04,09

Влияние легирования ниобием на локальную структуру и зарядовое состояние атомов Co в $SrTiO_3$

© А.И. Лебедев, И.А. Случинская

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

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 21 марта 2026 г.
В окончательной редакции 26 мая 2026 г.
Принята к публикации 2 июня 2026 г.

Методом XAFS-спектроскопии в комплексе с расчетами из первых принципов проведены исследования образцов $SrTiO_3$, одновременно легированных примесями кобальта и ниобия. Показано, что дополнительное легирование образцов донорной примесью Nb приводит к уменьшению зарядового состояния атомов кобальта до $+2$, которое сопровождается увеличением расстояния Co–O до ближайших атомов кислорода, в согласии с расчетами из первых принципов. При этом примесные атомы Co занимают узлы Ti и являются центральными. Обнаружен эффект подавления образования вакансий кислорода при легировании $SrTiO_3$(Co) атомами ниобия. Расчеты из первых принципов показывают, что определяющую роль в наблюдаемых локальных искажениях положений окружающих кобальт атомов в ячейке играет кулоновское взаимодействие ионов с локальными электрическими полями, создаваемыми неизоэлектронными примесями Nb. Показана возможность управления магнитным моментом атомов Co путем направленного изменения параметра решетки.

Ключевые слова: XAFS-спектроскопия, перовскиты, примеси, расчеты из первых принципов

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63567.9288

1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам титанат стронция и твердые растворы на его основе представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения и являются предметом интенсивных исследований [1]. Легирование $SrTiO_3$ примесями $3d$-элементов позволяет расширить возможности его использования в микроэлектронике за счет изменения его диэлектрических, электрических, оптических и магнитных свойств.

При легировании образцов $SrTiO_3$ примесью кобальта, замещающего Ti в узле B структуры перовскита, в них было обнаружено появление ферромагнетизма при комнатной температуре. Полученные методом лазерного осаждения тонкие пленки $SrTiO_3$(Co), дополнительно легированные донорной примесью La для получения металлической проводимости и отожженные в восстановительной атмосфере, демонстрируют ферромагнетизм при 300 K при концентрации кобальта 1.5–2 % [2,3]. Позже в тонких пленках легированного кобальтом $SrTiO_3$ с полупроводниковыми свойствами, выращенных методами лазерного осаждения или молекулярно-лучевой эпитаксии, был обнаружен ферромагнетизм при 300 K при концентрации примеси > 14 % [4,5]. Однако в пленках $SrTiO_3$, содержащих 2 % Co и солегированных 0.5–1 % Nb, ферромагнетизм отсутствовал вплоть до температуры 5 K [6]. Теоретические исследования [5,7,8] указывают на то, что кроме магнитной примеси Co большую роль в возникновении ферромагнетизма в $SrTiO_3$ играют вакансии кислорода, неизбежно возникающие в связи с необходимостью компенсации разности в зарядовых состояниях атомов Co и Ti.

Актуальность исследований $SrTiO_3$(Co) связана также с его широким применением в качестве ионного проводника. Нелегированный титанат стронция не является ионным проводником, однако при его легировании некоторыми примесями (в частности, кобальтом) в нем возникают вакансии кислорода, электрически компенсирующие разность валентностей титана и замещающих его примесей, и он становится кислород-ионным проводником. Такой материал с концентрацией 25–35 % Co оказывается перспективным для применения в кислород-проводящих мембранах — системах выделения кислорода из воздуха или смесей кислорода с другими газами [9].

Ионный проводник $SrTiO_3$(Co), легированный только кобальтом, одновременно является и дырочным проводником и характеризуется смешанной дырочно-ионной проводимостью. По сравнению с железом, широко используемым при создании топливных элементов, кобальт демонстрирует более высокую каталитическую активность, что позволяет работать при более низких температурах. Одновременное легирование $SrTiO_3$(Co) донорными примесями (ниобий является донорной примесью) позволяет сделать его пригодным для изготовления анодов [10] и катодов [11] топливных элементов, хотя и требует тщательного подбора концентраций кобальта и донорных примесей для достижения высокой химической стойкости при работе в окислительной и восстановительной атмосферах. Кроме сказанного, для

нанокристаллического $SrTiO_3(Co)$ была продемонстрирована его высокая эффективность при получении водорода с помощью фотоэлектрохимического расщепления воды [12].

Наконец, магнитные примеси 3*d*-элементов могут входить в узел *A* и становиться там нецентральными (как было показано ранее, это происходит в случае примесей Mn [13–15], Fe [16,17] и Co [18,19]). Тогда $SrTiO_3$ может приобретать свойства магнетоэлектрического стекла, в котором возникающие при низких температурах неупорядоченные полярное и магнитное состояния сосуществуют одновременно, приводя к магнитоэлектрическому взаимодействию. Такое состояние ранее наблюдалось в $SrTiO_3$, легированном примесью Mn [20]. Это создает возможность управления свойствами таких материалов магнитным полем.

