешность профильного анализа не превышает 2%. Ясно видно, что относительная полуширина максимума профиля для  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  значительно меньше ширины профиля для  $Zn_{1-x}Ni_xSe$ . Это означает, что в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  при комнатной температуре размер структурной неоднородности атомных смещений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$  заметно больше по сравнению со смещениями  $\langle 011 \rangle [100]$  в кристалле  $Zn_{1-x}Ni_xSe$ . Кристаллографические индексы Миллера в прямых скобках указывают направление смещения ионов в кристалле  $\mathbf{u}$ , а в угловых скобках — направление распространения такого смещения в кристалле  $\mathbf{q}$  [1]. Информация о корреляционных длинах при 300 К содержится в табл. 1.

Таблица 1. Величины корреляционных длин  $L$  (Å) для разных типов сдвиговых смещений при температуре 300 К в полупроводнике ZnSe, легированном Ni и Cr

Соединение	$\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$	$\langle 011 \rangle [100]$	$\langle 100 \rangle [011]$
$Zn_{1-x}Ni_xSe$ ( $x = 0,0025$ )	25	50	115
$Zn_{1-x}Cr_xSe$ ( $x = 0,0029$ )	120	40	120

Видно, что величина  $L$  в  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  в пять раз больше, чем в кристалле  $Zn_{1-x}Ni_xSe$ . Важно подчеркнуть, что наблюдается заметное различие профилей диффузного рассеяния нейтронов в кристаллах  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  и  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  при понижении температуры (рис. 1 и 2). Наиболее интересный результат в данной работе обнаружен при 120 К (табл. 2). Он состоит в том, что корреляционная длина  $L$  смещений ионов  $\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$  составляет не менее 600 Å, в то время как подобная величина для сдвиговой деформации  $\langle 011 \rangle [100]$  вблизи рефлекса (400) увеличивается значительно меньше с понижением температуры. Этот результат контрастирует с данными для сдвиговой деформации  $\langle 011 \rangle [100]$  в  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  (рис. 2). Ясно видно, что в  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  при понижении температуры усиливается именно эта сдвиговая деформация, что приводит к изменению силового взаимодействия в данном кристаллографическом направлении и упругого модуля  $C_{44}$ .

Таблица 2. Величины корреляционных длин  $L$  (Å) для разных типов сдвиговых смещений в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0,0029$ ) при температурах 300 и 120 К

$T, K$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$	$\langle 011 \rangle [100]$	$\langle 100 \rangle [011]$
300	120	40	120
120	>600	70	150

Результаты по диффузному рассеянию нейтронов  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  коррелируют с данными ультразвуковых исследований этой системы. Эксперимент показывает, что в  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0,0025$ ) скорость поперечной волны  $\langle 011 \rangle [100]$ , определяемая модулем  $C_{44}$ , при понижении температуры в диапазоне 120–20 К заметно уменьшается [6]. Тогда как скорость поперечной ультразвуковой волны  $\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$ , определяемая упругим модулем  $(C_{11} - C_{12})/2$ , хоть и уменьшается по сравнению со скоростью в чистом ZnSe, но ее уменьшение при понижении температуры не наблюдается. Как видно из табл. 2, в  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  мы наблюдаем значительно больший рост длины  $L$  для смещений  $\langle 1\bar{1}0 \rangle [110]$  по сравнению с длиной  $L$  для  $\langle 011 \rangle [100]$ . Это позволяет ожидать, что при понижении температуры ниже 120 К в  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  будет происходить заметно большее размягчение модуля  $(C_{11} - C_{12})/2$  по сравнению с модулем  $C_{44}$ , которое должно проявиться в значительном уменьшении скорости медленных поперечных ультразвуковых волн.

Из полученных результатов можно заключить, что эффект ЯТ на ионах  $Ni^{2+}$  и  $Cr^{2+}$  играет принципиальную роль в механизме формирования крупномасштабных сдвиговых деформаций в селениде цинка. Для основного состояния  ${}^3T_1$  иона  $Ni^{2+}$  возможны ЯТ деформации  $E$ - и  $T_2$ -типов. Различный характер крупномасштабных сдвиговых деформаций в  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  и  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  (с учетом того, что для иона  $Cr^{2+}$  происходит тетрагональная ЯТ деформация  $E$ ) позволяет считать, что для основного состояния иона  $Ni^{2+}$  проявляется тригональная ЯТ деформация  $T_2$ . Отметим, что в [7] спектр оптического поглощения  $ZnSe:Ni$  за счет внутрицентрового перехода  ${}^3T_1 - {}^1T_2$  трактовался как результат динамического эффекта ЯТ тригонального типа для возбужденного состояния  ${}^1T_2$ . Особенность тригональной локальной деформации состоит в том, что искажение кластера  $Ni_4Se$  происходит в направлении оси третьего порядка, т.е. в направлении  $\langle 111 \rangle$ . При этом одна связь Ni–Se изменяет свою длину по сравнению с тремя другими связями. Такая ситуация характерна для кристаллов со структурой вюртцита. Хорошо известно, что кубический кристалл ZnSe переходит в структуру вюртцита при температуре 1425 К [8]. Обнаружение в данной работе триго-

