

03,07

Сверхструктура атомных смещений в кубических соединениях $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.7}Ni_{0.3}O$

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

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kokailo@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 23 января 2014 г.)

Обсуждается тонкая структура кубических соединений $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.7}Ni_{0.3}O$, дифракционные картины которых при комнатной температуре наряду с сильными брэгговскими рефлексами ГЦК-фазы включают в себя сверхструктурные диффузные максимумы, свидетельствующие об упорядочении коротковолновых деформаций, обусловленных ян-теллеровскими ионами никеля.

Работа выполнена с использованием УНУ „ИВВ-2М НМК ИФМ“ по теме института „Поток“ при частичной финансовой поддержке программы исследований УрО РАН „Фундаментальные проблемы физико-технических наук“ (проект № 12-Т-2-1006).

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованиям легированных $3d$ -примесями полупроводниковых соединений $Zn_{1-x}Me_x^{3d}B$ ($Me^{3d} = Fe, Co, Ni$ и др., $B = Se, S, O$), которые относятся к широкому классу полупроводников A^2B^6 , перспективных для спинтроники. Отметим, что разбавленные магнитные полупроводники на базе соединений A^2B^6 имеют в равновесном состоянии либо структуру сфалерита (гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка) либо структуру вюрцита (гексагональная кристаллическая решетка). При этом двухвалентные $3d$ -ионы замещают в соединениях данного класса ионы цинка.

В настоящей работе поставлена задача проанализировать тонкую кристаллическую структуру кубических соединений $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.7}Ni_{0.3}O$ при 300 К. Интерес к исследованию этих соединений связан с динамикой структурных деформаций по мере возрастания концентрации ян-теллеровских ионов никеля относительно его уровня в соединении $Zn_{0.998}Ni_{0.002}Se$ [1].

2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе продолжены начатые в [2] нейтронографические исследования структурного состояния кубических соединений A^2B^6 , легированных ионами никеля. Детально анализируется картина нейтронной дифракции при комнатной температуре от образца монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ в модификации сфалерита, полученного методом химического транспорта.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном нейтронном дифрактометре для исследований монокристаллов, а также методами синхротронной и рентгеновской дифракции.

Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристаллом-монокристаллом из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили существенно подавить на дифракционной картине кристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство повышает чувствительность нашей нейтронографической методики.

Эксперименты по рентгеновскому и синхротронному рассеянию были выполнены с помощью хорошо известных методов.

3. Результаты дифракционных экспериментов и их обсуждение

Напомним сначала основные результаты нашей более ранней работы [2], в которой подробно обсуждались картины длинноволновой нейтронной дифракции высоколегированного ГЦК-монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ при 300 К. В этой работе впервые были обнаружены крупномасштабные области диффузного рассеяния тепловых нейтронов в окрестности брэгговских узлов обратной решетки $\langle 400 \rangle$ и $\langle 022 \rangle$, измеренные вдоль кристаллографических направлений $[011]$ и $[100]$ соответственно. Эти данные свидетельствовали о существенной крупномасштабной длинноволновой деформации исходной кубической структуры. Можно выделить два основных типа искаженных микрообластей в кристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$. К первому типу мы относим отдельные изолированные деформированные микрообласти L_1 . Ко второму типу будем относить микрообласти, сформированные перекрытием нескольких деформированных областей L_2 . Как следует из данных, полученных на легированных малым количеством $3d$ -ионов кристаллах $ZnSe$ [1], средняя протяженность областей L_1 достаточно велика и вполне

Размеры длинноволновых структурных неоднородностей в монокристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$

\langle Узел обратной решетки [направление сканирования]	$L_1, \text{ nm}$	$L_2, \text{ nm}$
$\langle 400 \rangle [011]$	3.2	9.5
$\langle 022 \rangle [100]$	4.5	14.5

может составлять несколько нанометров. Поэтому средние размеры микрообразований L_2 должны существенно превышать размеры областей типа L_1 . В таблице указаны линейные размеры длинноволновых структурных неоднородностей в кристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$.

