

04,08

Экспериментальное и теоретическое исследование примесных центров Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$

© И.А. Случинская, А.И. Лебедев

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

E-mail: irinasluch@gmail.com

(Поступила в Редакцию 19 января 2017 г.)

Изучены локальное окружение и зарядовое состояние примеси никеля в кубическом $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ методом XAFS-спектроскопии. По данным XANES среднее зарядовое состояние атомов Ni равно $\sim 2.5+$. Анализ спектров EXAFS и их сопоставление с результатами расчетов геометрии дефектов из первых принципов позволили установить, что ионы Ni^{2+} в высокоспиновом состоянии входят в узлы *B* решетки перовскита, а компенсация разности зарядов Ni^{2+} и Ti^{4+} осуществляется в основном за счет удаленных вакансий кислорода. Кроме того, заметная часть никеля в образце находится в виде второй фазы $\text{BaNiO}_{3-\delta}$. Измерения параметра решетки указывают на уменьшение объема элементарной ячейки при легировании, что с учетом результатов компьютерного моделирования может свидетельствовать о присутствии в образцах небольшой концентрации ионов Ni^{4+} в узлах *B*.

Работа поддержана РФФИ (грант № 17-02-01068).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44747.09

1. Введение

В последнее время сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита ABO_3 привлекают большое внимание в связи с обсуждением возможности создания на их основе различных преобразователей солнечной энергии. В частности, идея практического использования объемного фотовольтаического эффекта, состоящего в появлении фототока или очень высоких фотонапряжений при освещении однородных кристаллов, не имеющих центра инверсии (в том числе сегнетоэлектриках) [1], обсуждалась еще в 70-х годах XX века [2]. Однако поскольку квантовый выход указанного эффекта оказался невысоким, эта идея не получила практической реализации. В последние годы интерес к сегнетоэлектрическим оксидам возродился в связи с появлением новых идей о том, как увеличить эффективность преобразователей солнечной энергии, основанных на объемном фотовольтаическом эффекте [3,4]. Основным недостатком сегнетоэлектрических оксидов является их сравнительно большая ширина запрещенной зоны (~ 3 eV), из-за чего они поглощают лишь небольшую долю квантов солнечного излучения. Для решения этой задачи уже давно было предложено легировать оксиды *3d*-элементами [5], которые в ряде случаев приводят к образованию центров окраски.

Недавние теоретические работы показали, что замещение Ti в PbTiO_3 примесью с электронной конфигурацией d^8 (Ni, Pd, Pt), компенсированной вакансией кислорода, позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны этого материала [6,7]. Проведенные нами экспериментальные исследования SrTiO_3 , легированного рядом *3d*-элементов (Mn, Fe, Co, Ni) [8–13], показали, что легирование SrTiO_3 вызывает сильное поглощение

света в видимой области спектра, причем наиболее ярко этот эффект выражен в случае примесей Co и Ni. Однако, поскольку титанат стронция не является сегнетоэлектриком, было решено исследовать хорошо известный сегнетоэлектрик — BaTiO_3 , легированный никелем, предполагая, что и в нем удастся согласовать спектры поглощения со спектром солнечного излучения.

Поскольку никель используется для изготовления электрических контактов к сегнетоэлектрической керамике, на первых этапах исследования легированного никелем титаната бария основное внимание уделялось определению растворимости Ni в BaTiO_3 , его влиянию на температуру Кюри, диэлектрическую проницаемость и другие свойства, а также влиянию никеля на переход в неполярную гексагональную фазу $P6_3/mmc$, устойчивую в нелегированном BaTiO_3 выше 1460°C . Было показано, что введение Ni понижает температуру перехода в гексагональную фазу, однако растворимость никеля и его концентрация, необходимая для этого перехода, сильно зависят от условий синтеза, а имеющиеся данные весьма противоречивы [14–18]. Было установлено, что никель в BaTiO_3 проявляет акцепторные свойства [19]. Легирование титаната бария никелем приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и температуры Кюри, а также к размытию сегнетоэлектрического фазового перехода в BaTiO_3 с ростом концентрации Ni [20–22]. Кинетика превращения между кубической и гексагональной фазами в BaTiO_3 , легированном различными примесями, изучалась в работе [14]. Было показано, что никель способствует переходу в гексагональную фазу, в то время как легирование BaTiO_3 стронцием препятствует этому переходу. В работе [15] отмечалось, что при легировании BaTiO_3 никелем образцы меняют свой цвет на темно-коричневый.

Информация о зарядовом состоянии и структурном положении Ni в $BaTiO_3$ была получена в основном из данных ЭПР и также довольно противоречива. Линии, наблюдавшиеся в спектрах ЭПР, приписывались либо ионам Ni^{2+} на узлах B [23], либо нецентральным ионам Ni^{2+} в узлах A [24]. В результате ЭПР-исследований легированного никелем гексагонального $BaTiO_3$ [18] были обнаружены ионы Ni^{3+} , замещающие ионы Ti^{4+} в двух различных положениях: Ti(1) и Ti(2). Однако концентрация этих центров составляла не более 5% от номинального количества никеля, т.е. большинство ионов Ni в образце находилось в ЭПР-неактивном состоянии.