Сама по себе примесь Nb в титанате стронция интересна тем, что при сильном легировании ниобием ($\sim 20\,\%$) материал характеризуется достаточно высокой термоэлектрической добротностью ($ZT = 0.37$) [21].

Подробно свойства легированного кобальтом $SrTiO_3$ были описаны в наших более ранних публикациях [18,19]. В этих работах методом XAFS-спектроскопии были исследованы локальная структура и зарядовое состояние примеси кобальта в $SrTiO_3$. Было показано, что кобальт может входить в оба узла решетки перовскита, причем его зарядовое состояние в узле *A* равно +2, а в узле *B* — +3. Также было обнаружено, что примесь Co в узле *A* является нецентральной примесью, а ее смещение из узла решетки составляет ~ 1.0 Å. Расчеты из первых принципов показали, что изолированный ион Co^{3+} в узле *B* является диамагнитным, а ион Co^{2+} в узле *A* находится в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$). Меняя условия синтеза, можно целенаправленно изменять соотношение концентраций атомов кобальта в узлах *A* и *B*. В частности, были найдены условия синтеза образцов $SrTiO_3(Co)$, при которых кобальт преимущественно замещает атомы в узле *A*.

Для того, чтобы разобраться в явлениях, наблюдающихся при легировании титаната стронция кобальтом и его компенсации ниобием, необходимо знать микроскопическую структуру образующихся дефектов. В частности, важно понять роль примесных атомов Nb в эволюции структурных дефектов в $SrTiO_3(Co)$ и найти пути направленного управления положением, зарядовым и магнитным состояниями атомов Co. Эту информацию можно получить, исследуя образцы с помощью метода XAFS-спектроскопии, сочетая его с результатами моделирования структуры дефектов из первых принципов для более надежной идентификации структуры образующихся дефектов.

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы $SrTiO_3$ с отклонением от стехиометрии в сторону избытка стронция, легированные кобальтом с концентрацией примеси 3 %, а также образцы с той же концентрацией Co, одновременно легированные 6 % Nb, получались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили $SrCO_3$ и нанокристаллический TiO_2, полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500 °C. В качестве легирующих добавок использовались $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и предварительно синтезированная фаза колумбита $CoNb_2O_6$, полученного из Co_3O_4 и Nb_2O_5 при 1100 °C. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались в ацетоне в агатовой ступке и отжигались на воздухе в корундовых тиглях при 1100 °C в течение четырех часов. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались в тех же условиях в течение четырех часов. Часть образцов дополнительно отжигалась на воздухе при 1500 °C в течение двух часов. Все полученные образцы были темно-коричневого цвета. При введении ниобия темно-коричневый цвет порошка $SrTiO_3(Co)$ становился светлым, приобретая оранжевый оттенок.

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околокраевой структуры (XANES) записывались в режиме флуоресценции в окрестности *K*-края поглощения Co (7.709 keV) при 300 K на станции KMC-2 на источнике синхротронного излучения BESSY (Германия). Полученные после отжига образцы дополнительно перетирались в ступке и наносились на поверхность ленты типа скотч. Необходимая для оптимальной записи спектров толщина образцов достигалась путем многократного складывания ленты (обычно требовалось восемь слоев). Излучение монохроматизировалось двухкристальным монохроматором $Si_{1-x}Ge_x$ с ориентацией (111). Интенсивность падающего на образец излучения измерялась с помощью ионизационной камеры, интенсивность флуоресцентного излучения — кремниевым дрейфовым детектором RÖNTEC, работавшим в энергодисперсионном режиме. Обработка спектров XAFS осуществлялась с помощью пакета программ IFEFFIT [22]. Измерения на эталонных образцах $CoNb_2O_6$ и $LaCoO_3$, в которых атомы Co имеют близкое локальное окружение (атомы располагаются в центрах октаэдров), проводились в аналогичных условиях. Для каждого образца записывалось несколько спектров, которые независимо обрабатывались, а полученные зависимости $\chi(k)$ затем усреднялись. Из-за низкой концентрации примеси в образцах поправки на самопоглощение флуоресцентного излучения в образце не вводились. Детали обработки данных приведены в [23].

Расчеты геометрии, а также магнитной и электронной структуры кобальтсодержащих примесных центров проводились из первых принципов с использованием программы ABINIT [24] в приближении LDA+*U* на 80-атомных кубических сверхъячейках, в которых один из ионов Ti^{4+} в узле *B* решетки перовскита замещался ионом кобальта. Для изменения зарядового состояния кобальта в сверхъячейку могли вводиться акцепторные атомы Rb_{Sr} или донорные атомы Nb_{Ti} или F_O, располагавшиеся на максимальном удалении от кобальта, а

