

# Структурные деформации в метастабильных кубических соединениях $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ ( $0.6 \leq x \leq 0.99$ )

© В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

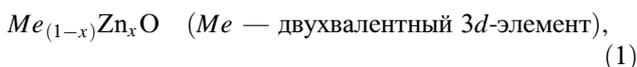
E-mail: kokailo@rambler.ru

Методом рентгеновской дифракции исследовалась тонкая кристаллическая структура метастабильных кубических оксидных соединений  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  ( $0.6 \leq x \leq 0.99$ ), полученных из исходной гексагональной фазы посредством закалки образцов с высокой температуры и при наложении на них внешнего гидростатического давления. Обнаружено, что дифракционные картины данных соединений включают в себя систему сверхструктурных диффузных максимумов, число и интенсивность которых существенно зависят от состава. Обсуждается происхождение этой сверхструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований „Физика новых материалов и структур“ (проект № 12-T-2-1006 УрОРАН) и госконтракта № 14.518.11.7020.

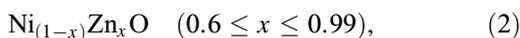
## 1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям легированных полупроводниковых соединений



которые относятся к типу  $A^2B^6$ . Главным образом этот интерес связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе указанных и родственных им соединений.

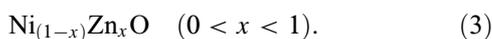
В настоящей работе была поставлена задача исследования тонкой кристаллической структуры метастабильных кубических соединений



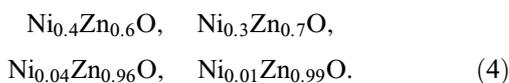
полученных из исходной гексагональной фазы посредством закалки образцов с высокой температурой (1470 K) и при наложении на них внешнего гидростатического давления (7.7 GPa) [1].

## 2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе были продолжены эксперименты, начатые в [2], по исследованию соединений



Методами рентгеновской и синхротронной дифракции исследовалась тонкая кристаллическая структура метастабильных кубических соединений



Поликристаллические образцы имели форму пластинок с линейными размерами в плоской части  $0.2 \times 0.2$  см и толщиной 0.05 см. Длина волны рентгеновского и синхротронного излучений составляла соответственно

$$\lambda_1 = 1.5418 \text{ \AA}, \quad \lambda_2 = 0.68805 \text{ \AA}. \quad (5)$$

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

После термогидравлической обработки соединений (4) их основной структурный мотив соответ-