В работах [25,26] методом XAFS-спектроскопии (XAFS — X-ray absorption fine structure) нами исследовалось зарядовое состояние Ni в $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ и было показано, что оно изменяется от 4 до 2.5 при увеличении содержания бария. Расчеты из первых принципов позволили объяснить этот результат разницей энергий образования вакансий кислорода в $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$. Расчеты электронной структуры легированного никелем образцов позволили установить факт появления примесной полосы в запрещенной зоне $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ и понять причину возникновения сильного примесного поглощения.

Авторы [17,27] отметили появление ферромагнетизма при 300 K в керамических образцах $BaTiO_3(Ni)$, которое объяснялось существованием вакансий кислорода [17] или появлением выделений металлического никеля в керамике, восстановленной в атмосфере $Ar + H_2$ [27]. Кроме того, представляют интерес исследования композитов $BaTiO_3/Ni$, демонстрирующих интересные мультиферроидные свойства, в частности возможность переключения намагниченности с помощью электрического поля [28], и работы по созданию гетерофазного материала с очень высокой диэлектрической проницаемостью вблизи порога перколяции [29,30].

Из обзора литературы следует, что $BaTiO_3(Ni)$ действительно является перспективным материалом, позволяющим обеспечить эффективное поглощение солнечного излучения. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача комплексного изучения с помощью рентгеновских и структурных методов образцов $BaTiO_3(Ni)$, синтезированных в различных условиях. Поскольку при легировании примесь может входить в узлы A и B структуры перовскита и находиться в них в разном зарядовом состоянии [8], для определения структурного положения, локального окружения и зарядового состояния примесей в $BaTiO_3$ использовался метод XAFS-спектроскопии.

2. Образцы, методика эксперимента и техника расчетов

Поскольку при легировании никелем структура $BaTiO_3$ может переходить из кубической в гексагональную, а добавление стронция препятствует этому пре-

вращению [14], для сохранения кубической структуры $BaTiO_3$ к нему добавлялось 20% $SrTiO_3$.

Образцы $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, легированные 3% Ni, получались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили $BaCO_3$, $SrCO_3$, нанокристаллический TiO_2 , полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при $500^\circ C$, и $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались в ацетоне и обжигались на воздухе в корундовых тиглях при $1100^\circ C$ в течение 4–8 h. Полученные порошки снова перетирались и отжигались на воздухе при $1500^\circ C$ в течение 2 h. Часть образцов затем дополнительно отжигалась при $1100^\circ C$ в течение 8 h, но, как показали измерения, это не приводило к изменениям их свойств (измерения были сделаны для проверки того, не будет ли меняться зарядовое состояние никеля при изменении температуры отжига). Для введения примесей в узел B состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии в сторону избытка Ba. Синтез эталонных соединений $NiTiO_3$ и $BaNiO_{3-\delta}$ описан в [12,13]. Фазовый состав полученных образцов контролировался рентгеновским методом.

Измерения рентгеновских спектров поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околоразрешенной структуры (XANES) проводились на станции КМС-2 на источнике синхротронного излучения BESSY (энергия электронов 1.7 GeV, максимальный ток 290 mA) в области K-края поглощения Ni (8333 eV) при 300 K. Излучение монохроматизировалось двухкристалльным монохроматором из $Si_{1-x}Ge_x$ с ориентацией (111). Спектры EXAFS записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции. Интенсивность падающего на образец излучения I_0 измерялась с помощью ионизационной камеры, интенсивность флуоресцентного излучения I_f — кремниевым энергодисперсионным детектором RÖNTECX-flash с рабочей площадью 10 mm^2 .

Спектры EXAFS обрабатывались с помощью широко используемого пакета программ IFEFFIT [31]. Выделение осциллирующей функции EXAFS $\chi(k)$ из спектров возбуждения флуоресценции $\mu(E) = I_f/I_0$ (здесь E — энергия рентгеновского кванта) осуществлялось с помощью программы ATHENA. Затем с помощью программы ARTEMIS путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальной кривой от кривой $k^2\chi(k)$, рассчитанной для заданной модели локального окружения примесного атома, находились расстояния R_j и факторы Дебая–Уоллера σ_j^2 для j -й координационной сферы. Кроме параметров R_j и σ_j^2 одновременно варьировался сдвиг нуля по шкале энергий dE_0 . Координационные числа считались фиксированными и задавались структурной моделью. Число подгоночных параметров (9–15) было меньше числа независимых параметров в данных $N_{\text{ind}} = 2\Delta k\Delta R/\pi \approx 20$. Зависимости амплитуды и фазы рассеяния, фазового сдвига центрального атома и длины свободного пробега фотоэлектрона от k для всех путей однократного и многократного рассеяния, необходимые для построения

теоретических кривых $\chi(k)$, рассчитывались с помощью программы FEFF6 [32]. Важной особенностью программы ARTEMIS оказалась возможность одновременной подгонки спектров EXAFS в виде суммы нескольких независимых вкладов.

Важной особенностью настоящей работы является то, что для увеличения достоверности результатов по сути геометрический подход, характерный для стандартных программ обработки данных EXAFS, сочетается с расчетами геометрии и электронной структуры примесных комплексов, позволяющими оценить физическую реализуемость той или иной структурной модели.