нальной деформации, индуцированной примесью никеля, позволяет думать, что фазовый переход из кубической структуры в гексагональную возможен для кристалла  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0,0025$ ) и в области достаточно низких температур, где, согласно ультразвуковым исследованиям [2,6], нарастает неустойчивость решетки. Для окончательного выяснения роли эффекта ЯТ в формировании крупномасштабных сдвиговых деформаций решетки нужны дальнейшие структурные и ультразвуковые исследования  $ZnSe$  с другими  $3d$ -примесями.

#### Низкоэнергетические возбужденные состояния ионов $Cr^{2+}$ и $Ni^{2+}$ в $ZnSe$

В соединениях  $Zn_{1-x}M_xSe$  с  $M = Cr^{2+}, Ni^{2+}$  в результате расщепления основного орбитально-вырожденного термина  $3d$ -иона под влиянием ЯТ и спин-орбитального (СО) взаимодействия формируется структура спиновых состояний, отвечающих неприводимым представлениям такой группы симметрии, которая задается симметрией ЯТ деформации. Эти состояния следует рассматривать как низкоэнергетические, поскольку для их возбуждения требуются сравнительно малые энергии  $\approx \lambda^2 / (3E_{JT})$  [9], что по порядку величины составляет  $10 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$  — константа СО взаимодействия,  $3E_{JT} \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$  — величина расщепления ЯТ). При этом конкретному ЯТ  $3d$ -иону будет соответствовать свой внутрицентровый энергетический зазор  $\Delta_M$  между основным и ближайшим к нему возбужденным спиновым состоянием. Величина  $\Delta_{Cr^{2+}}$  для  $ZnSe$  была определена из исследований инфракрасного поглощения света в дальнем ИК диапазоне [9] и измерений ЭПР [10]. Оба метода дали значение  $\Delta_{Cr^{2+}} = (7,45 \pm 0,05) \text{ см}^{-1}$ . При этом было получено согласие экспериментальных данных с рассчитанной в [9] структурой энергетических уровней иона  $Cr^{2+}$  (основное состояние в кристаллическом поле  $T_d$ -симметрии —  ${}^5T_2$ ) с учетом тетрагонального эффекта ЯТ (группа симметрии  $D_{2d}$ ). В качестве другого примера на рис. 3 представлена возможная схема расщепления основного состояния  ${}^3T_1$  иона  $Ni^{2+}$  с учетом ЯТ и СО взаимодействий для тригональной деформации (группа симметрии  $C_{3v}$ ). В этой схеме мы предполагаем, что основным состоянием иона  $Ni^{2+}$  в  $ZnSe$  является спиновый синглет  $\hat{\Gamma}_1$ , соответствующий одномерному неприводимому представлению группы  $C_{3v}$ . Тогда ближайшим к нему возбужденным состоянием может быть спиновый дублет  $\hat{\Gamma}_2$ . Основанием для предположения о некрамерсовости иона  $Ni^{2+}$  в  $ZnSe$  служит тот факт, что до сих пор не удавалось наблюдать ЭПР на ионах  $Ni^{2+}$  в кубических кристаллах II–VI. Хотя при освещении светом другие зарядовые состояния ни-

