

05

Тонкая структура и магнетизм кубического оксидного соединения $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$

© С.Ф. Дубинин¹, В.И. Максимов¹, В.Д. Пархоменко¹, В.И. Соколов¹, А.Н. Баранов²,
П.С. Соколов², Ю.А. Дорофеев¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2010 г.)

Методами магнитных измерений, синхротронной и рентгеновской дифракции исследовались тонкая кристаллическая структура и спин-система кубического оксидного соединения $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$, полученного из исходной гексагональной фазы посредством закалки образца с высокой температурой и при наложении на него внешнего гидростатического давления. Обнаружено, что дифракционные картины этого соединения наряду с сильными брэгговскими пиками кубической фазы включают в себя систему слабых диффузных максимумов с волновыми векторами $q = (1/6 \ 1/6 \ 1/6) 2\pi/a$ и $(1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$. Показано, что происхождение диффузных пиков обусловлено продольными и поперечными смещениями ионов относительно симметричных кристаллографических направлений типа $\{111\}$. Кратко обсуждаются причины смещения ионов и особенности устройства спин-системы сильно коррелированного оксидного соединения $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 09-Т-2-1012 УрО РАН), госконтракта № 02.518.11.7119 и ОУС по физико-техническим наукам УрО РАН (грант № 1-М).

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям сильнолегированных полупроводниковых соединений $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), которые относятся к широкому классу веществ группы A^2B^6 . Главным образом он связан с идеей создания электронных приборов со спиновой поляризацией тока (спинтроникой) на базе указанных и родственных им соединений. Эти вещества принято относить к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Отметим, что РМП на базе соединений A^2B^6 имеют либо кубическую симметрию (например, $\text{ZnSe}:\text{Me}$), либо гексагональную симметрию ($\text{ZnO}:\text{Me}$). Как в структуре сфалерита, так и в структуре вюрцита ионы Me^{2+} , замещающие ионы Zn^{2+} , имеют тетраэдрическое окружение, характерное для смешанных ионно-ковалентных связей с преобладанием ковалентности.

Ранее методом дифракции тепловых нейтронов было установлено, что в широкой температурной области в системе РМП имеют место два типа локальных ян-теллеровских искажений кубической кристаллической решетки: 1) нанодформации тригонального типа $\text{ZnSe}:\text{Ni}$ [1], 2) искажения тетрагонального типа $\text{ZnSe}:\text{Cr}$ [2]. Для гексагонального кристалла $\text{ZnO}:\text{Ni}$ также наблюдались сдвиговые деформации [3]. Сдвиговые деформации, обнаруженные по диффузному рассеянию нейтронов, коррелируют с изменением скорости распространения поперечных ультразвуковых волн [4].

Соединения A^2B^6 являются диамагнитными, и поэтому можно изучать влияние парамагнитной примеси на локальные структурные деформации не только классическими дифракционными методами, но и с помощью магнитных измерений [2,3].

В настоящей работе была поставлена задача исследования тонкой структуры и магнетизма метастабильного кубического оксидного соединения $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) при 300 К, которое получалось посредством закалки с высокой температурой (1470 К) и при наложении на него внешнего гидростатического давления (7.7 GPa) [5]. Для соединений со структурой NaCl характерна ионная связь с октаэдрическим окружением ионов. Отметим, что оксид NiO является сильно коррелированным соединением, энергетический спектр и свойства которого активно исследуются.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения эксперимента было выбрано соединение $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$). Образец имел форму пластинки с линейными размерами в плоской части 0.2×0.2 см и толщиной 0.05 см. В настоящей работе были продолжены начатые в [5] эксперименты по исследованию соединения $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$) с метастабильной кубической кристаллической решеткой.

Методами синхротронной и рентгеновской дифракции исследовалась тонкая кристаллическая структу-

ра $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. При этом длины волн синхротронного и рентгеновского излучения составляли соответственно $\lambda_1 = 0.68805 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 1.5418 \text{ \AA}$.

Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости кристалла выполнялись на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

3. Результаты по рентгеновской дифракции на $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$)

На рис. 1 представлена картина рентгеновской дифракции при 300 К. Как видно из данного рисунка, картина рассеяния включает в себя сильные брэгговские рефлексы (111), (200), (220), (311), (400), (331), относящиеся к ГЦК-фазе с параметром решетки $a_c = 4.25 \text{ \AA}$.

Кроме сильных брэгговских рефлексов ГЦК-фазы рентгенограмма содержит систему слабых по интенсивности диффузных максимумов. На картине рассеяния, построенной в удобном масштабе, диффузные макси-

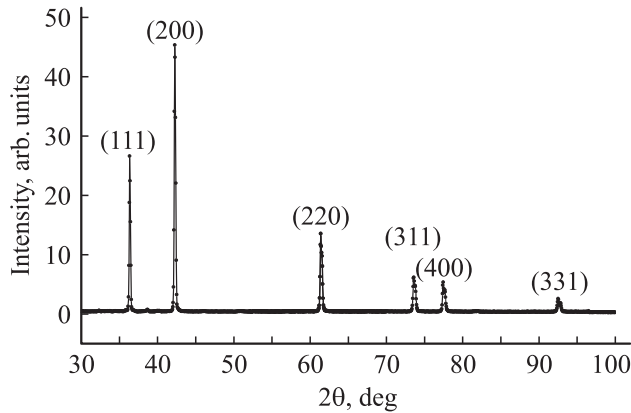


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции поликристаллического соединения $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$) после термогидравлической обработки.

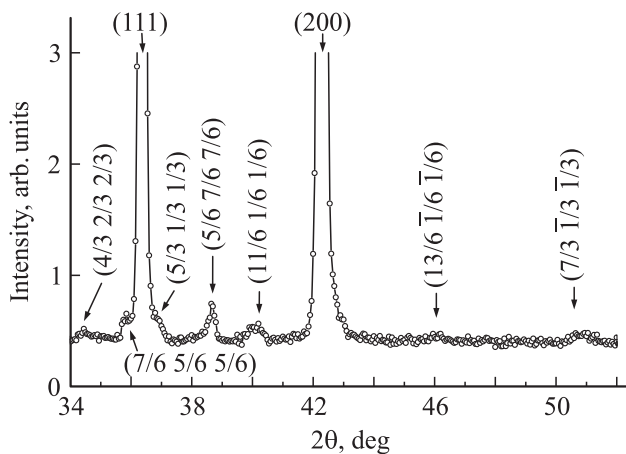


Рис. 2. Рентгеновская картина сверхструктурных диффузных максимумов в кубическом соединении $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$) при 300 К.

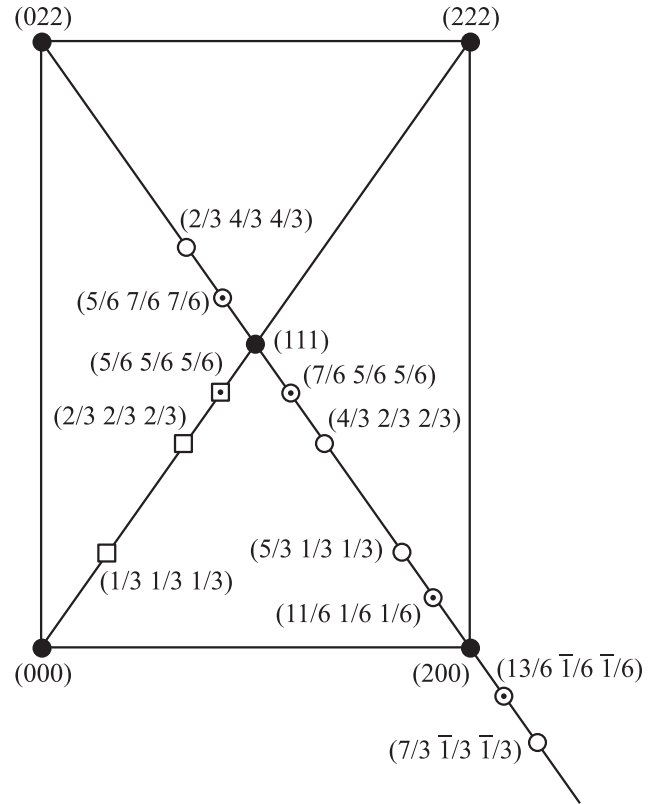


Рис. 3. Положение сверхструктурных диффузных максимумов на плоскости обратной кубической решетки $(0\bar{1}1)$.