Моделирование геометрии и электронной структуры легированного никелем BaTiO_3 проводилось из первых принципов в рамках метода функционала плотности с помощью программы ABINIT. Расчеты были выполнены на 40-атомной (простой кубической) и 80-атомной (ГЦК) сверхъядчейках, в которых один из атомов Ti замещался атомом Ni (концентрация Ni составляла 12.5 и 6.25% соответственно). Поскольку атом никеля имеет частично заполненную d -оболочку, в расчетах использовались PAW-псевдопотенциалы [33] и приближение LDA + U [34]. Параметры U и J , описывающие кулоновское и обменное взаимодействие внутри d -оболочки и равные $U = 5$ eV, $J = 0.9$ eV, были взяты из литературы как типичные значения этих параметров для Ni. Было показано, что изменение этих параметров в пределах 20% не оказывает заметного влияния на результаты. Энергия обрезания составляла 30 Ha (816 eV), интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке Монхорста–Пака размером $4 \times 4 \times 4$ для простой кубической сверхъядчейки или сетке с эквивалентной плотностью точек для ГЦК-сверхъядчейки. Релаксация параметров решетки и положений атомов в сверхъядчейках останавливалась, когда силы Гельмана–Фейнмана становились менее 10^{-5} Ha/Bohr (0.5 meV/Å).

Моделирование на 40-атомных и 80-атомных сверхъядчейках без вакансий кислорода дает результаты для зарядового состояния примеси Ni^{4+} . Для того чтобы изменить зарядовое состояние до Ni^{2+} , в систему либо вводилась вакансия, либо использовался прием [35], в котором в систему добавлялось два дополнительных электрона. Хотя система в последнем случае не являлась электрически нейтральной, проверка показала, что добавление двух электронов в 80-атомную сверхъядчейку титаната бария вызывает небольшое увеличение ширины запрещенной зоны (0.12 eV) и параметра решетки (0.61%), однако получаемые при этом плотность состояний и межатомные расстояния Ni–O в легированных образцах близки к рассчитанным для модели, в которой зарядовое состояние Ni^{2+} получалось путем добавления удаленной вакансии кислорода, расположенной на расстоянии 5.8 Å от атома Ni.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Рентгеновские измерения. На рис. 1 показана типичная дифрактограмма исследованных об-

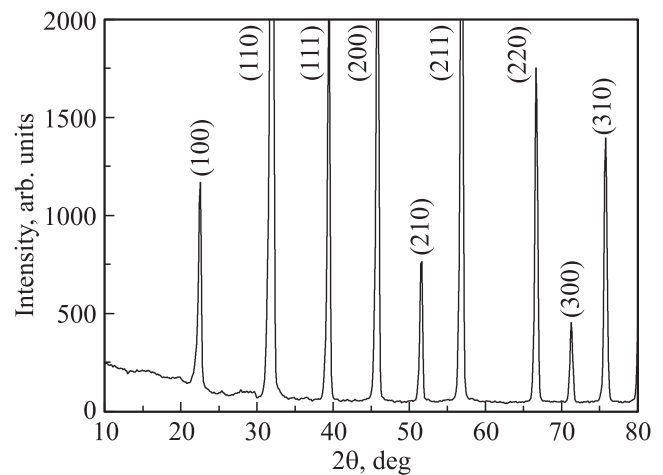


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{Ni})$.

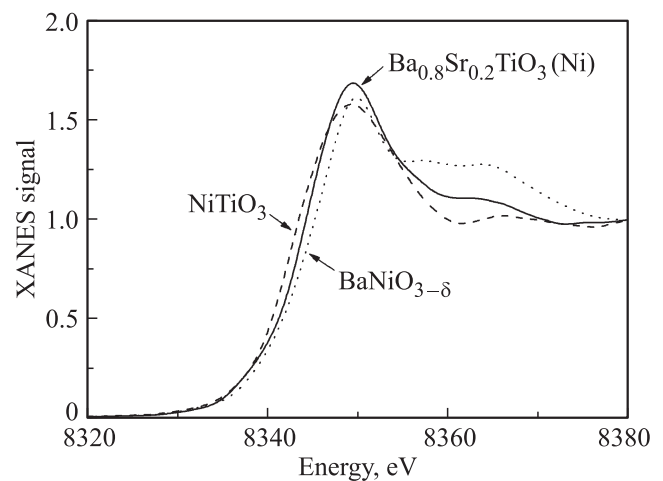


Рис. 2. Спектры XANES для образца $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{Ni})$ и эталонных соединений никеля.

разцов. Образцы $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, легированные 3% Ni, имеют кубическую решетку типа перовскита с параметром решетки 3.9723 ± 0.0013 Å при 300 K и являются практически однофазными. Небольшие следы второй фазы в области углов $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ принадлежат соединению Ba_2TiO_4 , которое часто появляется в керамических образцах титаната бария. Сопоставляя полученный параметр решетки с параметром решетки нелегированного твердого раствора $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, равным $a = 3.978$ Å, можно заметить небольшое сжатие решетки, которое свидетельствует о вхождении примеси в решетку. Указанный параметр решетки нелегированного твердого раствора был получен путем экстраполяции данных [36] из области кубической фазы в область, в которой твердый раствор становится тетрагональным из-за происходящего в нем сегнетоэлектрического фазового перехода. Введение никеля в твердый раствор понижало температуру Кюри в наших образцах ниже 300 K.