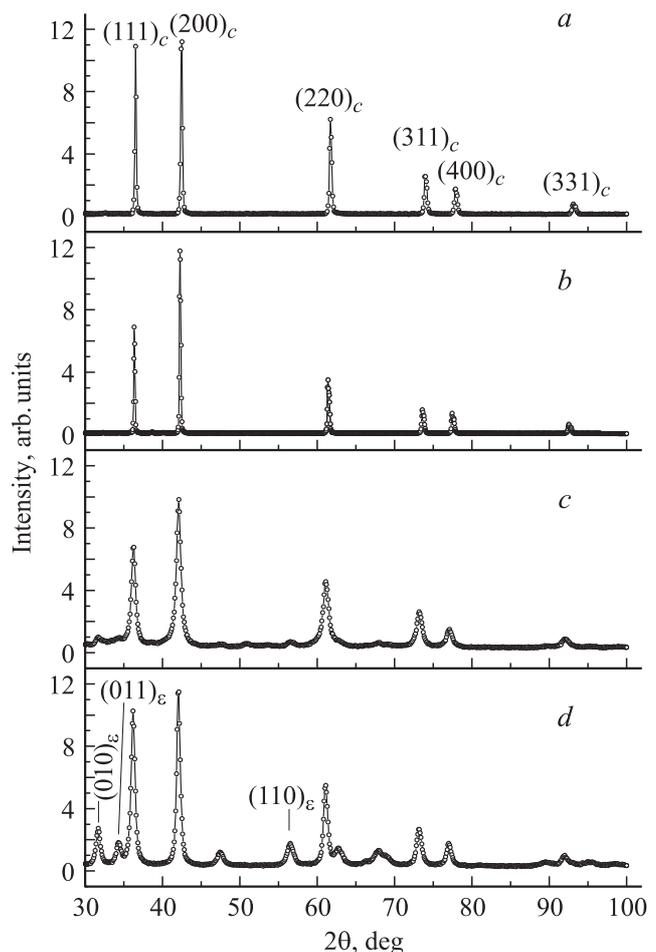
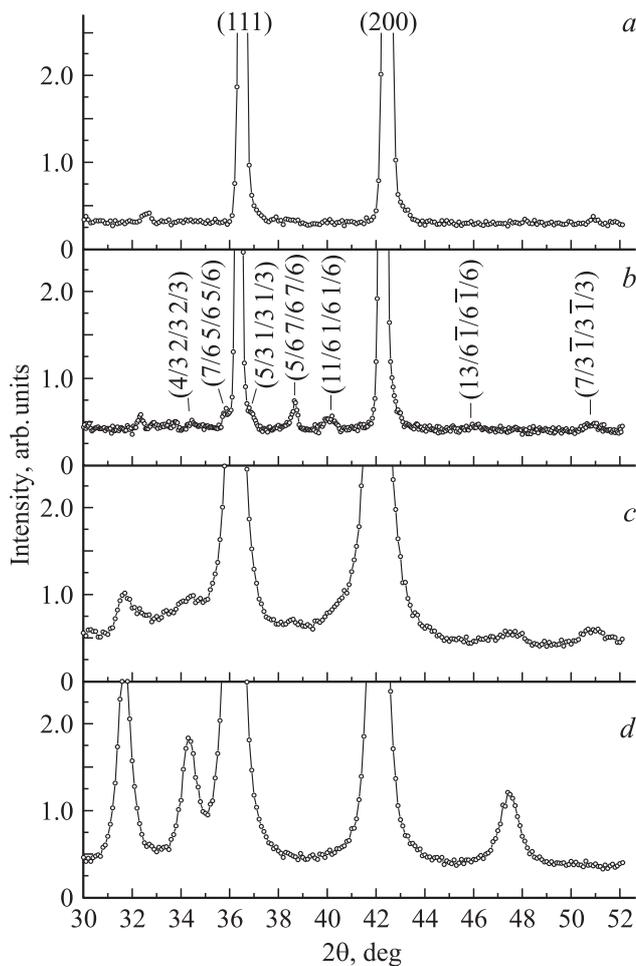


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции поликристаллических соединений  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  при  $T = 300$  K: *a* —  $x = 0.6$ ; *b* —  $x = 0.7$ ; *c* —  $x = 0.96$ ; *d* —  $x = 0.99$ .



**Рис. 2.** Картины рентгеновской дифракции соединений  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  при  $T = 300$  К в окрестности оснований сильных брэгговских рефлексов — (111) и (200) ГЦК-фазы:  $a$  —  $x = 0.6$ ;  $b$  —  $x = 0.7$ ;  $c$  —  $x = 0.96$ ;  $d$  —  $x = 0.99$ .