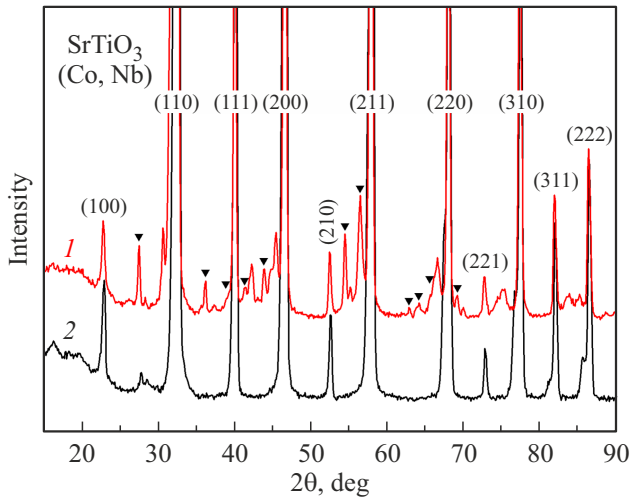


Рис. 1. Дифрактограммы образца $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$, отожженного при температуре 1100 °C (*1*) и 1500 °C (*2*). Треугольниками обозначены рефлексы фазы TiO_2.

также вакансии кислорода как в ближайшем окружении примесного атома, так и на удалении от него. Для описания атомов с частично заполненной *d*-оболочкой использовались PAW-псевдопотенциалы [25]. Значения параметров, описывающих кулоновское и обменное взаимодействие внутри *d*-оболочки, полагались равными $U = 5$ eV и $J = 0.9$ eV.

3. Результаты

3.1. Рентгеновские измерения

Рентгенофазовый анализ образцов $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$, легированных только кобальтом и отожженных при 1100 и 1500 °C, показал, что все исследованные образцы были однофазными и имели кубическую структуру перовскита при 300 K. Наблюдаемое уменьшение параметра решетки в этих образцах по сравнению с нелегированным $SrTiO_3$ указывает на образование твердого раствора [18].

Рентгеновские исследования образцов $SrTiO_3$, одновременно легированных Co и Nb, показали, что они также имеют кубическую структуру перовскита при 300 K (рис. 1). Образцы $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$, отожженные при 1500 °C, были однофазными. Для образцов того же состава, но отожженных при 1100 °C, на дифрактограммах наблюдались дополнительные рефлексы, идентификация которых по базе данных PCPDFWIN указывает, что большинство их принадлежит фазе рутила TiO_2 (треугольники рядом с кривыми). Несколько линий, в частности, линию около $2\theta = 31°$, идентифицировать не удалось. Параметр решетки в образце $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$, отожженном при 1500 °C, равен 3.9032(3) Å, что на 0.01 Å больше, чем в образце, легированном только кобальтом [18].

3.2. Спектры XANES

Для определения зарядового состояния примеси Co в образцах $SrTiO_3$ положение краев поглощения в спектрах XANES образцов $SrTiO_3$(Co) с отклонением от стехиометрии в сторону избытка стронция и образцов, одновременно легированных Co и Nb, сравнивалось с положением краев в эталонных соединениях $CoNb_2O_6$ (двухвалентный кобальт) и $LaCoO_3$ (трехвалентный кобальт). Спектры XANES образцов, отожженных при 1100 °C и 1500 °C, и эталонных соединений показаны на рис. 2.

Видно, что края поглощения в образцах $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$ не зависят от температуры отжига и практически совпадают с краем поглощения эталонного образца $LaCoO_3$. Это позволяет сделать вывод о том, что примесь Co в этих образцах находится в зарядовом состоянии, близком к +3.

В образцах $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$ происходит сдвиг края поглощения в низкоэнергетическую область, причем при температуре отжига 1500 °C сдвиг оказывается сильнее. Расхождение кривых XANES для образцов, отожженных при 1100 и 1500 °C, подтверждает, что отожженные при 1100 °C образцы не достигли термодинамического равновесия. Сдвиг кривых свидетельствует о реакции восстановления кобальта при легировании ниобием, при котором его зарядовое состояние становится близким к +2.

3.3. Данные расчетов из первых принципов

Для построения структурных моделей, необходимых для анализа спектров EXAFS, было проведено моделирование из первых принципов структур различных возможных кобальтсодержащих центров с разной валентностью кобальта. При обработке спектров EXAFS этот подход позволяет исключить из рассмотрения те конфигурации атомов, которые приводят к физически несостоятельным моделям или противоречат другим (магнитным, оптическим, электрическим) свойствам исследуемых образцов. Таким образом, совместный анализ спектров EXAFS с расчетами из первых принципов позволяет увеличить достоверность идентификации примесных центров.

Моделирование примесных центров с примесными атомами кобальта, располагающимися в узле *A* (узлы атомов Sr) структуры перовскита, было проведено ранее в работах [18,19].