3.2. Анализ спектров XANES. Для определения зарядового состояния примеси Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ положение края поглощения в спектрах XANES исследован-

ных образцов сравнивалось с положением краев в эталонных образцах BaNiO_{3-δ} и NiTiO₃ (рис. 2). Видно, что в образце Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(3% Ni) положение края поглощения сдвинуто на 0.7 eV от края поглощения NiTiO₃, в котором зарядовое состояние никеля равно 2+, в сторону края поглощения в эталонном соединении BaNiO_{3-δ}, в котором зарядовое состояние никеля равно 3.4+ (зарядовое состояние никеля в этом образце было определено в работах [12,13]). Из полученной величины сдвига края поглощения (см. обсуждение в работах [25,26]) был сделан вывод, что среднее значение зарядового состояния Ni в Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (3% Ni) равно ~ 2.5+. Это означает, что большая часть ионов никеля в образцах находится в зарядовом состоянии 2+ и только часть их находится в состояниях 3+ или 4+. Этот вывод согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии об основном зарядовом состоянии Ni²⁺ в BaTiO₃ [17].

3.3. Анализ спектров EXAFS. Для определения структурного положения и локального окружения примеси Ni в Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ был проведен анализ спектров EXAFS. При построении моделей примесного центра нами учитывалось зарядовое состояние примесных атомов, полученное из спектров XANES. Сначала нами были проанализированы модели, в которых примесный атом никеля входит либо в узлы A, либо в узлы B решетки перовскита с различным локальным окружением. Критерием согласия расчетных и экспериментальных спектров считались небольшое значение R-фактора, количественно описывающего расхождение сравниваемых кривых, а также соответствие значения параметра S₀² значению, полученному при анализе спектров EXAFS эталонных веществ, и визуальное согласие Фурье-трансформант спектров в R-представлении.

Анализ спектров EXAFS эталонных образцов NiO, NiTiO₃ и металлического Ni позволил нам определить величину S₀², которая составила 0.92 для NiTiO₃, 0.97 для NiO и 0.77 для Ni.

Анализ модели, в которой атом Ni в зарядовом состоянии 2+ находится в узле A как в центральном, так и нецентральном положении, показал, что ни при каких условиях расчетный спектр не может хорошо описать экспериментальный спектр (наименьшее значение R-фактора составляло 0.408).

Для примесного атома в узле B (Ni²⁺ замещает Ti⁴⁺) для обеспечения электронейтральности образца в нем должны присутствовать вакансии. Поэтому нами рассматривались две модели: с вакансией кислорода V_O, расположенной в первой координационной сфере атома Ni (при этом допускалось смещение атома никеля из узла до 0.5 Å в направлении вакансии), и с удаленной кислородной вакансией при центральном положении примесного атома.

Неплохое согласие экспериментальных и расчетных спектров было получено в двух случаях, в которых 1) атом Ni²⁺ замещает атом Ti⁴⁺ и есть удаленная вакансия кислорода V_O; 2) атом Ni²⁺ замещает атом Ti⁴⁺ и смещен из узла B в направлении вакансии V_O,

Таблица 1. Локальная структура исследованных образцов Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(3% Ni) (обработка в рамках одной модели)

Подгоночный параметр	Узел A	Ni ²⁺ (B) (удаленная вакансия)	Ni ²⁺ -V _O (комплекс с ближайшей вакансией)
R-фактор	0.408	0.0741	0.0537
S ₀ ²	0.896	0.774	0.889
R _{Ni-O(I)} , Å	2.086	2.080	2.070
R _{Ni-O(II)} , Å	3.120, 3.678	—	1.873
R _{Ni-Ba} , Å	2.752	3.436	3.383–3.499
R _{Ni-Ti} , Å	2.974	3.918	3.786–3.986

расположенной в первой координационной сфере. Межатомные расстояния до ближайших координационных сфер и значения R-фактора, полученные в рамках этих моделей, приведены в табл. 1. Видно, что для модели с удаленной вакансией расстояния Ni–O близки к сумме ионных радиусов иона O²⁻ и иона Ni²⁺ (R_{Ni²⁺} = 0.69 Å и R_{O²⁻} = 1.4 Å), так что данные XANES и EXAFS хорошо согласуются между собой. Однако параметр S₀² в этой модели оказывается заниженным. Что касается второй модели, то, к сожалению, здесь трудно найти однозначное решение. Помимо решения, приведенного в работах [25,26], нами были найдены еще два возможных решения: решение, в котором атом Ni смещен на 0.1 Å в направлении вакансии, и решение, в котором атом Ni смещен в противоположном направлении. В табл. 1 приведены данные для последнего решения, имеющего наиболее низкий R-фактор. Возникновение нескольких решений с близкими расстояниями R_{Ni-O(I)} до четырех атомов и сильно различающимися расстояниями R_{Ni-O(II)} до пятого атома (2.438, 2.178 и 1.873 Å) связано с тем, что вклад одиночного атома O(II) в функцию EXAFS мал, и задача нелинейной регрессии может находить одно из многочисленных решений, отвечающих локальному, а не глобальному минимуму.

4. Расчеты из первых принципов

Обработка экспериментальных данных в подразделе 3.3 позволила предложить несколько структурных моделей, неплохо описывающих экспериментальный спектр EXAFS. Для того чтобы выбрать наиболее адекватную модель, с помощью расчетов из первых принципов было проведено моделирование геометрии ряда примесных комплексов, содержащих никель. При моделировании особое внимание уделялось конфигурациям, в которых никель имел зарядовое состояние 2+, наиболее близкое к полученному в эксперименте.

