

05,03

Визуализация атомного строения твердых растворов со структурой NaCl

© Ю.А. Бабанов, Д.А. Пономарев, В.В. Устинов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: babanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2014 г.)

Показано, как можно построить атомный кластер для твердого раствора со структурой каменной соли, используя модель Полинга. Моделирование проводилось для 343 000 ионов оксидных твердых растворов замещения $Ni_xZn_{1-x}O_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$). Получены координаты всех ионов кластера и построены функции распределения пар ионов (Ni–O, Ni–Ni, Ni–Zn, Zn–Zn, Zn–O, O–O) в зависимости от расстояния. Вид нормального распределения свидетельствует о существовании ограниченного хаоса в системе оксидных твердых растворов. Ширина функции распределения Гаусса определяется разницей радиусов ионов металлов. Результаты согласуются с данными как рентгеновской дифракции, так и EXAFS-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Спин“ РК-01201463330 при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ (проект № 12-П-2-1032), РФФИ офи-м (грант № 14-22-01063), РФФИ-а (грант № 15-02-01674) и Президентской программы ведущих научных школ НШ-1540.2014.2.

1. Введение

Одним из самых непростых для экспериментального изучения любого твердого раствора является вопрос о его реальной локальной структуре. Рентгеноструктурный анализ дает сведения только о так называемой „средней“ структуре твердого раствора. „Средняя“ структура остается периодической и производит четкие брэгговские дифракционные пики. Однако фактически атомы не будут находиться в узлах периодической решетки.

Экспериментальные сведения о реальной локальной структуре могут быть получены только с помощью спектроскопических методов, если они доступны для рассматриваемой системы. Одним из них является метод EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), который требует применения синхротронного излучения.

Серия твердых растворов с кристаллической структурой каменной соли $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$), принадлежащая к семейству широкозонных полупроводников с сильным характером ионных химических связей, была синтезирована в МГУ им. М.В. Ломоносова из порошков бинарных оксидов при давлении 7.7 GPa и температурах 1450–1650 K, также были получены и обработаны дифракционные данные [1]. EXAFS-спектры поглощения на Ni и Zn *K*-краях в режиме „на прохождение“ были получены авторами настоящей работы при комнатной температуре в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий (Москва). Задача по определению пяти парциальных парных корреляционных функций (Ni–O, Ni–Ni, Ni–Zn, Zn–Zn, Zn–O) свелась к решению методом регуляризации системы двух интегральных уравнений Фредгольма первого рода, описывающих EXAFS-спектры на *K*-краях поглощения Ni и Zn. Особенностью этой задачи является

перекрывание в реальном пространстве координационных сфер, что практически не позволяет получить информацию о локальном порядке, используя стандартные методы обработки EXAFS-спектров, например Фурье-преобразование в сочетании с методом наименьших квадратов. Краткие результаты этого исследования были опубликованы в трудах 15 Международной конференции по EXAFS-спектроскопии [2]. Было показано, что парциальные межатомные расстояния все разные. На рис. 1 для примера приведены парные корреляционные функции для твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. Установлено также, что полученная из EXAFS-данных зависимость среднего параметра решетки от концентрации x описывается правилом Вегарда аналогично результатам дифракционных исследований.

Более того, эта зависимость была рассчитана в модели Полинга [3]. Результаты такого расчета совпали с данными дифракционных исследований до второго знака после запятой. Это навело на мысль использовать модель Полинга для построения кластера твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$.

Настоящая работа имеет следующую структуру. В разделе 2 описан алгоритм моделирования, а в разделе 3 приведены полученные результаты, которые сравниваются с экспериментальными данными как дифракционных исследований, так и EXAFS-спектроскопии.