Моделирование примесных центров с трехвалентным кобальтом в узле *B* (узлы атомов Ti) предполагает существование дефектов, компенсирующих разность зарядов ионов Co^{3+} и Ti^{4+}. Расчеты для изолированного иона Co^{3+} в узле *B*, в которых дополнительный электрон поставлялся удаленным донорным атомом F в узле кислорода (см. табл. 1), показали, что наименьшую энергию имеет низкоспиновое состояние ($S = 0$). Этот результат, однако, противоречил наблюдаемому в эксперименте

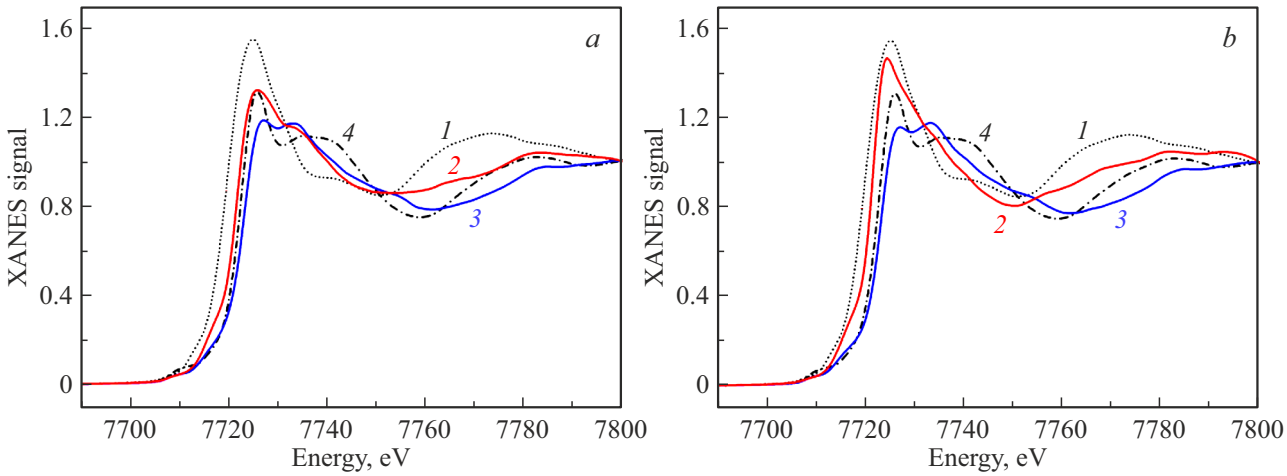


Рис. 2. Спектры XANES образцов $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$ (*2*) и $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$ (*3*), отожженных при 1100 (*a*) и 1500 °C (*b*). *1* и *4* — спектры эталонных образцов $CoNb_2O_6$ и $LaCoO_3$.

Таблица 1. Локальное окружение ионов Co в различных теоретических моделях по результатам расчетов из первых принципов. Для искаженных структур приведены средние значения расстояний, исключения — искажения в первой координационной сфере для ян-теллеровских центров

Модель	Магнитный момент S	Координационная сфера				
		1	2	3	4	5
Изолированный ион Co^{3+} в узле B (компенсация F)	0	1.905 (6O)	3.352 (8Sr)	3.801 (6Ti)	4.355 (24O)	5.509 (12Ti)
Co^{3+}–ближняя V_O–Rb_{Sr}	1	1.909	3.398	3.897	4.351	5.511
Co^{3+}–Nb_{Ti}	0	1.932	3.254	3.902	4.364	5.518
Co^{3+} — ближняя V_O–Co^{3+}	1	1.877	3.347	3.871	4.338	5.474
Co^{2+} — удаленная V_O (LS, искажение Яна–Теллера)	1/2	$4 \times 1.929 + 2 \times 2.025$	3.325	3.810	4.380	5.515
Co^{2+} — ближняя V_O	1/2	1.929	3.377	3.862	4.338	5.512
Co^{2+}–$2Nb_{Ti}$ (HS)	3/2	2.030	3.315	3.883	4.394	5.541
Co^{2+}–$2Nb_{Ti}$ (LS, искажение Яна–Теллера)	1/2	$4 \times 1.944 + 2 \times 2.078$	3.301	3.859	4.383	5.533

парамагнетизму легированных кобальтом образцов, поэтому более адекватной моделью примесного центра мы посчитали комплекс Co^{3+} с ближайшей вакансией кислорода [18]. Сравнение расчетного расстояния 1.909 Å для этой модели (табл. 1) с полученным из обработки спектров EXAFS расстоянием 1.919 ± 0.015 Å (табл. 2) показывает, что они неплохо согласуются между собой.

Моделирование примесных центров с двухвалентным кобальтом в узле B, получающихся при компенсации атомов кобальта примесями ниобия или вакансиями кислорода, показали, что разные центры характеризуются разными расстояниями Co–O в первой координационной сфере. Кроме того, эти центры имеют разный магнитный момент. При этом высокоспиновое состояние изолированного иона Co^{2+} возникает только при его компенсации донорными атомами Nb; при компенсации иона Co^{2+} удаленными вакансиями кислорода высокоспиновая конфигурация релаксирует в низкоспиновое состояние. Отметим, что для изолированного иона Co^{2+}, компенсированного двумя атомами Nb_{Ti}, возможны две устойчивые конфигурации — высокоспиновая и низкоспиновая, причем для последней характерно слабое ян-теллеровское искажение, сопровождаемое удлинением октаэдра. Из этих двух конфигураций энергетически более выгодной оказывается высокоспиновая конфигурация. Для комплекса Co^{2+} с вакансией кислорода характерно то, что комплекс с ближайшей вакансией кислорода энергетически намного (на 529 meV) более выгоден

