

# Локальное окружение примеси свинца в титанатах бария, стронция и кальция по данным XAFS-спектроскопии

© А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко\*, А.А. Велигжанин\*\*, А.А. Чернышов\*\*

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

\* BESSY GmbH, Berlin, Germany

\*\* Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 21 августа 2008 г.)

Методом XAFS-спектроскопии исследовано локальное окружение примесных атомов свинца в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ . Показано, что в  $\text{BaTiO}_3$ , находящемся как в полярной, так и в неполярной фазе, и в  $\text{SrTiO}_3$  атомы Pb смещены из узла  $A$  решетки на  $\sim 0.15 \text{ \AA}$ ; в  $\text{CaTiO}_3$  такое смещение отсутствует. Большие значения фактора Дебая–Уоллера ( $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}^2$ ) для атомов в первой координационной сфере свинца, найденные для всех трех кристаллов, указывают на искажение кислородного окружения атомов Pb. Появление указанных особенностей объяснено тем, что химическая связь Pb–O имеет заметную ковалентную составляющую, и атом Pb может образовать прочные связи только с четырьмя из 12 окружающих атомов кислорода. Полученные данные использованы для определения основных факторов, ответственных за появление сегнетоэлектрического фазового перехода в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  и увеличение температуры Кюри в  $\text{BaTiO}_3$  при легировании свинцом.

Проект выполнен при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-01436).

PACS: 61.10.Ht, 61.72.Dd, 77.84.Dy

## 1. Введение

Сегнетоэлектрики со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  находят широкое применение в современной электронике. Как известно, замещение атомов в этих кристаллах значительно влияет на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ , а в виртуальных сегнетоэлектриках типа  $\text{SrTiO}_3$  оно может приводить к появлению сегнетоэлектричества [1]. Оптимизация свойств твердых растворов сегнетоэлектриков тесно связана с пониманием природы происходящих в них фазовых переходов (ФП). Однако, несмотря на большой накопленный экспериментальный материал, остается ряд нерешенных проблем, в частности, связанных с пониманием микроскопических механизмов влияния примесей на фазовые переходы в твердых растворах перовскитов.

Одним из мощных современных методов исследования структуры материалов на микроскопическом уровне является изучение тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения — XAFS-спектроскопия. Исследования перовскитов этим методом выявили ранее неизвестные особенности их локальной структуры, важные для понимания механизма происходящих в них ФП [2–10]. Однако единственным твердым раствором на основе  $\text{SrTiO}_3$ , изученным с помощью XAFS-спектроскопии, был твердый раствор  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  [10]. Можно надеяться, что использование метода XAFS-спектроскопии для исследования кристаллов титаната стронция, легированного различными примесями, поможет прояснить причину возникновения сегнетоэлектричества в этих материалах.

Твердые растворы на основе  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  с примесью Pb в настоящее время используются для создания пьезоэлектрических устройств и нелинейных элементов СВЧ-техники. Однако и с научной точки зрения примесь Pb в титанатах со структурой перовскита является интересным объектом исследований благодаря особенностям своей электронной структуры [11]. Из литературных данных известно, что введение свинца в матрицы  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  вызывает увеличение температуры ФП. Однако до сих пор остается непонятным, почему среди различных примесей, радиус которых меньше радиуса бария, свинец является единственной примесью, которая повышает температуру ФП в  $\text{BaTiO}_3$  [12].

Настоящая работа посвящена исследованию локального окружения примесных атомов свинца в титанатах бария, стронция и кальция методом XAFS-спектроскопии. Результаты исследования трех матриц с привлечением литературных данных о влиянии примеси свинца на параметр решетки и температуру ФП позволят определить основные факторы, ответственные за увеличение температуры ФП в кристаллах при легировании свинцом.

## 2. Эксперимент

Измерения рентгеновских спектров поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и оклокраевой структуры (XANES) проводились на источнике синхротронного излучения BESSY (энергия пучка 1.7 GeV; ток в пучке до 290 mA) на станции КМС-2

и на источнике синхротронного излучения „Сибирь-2“ (энергия 2.5 GeV; ток 100 mA) в Курчатовском центре синхротронного излучения на станции СТМ. Первые спектры были получены на станции СТМ, на которой в качестве монохроматора использовался монокристалл Si(111), а регистрация спектров проводилась с помощью двух скинтилляционных детекторов, измерявших интенсивность рассеянного фольгой падающего на образец пучка ( $I_0$ ) и интенсивность флуоресцентного излучения образца ( $I_f$ ). Измерения проводились при 300 K на  $L_{III}$ -крае Pb (13.055 keV) и  $K$ -крае Sr (16.105 keV).

