

08,04

Новая магнитная нецентральная примесь — кобальт в титанате стронция

© И.А. Случинская, А.И. Лебедев

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

E-mail: irinasluch@gmail.com

(Поступила в Редакцию 30 октября 2018 г.)

Методом XAFS-спектроскопии исследованы локальная структура и зарядовое состояние примеси кобальта в SrTiO_3 . Найдены условия синтеза образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$, при которых кобальт преимущественно (до 76%) замещает атомы в узле *A* структуры перовскита. Меняя условия синтеза, можно заметно изменять соотношение концентраций атомов кобальта, входящих в узлы *A* и *B*. Показано, что зарядовое состояние кобальта в узле *A* равно +2, а в узле *B* — +3. Обнаружено, что примесь Co в узле *A* является нецентральной примесью, а ее смещение из узла решетки составляет 1.0 Å. Расчеты из первых принципов показывают, что изолированный ион Co^{3+} в узле *B* является диамагнитным, а ион Co^{2+} в узле *A* находится в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант № 17-02-01068).

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47245.300

1. Введение

Поиск новых магнитных нецентральных примесей, которые могут одновременно приводить к возникновению сегнетоэлектрического и магнитного порядка и магнитоэлектрическому взаимодействию в кристаллах [1], является в настоящее время актуальной задачей. Материалы, обладающие этими свойствами, относятся к мультиферроикам — многофункциональным материалам, открывающим новые возможности для современной электроники и спинтроники.

Очевидно, что для получения мультиферроидных свойств необходимо, чтобы материал обладал магнитным моментом, например, за счет его легирования магнитными примесями. Положение атома в кристаллической решетке и его локальное окружение могут существенно влиять на величину магнитного момента иона. Для атомов *3d* переходных элементов, кроме того, характерна возможность существования их в нескольких зарядовых состояниях, которые зависят от положения атома в решетке, его локального окружения (изолированный атом, комплексы с различными дефектами) и присутствия в образцах других доноров и акцепторов.

Влиять на зарядовое и спиновое состояние можно изменяя условия синтеза. Так, в случае примеси Mn в SrTiO_3 было показано, что на зарядовое состояние и соотношение числа атомов в разных узлах решетки можно влиять, изменяя температуру отжига и стехиометрию образцов (см. [2,3] и ссылки в этих работах). Наши исследования легированного никелем титаната стронция показали, что магнитное состояние Ni зависит от того, какие примесные комплексы он образует при легировании. В случае комплекса $\text{Ni}^{2+}-V_{\text{O}}$ спиновое состояние никеля зависит от расстояния между примесью и вакансией (ближайшая или удаленная вакансия) [4,5].

Недавние эксперименты показали, что SrTiO_3 , легированный кобальтом с концентрацией 14–40%, является ферромагнетиком при 300 К и одновременно диэлектриком [6,7], что встречается сравнительно редко. Это было одной из причин постановки настоящих исследований. Предварительное изучение этого материала указывало на возможность вхождения примеси Co в разные узлы структуры перовскита [8].

Титанат стронция, легированный кобальтом, исследуется давно. Близость кристаллических структур SrTiO_3 и SrCoO_{3-x} (перовскит с дефектностью по кислороду) позволяет предположить существование в этой системе непрерывного ряда твердых растворов. Согласно [9], растворимость кобальта в узле *B* в SrTiO_3 составляет по крайней мере 40%, а в работе [10] сообщалось о приготовлении методом твердофазного синтеза поликристаллических образцов, содержащих до 90% Co. Рентгеновские исследования в последней работе обнаружили при $x > 0.5$ появление дополнительных пиков на рентгенограммах, которые связывались с упорядочением вакансий кислорода. Во всех опубликованных ранее работах предполагалось, что примесный атом кобальта замещает атом титана. Никаких сведений о вхождении кобальта в узел *A* не было.

Для определения зарядового состояния кобальта в $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$ использовались методы ЭПР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), оптическое поглощение, а также изучение околорешеточной структуры в спектрах рентгеновского поглощения (XANES). По данным ЭПР [11] на монокристаллах с 0.2% Co наблюдался сигнал от ионов Co^{4+} в низкоспиновом состоянии ($S = 1/2$), причем величина сигнала резко увеличивалась при предварительном освещении. По-видимому, в

исходном состоянии примесь кобальта в образце является диамагнитной и находится в зарядовом состоянии Co^{3+} . Действительно, исследования спектров оптического поглощения на монокристаллах в работах [11,12] обнаружили линии поглощения, характерные для иона Co^{3+} в октаэдрическом окружении. Исследования методом XPS тонких пленок с концентрацией кобальта от 10 до 50%, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при 550°C [7], позволили сделать вывод о зарядовом состоянии кобальта $2+$. Вывод о том же самом зарядовом состоянии на основании исследований XPS был сделан и для нановолокон $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$ с концентрацией кобальта до 20%, полученных методом электроспиннинга и отожженных при 650°C [13], а также для образцов с 30% Co , полученных методом импульсного лазерного напыления (PLD) [6]. Анализ данных XPS позволил авторам [6] предположить, что примесные атомы Co замещают ионы Ti с образованием вакансий кислорода и что зарядовое состояние Co в пленках ниже, чем в объемных образцах, поскольку пленки выращивались при низком парциальном давлении кислорода. (Поскольку зарядовое состояние кобальта в узле B отличается от заряда иона титана, это предполагает существование в образце компенсирующих дефектов, в частности, вакансий кислорода.)