Хотя мы не получили свидетельств в пользу вхождения атомов никеля в узлы A решетки перовскита, был рассмотрен и этот случай. Расчеты показали, что положение иона Ni²⁺ в узле Ba неустойчиво. Моделирование для нецентрального иона Ni²⁺ в узле A показало, что

Таблица 2. Магнитное состояние и локальное окружение атомов Ni в ряде соединений двух-, трех- и четырехвалентного никеля

Соединение	Зарядовое состояние	Магнитное состояние	$R_{\text{Ni-O}}$, Å
NiO ($R\bar{3}m$)	2+	$S = 1$	2.044
NiTiO ₃ ($R\bar{3}$)	2+	$S = 1$	1.993–2.034
NiNb ₂ O ₆ ($Pbcn$)	2+	$S = 1$	1.983–2.014
BaNiO ₂ ($Cmcm$)	2+	$S = 0$	1.850
LiNiO ₂ ($R\bar{3}m$)	3+	$S = 1/2$	1.926
BaNiO ₃ ($P6_3/mmc$)	4+	$S = 0$	1.849
SrNiO ₃ ($P6_3/mmc$)	4+	$S = 0$	1.842
PbNiO ₃ ($R3c$)	4+	$S = 1$	1.974–2.026

этот примесный центр оказывается диамагнитным и характеризуется почти плоской квадратной конфигурацией (смещение Ni из плоскости четырех атомов кислорода составляет 0.195 Å) и короткими расстояниями Ni–O (1.867 Å), не согласующимися с экспериментом.

В случае вхождения атома Ni в узел *B* наиболее простым является случай, в котором зарядовое состояние никеля совпадает с зарядом иона титана (4+). В этом случае электронейтральность образца при легировании не нарушается и дефект может быть описан как точечный. Расчеты геометрии 80-атомной сверхъядейки показали, что в результате релаксации расстояния до атомов кислорода в первой координационной сфере оказываются равными 1.922 Å. При этом ион находится в диамагнитном состоянии ($S = 0$). Сравнение найденных расчетных расстояний с расстояниями, определенными из анализа данных EXAFS, показывает их заметное различие, т.е. геометрия этого дефекта не согласуется с наблюдаемой в эксперименте.

На самом деле локальное окружение никеля в титанате бария сложнее, поскольку найденный нами в эксперименте заряд примеси (2+) предполагает, что в структуре существуют вакансии кислорода, которые компенсируют разность зарядов иона Ni²⁺ и замещаемого им иона Ti⁴⁺.

При проведении расчетов сначала мы предположили, что в образующемся комплексе Ni²⁺–V_O вакансия расположена в первой координационной сфере (такая структура в точности соответствует модели, рассмотренной в работе [7]). Расчеты равновесной конфигурации этого комплекса, проведенные на 80-атомной сверхъядейке, показали, что ион никеля выходит всего на 0.021 Å из плоскости, образованной четырьмя атомами кислорода. Расстояние до четырех ближайших атомов O в плоскости составляет 1.925 Å, а расстояние до пятого атома кислорода равно 2.192 Å. Примесный комплекс диамагнитен ($S = 0$). Сравнение расчетных межатомных расстояний с расстояниями, найденными из обработки данных EXAFS, показывает, что и эта модель дефекта не согласуется с экспериментом.

Перед дальнейшим обсуждением сделаем важное замечание. Во всех рассмотренных выше моделях расстояния до ближайших атомов кислорода были близки

между собой и слабо зависели от заряда иона. Это навело нас на мысль провести контрольные расчеты для ряда соединений двух-, трех- и четырехвалентного никеля (NiO, NiTiO₃, NiNb₂O₆, BaNiO₂, BaNiO₃, LiNiO₂, SrNiO₃, PbNiO₃). Расчеты показали, что „длинное“ расстояние (1.97–2.04 Å) появляется только тогда, когда атом никеля оказывается парамагнитным ($S = 1$) (табл. 2). Как следует из таблицы, межатомное расстояние Ni–O в первую очередь определяется спиновым состоянием атома Ni, а не его зарядом, и поэтому для объяснения геометрии примесного центра Ni в BaTiO₃ мы должны прежде всего обратить внимание на парамагнитные центры.

Оказалось, что такими центрами являются комплексы иона Ni²⁺ с вакансией кислорода, расположенной в четвертой или более далекой координационных сферах атома Ni („удаленная вакансия“). Нами были рассмотрены три различные конфигурации таких комплексов. В первой из них вакансия была смещена на расстояние в 1.5 периода решетки вдоль оси [001], во второй она была дополнительно смещена в сторону, в третьей в моделируемую систему добавлялась пара электронов (эти электроны могут поставляться либо вакансиями кислорода, либо атомами донорных примесей). Релаксация положений всех атомов в этих моделях показала, что средние расстояния Ni–O в них равны 2.038–2.082 Å и гораздо лучше согласуются с экспериментом.

5. Обсуждение

Как следует из раздела 4, межатомное расстояние Ni–O в большей степени определяется магнитным состоянием Ni, чем его зарядовым состоянием (табл. 2). Кроме того, было показано, что комплекс Ni²⁺–V_O с ближайшей вакансией, рассмотренный в работе [7], диамагнитен и характеризуется набором расстояний, которые сильно отличаются от расстояний, полученных из анализа данных EXAFS. Объяснить расстояние Ni–O, которое наблюдается в эксперименте, по нашему мнению, могут парамагнитные комплексы Ni²⁺ с удаленными вакансиями. Однако проведенный в подразделе 3.3 анализ показал, что и в этом случае мы сталкиваемся с заниженной величиной S_0^2 (табл. 1).