Более детальные измерения были проведены в BESSY, где монохроматизация излучения осуществлялась двухкристалльным монохроматором из  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  с ориентацией (111), интенсивность падающего на образец излучения измерялась ионизационной камерой, а интенсивность флуоресцентного излучения регистрировалась  $p-i-n$ -диодом. Помимо измерений спектров EXAFS на  $L_{III}$ -крае Pb при 300 K, на образцах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  была изучена температурная зависимость спектров EXAFS при нагревании до температуры 490 K, которая превышала температуру сегнетоэлектрического ФП в кристалле. Эти измерения проводились в высокотемпературной камере с бериллиевым окном. Кроме этого, в BESSY была изучена структура XANES на  $K$ -крае Ti (4.966 keV) при 300 K с регистрацией флуоресцентного излучения титана кремниевым дрейфовым детектором, работающим в энергодисперсионном режиме.

Исследованные в работе образцы  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.05; 0.1$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.02; 0.2$ ) и  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) были получены оксалатным методом [13], основанным на сосаждении малорастворимых двойных солей  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})[\text{TiO}](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из водных растворов. В качестве исходных компонентов использовались  $\text{K}_2[\text{TiO}](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нитраты бария, кальция, стронция и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  со степенью чистоты чда или хч. Полученный осадок отжигался на воздухе в закрытом корундовом тигле в печи при температуре 540–750°C в течение 2–72 h. Преимуществом оксалатного метода является возможность получения образцов строго стехиометрического состава при невысокой температуре, что особенно важно при работе с такой летучей примесью, как Pb.

Концентрация свинца в образцах выбиралась в соответствии с фазовыми диаграммами систем  $\text{SrTiO}_3(\text{CaTiO}_3, \text{BaTiO}_3)\text{—PbTiO}_3$  [11,12]. При выборе состава твердого раствора мы исходили из требования, чтобы твердые растворы при 300 K находились в неполярной фазе. Исключение составлял твердый раствор на основе титаната бария, который при комнатной температуре при всех концентрациях свинца находится в сегнетоэлектрической фазе.

Однофазность образцов контролировалась рентгеновским методом. Полученные образцы представляли собой нанокристаллические порошки с размером областей когерентного рассеяния  $\sim 250$  Å. Малый размер

кристаллитов приводит к уширению всех рефлексов, что затрудняет точное определение параметров решетки. Тем не менее по характеру расщепления или уширения рефлексов был сделан вывод о том, что образцы  $\text{Ca}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$  и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$  находятся соответственно в орторомбической ( $a = 5.576$  Å,  $b = 7.836$  Å,  $c = 5.503$  Å), тетрагональной ( $\bar{a} = 3.999$  Å) и кубической ( $a = 3.912$  Å) фазах.

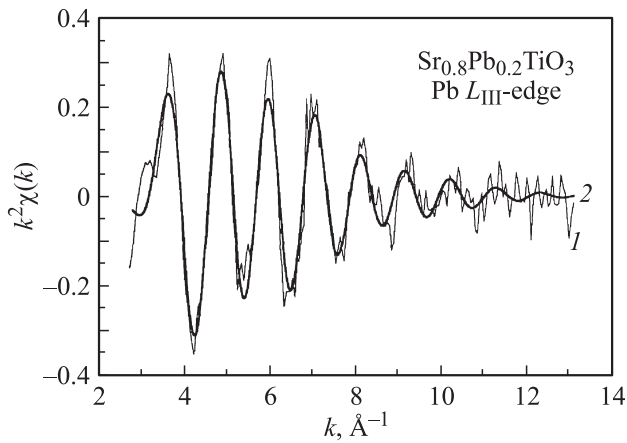
Выделение функции EXAFS из спектров возбуждения флуоресценции  $\mu(E) = I_f/I_0$  (здесь  $E$  — энергия рентгеновского кванта) осуществлялось традиционным способом [14]. После вычитания фона перед краем поглощения с помощью сплайнов выделялась гладкая часть спектра  $\mu_0(E)$  и рассчитывалась зависимость  $\chi = (\mu - \mu_0)/\mu_0$  как функция волнового вектора фотоэлектрона  $k = (2m(E - E_0)/\hbar^2)^{1/2}$ . За начало отсчета энергии  $E_0$  принималась энергия, отвечающая точке перегиба на кривой  $\mu(E)$ . Для каждого образца записывалось 2–4 спектра, которые затем независимо обрабатывались, а полученные зависимости  $\chi(k)$  усреднялись. Из полученных кривых  $\chi(k)$  с помощью прямого и обратного преобразования Фурье с использованием модифицированного окна Хэмминга выделялась информация о первых двух координационных сферах. Путем подгонки расчетного спектра

$$\chi(k) = \frac{(-1)^l}{k} \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{R_j^2} f(k, \pi) \times \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)} - 2k^2 \sigma_j^2\right) \sin[2kR_j + 2\delta_l(k) + \varphi_j(k)]$$