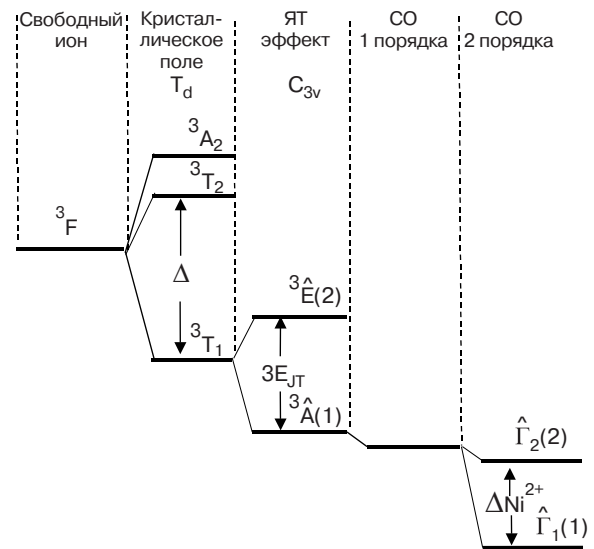


Рис. 3. Предполагаемая схема энергетических уровней иона  $Ni^{2+}(3d^8)$  в случае эффекта Яна–Теллера тригонального типа (группа симметрии  $C_{3v}$ ):  $\Delta$  — параметр кубического поля  $T_d$ -симметрии;  $3E_{JT}$  — энергия расщепления ЯТ;  $\Delta_{Ni^{2+}}$  — разность энергий спиновых состояний  $\hat{\Gamma}_2$  и  $\hat{\Gamma}_1$ , соответствующих неприводимым представлениям группы симметрии  $C_{3v}$ . Цифрами в скобках обозначены кратности вырождения термов.

келя  $Ni^{+}(d^9)$  и  $Ni^{3+}(d^7)$  в  $ZnSe$  надежно определяются с помощью ЭПР [11].

Настоящая работа посвящена определению параметра  $\Delta_M$  из исследования низкотемпературной теплоемкости кристаллов  $Zn_{1-x}M_xSe$ .

Энергетический зазор  $\Delta_M$  определялся из температурной зависимости дополнительной теплоемкости, которая возникает при исследовании примесного кристалла (вклад Шоттки  $C_{Schott}$  [12]). Этот дополнительный вклад обусловлен наличием в системе дополнительной степени свободы в виде внутрицентрового энергетического зазора (в нашем случае это  $\Delta_M$ ):

$$C_{tot} = C_{latt} + C_{Schott}, \quad (1)$$

где  $C_{tot}$  — измеряемая теплоемкость примесного кристалла,  $C_{latt}$  — реперный решеточный вклад в теплоемкость, который мы аппроксимировали теплоемкостью чистого кристалла  $ZnSe$ . Вклад Шоттки в расчете на моль примеси в простом приближении двух уровней, разность энергий которых равна  $\Delta_M$ , имеет вид [12]

$$C_{Schott} = R \frac{(\Delta_M/k_B T)^2 \exp(\Delta_M/k_B T)}{[1 + \exp(\Delta_M/k_B T)]^2}, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Эта функция имеет максимум  $C_{Schott}^{max} = 0,43 R$  при  $T_{max} = 0,416\Delta_M$ . В низко-

температурном пределе  $T \ll \Delta_M \approx 2,4 T_{\max}$  (2) принимает вид

$$C_{\text{Schott}} = \Delta_M^2 R \frac{\exp(\Delta_M/k_B T)}{T^2}. \quad (3)$$

Следовательно, по положению максимума  $C_{\text{Schott}}(T)$  или по наклону зависимости логарифма  $C_{\text{Schott}} T^2$  от обратной температуры можно определить энергию активации  $\Delta_M$ . Зная величину  $C_{\text{Schott}}^{\max}$ , легко оценить содержание примеси  $x$  (ат.%) в твердом растворе:

$$x = \frac{C_{\text{Schott}}^{\max}}{0,86 R}. \quad (4)$$

Теплоемкость твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$  и чистого  $\text{ZnSe}$  была измерена в интервале температур 1,8–20 К с помощью специальной опции на установке PPMS-9 (Physical Properties Measurements System) фирмы «Quantum Design». Измерения проведены релаксационным методом на объемных образцах массой около 20 мг и размерами  $2 \times 2 \times 0,5$  мм. Абсолютная погрешность измерения теплоемкости при низких температурах не превышала 3%. Исследуемые монокристаллы были выращены по методу Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа [13]. Концентрация примеси в образцах определялась несколькими методами: оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ISP/OES), рентгеновского микроанализа, а также с помощью (4). Разные способы дали близкие значения концентраций примеси.

На рис. 4,а приведены температурные зависимости дополнительного (примесного) вклада в теплоемкость для образцов  $\text{ZnSe}$ , содержащих ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Видно, что на экспериментальных кривых наблюдаются максимумы, которые являются характерным признаком вклада Шоттки. Ранее примесный вклад в теплоемкость кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  был выделен в [14]. Однако детальный анализ полученных данных с привлечением теории Шоттки в этой работе не проводился. С целью определения величины энергии активации  $\Delta_M$  зависимости  $C_{\text{Schott}}(T)$  были аппроксимированы формулой (3). Результаты обработки данных для кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  представлены на рис. 4,б.