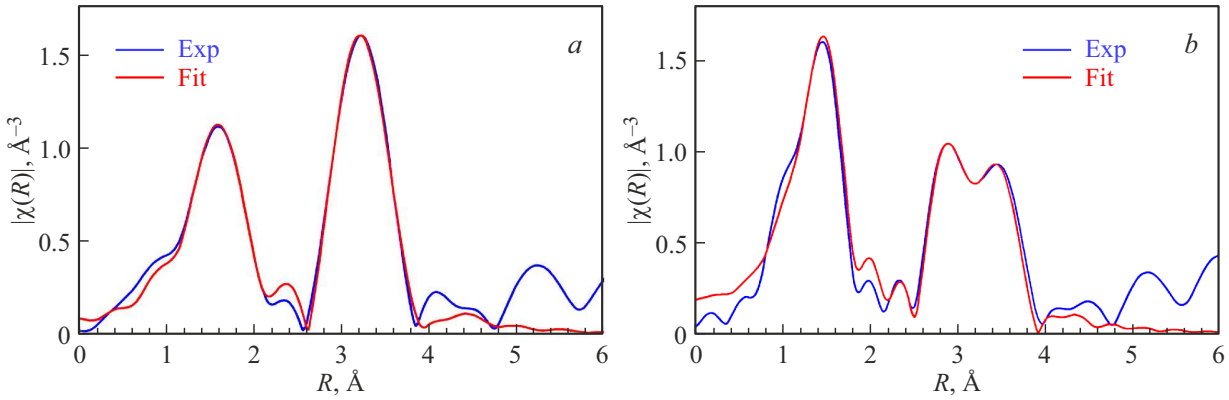


Рис. 3. Сравнение Фурье-трансформант экспериментального (exp) и подгоночного (fit) спектров EXAFS для образцов $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$, отожженного при 1500 °C (*a*), и $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$, отожженного при 1100 °C (*b*). Подгонка спектров осуществлялась в диапазоне 0.8–4.1 Å.

по сравнению с комплексом с удаленной вакансией. Для изолированного иона Co^{2+}, компенсированного удаленной вакансией кислорода, также характерно слабое янтеллеровское искажение. Ионы Co^{3+}, появляющиеся при невысокой концентрации доноров Nb, обладают нулевым магнитным моментом.

Из-за небольшого систематического занижения межатомных расстояний, характерного для приближения LDA, для сравнения с экспериментом все приведенные в табл. 1 расстояния были скорректированы на масштабирующий коэффициент, равный отношению экспериментального параметра решетки в объемном $SrTiO_3$ к расчетному. Поскольку при введении примесных атомов кубическая симметрия сверхъячейки практически всегда понижается, в таких случаях в таблице приводится среднее значение расстояний до окружающих атомов в данной координационной сфере.

3.4. Спектры EXAFS

Для определения структурного положения и локального окружения примеси Co в $SrTiO_3$ был проведен анализ спектров EXAFS. При анализе данных и выборе структурной модели учитывалось зарядовое состояние, определенное из измерений XANES.

Сравнение амплитуд Фурье-трансформант экспериментальных спектров с расчетными спектрами EXAFS для образца $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$, отожженного при 1500 °C, и образца $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$, отожженного при 1100 °C, показаны на рис. 3. Образец $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$, отожженный при 1100 °C, мы выбрали для того, чтобы максимально избежать возможности внедрения кобальта в узлы *A*. К сожалению, образец $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$, отожженный при 1100 °C, был неоднофазным, поэтому для сравнения мы использовали образец, отожженный при 1500 °C. По данным XANES в этих образцах атомы Co находятся в разных зарядовых состояниях. Сравнение спектров EXAFS сравниваемых образцов показывает их качественное различие.

Для всех образцов $SrTi_{0.97}Co_{0.03}O_3$, в которых кобальт является трехвалентным [19], неплохое согласие между экспериментальными спектрами и рассчитанными кривыми было получено для модели, в которой ион Co^{3+} замещает Ti^{4+} с образованием удаленной вакансии кислорода, и для модели, в которой ион Co^{3+} замещает Ti^{4+} с образованием ближайшей вакансии кислорода. Наш выбор в пользу второй модели (рис. 3, *b*) был связан с тем, что согласно расчетам, приведенным в разделе 3.3, магнитный момент в первой модели отсутствует, что противоречит наблюдаемому в эксперименте парамагнетизму. Кроме того, хотя расстояния до координационных сфер мало различались между собой, во второй модели параметр S_0^2, учитывающий многоэлектронные эффекты и неупругое рассеяние, оказался ближе к значению этого параметра в эталонных соединениях.