2. Моделирование атомной структуры оксидных твердых растворов со структурой каменной соли

Хорошо известно (см., например, [4]), что в твердых растворах замещения атом одного компонента занимает

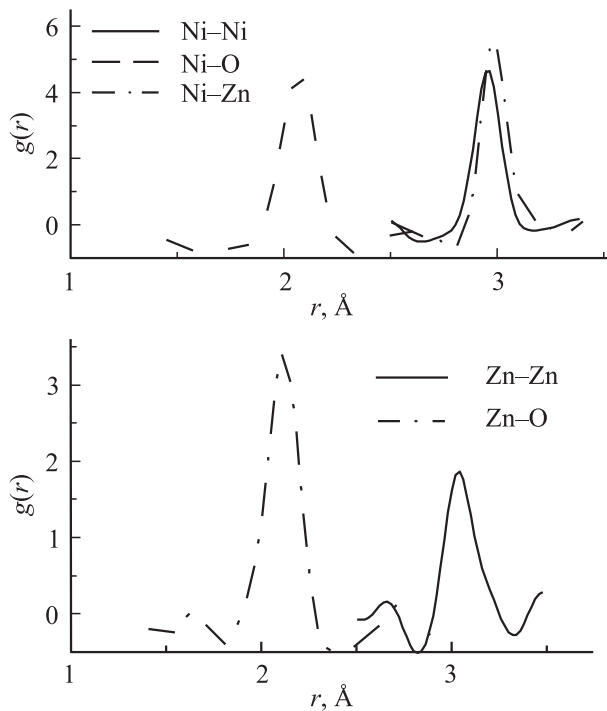


Рис. 1. Парные корреляционные функции для твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$.

место любого атома в кристаллической решетке другого компонента. Кристаллическая решетка растворителя при этом искажается в тем большей степени, чем больше разница в радиусах замещаемого (r_0) и замещающего (r) атомов. Соотношение $(r - r_0)/r_0 = \epsilon_a$ называется параметром размерного несоответствия. Растворимость компонентов может быть неограниченной (от одного компонента до другого) и ограниченной (растворимость не превышает предельной, соответствующей диаграмме состояния). Раствор может быть и неупорядоченным, и упорядоченным.

Если проводить синтез твердых растворов оксидов ZnO и NiO при нормальных условиях (атмосферное давление и комнатные температуры), то фазовая диаграмма этих оксидных растворов характеризуется наличием широкой двухфазной области (вюрцитная (ZnO) + кубическая (NiO) структуры). И только при высоких давлениях 7.7 GPa и температурах 1450–1650 K авторам работы [1] впервые удалось синтезировать однофазные твердые растворы в кубической структуре каменной соли во всем диапазоне концентраций. Поскольку катионы (Me : Ni, Zn) и анионы O являются ближайшими соседями, в каждой ячейке начиная с выбранной необходимо разместить все ионы O и Me на расстояниях, равных сумме радиусов ионов: $r(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$ и $r(Ni^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$. Параметр размерного несоответствия для этого твердого раствора составляет $\epsilon_a = 6.8\%$.

Процедура моделирования заключается в следующем.

1. Строится кластер из ионов с заданными кристаллической решеткой (NaCl) и параметром решетки NiO

(4.176 Å). На этом этапе генерируется лишь сетка узлов решетки без координат атомов. Решетка считается идеальной, без искажений и дефектов. Количество узлов $\sim 10^6$. Это число обеспечивает наиболее подходящую статистику при усреднении расчетных величин. При увеличении числа узлов увеличивается время расчета.

2. Метод предполагает, что концентрация ионов металлов, а также тип кристаллической решетки вещества известны априорно. Ионам приписываются сорта, т.е. ионы кислорода и ионы металлов располагаются через один в кристаллической неискаженной решетке. Ионы металлов размещаются в решетке и им присваивается сорт атома: Ni или Zn. Сорт иона металла (Ni или Zn) определяется случайным образом с учетом известной концентрации металлических элементов. При случайном выборе сорта металла оценивается вероятность появления иона Ni в кристаллической решетке для исключения возможности скопления ионов с „меткой“ Ni в одной области кластера. Вероятность определяется формулой

$$P_i(j) = \frac{N_{j\Sigma} - N_{ji-1}}{N_{\Sigma_i}}. \quad (1)$$

Здесь $P_i(j)$ — вероятность того, что i -й атом будет j -го сорта, $N_{j\Sigma}$ — общее число ионов металла j -го сорта, N_{ji-1} — число ионов металла j -го сорта, выпавшее в предыдущих итерациях, N_{Σ_i} — суммарное число металлических ионов с уже присвоенными „метками“ сорта Ni и Zn.