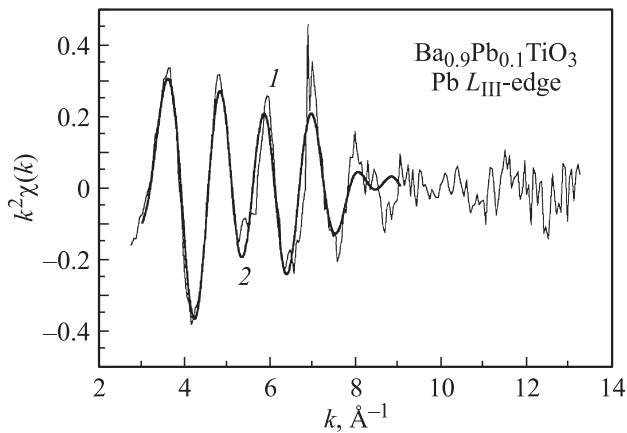
к экспериментальной кривой (метод наименьших квадратов, весовой множитель  $k^2$ ) находились значения расстояний  $R_j$  и факторов Дебая–Уоллера  $\sigma_j^2$  для каждой из координационных сфер ( $j = 1, 2$ ), а также величина коррекции начала отсчета энергий  $dE_0$ . Координационные числа  $N_j$  полагались равными известным для структуры перовскита, параметр  $S_0^2$ , учитывающий многоэлектронные эффекты и неупругое рассеяние, считался подгоночным параметром, орбитальный момент  $l$  определялся краем поглощения ( $l = 0$  для  $K$ -края,  $l = 1$  для  $L$ -края). Теоретические зависимости амплитуды обратного рассеяния  $f(k, \pi)$ , фазы рассеяния  $\varphi_j(k)$ , фазы вылета фотоэлектрона  $\delta_l(k)$  и длины свободного пробега  $\lambda(k)$  рассчитывались с помощью программы FEFF [15]. Общее число подгоночных параметров составляло шесть при числе независимых параметров в данных  $N_{\text{ind}} = 2\Delta k \Delta R / \pi = 12 - 16$ .

### 3. Результаты

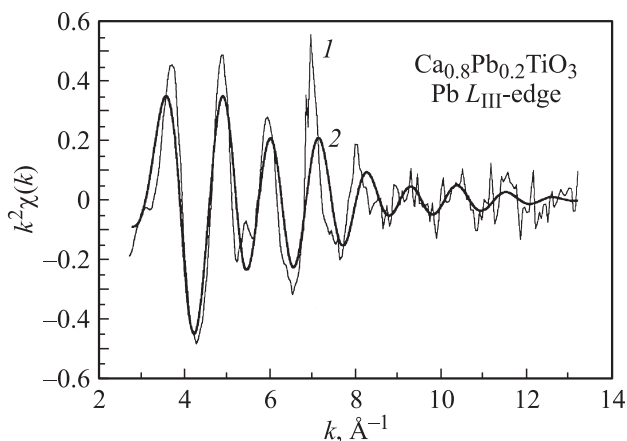
Зависимости  $k^2\chi$  от  $k$ , полученные из эксперимента, и их наилучшие расчетные аппроксимации для образцов  $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$  и  $\text{Ca}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$  представлены на рис. 1–3.



**Рис. 1.** Зависимость  $k^2\chi$  от  $k$  для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ , полученная из эксперимента (1), и ее наилучшая теоретическая аппроксимация (2).



**Рис. 2.** Зависимость  $k^2\chi$  от  $k$  для  $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ , полученная из эксперимента (1), и ее наилучшая теоретическая аппроксимация (2).



**Рис. 3.** Зависимость  $k^2\chi$  от  $k$  для  $\text{Ca}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ , полученная из эксперимента (1), и ее наилучшая теоретическая аппроксимация (2).