Чтобы решить эту проблему, мы рассмотрели ряд новых структурных моделей. Сначала мы предположили, что некоторая часть атомов никеля в решетке Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ находится в более высоком зарядовом состоянии, на которое указывает анализ спектров XANES (см. подраздел 3.2). Была рассмотрена модель, в которой никель находится в узлах *B* одновременно в двух зарядовых состояниях. При анализе учитывались возможное различие расстояний до ближайших атомов кислорода и различие в энергиях края поглощения для атомов в разных зарядовых состояниях. Похожая картина получается и в модели, в которой атомы Ni имеют одно и то же зарядовое состояние, но находятся в различных магнитных состояниях ($S = 0$ и 1); такая ситуация возможна, например, когда ионы Ni²⁺ образуют комплексы

Таблица 3. Локальная структура исследованных образцов Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(3% Ni) (подгонка с определением двух наборов структурных параметров одновременно)

Подгоночный параметр	Модель			
	Два спиновых состояния, Ni ²⁺	Два зарядовых состояния Ni ⁴⁺ , Ni ²⁺	Ni ²⁺ в узле B и выделение гексагональной фазы	Ni ²⁺ в узле B и выделение второй фазы BaNiO _{3-δ}
R-фактор	0.0627	0.0618	0.0288	0.00147
Первый набор параметров				
S ₀ ²	S = 0	Ni ⁴⁺	Кубическая фаза	Ni ²⁺
R _{Ni-O(1)} , Å	0.472	0.546	0.893	0.465
R _{Ni-Ba} , Å	1.917	1.906	2.123	2.113
R _{Ni-Ti} , Å	3.434	3.435	3.440	3.456
	3.915	3.911	3.972	3.972
Второй набор параметров				
S ₀ ²	S = 1	Ni ²⁺	Гексагональная фаза	Фаза BaNiO _{3-δ}
R _{Ni-O(1)} , Å	0.593	0.781	0.165	0.377
R _{Ni-Ba} , Å	2.097	2.088	2.064	1.899
R _{Ni-Ti} , Å	3.434	3.435	3.465–3.574	2.416 (Ni–Ni)*
	3.915	3.911	3.919	3.512 (Ni–Ba)*

* Межатомные расстояния и соответствующие атомы в структуре BaNiO₃.

одновременно с соседними и удаленными вакансиями. Отличие этой модели от предыдущей состоит только в том, что энергии краев поглощения в последнем случае считаются одинаковыми.

Результаты проведенного анализа представлены в табл. 3. Хотя эти модели неплохо описывают экспериментальную кривую $k^2\chi(k)$, мы опять сталкиваемся с заниженными значениями параметра S_0^2 .

Наконец, последней группой моделей были модели, допускающие наличие в образцах никельсодержащих выделений второй фазы. Первой из них была модель, в которой предполагалось сосуществование кубической фазы Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(3% Ni) и микровыделений гексагональной фазы BaTiO₃(Ni). Были проанализированы два варианта вхождения никеля в структуру гексагональной фазы: в узлы Ti(1) и Ti(2). Хотя эти модели и давали удовлетворительное согласие по параметрам S_0^2 для обеих фаз, значения R-факторов, характеризующих согласие кривых, не были достаточно низкими. Параметры для модели с никелем в узле Ti(1) приведены в табл. 3.

Далее нами были проанализированы модели, в которых предполагалось наличие в исследуемых образцах микровключений, которые могут появляться на границах кристаллитов в наших керамических порошках и которые трудно обнаружить с помощью рентгеновских исследований (рентгеноаморфная фаза). Рассматривались варианты включений NiTiO₃, NiO, металлического Ni и соединения BaNiO_{3-δ}. Анализ спектров EXAFS показал, что варианты с включениями NiTiO₃, NiO и металлического Ni весьма незначительно улучшают согласие расчетных и экспериментальных спектров EXAFS, поскольку доля второй фазы составляет от 0.001 до 0.017, т.е. близка к нулю (при анализе в качестве параметров, описывающих локальную структуру второй