3. Искажается кристаллическая решетка исходя из межатомных расстояний между ионами кислорода и металлов различных сортов. В модели Полинга [3] считается, что межатомные расстояния $R_1 = R(Ni-O) = 2.08 \text{ \AA}$ и $R_2 = R(Zn-O) = 2.14 \text{ \AA}$ постоянные, а расстояния между ионами металлов ионами не зафиксированы. На этом этапе начинается расчет координат каждого иона в трехмерной системе координат исходя из межатомных расстояний между ионами кислорода и металлов различных сортов. Процесс начинается с некоторой выбранной ячейки и распространяется на весь кластер. Выбирается

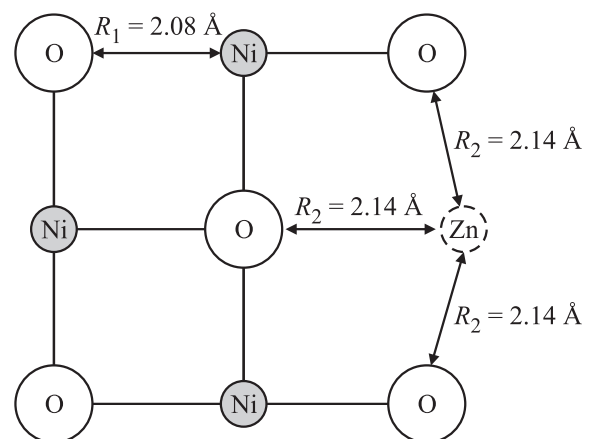


Рис. 2. Распределение расстояний в ячейке.

Таблица 1. Локальные межатомные расстояния (в Å) в твердых растворах

Образец	Ni–O		Ni–Ni		Ni–Zn		Zn–Zn		Zn–O	
	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель
NiO	2.081	2.080	2.954	2.953	–	–	–	–	–	–
Ni _{0.7} Zn _{0.3} O	2.079	2.080	2.951	2.953	2.987	2.976	3.019	3.026	2.121	2.140
Ni _{0.5} Zn _{0.5} O	2.075	2.080	2.949	2.953	2.990	2.991	3.011	3.026	2.118	2.140
Ni _{0.3} Zn _{0.7} O	2.082	2.080	2.957	2.953	3.011	3.006	3.038	3.026	2.134	2.140
ZnO	–	–	–	–	–	–	3.012	3.026	2.139	2.140

центральный ион в ячейке, его координаты полагаются равными нулю.

Исходя из выбранной модели расстояния металл–кислород жестко зафиксированы и представлены на рис. 2. Начиная от центрального иона рассчитываются координаты всех ионов. Значение расстояния между ионами металл–кислород прибавляется к значению соответствующей координаты иона.

В результате работы программы получают координаты всех ионов кластера. Это дает возможность построить искаженную решетку любых размеров и тем самым визуализировать локальные искажения, которые произошли с идеальной решеткой после замещения атомов Ni атомами Zn. Это было показано для кластера, состоящего из 343 000 ионов.

3. Результаты, сравнение с экспериментальными данными

При моделировании кластера из 343 000 ионов рассматривался весь набор концентраций ионов Ni ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$). В результате моделирования была получена подробная информация о локальном атомном строении вокруг ионов Ni и Zn. Полученные координаты ионов в твердых растворах были использованы

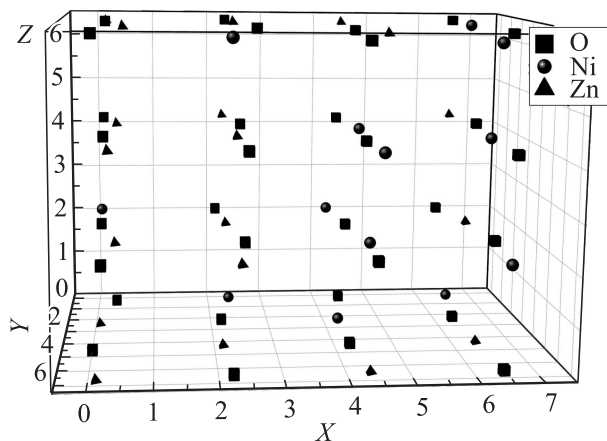


Рис. 3. Визуализация кристаллической решетки модели твердого раствора Ni_{0.3}Zn_{0.7}O, состоящей из 64 ионов.