мумы хорошо видны (рис. 2). По нашему мнению, эти диффузные максимумы следует считать сверхструктурными, поскольку индцирование данной дифракционной картины удается произвести только в рамках ГЦК-кристаллической решетки. При этом волновые векторы данной сверхструктуры соответствуют величинам $q_1 = (1/6 \ 1/6 \ 0) 2\pi/a_c$, $q_2 = (1/3 \ 1/3 \ 0) 2\pi/a_c$. Положение сверхструктурных рефлексов q_1 и q_2 на плоскости обратной решетки $(0\bar{1}1)$ показано на рис. 3 светлыми кружками с точкой в центре кружка и светлыми кружками соответственно. Определим прежде всего происхождение данной сверхструктуры. 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 систематическими смещениями ионов Ni^{2+} . Приведем аргументы в пользу этой модели. Как видно из рис. 3, все сверхструктурные рефлексы данной серии лежат на плоскости обратной решетки вдоль симметричного кристаллографического направления типа $\{111\}$, расположенного между точками 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 [1]

$$J \sim (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u})^2, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\kappa}$ — вектор рассеяния, \mathbf{u} — вектор атомных смещений.

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

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

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

связанную со средним размером структурной неоднородности соотношением

$$L = 2\pi/\Delta q. \quad (3)$$

Высота диффузного максимума пропорциональна квадрату средней амплитуды смещений ионов в пределах одной неоднородности и общему числу неоднородных образований в кристаллической решетке.

Перейдем теперь к более детальному обсуждению экспериментальной ситуации в соединении $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$) после термогидравлической обработки. Для нас интересен прежде всего средний размер структурной неоднородности. Эта величина вдоль вектора рассеяния, определенная из соотношений (2), (3), составляет $L_1 \cong 200 \text{ \AA}$.

Как отмечено во Введении, двухвалентные ионы никеля в слабелегированных кубических соединениях типа II–VI хаотически замещают ионы цинка. Логично в этой связи считать, что и в быстро охлажденном сильнолегированном $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ ионы никеля также неупорядоченно размещаются в подрешетке цинка. Представляется интересным происхождение численных значений волновых векторов q_1 и q_2 (см. выше). По нашему мнению, абсолютные величины векторов q_1 и q_2 являются следствием химического состава соединения $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$.

4. Результаты по синхротронной дифракции на $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$)

Отметим здесь, что продольные сверхструктурные максимумы q_1 и q_2 (см. раздел 3) нам удалось обна-

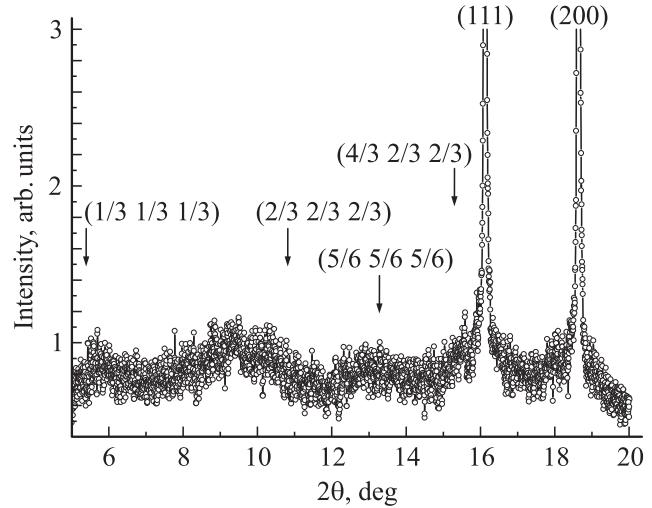


Рис. 4. Синхротронная картина сверхструктурных диффузных максимумов в кубическом соединении $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$) при 300 К.