Анализ этих данных показал, что, несмотря на различие исходных матриц, локальное окружение атомов свинца в них качественно похоже. Сравнение спектров с расчетными спектрами, полученными в предположении, что атомы Pb замещают атомы либо в узлах А, либо в узлах В, показало, что атомы свинца располагаются в узлах А. Во всех трех исследованных системах сигнал EXAFS формируется в основном атомами второй координационной сферы (Ti), находящимися на расстоянии 3.31–3.46 Å, в то время как сигнал от ближайших атомов кислорода в первой координационной сфере ( $R \sim 2.7$  Å) сильно подавлен (фактор Дебая–Уоллера  $\sigma_1^2 = 0.05\text{--}0.1$  Å<sup>2</sup> неожиданно высок по сравнению с величиной 0.01 Å<sup>2</sup>, характерной для других оксидов).

Близость расстояний до первой и второй координационных сфер в структуре перовскита делает невозможным их разделение при Фурье-фильтрации в  $R$ -пространстве, а данные для третьей координационной сферы сильно искажаются присутствием каналов многократного рассеяния. Расщепление расстояний до всех координационных сфер при возможном выходе атома Pb из узла решетки может приводить к тому, что число подгоночных параметров, необходимых для описания искаженной структуры, станет больше числа независимых параметров в данных  $N_{\text{ind}}$ . Поэтому для количественного определения структурных параметров было решено ограничиться двумя ближайшими координационными сферами и анализировать данные в рамках моделей, в которых локальные искажения структуры описывались бы минимальным числом параметров.

Чтобы не увеличивать число подгоночных параметров, при анализе данных для  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  предполагалось, что искажения решетки (орторомбическое или тетрагональное) невелики, и использовалась упрощенная модель, в которой решетка считалась кубической.

Первой моделью для количественного определения локальных искажений была модель, в которой допускалось только смещение атомов Pb вдоль оси четвертого порядка при фиксированном положении остальных атомов. Анализ данных в рамках этой модели (см. таблицу) обнаруживает небольшое смещение атомов свинца из узлов решетки в случае  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  и необычно высокие значения тепловых факторов Дебая–Уоллера для связей Pb–O (полученные после вычитания статического фактора Дебая–Уоллера, вызванного смещением атома Pb из узла) во всех трех исследованных системах. В титанате кальция смещение атома Pb обнаружено не было. Для  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  смещение атома Pb из узла неудивительно, поскольку при 300 К образцы находятся в сегнетоэлектрической фазе. Однако это смещение сохранялось и при нагревании образцов выше температуры ФП. Таким образом, полученные результаты указывают на нецентральность атомов Pb в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$ . В пользу нецентральности свинца в титанате бария свидетельствует также и тот

Структурные параметры, полученные при обработке данных EXAFS в рамках трех моделей ( $i = 1, 2$  — номера координационных сфер)

Структурные параметры	Образец					
	$Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ( $x = 0.05, 0.1$ )		$Sr_{0.8}Pb_{0.2}TiO_3$		$Ca_{0.8}Pb_{0.2}TiO_3$	
	$R_i, \text{Å}$	$\sigma_i^2, \text{Å}^2$	$R_i, \text{Å}$	$\sigma_i^2, \text{Å}^2$	$R_i, \text{Å}$	$\sigma_i^2, \text{Å}^2$
Модель 1						
1 (Pb–O)	2.82	0.16	2.76	0.11–0.13	2.70	0.12
2 (Pb–Ti)	3.46	0.009	3.39	0.002–0.005	3.31	0.019
Смещение Pb	0.145		0.13–0.14		0	
Модель 2						
1 (Pb–O)	2.82	0.019	2.76	0.022	2.70	0.014
2 (Pb–Ti)	3.46	0.009	3.39	0.009	3.31	0.016
Смещение Pb	0.42–0.46		0.40		0.40	
Смещение Ti	0.27–0.32		0.28		0.40	
Модель 3						
1 (Pb–O)	2.82	0.008–0.011	2.76	0.016	2.70	0.015
2 (Pb–Ti)	3.46	0.012–0.041	3.39	0.011	3.31	0.014
Смещение Pb	~ 0.06		0.09		0	
Угол поворота, °	13		12		12	

факт, что полученное нами смещение Pb относительно Ti в полярной фазе (0.14 Å) приблизительно втрое больше по сравнению со смещением Ba относительно Ti в нелегированном BaTiO<sub>3</sub> [12]. Недостатком обсуждаемой модели является то, что она не объясняет причины anomalно большого теплового фактора Дебая–Уоллера для первой координационной сферы (Pb–O).