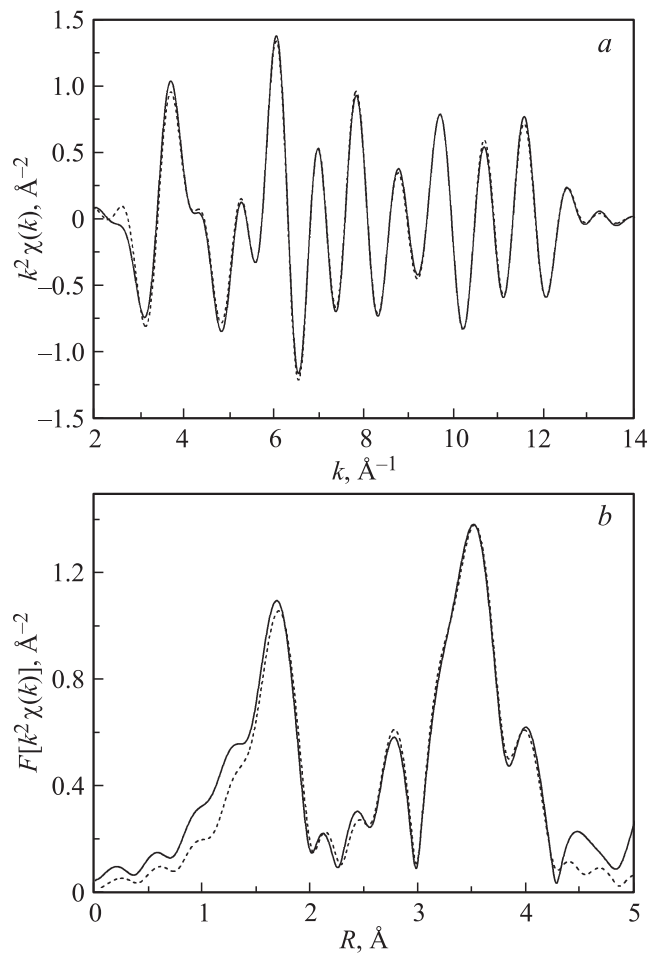


Рис. 3. Спектры EXAFS в k - (a) и R -представлении (b) для образца Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(Ni). Сплошные линии — эксперимент, штриховые линии — результат подгонки, проводившейся в области $k = 3–12.4 \text{ \AA}^{-1}$ и $R = 1–4.3 \text{ \AA}$.

фазы, использовались параметры, найденные из анализа спектров EXAFS чистых индивидуальных фаз). При этом значение R -фактора составляло около 0.066.

Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров было получено для модели, в которой в качестве второй фазы выступает $\text{BaNiO}_{3-\delta}$. Для этой модели значение R -фактора уменьшается более чем на порядок по сравнению с рассмотренными выше моделями (табл. 3). На рис. 3 показаны характерный спектр EXAFS $k^2\chi(k)$ для образца $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (3% Ni) и его Фурье-трансформанта $F(R)$, которые сравниваются с результатами расчетов в рамках указанной модели. К сожалению, сильная дефектность $\text{BaNiO}_{3-\delta}$, состав ($0 \leq \delta \leq 1$) которого зависит от температуры и парциального давления кислорода при его получении, не позволяла использовать при анализе экспериментальные спектры EXAFS. Поэтому моделирование структуры $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ проводилось из первых принципов с использованием структурной модели BaNiO_3 . Результаты подгонки приведены в табл. 3. Самым важным в этой модели является то, что величина S_0^2 наконец стала близкой к значениям, найденным для эталонных соединений. Если учесть, что вторая фаза образована индивидуальным соединением никеля, а основной фазой является твердый раствор с концентрацией никеля менее 3%, то исходя из отношений вкладов двух фаз (величин S_0^2) можно оценить отношение объемов этих фаз, примерно равное 1:50. Заметим, что расстояние 2.438 Å, которое в [12,13] мы связывали с кислородом, на самом деле соответствует межатомным расстояниям Ni–Ni в $\text{BaNiO}_{3-\delta}$.

Отметим, что крайние соединения для фазы $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ — BaNiO_2 и BaNiO_3 — имеют сходную локальную структуру. Она состоит из одномерных цепочек Ni–Ni, простирающихся вдоль одной из осей, с довольно коротким расстоянием Ni–Ni (около 2.4 Å) и двумя или тремя атомами O, располагающимися рядом с этой короткой связью. Когда атомов два, они располагаются так, что образуются сложенные гармошкой квадраты NiO_4 , а когда атомов три, то они образуют треугольники, центр которых находится на середине связи Ni–Ni. Когда число атомов кислорода промежуточное, как это имеет место в $\text{BaNiO}_{3-\delta}$, атомы будут располагаться в случайных положениях рядом с цепочками Ni–Ni. Дальнего порядка в расположении этих атомов не будет, и они будут сильно разупорядочены. Это объясняет очень большие значения факторов Дебая–Уоллера до атомов кислорода во второй фазе и практическую невозможность наблюдения выделений этой фазы на рентгенограммах. Хотя для моделирования дефектной фазы $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ при анализе спектров EXAFS можно использовать любую из двух обсуждаемых фаз, нами была выбрана фаза BaNiO_3 .

В заключение обсудим наблюдаемое в наших образцах уменьшение параметра решетки при легировании. Согласно нашим измерениям, в легированных никелем образцах параметр решетки уменьшается на 0.14% по сравнению с нелегированным материалом. Проведенные

нами расчеты изменения параметра кубической решетки при легировании дали следующие результаты для концентрации никеля 6.25%: +0.522% для комплекса Ni^{2+} с удаленной вакансией, –0.095% для комплекса Ni^{2+} с ближайшей вакансией и –0.74% для Ni^{4+} в узле решетки. Видно, что предложенная нами модель комплекса с удаленной вакансией не очень хорошо согласуется с рентгеновскими данными. Следует, однако, заметить, что уменьшение параметра решетки наблюдалось и в легированном никелем SrTiO_3 , в котором никель входил в решетку в виде иона Ni^{4+} . Учитывая, что среднее зарядовое состояние в наших образцах равно $\sim 2.5+$, можно предположить, что часть никеля в них находится в зарядовом состоянии $4+$. На то, что в образцах может быть более короткое расстояние Ni–O, указывает систематическое появление решений с таким коротким расстоянием (табл. 3). К сожалению, подгонка спектров EXAFS с одновременным учетом трех моделей локального окружения не представляется возможной из-за слишком большого числа подгоночных параметров.