ружить только в экспериментах, выполненных на синхротроне. Обсудим этот факт более подробно. Известно, что угловая протяженность дифракционного максимума существенно зависит от длины волны падающего на образец рентгеновского пучка. Как отмечалось в разделе 2, величина λ_1 более чем в 2 раза меньше λ_2 . Это означает, что угловая протяженность дифракционных эффектов существенно меньше, чем на классической картине рентгеновской дифракции. 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 диффузных 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 в обратной решетке указаны квадратными символами. Это означает, что в исследуемом нами соединении имеют место небольшие по величине продольные корреляции ионов в кубическом соединении $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$. Величины этих продольных корреляций, оцененные по формулам (2) и (3), составляют $L_2 \cong 20 \text{ \AA}$, т.е. они практически на порядок ниже поперечных корреляций.

В заключение данного раздела кратко отметим, что наблюдение методом синхротронной дифракции эффектов рассеяния, обусловленных поперечными корреляциями смещений ионов Ni^{2+} в $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$, является неэффективным, во-первых, в силу относительно малой величины λ_1 и, во-вторых, из-за высокого разброса инструментального фона (ср. рис. 2 и 4).

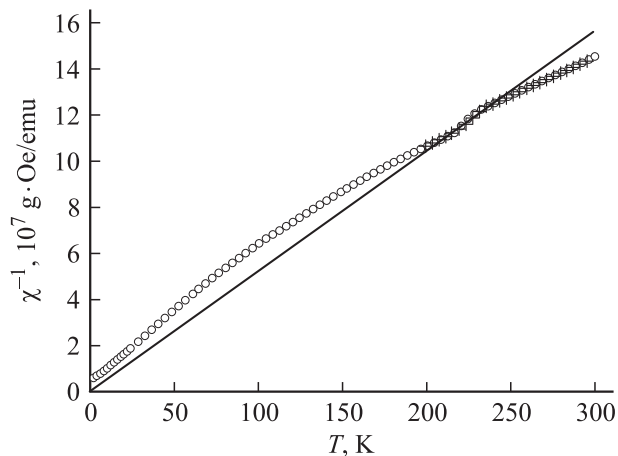


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} в соединении $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$), измеренная в интервале 2–300 К. Кружки — результаты, полученные при нагревании в интервале 2–300 К, крестики — при охлаждении от 300 до 200 К.

5. Анализ магнитного состояния соединения $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$)

Перейдем теперь к анализу магнитного состояния кубического полупроводникового соединения $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$), которое, по нашему мнению, находится в полном соответствии с его атомным устройством. Наиболее информативной в этом плане является функция температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$. На рис. 5 представлена температурная зависимость $\chi^{-1}(T)$, измеренная в магнитном поле 10 кОе в интервале $T = 2$ –300 К. Отметим здесь, что функции $\chi^{-1}(T)$ очень чувствительны к наличию в магнитном соединении ферромагнитных и антиферромагнитных корреляций. Кружками на рис. 5 указаны результаты измерений, полученные в процессе нагревания образца от 2 К до комнатной температуры. Крестиками представлены данные $\chi^{-1}(T)$, измеренные при охлаждении образца в интервале 300–200 К. Эти данные надежно свидетельствуют о том, что магнитный гистерезис отсутствует в окрестности точки 225 К, в области которой имеет место немонотонный характер зависимости $\chi^{-1}(T)$. Сплошной прямой на рис. 5 представлена модельная функция температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости. Относительно этой линейной функции удобно идентифицировать типы магнитных корреляций, возникающих в магнитоактивном соединении при относительно низких температурах.