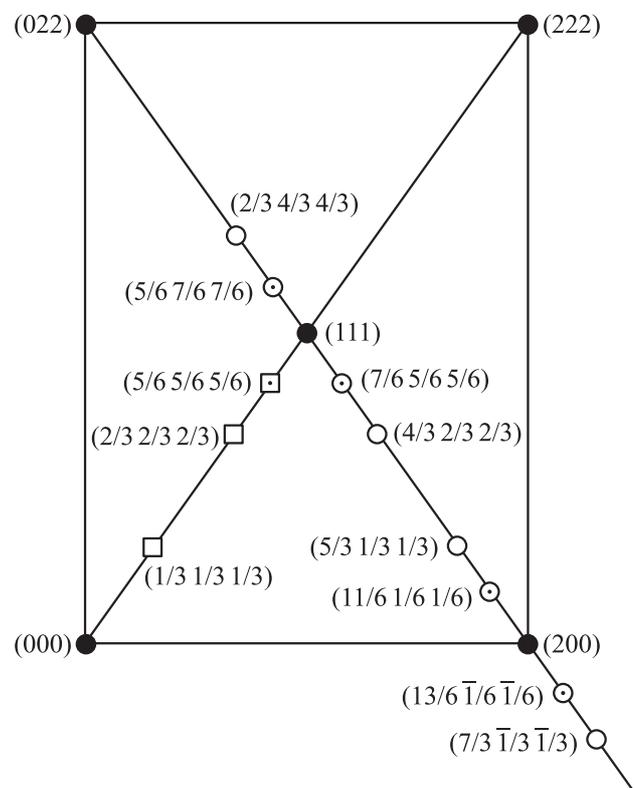
стует гранцентрированной кубической решетке. На рис. 1,  $a-d$  представлены соответствующие картины рентгеновской дифракции при комнатной температуре. Из этого рисунка видно, что картины рассеяния всех образцов включают в себя сильные брэгговские рефлексы  $(111)_c$ ,  $(200)_c$ ,  $(220)_c$ ,  $(311)_c$ ,  $(400)_c$ ,  $(331)_c$ , относящиеся к ГЦК-фазе с параметром решетки  $a_c = 4.25$  Å. Однако кроме брэгговских рефлексов ГЦК-фазы рентгенограмма соединений с большим содержанием цинка, (рис. 1,  $c$  и  $d$ ), включают в себя систему дополнительных максимумов с относительно низкими величинами интенсивности. Например, на рис. 1,  $d$  наиболее сильные дополнительные пики соответствуют гексагональной ( $\epsilon$ ) кристаллической решетке. Это означает, что, несмотря на термогидравлическую обработку, в данных соединениях по мере повышения содержания ионов цинка наблюдается частичный переход от кубической фазы к гексагональной фазе.

На рис. 2,  $a-d$  картины рентгеновской дифракции соединений (4) представлены в более удобном для об-

суждения масштабе. Как видно из рисунка, величины интенсивностей дополнительных максимумов и их угловые положения зависят от состава данных оксидов. Обратимся вначале к экспериментальной ситуации на рис. 2,  $b$ , которая имеет место в соединении  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ . Из этого рисунка следует, что кроме сильных брэгговских рефлексов ГЦК-фазы рентгенограмма содержит систему слабых по величине диффузных максимумов. По нашему мнению, эти диффузные максимумы следует считать сверхструктурными, поскольку индифференцирование данной дифракционной картины удается произвести только в рамках ГЦК-кристаллической решетки. Волновые векторы данной сверхструктуры соответствуют величинам

$$q_1 = (1/6 \ 1/6 \ 0)2\pi, \quad q_2 = (1/3 \ 1/3 \ 0)2\pi. \quad (6)$$

Положение сверхструктурных максимумов (6) на плоскости  $(0\bar{1}1)$  обратной кубической решетки показано на рис. 3 светлыми кружками с точкой в центре кружка и светлыми кружками соответственно. По нашему мнению, эта сверхструктура не может быть связана с атомным упорядочением ионов никеля и цинка в ГЦК-фазе, поскольку их амплитуды рентгеновского рассеяния очень близки. Наиболее вероятно, что она обусловлена относительно малыми систематическими смещениями ионов. Как видно из рис. 3, все сверхструктурные рефлексы данной серии лежат на плоскости обратной решетки вдоль симметричного кристаллографического



**Рис. 3.** Положение сверхструктурных диффузных максимумов на плоскости обратной ГЦК-решетки  $(0\bar{1}1)$ .

направления типа  $\{111\}$ , расположенного между узлами обратной решетки  $(022)$  и  $(200)$ . Этот факт однозначно свидетельствует о том, что данная сверхструктура обусловлена поперечными статическими смещениями ионов в ГЦК-решетке относительно кристаллографических направлений  $\{111\}$ . В самом деле, относительная интенсивность сверхструктурных рефлексов типа смещения определяется формулой

$$J \sim (\kappa \cdot \mathbf{u})^2, \quad (7)$$

где  $\kappa$  — вектор рассеяния,  $\mathbf{u}$  — вектор атомных смещений. Как следует из соотношения (7), сверхструктурные рефлексы должны наблюдаться на дифракционной картине только в том случае, если в соединении существует статическая компонента атомных смещений вдоль вектора рассеяния  $\kappa$ . Именно в случае поперечных атомных смещений, имеющих место в симметричных кристаллографических плоскостях типа  $(0\bar{1}1)$ , сверхструктурные рефлексы должны наблюдаться в кристаллографическом направлении, соединяющем узлы обратной решетки  $(022)$  и  $(200)$ .