Второй рассмотренной моделью является модель, в которой при фиксированном положении атомов кислорода допускалось независимое смещение атомов Pb и Ti вдоль оси четвертого порядка. Результаты анализа данных в рамках этой модели представлены в таблице. Из таблицы следует, что смещение атомов Pb относительно атомов Ti в Sr<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> и Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, как и в первой модели, составляет 0.12–0.15 Å. В случае Ca<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> в пределах ошибки эксперимента сдвиг атома свинца относительно титана отсутствует. При этом для достижения хорошего согласия между расчетными и экспериментальными спектрами атомы Pb и Ti должны выходить из узлов на 0.3–0.4 Å.

Большое смещение атомов титана относительно атомов кислорода, полученное при анализе данных в рамках второй модели, должно проявляться в спектрах XANES на K-крае титана. Дело в том, что интенсивность предкраевой линии, связанной с запрещенными в дипольном приближении переходами 1s → 3d(e<sub>g</sub>) этого атома, очень чувствительна к смещению атома из центра кислородного октаэдра [16]. Поэтому было решено дополнительно исследовать эти спектры.

Спектры тонкой структуры, записанные в области XANES на K-крае титана, представлены на рис. 4. Видно, что интенсивность перехода 1s → 3d(e<sub>g</sub>) при энергии

4969 eV в SrTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> практически не меняется при замещении части атомов Sr и Ba на Pb, хотя интенсивность этой линии в BaTiO<sub>3</sub> заметно выше, чем в SrTiO<sub>3</sub>. Отсутствие влияния примеси свинца на интенсивность перехода 1s → 3d(e<sub>g</sub>) свидетельствует о том, что легирование кристаллов свинцом не сопровождается увеличением смещения атомов титана из центров кислородных октаэдров. Более высокая интенсивность этих переходов в BaTiO<sub>3</sub> связана с тем, что при 300 K образец находится в сегнетоэлектрической фазе, в которой атомы Ti немного смещены из центров октаэдров, и в конечном состоянии для оптических переходов появляется заметная доля 2p-состояний кислорода.

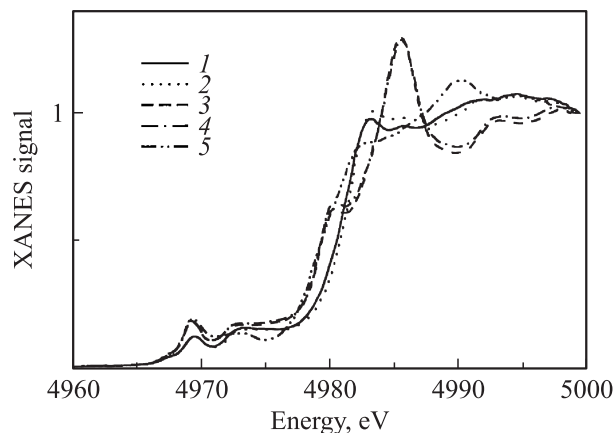


Рис. 4. Спектры XANES, записанные на K-крае Ti для различных образцов, 1 — Sr<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>, 2 — Sr<sub>0.98</sub>Pb<sub>0.02</sub>TiO<sub>3</sub>, 3 — Ba<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>, 4 — Ba<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>, 5 — Ca<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>.

Интересно, что интенсивная линия  $1s \rightarrow 3d$ -переходов характерна и для  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ , хотя нелегированный титанат кальция испытывает только структурный ФП, сопровождающийся разворотом и небольшой деформацией кислородных октаэдров при сохранении centrosymmetricного положения титана. Мы предполагаем, что это может быть связано либо с существованием локального беспорядка в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ , который проявляется в появлении комбинационного рассеяния первого порядка в кубической фазе [17], либо с присутствием в наших образцах некоторой доли аморфной фазы, для которой характерно существование четырех- и пятикратно координированного титана [18].

Вывод о несущественном смещении титана из центра кислородного октаэдра, следующий из данных XANES, не согласуется с большими смещениями атома Ti, полученными во второй модели. Поэтому была рассмотрена третья модель, в которой было учтено возможное вращение кислородных октаэдров.