В самом деле, как видно из рис. 5, величины $\chi^{-1}(T)$ нашего полупроводникового соединения в области комнатной температуры отклоняются от линейного парамагнитного хода обратной магнитной восприимчивости. При этом экспериментальные значения $\chi^{-1}(T)$ ниже парамагнитных величин. Это свидетельствует о том,

что в данном температурном интервале в соединении $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$) имеют место ферромагнитные спиновые корреляции [4], которые, как видно из рисунка, постепенно уменьшаются по мере понижения температуры и обращаются в нуль при 225 К. По нашему мнению, этот эффект подавления ферромагнитных корреляций обусловлен возникновением в данном соединении низкотемпературных антиферромагнитных корреляций [6]. В пользу этого убедительно свидетельствует уровень величин $\chi^{-1}(T)$ ниже 200 К. В самом деле, как видно из рис. 5, уровень величин $\chi^{-1}(T)$ в низкотемпературной области, во-первых, выше парамагнитного уровня и, во-вторых, парамагнитная точка Кюри ϑ , полученная путем экстраполяции экспериментальной зависимости на температурную ось, является отрицательной и составляет около -25 К.

Отметим здесь, что носителями магнитного момента в соединении являются ионы Ni^{2+} . В соответствии с результатами измерений $\chi^{-1}(T)$ ниже 300 К в кубической решетке $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ сосуществуют два типа магнитных корреляций — ферромагнитные и антиферромагнитные. Другими словами, спиновое устройство этого соединения является неколлинеарным и во многом определяется характером его локальных структурных искажений. В этой связи наиболее вероятно, что ферромагнитная компонента структуры ориентирована (с учетом обозначений на рис. 3) вдоль направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента — вдоль кристаллографического направления $[111]$.

По мере понижения температуры образца относительно более регулярная антиферромагнитная компонента постепенно подавляет ближний ферромагнитный порядок. Для получения более полной информации о магнитной структуре кубического полупроводникового соединения необходимы эксперименты на массивных монокристаллах.

6. Обсуждение результатов

В работах [1,2] наблюдались сдвиговые деформации поперечного типа в направлении $\langle 110 \rangle$ только в случае, если примесные центры имели эффект Яна–Теллера. Для оксидного соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ с симметрией NaCl основное состояние иона Ni^{2+} (d^8 -конфигурация) не имеет орбитального вырождения, и, следовательно, нет эффекта Яна–Теллера. По-видимому, поперечные и продольные деформации оксидного соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ в направлении $\langle 111 \rangle$ имеют другую природу.

Недавно в NiO выявлены анизотропные $\langle 111 \rangle$ локальные $d-d$ -возбуждения, чувствительные к малым искажениям симметрии [7]. Если предположить, что основное состояние сильно коррелированного оксидного соединения NiO и твердых растворов на его основе тоже чувствительно к малым искажениям симметрии, то это

может послужить дополнительной причиной появления структурных искажений, обнаруженных в $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$.

7. Заключение

В работе подробно обсуждаются картины рентгеновской и синхротронной дифракции кубического оксидного соединения $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$). Впервые получены сильные аргументы в пользу того, что в данном соединении существует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0) 2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a_c$ ($a_c = 0.425$ nm), которая корректно определяет симметрию локальных деформаций в метастабильном кубическом соединении.

Установлено, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. При этом ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, антиферромагнитная компонента — вдоль $[111]$.

Высказано предположение, что структурные искажения, обнаруженные в $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.3$), обусловлены неустойчивостью основного состояния сильно коррелированного оксида к малым деформациям.

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, А.В. Королев, С.Г. Теплоухов, Ю.Г. Чукалкин, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **50**, 1042 (2008).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко, В.И. Максимов, Н.Б. Груздев. ФТТ **51**, 1905 (2009).
- [4] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков. ФТТ **50**, 1697 (2010).
- [5] A.N. Baranov, P.S. Sokolov, O.O. Kurakevych, V.A. Tafeenko, D. Trots, V.L. Solozhenko. High Press. Res. **28**, 4, 515 (2008).
- [6] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). С. 63.
- [7] B.C. Larson, Wei Ku, J.Z. Tischler, Chi-Cheng Lee, O.D. Restrepo, A.G. Eguiluz, P. Zschack, K.D. Finkelstein. Phys. Rev. Lett. **99**, 026 401 (2007).