Анализ спектров EXAFS показывает, что в образцах $SrTi_{0.91}Co_{0.03}Nb_{0.06}O_3$ атомы Co^{2+} входят в узлы Ti и являются центральными (то есть занимают узлы решетки без смещения). Расстояния Co–O в первой координационной сфере увеличиваются по сравнению с не содержащими Nb образцами ($R_{Co-O} = 2.025$ Å, см. табл. 2), что коррелирует с выводом об изменении зарядового состояния примесей, сделанного из анализа спектров XANES. Что касается расстояний до второй и третьей координационных сфер, то они, наоборот, уменьшаются (табл. 2). Сравнение полученных расстояний с моделями, рассмотренными в разделе 3.3, показывает, что единственной моделью, которая описывает экспериментальные данные, является модель с изолированным ионом Co^{2+}, заряд которого компенсирован двумя атомами Nb. Модель иона Co^{2+} с ближайшей вакансией характеризуется более коротким расстоянием Co–O.

4. Обсуждение результатов

В более ранних работах при обсуждении свойств легированного кобальтом $SrTiO_3$ считалось, что су-

Таблица 2. Параметры локального окружения атомов кобальта, полученные из обработки спектров EXAFS. R_i — расстояние до i-ой координационной сферы, σ_i^2 — фактор Дебая-Уоллера для i-ой координационной сферы, S_0^2 — фактор, учитывающий многочастичные эффекты в центральном атоме

Параметр	1-я сфера	2-я сфера	3-я сфера
Образец с 3 % Co и 6 % Nb (отжиг при 1500 °C)			
S_0^2	0.791 ± 0.314		
R_i	2.026 ± 0.028	3.386 ± 0.034	3.876 ± 0.052
σ_i^2	0.0065 ± 0.0052	0.0079 ± 0.0050	0.0088 ± 0.0054
Образец с 3 % Co (отжиг при 1100 °C)			
S_0^2	0.898 ± 0.136		
R_i	1.919 ± 0.015	3.371 ± 0.014	3.886 ± 0.014
σ_i^2	0.0055 ± 0.0025	0.0055 ± 0.0016	0.0026 ± 0.0014

щественную роль в этих свойствах играют вакансии кислорода, появляющиеся для компенсации разности электрических зарядов ионов Ti и Co. В наших исследованиях мы обнаружили качественное изменение локального окружения кобальта при легировании ниобием, состоящее в исчезновении ближайших вакансий кислорода. Как следует из расчетов энергий различных комплексов (раздел 3.3), вакансиям выгодно располагаться рядом с атомами кобальта. В наших условиях отжига термодинамическое равновесие между изолированными и связанными вакансиями устанавливается за минуты [26], что много меньше продолжительности отжигов, и поэтому отсутствие вакансий в локальном окружении кобальта означает, что в объеме образца их очень мало. Таким образом, с точки зрения легирования, солегирование ниобием оказывается более эффективным способом компенсации зарядового состояния кобальта по сравнению с компенсацией вакансиями: по-видимому, энергия образования вакансии кислорода превышает энергию, необходимую для внедрения двух атомов ниобия. Практическое значение этого результата состоит в том, что легирование ниобием должно ослаблять ионную проводимость, то есть оказывать негативное влияние на свойства топливных элементов. Поскольку в топливные элементы на основе $SrTiO_3$(Co) при изготовлении обычно одновременно вводятся и ионы кобальта, и донорные примеси, это означает, что вопрос об оптимальном легировании таких материалов требует тщательного рассмотрения.

В полученных результатах наблюдается еще один интересный эффект. Это систематическое уменьшение расстояний до второй и третьей координационных сфер, контрастирующее с увеличением расстояния до первой сферы. Эффект обнаруживается как в расчетах, так и в эксперименте (в пределах ошибок измерения). Этот результат находится в кажущемся противоречии с увеличением экспериментального и расчетного параметра решетки (для модели с двумя атомами Nb увеличение параметра решетки составляет 0.012 Å по сравнению с нелегированным $SrTiO_3$). Расчетное увеличение расстояния для первой координационной сферы составляет примерно 0.07 Å, а уменьшение расстояний для второй и третьей координационных сфер — соответственно 0.06 Å и 0.03 Å.

Известно, что характер химической связи в титанате стронция носит смешанный ионно-ковалентный характер. Для выяснения роли этих двух типов химической связи в наблюдаемом явлении нами было рассчитано распределение парциальной плотности электронов вдоль осей четвертого порядка, при выборе иона кобальта в качестве начала отсчета в кристалле, одновременно легированном кобальтом и ниобием. На рис. 4 показана парциальная плотность электронов, полученная путем усреднения по трем направлениям кубической решетки квадратов модулей волновых функций в точке Γ двадцати ветвей электронного спектра вблизи вершины валентной зоны. Эти ветви определяют преобладающий вклад в химическую связь. Видно, что максимумы электронной плотности сконцентрированы на p-орбиталях атомов кислорода. Важной особенностью этого распределения оказывается асимметрия плотности электронов на p-орбиталях. Мы объясняем ее поляризующим действием, которое оказывают примесные атомы Nb на характер распределения электрического поля в элементарной ячейке. Действительно, области, занимаемые ионами Co^{2+} в нашей структуре, несут на себе избыточный отрицательный заряд по сравнению с регулярным зарядом ионов Ti^{4+}, тогда располагающиеся на максимальном удалении от ионов кобальта узлы, занимаемые ионами Nb^{5+}, несут на себе положительный заряд. Электроны на p-орбиталях атомов кислорода чувствуют возникающее электрическое поле и, перераспределяясь на p-орбиталях, частично экранируют его. Из рисунка следует, что проявление ковалентности, которое является причиной аномального увеличения борновских эффективных зарядов в $SrTiO_3$, состоит не