В третьей модели предполагалась возможность одно-временного смещения атомов свинца из узлов вдоль оси четвертого порядка и поворота кислородных октаэдров при фиксированном положении атомов титана. Считалось, что характер разворотов кислородных октаэдров аналогичен происходящему в низкотемпературной фазе  $\text{SrTiO}_3$ . Поскольку характер разворотов кислородных октаэдров при высокотемпературном структурном ФП в  $\text{CaTiO}_3$  сложнее, чем в  $\text{SrTiO}_3$ , получаемые в рамках этой модели параметры для  $\text{CaTiO}_3$  могут быть не вполне точны количественно, но качественно правильно оценивают величину искажений. Результаты анализа спектров EXAFS в рамках третьей модели представлены в таблице. Как следует из таблицы, в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  атомы свинца смещены из узла решетки, однако величина смещения немного меньше, чем для первых двух моделей. В случае  $\text{CaTiO}_3$  в пределах ошибки эксперимента смещение атомов Pb отсутствует. В отличие от второй модели эта модель не противоречит результатам анализа данных XANES. Что касается величин углов разворота, то они согласуются с литературными данными только для  $\text{CaTiO}_3$ ; в  $\text{SrTiO}_3$  они превышают наблюдаемые в эксперименте углы в  $\sim 6$  раз, а в  $\text{BaTiO}_3$  развороты вообще должны отсутствовать (нет структурного ФП).

Заметим, что рассмотренные выше модели для количественного анализа искажений локальной структуры учитывали лишь наиболее простые и очевидные искажения; реальные искажения могут быть сложнее, в частности, они могут включать релаксацию решетки вокруг примесного атома и деформацию кислородных октаэдров. Однако число варьируемых параметров при этом резко возрастает, и их количественное определение из данных EXAFS становится проблематичным. Тем не менее рассмотренные модели позволяют оценить возможность различных искажений локальной структуры в твердых растворах и прийти к определенным выводам о причинах появления сегнетоэлектрического ФП в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  и увеличения  $T_c$  в  $\text{BaTiO}_3$  при легировании свинцом.

## 4. Обсуждение результатов

Свойства изовалентной примеси, замещающей в решетке атом А, отличаются от свойств замещающего атома. Во-первых, примесь деформирует решетку вокруг себя и вызывает изменение параметра кристаллической решетки. Во-вторых, электронные характеристики замещающего и замещаемого атомов (поляризуемость, электроотрицательность и т.п.) различаются. В-третьих, характер химической связи между примесным атомом и локальным окружением может отличаться от химической связи в исходной решетке. Каждый из указанных факторов может влиять на условия возникновения сегнетоэлектричества и температуру ФП в легированном кристалле.

Сопоставим полученные нами результаты с известными данными о влиянии примеси Pb на температуру  $T_c$  в трех рассматриваемых матрицах. Как известно из литературных данных [1,11,12], легирование всех трех матриц свинцом приводит к увеличению температуры Кюри, причем в  $\text{BaTiO}_3$  при легировании параметр кристаллической решетки уменьшается, а в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  — увеличивается.

Рассмотрим влияние первого (размерного) фактора на температуру сегнетоэлектрического ФП. Влияние вызванного легированием изменения параметра решетки на  $T_c$  можно в первом приближении рассматривать как эффект всестороннего сжатия или растяжения исходной матрицы. Поскольку сжатие кристалла обычно понижает температуру сегнетоэлектрического ФП, легирование кристалла атомами большего размера по сравнению с замещаемыми атомами должно приводить к увеличению  $T_c$ , а легирование атомами меньшего размера — к уменьшению  $T_c$ . Поскольку ионный радиус  $\text{Pb}^{2+}$  меньше радиуса  $\text{Ba}^{2+}$ , уменьшение параметра решетки  $\text{BaTiO}_3$  при легировании свинцом должно вызывать понижение температуры Кюри. Это противоречит наблюдаемому в эксперименте возрастанию  $T_c$  при легировании  $\text{BaTiO}_3$  свинцом [12]. С другой стороны, наши экспериментальные данные указывают на нецентральность свинца в  $\text{BaTiO}_3$ . Поэтому естественно сделать вывод о том, что причиной возрастания  $T_c$  в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  является именно нецентральность свинца, которая компенсирует понижение температуры ФП, вызываемое „размерным“ фактором.

В случае  $\text{SrTiO}_3$  ионный радиус  $\text{Sr}^{2+}$  меньше радиуса  $\text{Pb}^{2+}$ , и температура Кюри в соответствии с обсуждаемым „размерным“ эффектом должна возрастать при легировании свинцом. Наши экспериментальные данные указывают на нецентральность свинца в  $\text{SrTiO}_3$ . Поэтому нельзя сделать однозначный вывод о том, какой из двух факторов („размерный“ эффект или нецентральность) определяет возрастание  $T_c$  при легировании  $\text{SrTiO}_3$  свинцом.