По нашему мнению, длинноволновые деформации L_1 и L_2 непосредственно связаны с происхождением коротковолновых эффектов деформации в рассматриваемом кристалле. В самом деле, в крупномасштабной искаженной области легированного кристалла средняя плотность упаковки ионов ниже, чем в исходном монокристалле. В связи с этим эффекты смещения и замещения ионов в легированных ян-теллеровскими ионами кристаллах в процессе их получения являются вероятными.

Прежде чем перейти к рассмотрению наиболее характерных коротковолновых эффектов рассеяния нейтронов в кристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, обратимся к картинам рентгеновской ($\lambda_1 = 1.5418 \text{ \AA}$) и синхротронной ($\lambda_2 = 0.68805 \text{ \AA}$) дифракции сильно легированного ионами никеля поликристаллического оксидного соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$, полученным нами ранее в работе [3]. Полная дифракционная картина для данного поликристаллического образца при $T = 300 \text{ K}$, обусловленная деформационными эффектами, схематично показана на рис. 1. Темными кружками на этом рисунке представлены положения структурных узлов ГЦК-решетки на плоскости обратной решетки $(0\bar{1}1)$. Светлыми квадратами и кружками указаны положения сверхструктурных рефлексов, полученные методами синхротронной и рентгеновской дифракции соответственно. Отметим, что светлыми кружками и квадратами указаны самые сильные и самые слабые по интенсивности сверхструктурные рефлексы. В качестве примера на рис. 2 приведена синхротронная картина сверхструктурных диффузных максимумов в соединении $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. Только с помощью этих данных представляется возможным обнаружить относительно небольшие по интенсивности диффузные максимумы в области малых углов рассеяния. Необходимо отметить, что с ростом концентрации ян-теллеровских ионов в соединениях данного класса интенсивность сверхструктурных рефлексов должна увеличиваться. В пользу этого свидетельствуют результаты, полученные в работе [3].

Для того чтобы лучше систематизировать экспериментальные данные о коротковолновых структурных деформациях в соединениях данного класса, обратимся к нейтронографическому исследованию коротковолновых