В качестве эталона в процессе апробации теплоемкостного метода мы выбрали кристалл  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , поскольку величина  $\Delta_{\text{Cr}^{2+}}$  была надежно определена из других экспериментов. На рис. 4,б видно, что теплоемкостный метод в случае  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  дает энергию  $\Delta_{\text{Cr}^{2+}} = 7 \text{ см}^{-1}$  в хорошем согласии с данными [9,10].

В отличие от иона  $\text{Cr}^{2+}$  для иона  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}$  сведения о низкоэнергетических внутрицентровых со-

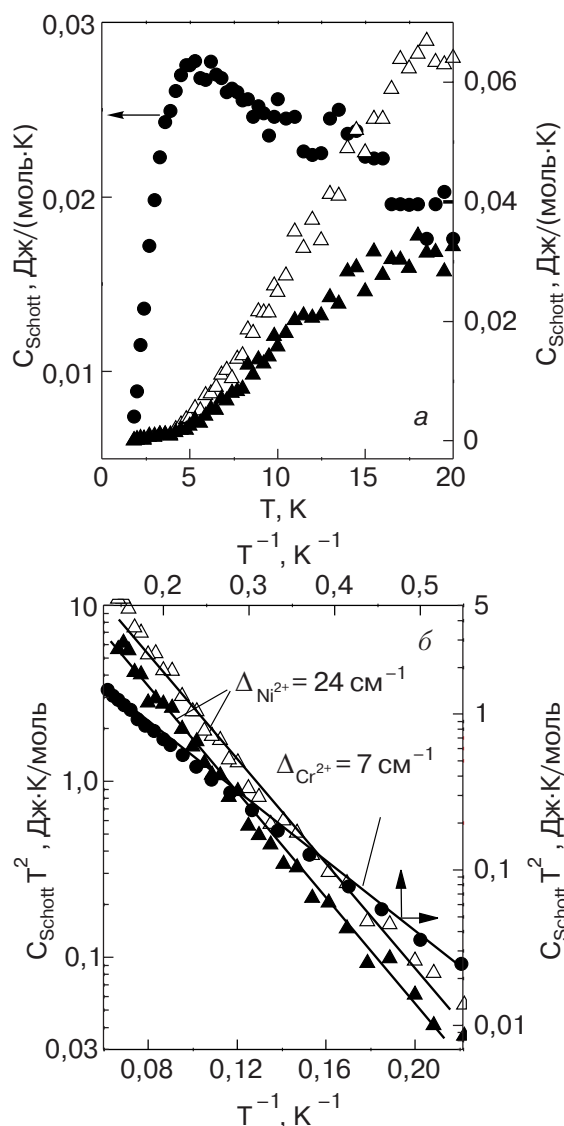


Рис. 4. а – Температурные зависимости вклада Шоттки  $C_{\text{Schott}}$  для кристаллов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $x = 0,0038$ ) (●);  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$  ( $x = 0,0045$ ) (▲);  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$  ( $x = 0,009$ ) (△). б – Зависимости величины  $C_{\text{Schott}} T^2$  от обратной температуры для тех же образцов.

стояниях, полученные резонансными или оптическими методами, отсутствуют. Исследование низкотемпературной теплоемкости позволило определить для иона  $\text{Ni}^{2+}$  величину  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}} = 24 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4,б). Отметим, что низкоэнергетическое возбужденное состояние иона  $\text{Ni}^{2+}$  в соединениях II–VI выявлено впервые. Его энергия оказывается значительно меньше величины  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{theor}} = 1,5 \lambda \approx 150\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ , предсказанной теорией [15], которая учитывает только СО взаимодействие. Столь малое значение  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}}$  для  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  свидетельствует, на наш взгляд, о том, что значительную роль в формировании внутрицентровых состояний иона  $\text{Ni}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении играет ЯТ взаимодействие для основного термина  ${}^3T_1$ . Если энергия ЯТ взаимо-

действия окажется больше энергии СО (случай сильного взаимодействия Яна–Теллера), то вследствие эффекта Хэма [16] может иметь место существенное уменьшение константы СО взаимодействия, а следовательно, и  $\Delta_{Ni}^{theor}$ . Ранее мы обнаружили проявление эффекта Яна–Теллера в теплопроводности соединений II–VI:  $3d$  в виде необычно сильного резонансного рассеяния фононов  $3d$ -ионами с орбитально-вырожденным основным состоянием [3]. В этой работе по положению резонансного минимума теплопроводности в кристаллах  $ZnSe:Ni^{2+}$  для иона  $Ni^{2+}$  была предсказана величина  $\Delta_{Ni^{2+}} \sim 30 \text{ см}^{-1}$ , с которой, учитывая грубость оценки [3], коррелирует полученное нами значение  $24 \text{ см}^{-1}$ .