6. Заключение

Методом XAFS-спектроскопии исследовано локальное окружение и зарядовое состояние примеси никеля в кубическом $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Анализ спектров XANES показал, что среднее зарядовое состояние атомов Ni составляет $\sim 2.5+$. Анализ спектров EXAFS с учетом результатов расчетов геометрии дефектов из первых принципов позволил установить, что атомы Ni входят в узлы B решетки перовскита, а компенсация разности зарядов Ni^{2+} и Ti^{4+} осуществляется в основном за счет удаленных вакансий кислорода. Кроме того, на основании анализа спектров EXAFS обнаружено, что заметная часть никеля в образце находится в виде рентгеноаморфной второй фазы $\text{BaNiO}_{3-\delta}$. Измерение параметра решетки и его сопоставление с результатами компьютерного моделирования показывают, что уменьшение объема элементарной ячейки при легировании может свидетельствовать о присутствии в образцах небольшой концентрации ионов Ni^{4+} в узлах B . Полученные результаты могут представлять интерес для создания на основе исследованного материала нового типа преобразователей солнечной энергии, использующих объемный фотовольтаический эффект.

Авторы выражают глубокую благодарность коллективу BESSY за предоставленную возможность проведения исследований и техническую поддержку.

Список литературы

- [1] Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. Наука, М. (1992). 208 с.
- [2] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran. Appl. Phys. Lett. **25**, 233 (1974).
- [3] M. Qin, K. Yao, Y.C. Liang. Appl. Phys. Lett. **93**, 122904 (2008).

- [4] M. Alexe, D. Hesse. *Nature Commun.* **2**, 256 (2011).
- [5] G. Blasse, P.H.M. de Korte, A. Mackor. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1499 (1981).
- [6] J.W. Bennett, I. Grinberg, A.M. Rappe. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17409 (2008).
- [7] G.Y. Gou, J.W. Bennett, H. Takenaka, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **83**, 205115 (2011).
- [8] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 545 (2009).
- [9] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1289 (2010).
- [10] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. В сб.: Тез. докл. XIX Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-19). М. (2011). С. 116.
- [11] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, В.Ф. Козловский, А. Ерко. В сб.: Тез. докл. VIII Национал. конф. „Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-, био-, инфо-, когнитивные технологии“. М. (2011). С. 347.
- [12] I.A. Sluchinskaya, A.I. Lebedev, A. Erko. *J. Adv. Dielect.* **3**, 1350031 (2013).
- [13] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. *ФТТ* **56**, 442 (2014).
- [14] R.M. Glaister, H.F. Kay. *Proc. Phys. Soc.* **76**, 763 (1960).
- [15] Y.C. Huang, W.H. Tuan. *Mater. Chem. Phys.* **105**, 320 (2007).
- [16] F. Boujelben, F. Bahri, C. Boudaya, A. Maalej, H. Khemakhem, A. Simon, M. Maglione. *J. Alloys Compd.* **481**, 559 (2009).
- [17] S.K. Das, R.N. Mishra, B.K. Roul. *Solid State Commun.* **191**, 19 (2014).
- [18] R. Böttcher, H.T. Langhammer, T. Müller. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 115903 (2011).
- [19] E. Duverger, B. Jannot, M. Maglione, M. Jannin. *Solid State Ion.* **73**, 139 (1994).
- [20] Y.C. Huang, W.H. Tuan. *J. Electroceram.* **18**, 183 (2007).
- [21] J.Q. Huang, P.Y. Du, W.J. Weng, G.R. Han. *J. Electroceram.* **21**, 394 (2008).
- [22] Y. Kumar, Md A. Mohiddon, A. Srivastava, K.L. Yadav. *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* **16**, 390 (2009).
- [23] Th.W. Kool, S. Lenjer, O.F. Schirmer. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 496214 (2007).
- [24] S. Lenjer, R. Scharfschwerdt, Th.W. Kool, O.F. Schirmer. *Solid State Commun.* **116**, 133 (2000).
- [25] А.И. Лебедев, И.А. Случинская. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80**, 1171 (2016).
- [26] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. *Ferroelectrics* **501**, 1 (2016).
- [27] H.T. Langhammer, T. Müller, T. Walther, R. Böttcher, D. Hesse, E. Pippel, S.G. Ebbinghaus. *J. Mater. Sci.* **51**, 10429 (2016).
- [28] S. Geprägs, A. Brandlmaier, M. Opel, R. Gross, S.T.B. Goennenwein. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 142509 (2010).
- [29] C. Pecharroman, F. Esteban-Betegon, J.F. Bartolome, S. Lopez-Esteban, J.S. Moya. *Adv. Mater.* **13**, 1541 (2001).
- [30] W.H. Tuan, S.S. Chen. *Ferroelectrics* **381**, 167 (2009).
- [31] IFEFFIT project home page, <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>
- [32] FEFF project home page, <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- [33] K.F. Garrity, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Comput. Mater. Sci.* **81**, 446 (2014).
- [34] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [35] A.V. Postnikov, A.I. Poteryaev, G. Borstel. *Ferroelectrics* **206**, 69 (1998).
- [36] M. McQuarrie. *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 444 (1955).