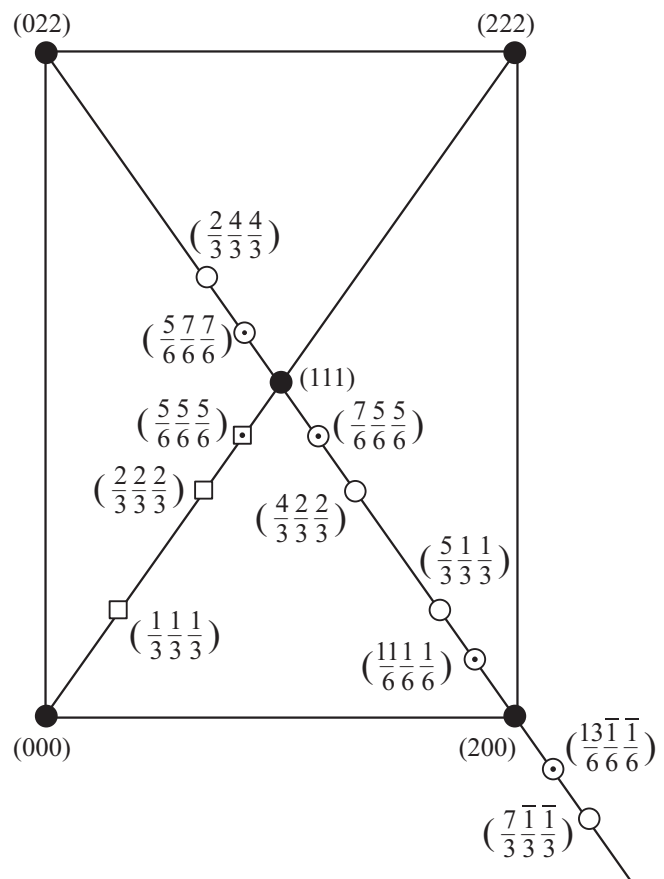


Рис. 1. Положение сверхструктурных диффузных максимумов на плоскости $(0\bar{1}1)$ обратной ГЦК-решетки поликристаллического соединения $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$). Темными кружками показаны положения структурных узлов. Светлыми символами и символами с точкой указаны положения сверхструктурных узлов, обнаруживаемые методами рентгеновского (кружки) и синхротронного (квадраты) излучения и отвечающие волновым векторам $q_1 = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)2\pi/a$ и $q_2 = (1/6 \ 1/6 \ 1/6)2\pi/a$ соответственно (более подробно см. работу [3]).

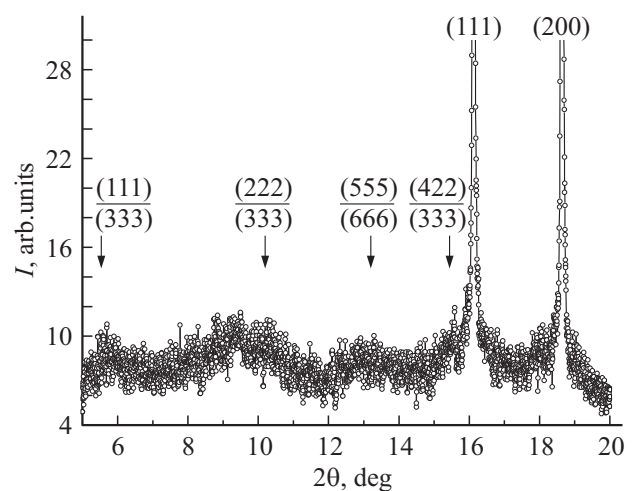


Рис. 2. Картина синхротронной дифракции поликристаллического соединения $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.3$), измеренная при 300 K.

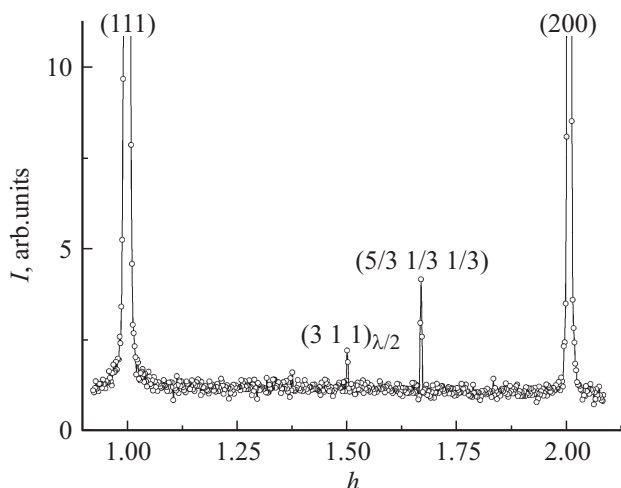


Рис. 3. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ при 300 К, измеренная между узлами (111) и (200) на плоскости обратной решетки $(0\bar{1}1)$.

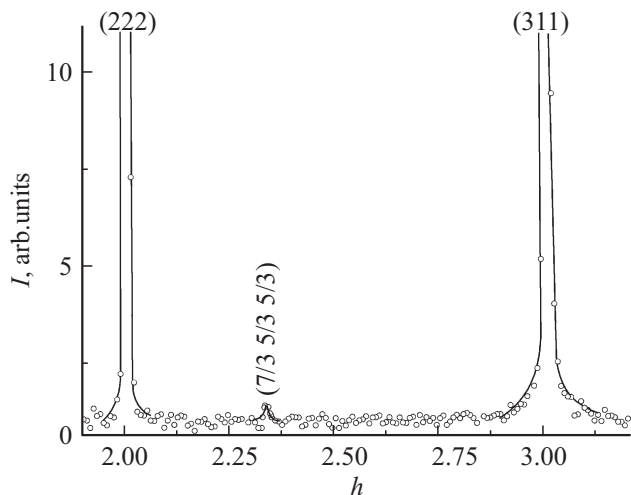


Рис. 4. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ при 300 К, измеренная между узлами (222) и (311) на плоскости обратной решетки $(0\bar{1}1)$.