В титанате кальция в наших экспериментах не наблюдается нецентральности свинца. Ее отсутствие, по видимому, связано с тем, что атом Pb оказывается сильно „зажат“ в решетке. Поскольку ионный радиус  $\text{Pb}^{2+}$

заметно больше радиуса  $\text{Ca}^{2+}$ , а нецентральность Pb отсутствует, возрастание  $T_c$  при легировании  $\text{CaTiO}_3$  свинцом можно объяснить только увеличением параметра решетки.

Кроме смещения атомов Pb из узла A наши эксперименты обнаружили необычно большие значения фактора Дебая–Уоллера для связи Pb–O во всех трех матрицах. Это можно было ожидать в  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ , в которых при понижении температуры происходит структурный ФП, связанный с разворотом кислородных октаэдров (при 300 К титанат кальция уже находится в орторомбической фазе, а в титанате стронция при этой температуре могут проявляться большие тепловые флуктуации, связанные с мягкой модой в R-точке зоны Бриллюэна). Как отмечалось выше, углы разворота, полученные из анализа данных, согласуются с литературными данными только для  $\text{CaTiO}_3$ ; в  $\text{SrTiO}_3$  они намного больше углов, найденных из других экспериментов.

Сложнее всего с помощью разворота октаэдров объяснить большое значение фактора Дебая–Уоллера в легированном  $\text{BaTiO}_3$ , поскольку в титанате бария отсутствует неустойчивость фононного спектра в R-точке зоны Бриллюэна. Объяснение большого значения фактора Дебая–Уоллера смещением титана из центров октаэдров (вторая модель), как уже отмечалось, противоречит данным XANES. Это означает, что кроме разворота октаэдров, по-видимому, существует какая-то другая причина сильного искажения кислородного окружения атома свинца в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ .

По нашему мнению, большая величина фактора Дебая–Уоллера в  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  может быть объяснена деформацией октаэдров, вызванной тем, что возникающая при легировании свинцом химическая связь Pb–O носит преимущественно ковалентный характер [19]. Атом Pb в узле A не может образовать равноценные ковалентные связи со всеми окружающими его атомами кислорода. Поскольку в кислородных соединениях двухвалентного свинца характерное число связей Pb–O равно четырем, смещение свинца из узла с образованием ковалентной связи с четверьмя из 12 окружающих его атомов кислорода может оказаться энергетически выгодным; это одновременно объясняет и нецентральность свинца, и сильное искажение длин связей Pb–O. Эти же рассуждения могут быть использованы и для объяснения завышенных значений фактора Дебая–Уоллера для связи Pb–O в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ .

Таким образом, обсуждая причины возникновения нецентральности атомов, можно сделать вывод о том, что кроме такого очевидного фактора, как различие размеров замещающего и замещаемого атомов, возможно, более важным фактором, приводящим к нецентральности, является изменение характера химической связи между примесью и ее ближайшим окружением. Это изменение может стать причиной нецентральности примесных атомов даже в условиях, когда их размер превышает размер замещаемых атомов (Pb в  $\text{SrTiO}_3$ , Pb и Sn в GeTe [20]).

Заметим, что в наших рассуждениях атом Pb уже нельзя рассматривать как независимый от окружения нецентральный атом, поскольку при смещении атома из узла в результате образования ковалентной связи должно наблюдаться и существенное смещение атомов кислорода. По-видимому, в этом и состоит причина резкого увеличения факторов Дебая–Уоллера в рассматриваемых кристаллах (мы впервые столкнулись с ситуацией, когда величина смещения нецентрального атома не может быть определена из анализа данных EXAFS в первой координационной сфере). Можно ожидать, что из-за смещения атомов кислорода даже при небольшом наблюдаемом смещении атома свинца относительно титана ( $0.15 \text{ \AA}$ ) дипольный момент кластера  $\text{PbO}_{12}$  будет значительным.

Полученные результаты позволяют понять микроскопический механизм влияния примеси свинца на сегнетоэлектрический ФП в трех титанатах. В  $\text{CaTiO}_3$  атом свинца сильно зажат в решетке, и основным эффектом, определяющим увеличение температуры  $T_c$  при легировании, может быть только перестройка фононного спектра (уменьшение частоты мягкой моды в результате увеличения параметра решетки). В  $\text{BaTiO}_3$ , напротив, уменьшение параметра решетки при легировании свинцом исключает вклад „размерного“ фактора, и экспериментально наблюдаемый рост  $T_c$  может быть объяснен только нецентральностью Pb. Увеличение  $T_c$  в этом случае можно объяснить как результат совместного движения дипольных моментов кластеров  $\text{PbO}_{12}$  и  $\text{TiO}_6$ , причем, поскольку по данным XANES величина смещения Ti в кислородных октаэдрах не меняется, дипольные моменты обоих кластеров ориентированы параллельно. Титанат стронция представляет собой промежуточный случай, поскольку и увеличение параметра решетки при легировании, и появление нецентральности свинца в этом материале способствуют экспериментально наблюдаемому возрастанию  $T_c$ .