Следует заметить, что поскольку для атома Co разброс энергий фотоэлектронных пиков превышает величину химического сдвига при изменении зарядового состояния [14], то вывод о его зарядовом состоянии $+2$ в SrTiO_3 в [6,7] был сделан по появлению сильного высокоэнергичного спутанного пика. Однако этот же пик с несколько меньшей интенсивностью присутствует в образцах с трехвалентным кобальтом [15], и поэтому надежность этого способа определения зарядового состояния вызывает вопросы. Косвенным аргументом в пользу появления Co^{2+} в пленках, полученных методом PLD, может служить рост параметра решетки, перпендикулярного плоскости пленки, с увеличением концентрации кобальта [6]. Этот эффект явно отличается от уменьшения параметра решетки при легировании, наблюдаемого в объемных образцах [10,16]. К сожалению, из спектров XANES, записанных на пленках $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$ [6], никаких выводов о зарядовом состоянии кобальта сделано не было.

Для объяснения причин появления ферромагнетизма при комнатной температуре был проведен ряд теоретических исследований [7,17,18], в которых возможная природа этого явления обсуждалась на основе вывода о присутствии в образцах двухвалентного кобальта. Эти исследования показали существенную роль вакансий кислорода, образующих комплексы ион Co^{2+} —ближайшая вакансия, который обладает спиновым моментом.

Исследования магнитных свойств легированных кобальтом образцов SrTiO_3 показало, что методы объемного синтеза обычно не приводят к появлению ферромагнетизма при комнатной температуре [10,16]. В работе [16] в однофазных образцах $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при

$x = 0.35\text{--}0.50$ однако наблюдался другой переход — из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при $15\text{--}26\text{ K}$. Рентгеновские измерения этих образцов, восстановленных в атмосфере 10% $\text{H}_2\text{--Ar}$, обнаружили в них присутствие металлического Co . Напротив, тонкие пленки легированного кобальтом SrTiO_3 с диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами, выращенные методами PLD или МЛЭ, показывают ферромагнетизм при 300 K при высокой концентрации примеси ($> 14\%$) [6,7,19]. Легированные кобальтом тонкие пленки $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$ с металлической проводимостью, отожженные в восстановительной атмосфере, демонстрируют ферромагнетизм при 300 K при существенно более слабом легировании кобальтом ($\sim 2\%$) [20,21].

Обращает на себя внимание то, что свойства образцов существенно зависят от метода их получения. Для образцов, полученных при высоких температурах, характерно наличие трехвалентного кобальта и отсутствие ферромагнетизма. Напротив, в условиях, которые в известной степени можно рассматривать как далекие от равновесия (гидротермальный синтез, лазерное напыление, нановолокна), появляются двухвалентный кобальт и ферромагнетизм при 300 K . Это делает весьма актуальной задачу определения реальной структуры образуемых кобальтом примесных дефектов.

В настоящей работе методами XAFS-спектроскопии исследовано структурное положение и зарядовое состояние магнитной примеси Co в образцах SrTiO_3 , полученных методом твердофазного синтеза с различным отклонением от стехиометрии. Показано, что в зависимости от условий получения атомы кобальта могут входить преимущественно либо в узлы B структуры перовскита в трехвалентном состоянии, либо в узлы A в двухвалентном состоянии, образуя в последнем случае нецентральную примесь в высокоспиновом состоянии. Полученные результаты сопоставляются с результатами расчетов структуры дефектов, проведенных из первых принципов.

2. Образцы, методика эксперимента и расчетов

Образцы SrTiO_3 , легированные кобальтом с концентрацией примеси 2–3% и различным отклонением от стехиометрии, получались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили SrCO_3 , нанокристаллический TiO_2 , полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C , и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались в ацетоне и отжигались на воздухе в корундовых тиглях при 1100°C в течение 4 ч. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались в тех же условиях в течение 4 ч. Часть образцов дополнительно отжигалась на воздухе при 1500 или 1600°C в течение 2 ч. Для введения кобальта в узлы A или B структуры перовскита состав

образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии в сторону избытка титана или стронция. Все полученные образцы были темно-коричневого цвета.

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околорешеточной структуры (XANES) записывались в режиме флуоресценции в окрестности K -края поглощения Co (7.709 keV) при 300 К на станции КМС-2 на источнике синхротронного излучения BESSY (Германия). Излучение монохроматизировалось двухкристальным монохроматором $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с ориентацией (111). Интенсивность падающего на образец излучения измерялась с помощью ионизационной камеры, интенсивность флуоресцентного излучения — кремниевым дрейфовым детектором RÖNTEC, работавшим в энергодисперсионном режиме.