Теория Шоттки применима для изолированных парамагнитных ионов. Из представленного анализа экспериментальных данных следует, что мы не обнаружили проявления каких-либо коллективных эффектов магнитного упорядочения в отсутствие магнитного поля в теплоемкости разбавленных магнитных полупроводников  $Zn_{1-x}M_xSe$  с  $x \leq 0,01$ , где  $M = Cr^{2+}, Ni^{2+}$ .

### Заключение

Приведенные экспериментальные данные позволяют считать, что в  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  существует тригональный эффект ЯТ для основного терма иона  $Ni^{2+}$ . Он определяет энергетический зазор  $\Delta_{Ni^{2+}} = 24 \text{ см}^{-1}$  между основным и ближайшим возбужденным состоянием. Ян-теллеровские смещения ионов решетки вблизи примесей  $Cr^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  являются источником крупномасштабных сдвиговых деформаций в кристаллах  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  и  $Zn_{1-x}Cr_xSe$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-02-96094-р2004 урал\_a.

1. В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев, *ФТТ* **47**, 1494 (2005).
2. В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, И.В. Жевстовских, Н.Б. Груздев, *ФТТ* **47**, 1498 (2005).
3. А.Т. Lonchakov, V.I. Sokolov, and N.B. Gruzdev, *Phys. Status Solidi* **C1**, 2967 (2004).
4. В.И. Соколов, F. Fillaux, F. Romain, P. Lemmens, Н.Б. Груздев, *ФТТ* **47**, 1507 (2005).
5. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва (1967).
6. В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, И.В. Жевстовских, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, С.Б. Петров, *ФНТ* **30**, 1214 (2004).

7. J.M. Baranowski et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 4529 (1970).
8. М.П. Кулаков, В.Д. Кулаковский, И.Б. Савченко, А.В. Фадеев, *ФТТ* **18**, 909 (1970).
9. J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, and A.E. Hughes, *Phys. Rev.* **B2**, 4313 (1970).
10. M.E.J. Boonman, W. Mac, A. Twardowski, A. Wittlin, P.J.M. van Bentum, J.C. Maan, and M. Demianiuk, *Phys. Rev.* **B61**, 5358 (2000).
11. R.K. Watts, *Phys. Rev.* **188**, 568 (1969).
12. П. Кеезом, Н. Пирлман, в кн.: *Физика низких температур*, перевод с английского под ред. А.И. Шальникова, Изд-во иностр. лит., Москва (1959), с. 361.
13. М.П. Кулаков, А.В. Фадеев, Н.Н. Колесников, *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* **22**, 392 (1986).
14. W. Mac, A. Twardowski et al., *Phys. Rev.* **B50**, 14144 (1994).
15. H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* **36**, 2117 (1962).
16. F.S. Ham, *Phys. Rev.* **138**, A1727 (1965).

### The Jahn–Teller effect and shift deformation of lattice in $Zn_{1-x}M_xSe$ solid solutions

V.I. Sokolov, A.T. Lonchakov, S.M. Podgornykh, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, and N.B. Gruzdev

The structural state of wide-gap semiconductors  $Zn_{1-x}Ni_xSe$  ( $x = 0.0025$ ) and  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  ( $x = 0.0029$ ) was studied by the neutron diffraction method. Large-scale shear displacements of the ZnSe lattice atoms were detected. Such distortions are proposed to be induced by the Jahn–Teller ions  $Cr^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ . The experimental data on impurity heat capacity of solid solutions  $Zn_{1-x}M_xSe$  ( $M = Cr^{2+}, Ni^{2+}$ ) in the temperature range 1.8–20 K are presented. The heat capacity method is described and applied to obtain inter-center transition energy in these systems. The Jahn–Teller effect role in the formation of  $3d$  ions low-energy excited states is discussed.

PACS: **61.12.–q** Neutron diffraction and scattering;  
**71.55.Gs** II–VI semiconductors;  
**65.40.Ba** Heat capacity.

Keywords: semiconductors, neutron scattering, heat capacity.