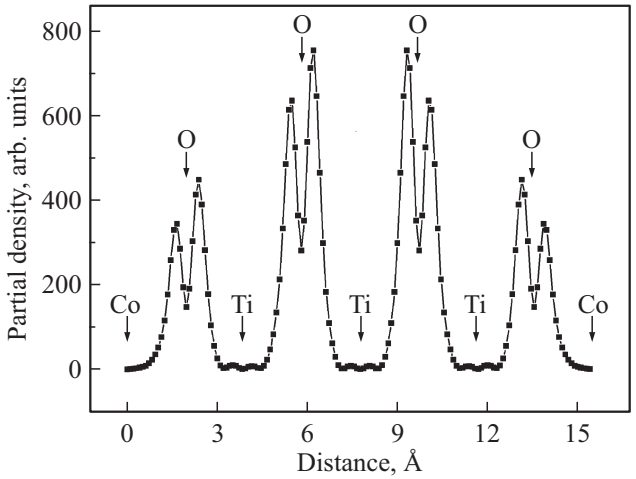


Рис. 4. Парциальная плотность валентных электронов вдоль цепочки Co–O–Ti–O–Ti–O–Ti–O–Co, ориентированной в направлении оси [001]. Стрелками указаны положения атомов в цепочке.

в возникновении пиков электронной плотности вблизи центров химических связей (как это наблюдается в кремнии), а в перераспределении плотности зарядов на p-орбиталях атомов кислорода. Это означает, что реальная картина сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах перовскитов оказывается ближе к ранее предлагавшейся модели нелинейных сильно поляризуемых ионов кислорода [27].

Из распределения электронной плотности на рис. 4 следует, что изменение электронной плотности на участке Ti–O атомной цепочки у атома кислорода, ближайшего в цепочке к атому кобальта, является не очень сильным. Это означает, что вклад ковалентного взаимодействия в наблюдаемое сокращение соответствующей длины связи Ti–O (на 0.1 Å) не столь велик. С другой стороны, электростатическое притяжение положительно заряженных ионов Sr^{2+} и Ti^{4+} к области локального отрицательного заряда вокруг атома Co может быть достаточно сильным, что и приводит к уменьшению соответствующих расстояний. Таким образом, мы приходим к выводу, что именно кулоновское взаимодействие ионов с модуляциями электростатического потенциала, порождаемого внедрением в решетку неизоэлектронных примесей, является главной причиной статических искажений положений атомов, обнаруживаемых как в расчетах, так и в эксперименте.

Расчеты, проведенные ранее другими авторами, показали, что для появления ферромагнетизма в $SrTiO_3$(Co) необходим двухвалентный кобальт. Наши расчеты показывают, что магнитный момент такого иона может быть даже выше, чем для трехвалентного иона в комплексе с вакансией кислорода (см. табл. 1). Удивительным при этом оказался тот факт, что наибольший магнитный момент ($S = 3/2$) имеют ионы двухвалентного кобальта при компенсации Nb, тогда как двухвалентный кобальт в комплексе с ближайшей вакансией имеет магнитный момент $S = 1/2$. Закономерности в появлении низкоспинового и высокоспинового состояний в случае трехвалентного кобальта обсуждались ранее в работе [28], в которой было показано, что они связаны с конкуренцией между обменной энергией Хунда и величиной кристаллического поля. Поскольку величина кристаллического поля зависит от расстояния между атомом кобальта и ближайшими лигандами, изменения в локальном окружении могут приводить к изменениям магнитного момента атома. Так, теоретические расчеты влияния деформации на магнитную конфигурацию иона кобальта в $LaCoO_3$ [29] действительно подтверждают этот эффект. Согласно нашим расчетам (согласующимся с экспериментом) параметр решетки в $SrTiO_3$ уменьшается при введении вакансий кислорода и увеличивается при легировании ниобием. При этом из-за увеличения расстояния Co–O кристаллическое поле ослабевает, уровень $d_{x^2-y^2}\uparrow$ оказывается ниже уровней $d_{xz}\downarrow$, $d_{yz}\downarrow$, и высокоспиновое состояние становится энергетически более выгодным. Это и объясняет природу обнаруженного изменения магнитного момента иона кобальта.