деформаций в монокристалле $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ с более низким уровнем легирования ян-теллеровскими ионами никеля. Отметим прежде всего, что сверхструктура атомных смещений в данном соединении существенно ниже по интенсивности, чем описанные выше эффекты рассеяния в $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. Отсюда следует, что сверхструктурные деформации в $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ представляется возможным наблюдать только на массивных монокристаллических образцах. Проиллюстрируем это на примере сверхструктурного рефлекса $(5/3\ 1/3\ 1/3)$, который на дифракционной картине поликристаллического соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ является самым сильным по интенсивности сверхструктурным рефлексом.

Наиболее характерная информация была получена на плоскости обратной решетки $(0\bar{1}1)$. На рис. 3 приведена картина нейтронной дифракции монокристал-

ла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, измеренная при комнатной температуре между узлами (111) и (200) на плоскости обратной решетки $(0\bar{1}1)$. Как и следовало ожидать, на дифракционной картине наблюдается только один сверхструктурный рефлекс $(5/3\ 1/3\ 1/3)$. При этом его относительная интенсивность $I(5/3\ 1/3\ 1/3)/I(200)$ составляет $3.3 \cdot 10^{-3}$, что существенно ниже соответствующей величины на рентгеновской дифракционной картине в соединении $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$, которая составляет $1.9 \cdot 10^{-2}$. Относительно небольшой по интенсивности рефлекс $(311)_{\lambda/2}$ обусловлен небольшим вкладом в падающем на образец пучке медленных нейтронов с длиной волны $\lambda/2$.

Необходимо отметить, что сверхструктурный рефлекс $(5/3\ 1/3\ 1/3)$ на нейтрон-дифракционной картине кристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, так же как и на рентгеновской картине соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$, является самым сильным по интенсивности дифракционным эффектом. В качестве примера приведем нейтронограмму монокристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, измеренную между узлами обратной решетки (222) и (311). Эта дифракционная картина представлена на рис. 4. Из данной картины следует, что интенсивность ожидаемого сверхструктурного рефлекса $(7/3\ 5/3\ 5/3)$ имеет очень малую величину.

4. Заключение

В работе подробно обсуждается тонкая структура сильно легированных ян-теллеровскими ионами никеля кубических соединений $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ и $Zn_{0.7}Ni_{0.3}O$ при комнатной температуре. Дифракционные картины этих соединений наряду с сильными брэгговскими рефлексами ГЦК-фазы включают в себя сверхструктурные диффузные максимумы, свидетельствующие об упорядочении коротковолновых деформаций, обусловленных ян-теллеровскими ионами никеля. При этом в зависимости от макроскопического состояния объекта исследования картины рассеяния были получены с помощью нейтронного, рентгеновского либо синхротронного источников излучения. Установлено, что число и интенсивность сверхструктурных диффузных максимумов существенно зависят от концентрации ян-теллеровских ионов никеля в данных соединениях.

Список литературы

- [1] В.И. Соколов, С.Ф. Дубинин, В.В. Гудков, А.Т. Лончаков. ФТТ **50**, 9, 1697 (2008).
- [2] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. ФТТ **56**, 5, 878 (2014).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко, В.И. Соколов, А.Н. Баранов, П.С. Соколов, Ю.А. Дорофеев. ФТТ **53**, 7, 1292 (2011).