для пространственной визуализации решетки твердых растворов. На рис. 3 представлена для большей наглядности визуализация модели кристаллической решетки твердого раствора Ni_{0.3}Zn_{0.7}O для 64 ионов.

На рисунке отчетливо видны локальные искажения кристаллической решетки из-за разницы в размерах ионов Ni и Zn. Упомянув о локальных искажениях кристаллической решетки следует рассмотреть полученные в модели межатомные расстояния. Для примера на рис. 4 приведены распределения количества пар ионов с одинаковыми межатомными расстояниями в зависимости от этих расстояний для твердого раствора Ni_{0.3}Zn_{0.7}O.

Для пар ионов Ni–O и Zn–O расстояния являются константами, что верно (это и предполагается в модели Полинга [3]). А для пар ионов Me–Me наблюдается распределение, ограниченное функцией Гаусса. Следует отметить наблюдаемую ширину этого распределения, которая намного превосходит разницу ионных радиусов катионов в 0.05 Å. Это результат локальных искажений решетки, в результате чего затронуты были все ионы кластера, включая и анионы кислорода.

Максимумы функций распределения соответствует наиболее часто встречающимся, что соответствует наиболее вероятному расстоянию между парами ионов. Остальные точки на графиках являются другими возможными расстояниями между ионами встречающимися в кластере. Сравнение наиболее вероятных расстояний с данными, полученными из экспериментальных EXAFS-спектров приведено в табл. 1

Модельные расстояния с хорошей точностью совпадают с данными, полученными из экспериментов по EXAFS-спектроскопии, что указывает на правильность выбора модели. Также из полученных данных видно, что все расстояния, кроме Ni–Zn, являются константами. Расстояния Ni–Zn увеличиваются при росте концентрации Zn, что логично, так как радиус иона Zn на 0.05 Å больше радиуса иона Ni.

Однако основной вклад в увеличение параметра решетки вносит увеличение количества пар ионов Zn–O, а не увеличение расстояния Ni–Zn. Для проверки этого утверждения, а также для сравнения модельных данных с данными рентгеновской дифракции была использована следующая модифицированная формула получения па-