5. Выводы

Проведены комплексные исследования образцов $SrTiO_3$, одновременно легированных кобальтом и ниобием, с помощью XAFS-спектроскопии и расчетов из первых принципов. Они позволили получить достоверную информацию о локальной структуре и зарядовом состоянии примеси Co в узле B в $SrTiO_3$ в зависимости от условий синтеза и легирования донорной примесью ниобия. Дополнительное легирование образцов донорной примесью Nb приводит к уменьшению зарядового состояния атомов кобальта до $+2$, которое сопровождается увеличением расстояния между примесным атомом и ближайшими атомами кислорода, в согласии с расчетами из первых принципов. Показано, что легирование ниобием подавляет образование вакансий кислорода. По данным расчетов из первых принципов определяющую роль в наблюдаемых в эксперименте локальных искажениях положений атомов в ячейке играет кулоновское взаимодействие ионов с локальными электрическими полями, создаваемыми неизоэлектронными примесями. Показано, что конкуренция между эффектами кристаллического поля и обменным взаимодействием может приводить к резкому увеличению магнитного момента примеси кобальта при увеличении параметра решетки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллективу BESSY за предоставленную возможность проведения измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Strontium Titanate: Synthesis, Properties and Uses. Editors: A. Tkach, P. Vilarinho. Nova Science Pub. Inc., NY (2019). ISBN: 978-1-53615-437-5

[2] Y.G. Zhao, S.R. Shinde, S.B. Ogale, J. Higgins, R.J. Choudhary, V.N. Kulkarni, R.L. Greene, T. Venkatesan, S.E. Lofland, C. Lanci, J.P. Buban, N.D. Browning, S. Das Sarma, A.J. Millis. Appl. Phys. Lett. **83**, *11*, 2199 (2003).

[3] G. Herranz, R. Ranchal, M. Bibes, H. Jaffrès, E. Jacquet, J.-L. Maurice, K. Bouzehouane, F. Wyczisk, E. Tafra, M. Basletic, A. Hamzic, C. Colliex, J.-P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert. Phys. Rev. Lett. **96**, *2*, 027207 (2006).

[4] L. Bi, H.-S. Kim, G.F. Dionne, C.A. Ross. New J. Phys. **12**, *4*, 043044 (2010).

[5] A.B. Posadas, C. Mitra, C. Lin, A. Dhamdhere, D.J. Smith, M. Tsoi, A.A. Demkov. Phys. Rev. B **87**, *14*, 144422 (2013).

[6] S.X. Zhang, S.B. Ogale, D.C. Kundaliya, L.F. Fu, N.D. Browning, S. Dhar, W. Ramadan, J.S. Higgins, R.L. Greene, T. Venkatesan. Appl. Phys. Lett. **89**, *1*, 012501 (2006).

[7] J.M. Florez, S.P. Ong, M.C. Onbaşli, G.F. Dionne, P. Vargas, G. Ceder, C.A. Ross. Appl. Phys. Lett. **100**, *25*, 252904 (2012).

[8] C. Mitra, C. Lin, A.B. Posadas, A.A. Demkov. Phys. Rev. B **90**, *12*, 125130 (2014).

[9] Y. Liu, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, D.N. Mueller, O. Guillon. J. Eur. Ceram. Soc. **38**, *15*, 5058 (2018).

[10] X. Li, H. Zhao, N. Xu, X. Zhou, C. Zhang, N. Chen. Int. J. Hydrog. Energy **34**, *15*, 6407 (2009).

[11] C. Jia, Q. Ma, M. Han, W. Wang, N.H. Menzler, O. Guillon. ECS Trans. **91**, *1*, 1291 (2019).

[12] A. Mishra, H. Parangusan, J. Bhadra, Z. Ahmed, S. Mallick, F. Touati, N. Al-Thani. Environ. Prog. Sustain. Energy **42**, *6*, e14186 (2023).

[13] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. Appl. Phys. Lett. **86**, *17*, 172902 (2005).

[14] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. Письма в ЖЭТФ **89**, *9*, 545 (2009).

[15] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, *9*, 1289 (2010).

[16] И.А. Случинская, А.И. Лебедев. ФТТ **64**, *3*, 345 (2022).

[17] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. Ferroelectrics **604**, *1*, 116 (2023).

[18] И.А. Случинская, А.И. Лебедев. ФТТ **61**, *3*, 521 (2019).

[19] I.A. Sluchinskaya, A.I. Lebedev. J. Alloys Compd. **820**, 153243 (2020).

[20] V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Phys. Rev. Lett. **101**, *16*, 165704 (2008).

[21] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto. Appl. Phys. Lett. **87**, *9*, 092108 (2005).

[22] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. J. Am. Chem. Soc. **113**, *14*, 5135 (1991).

[23] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. Phys. Rev. B **55**, *22*, 14770 (1997).

[24] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius *et al.* (всего 53 автора) Comput. Phys. Commun. **205**, 106 (2016).

[25] K.F. Garrity, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Comput. Mater. Sci. **81**, 446 (2014).

[26] Y. Yoshiyama, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka. J. Phys. Chem. C **126**, *9*, 4415 (2022).

[27] H. Bilz, G. Benedek, A. Bussmann-Holder. Phys. Rev. B **35**, *10*, 4840 (1987).

[28] G. Blasse. J. Appl. Phys. **36**, *3*, 879 (1965).

[29] M. Rotter, Z.-S. Wang, A.T. Boothroyd, D. Prabhakaran, A. Tanaka, M. Doerr. Sci. Rep. **4**, 7003 (2014).

Редактор Е.Ю. Флегонтова