## 5. Заключение

Методом XAFS-спектроскопии исследовано локальное окружение примеси свинца в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ . В  $\text{BaTiO}_3$ , находящемся как в полярной, так и неполярной фазе, и в  $\text{SrTiO}_3$  атомы Pb смещены из узла A решетки на  $\sim 0.15 \text{ \AA}$ ; в  $\text{CaTiO}_3$  такое смещение отсутствует. Необычно большие значения фактора Дебая–Уоллера для атомов в первой координационной сфере свинца ( $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}$ ), наблюдаемые во всех трех кристаллах, указывают на искажение кислородного окружения атомов Pb, которое связано с деформацией и разворотами октаэдров  $\text{TiO}_6$ .

Причиной нецентральности свинца и сильного искажения его ближайшего окружения является, по нашему мнению, образование химической связи Pb–O, имеющей заметную ковалентную составляющую. Основными факторами, ответственными за появление сегнетоэлектричества и увеличение температуры сегнетоэлектрического

ФП в рассмотренных перовскитах при легировании свинцом, являются „размерный“ фактор — в  $\text{CaTiO}_3$ , нецентральность атомов свинца — в  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{SrTiO}_3$  можно рассматривать как промежуточный случай, поскольку на увеличение  $T_c$  влияют оба указанных выше фактора.

Авторы выражают благодарность В.В. Мищенко за помощь в приготовлении образцов, С.Г. Дорофееву за изготовление высокотемпературной камеры, В.Ф. Козловскому за помощь в проведении рентгеновских измерений и российско-германской лаборатории (RGL) за финансовую поддержку во время проведения измерений в BESSY.

## Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **226**, 133 (1999).
- [2] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E.A. Stern, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **44**, 6700 (1991).
- [3] N. Sicon, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **50**, 13 168 (1994).
- [4] A.I. Frenkel, F.M. Wang, S. Kelly, R. Ingalls, D. Haskel, E.A. Stern, Y. Yacoby. *Phys. Rev. B* **56**, 10 869 (1997).
- [5] V.A. Shuvaeva, D. Zekria, A.M. Glazer, Q. Jiang, S.M. Weber, P. Bhattacharya, P.A. Thomas. *Phys. Rev. B* **71**, 174 114 (2005).
- [6] R.V. Vedrinskii, E.S. Nazarenko, M.P. Lemesheko, V. Nassif, O. Proux, A.A. Novakovich, Y. Joly. *Phys. Rev. B* **73**, 134 109 (2006).
- [7] M.P. Lemesheko, E.S. Nazarenko, A.A. Gonchar, L.A. Reznichenko, T.I. Nedoseykina, A.A. Novakovich, O. Mathon, Y. Joly, R.V. Vedrinskii. *Phys. Rev. B* **76**, 134 106 (2007).
- [8] D. Cao, I.-K. Jeong, R.H. Heffner, T. Darling, J.-K. Lee, F. Bridges, J.-S. Park, K.-S. Hong. *Phys. Rev. B* **70**, 224 102 (2004).
- [9] N. Jaouen, A.C. Dhaussy, J.P. Itié, A. Rogalev, S. Marinel, Y. Joly. *Phys. Rev. B* **75**, 224 115 (2007).
- [10] V. Shuvaeva, Y. Azuma, K. Yagi, H. Terauchi, R. Vedrinski, V. Komarov, H. Kasatani. *Phys. Rev. B* **62**, 2969 (2000).
- [11] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 714 (1997).
- [12] Ф. Иона, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965). 556 с.
- [13] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **56**, 289 (1956).
- [14] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. *Изв. АН. Сер. физ.* **60**, 10, 46 (1996).
- [15] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. *Phys. Rev. B* **44**, 4146 (1991).
- [16] R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, Ph.V. Demekhin, S.V. Urazhdin, J. Phys.: *Cond. Matter* **10**, 9561 (1998).
- [17] V.M. Naik, D. Haddad, R. Naik, J. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, G.W. Auner. *J. Appl. Phys.* **93**, 1731 (2003).
- [18] F. Farges. *Am. Mineralog.* **82**, 36 (1997).
- [19] R.E. Cohen. *Nature* **358**, 136 (1992).
- [20] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 600 (1996).