На картинах рассеяния будем выделять два физических параметра: полуширину  $\Delta q_{\text{obs}}$  и высоту  $h$  сверхструктурного диффузного максимума. Величины наблюдаемой  $\Delta q_{\text{obs}}$  и инструментальной  $\Delta q_{\text{inst}}$  полуширин позволяют определить истинную полуширину,

$$\Delta q = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}, \quad (8)$$

связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

$$L = 2\pi/\Delta q. \quad (9)$$

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристаллической решетке. Для нас интересен прежде всего средний размер структурной неоднородности, обусловленный поперечными модуляциями атомных смещений. Эта величина вдоль вектора рассеяния составляет  $200 \text{ \AA}$ .

Отметим теперь, что на рис. 3 кроме сверхструктурных максимумов, отмеченных кружками, квадратами представлены положения сверхструктурных диффузных максимумов с волновыми векторами (6), происхождение которых связано с существованием в соединении  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$  локальных продольных атомных смещений. Надежно обнаружить этот тип деформаций кристаллической решетки удалось в экспериментах, выполненных на рентгеновском синхротроне. Известно, что угловая протяженность дифракционного максимума существенно зависит от длины волны падающего на образец рентгеновского пучка. Как следует из соотношения (5), длина волны синхротронного источника более чем в 2 раза меньше длины волны рентгеновского источника излучений. Это означает, что угловая протяженность

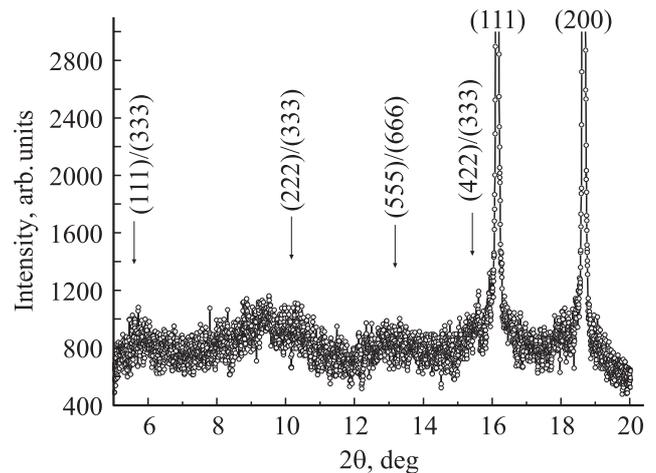


Рис. 4. Синхротронная картина сверхструктурных диффузных максимумов в кубическом соединении  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$  при 300 К.

диффузных эффектов рассеяния, измеренных на синхротроне, должна быть существенно меньше, чем в случае классического рентгеновского источника излучения.

Именно это обстоятельство позволяет, по нашему мнению, наблюдать на картине синхротронной дифракции (рис. 4) небольшие по величине широкие диффузные максимумы в области углов, в которой отсутствуют большие по интенсивности структурные брэгговские рефлексы. Индексы этих протяженных максимумов указаны на рис. 4. Отметим здесь, что диффузные максимумы  $(1/3, 1/3, 1/3)$ ,  $(2/3, 2/3, 2/3)$  и  $(5/6, 5/6, 5/6)$  расположены вдоль кристаллографического направления  $[111]$ . На рис. 3 их положения указаны квадратами. Это означает, что в обсуждаемом нами соединении  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$  имеют место небольшие по величине продольные корреляции ионов.

Величины этих продольных корреляций в  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ , оцененные по формулам (8) и (9), составляют  $L_2 \cong 20 \text{ \AA}$ . Таким образом, в обсуждаемом нами соединении размеры продольных корреляций практически на порядок меньше размеров поперечных корреляций ионов.