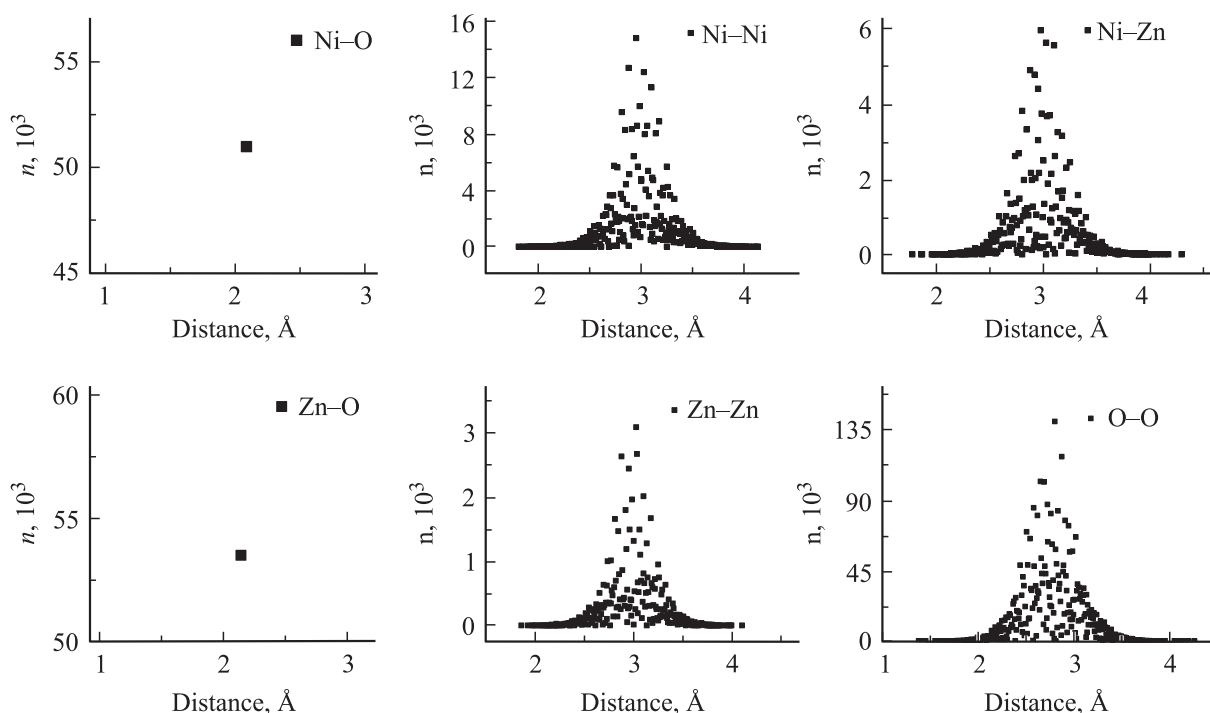


Рис. 4. Зависимость числа пар ближайших соседей от расстояния в модели твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ (n — число пар ионов с одинаковыми межатомными расстояниями).

раметра решетки из межатомных расстояний, применяемая в модели Полинга:

$$a = x(R(Ni-O)) + (1 - x)(R(Zn-O)). \quad (2)$$

Параметры решеток представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры (в Å) кристаллической решетки в твердых растворах

Образец	Дифракция	Модель Полинга	EXAFS
NiO	4.176	4.18	4.16
$Ni_{0.7}Zn_{0.3}O$	4.2088	4.21	4.18
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$	4.22887	4.23	4.22
$Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$	4.24902	4.25	4.25
ZnO	4.28	4.28	4.27

Следует заметить, что погрешность полученных модельных параметров решеток составляет ± 0.02 Å. В пределах этой погрешности параметры решетки совпадают, что указывает на то, что, во-первых, была правильно подобрана модель, а во-вторых, подтверждается наше утверждение, о том, что средний параметр решетки в основном зависит от количества пар атомов Zn–O.

4. Заключение

Предложенный в настоящей работе способ визуализации атомного строения неупорядоченных твердых рас-

творов, позволяющий найти координаты всех атомов в кластере, актуален по нескольким причинам. Во-первых, этот метод может быть использован для нахождения координат атомов любых твердых растворов, в которых наблюдается линейная зависимость параметра решетки от концентрации элементов, входящих в твердый раствор. Примером может служить твердый раствор Ge–Si, EXAFS-спектры которого были проанализированы ранее [5]. Во-вторых, при расчете магнитных свойств требуется знание координат атомов, а не типа решетки. Твердые растворы $Ni_xZn_{1-x}O$ являются антиферромагнетиками, и для кластерных расчетов магнитных свойств необходима информация именно о координатах ионов (см., например, [6]). В-третьих, твердые растворы рассмотренного типа по атомному строению аналогичны любому упорядоченному кристаллу при конечной температуре.

Список литературы

- [1] A.N. Baranov, P.S. Sokolov, O.O. Kurakevich, V.A. Tafeenko, D. Trots, V.L. Solozhenko. High Press. Res. **28**, 515 (2008).
- [2] Yu.A. Babanov, D.A. Ponomarev, Yu.A. Salamatov. J. Phys.: Conf. Ser. **430**, 012 118 (2013).
- [3] L. Pauling. The Nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca, NY (1953). 644 p.
- [4] Дж. Займан. Модели беспорядка. Пер. с англ. Мир, М. (1982). 592 с.
- [5] Yu.A. Babanov, A.N. Deev, Yu.V. Ruts. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **448**, 368 (2000).
- [6] A.V. Postnikov, G. Bihlmayer, S. Blügel. Comput. Mater. Sci. **36**, 1, 91 (2006).