Сформулируем теперь наше мнение относительно происхождения обнаруженной сверхструктуры в соединении  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ . Для оксидного соединения данного класса с симметрией  $\text{NaCl}$  основное состояние иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$  — конфигурация) не имеет орбитального вырождения и, следовательно, отсутствует эффект Яна–Теллера. В связи с этим поперечные и продольные модулированные атомные смещения в данном кубическом соединении следует считать начальным этапом потери стабильности в соединениях данного класса или, другими словами, промежуточным этапом перехода от кубической фазы к гексагональной. В самом деле, фазовый переход ГЦК  $\leftrightarrow$  ГПУ с симметрией точки зрения относится к так называемым реконструктивным переходам. Ранее нами было установлено [3], что фазовые переходы данного класса осуществляются через промежуточную сверхструктуру дисторсионного типа. Логично теперь

обратиться к дифракционным картинам образцов в системе (4) с существенно ббльшим содержанием ионов цинка



Результаты данных измерений представлены на рис. 1, *c, d* и в более крупном масштабе на рис. 2, *c* и *d*. Угловые ширины структурных рефлексов ГЦК-фазы существенно превышают соответствующие величины на дифракционных картинах образцов с более низким содержанием ионов цинка (рис. 1, *a, b*). Этот факт однозначно указывает на то, что стабильность кубической решетки в соединениях (4) существенно понизилась с ростом концентрации цинка. Более того, кроме брэгговских рефлексов ГЦК-фазы рентгенограммы соединений с большим содержанием цинка, (рис. 1, *c* и *d*) включают в себя систему дополнительных широких максимумов с относительно низкими величинами интенсивности. Эта система дополнительных пиков надежно указывает на то, что кристаллическая структура соединения  $Ni_{0.01}Zn_{0.99}O$  представляет собой двухфазную смесь с кубической (*c*) и гексагональной (*ε*) решетками. Параметры решетки гексагональной фазы соответствуют величинам  $a = 3.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.21 \text{ \AA}$ . Отметим здесь, что структурные рефлексы гексагональной фазы, так же как и рефлексы кубической фазы на рис. 1, *c, d*, являются уширенными. Данный факт убедительно свидетельствует об отсутствии идеальной когерентности кристаллических решеток в двухфазных соединениях (10).

Приведем теперь аргументы в пользу того, что в системе реконструктивного перехода из ГЦК-фазы в ГПУ-фазу сверхструктура (6) осуществляет их симметричную связь. В аналитической форме эту связь можно представить в виде векторного соотношения

$$\mathbf{b}_\epsilon = \mathbf{b}_c + \mathbf{q}_{1,2}, \quad (11)$$

в котором величины  $\mathbf{b}_c$  и  $\mathbf{b}_\epsilon$  — векторы узлов обратных решеток кубической и гексагональной фаз соответственно, а  $\mathbf{q}_{1,2}$  — волновые векторы обнаруженных в соединении  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$  сверхструктур атомных смещений.

#### 4. Заключение

В настоящей работе подробно обсуждаются картины рентгеновской и синхротронной дифракции метастабильных соединений  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}O$ ,  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ ,  $Ni_{0.04}Zn_{0.96}O$ ,  $Ni_{0.01}Zn_{0.99}O$ . В интервале составов  $Zn_{0.6} \leq x \leq Zn_{0.99}$  впервые обнаружены дополнительные дифракционные эффекты рассеяния. Отметим прежде всего наличие относительно малых по величине сверхструктурных максимумов с волновыми векторами  $q_1 = (1/6 \ 1/6 \ 0)2\pi$  и  $q_2 = (1/3 \ 1/3 \ 0)2\pi$ . Интенсивности данных эффектов рассеяния монотонно возрастают по мере увеличения содержания цинка. Приведены аргументы в пользу того, что сверхструктуры  $q_1$  и  $q_2$  осуществляют в данных соединениях симметричную связь между кубической и гексагональной фазами.

#### Список литературы

- [1] A.N. Baranov, P.S. Sokolov, O.O. Kurakevych, V.A. Tafeenko, D. Trots, V.L. Solozhenko. High Press. Res. **28**, 4, 515 (2008).
- [2] 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).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.Г. Вологин, С.К. Сидоров, В.Н. Сыромятников, С.Г. Теплоухов. ФММ **53**, 465 (1982).