Спектры EXAFS обрабатывались с помощью широко используемого программного пакета IFEFFIT [22]. Функция EXAFS $\chi(k)$ (здесь $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$ — волновой вектор фотоэлектрона, E_0 — энергия края поглощения) выделялась из экспериментальных спектров с помощью программы ATHENA и подгонялась с помощью программы ARTEMIS к теоретической кривой, рассчитанной для заданной структурной модели

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2}{R_j^2} |f_j(k)| \times \exp[-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j/\lambda(k)] \sin[2kR_j + \phi_j(k)],$$

где суммирование проводится по нескольким ближайшим координационным сферам j вокруг центрального атома Co, N_j — число атомов в j -й координационной сфере, R_j — ее радиус, f_j — амплитуда рассеяния, λ — эффективная длина свободного пробега, σ_j^2 — фактор Дебая-Уоллера, характеризующий среднеквадратичную амплитуду отклонения расстояния до атомов сорта j от средней величины, а S_0^2 — множитель, учитывающий уменьшение амплитуды осцилляций за счет многочастичных эффектов. Амплитуда рассеяния $f_j(k)$, фазовые сдвиги $\phi_j(k)$ и длина свободного пробега $\lambda(k)$ для всех путей однократного и многократного рассеяния рассчитывались с помощью программы FEFF6. Для каждого образца записывалось 3–4 спектра, которые затем независимо обрабатывались, а полученные зависимости $\chi(k)$ усреднялись. Детали обработки данных приведены в [23].

Расчеты из первых принципов геометрии, магнитной и электронной структуры примесных центров проводились с помощью программы ABINIT в приближении LDA + U на 80-атомных кубических сверхъячейках, в которых один из ионов Ti^{4+} в узле B или Sr^{2+} в узле A структуры перовскита замещался ионом кобальта. Для описания атомов с частично заполненной d -оболочкой использовались PAW-псевдопотенциалы. Значения параметров, описывающих кулоновское и обменное взаимодействие внутри d -оболочки, составляли $U = 5$ и $J = 0.9$ eV.

3. Экспериментальные результаты

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что все исследованные образцы $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$ были однофазными и имели кубическую структуру перовскита при 300 К. Типичные дифрактограммы трех образцов показаны на рис. 1, а найденные для них параметры решетки и (для сравнения) параметр решетки нелегированного SrTiO_3 — в табл. 1. Уменьшение параметра решетки всех легированных образцов по сравнению с нелегированным SrTiO_3 согласуется с ранее опубликованными данными [10,16] и указывает на образование твердого раствора.

Для определения зарядового состояния примеси Co в легированных образцах SrTiO_3 положение края поглощения в спектрах XANES исследованных образцов сравнивалось с положением краев в эталонных образцах LaCoO_3 (валентность кобальта +3) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (валентность кобальта +2). Спектры XANES всех образцов и эталонных соединений показаны на рис. 2.

Сравнение спектров XANES всех образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$, отожженных при температуре 1100°C, а также образца, отожженного при 1500°C с отклонением от стехиометрии в сторону избытка стронция, показало, что края поглощения в этих образцах близки между собой и практически совпадают с краем поглощения эталонного образца LaCoO_3 . Это позволяет сделать вывод о том, что примесь Co в этих образцах находится преимущественно в зарядовом состоянии +3.

Края поглощения образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Co})$ с отклонением от стехиометрии в сторону избытка Ti, отожженных при температурах 1500 и 1600°C, совпадают между собой и близки к краю поглощения в эталонном образце $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это указывает на то, что в этих образцах кобальт находится преимущественно в зарядовом состоянии +2.

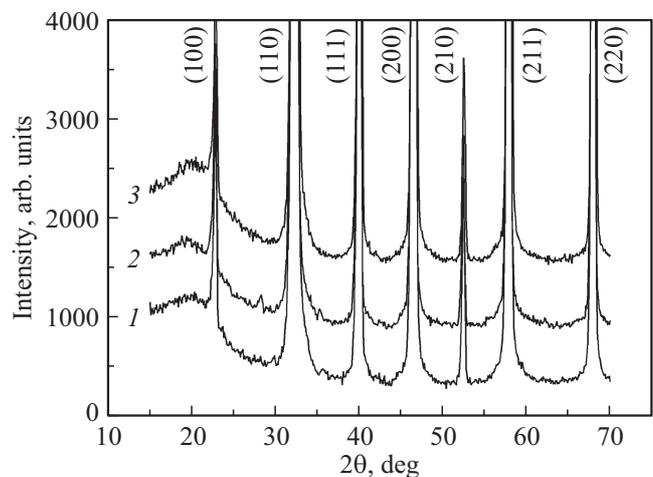


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: 1 — образец $\text{Sr}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженный при 1600°C, 2 — образец $\text{Sr}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженный при 1500°C, 3 — образец $\text{SrTi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$, отожженный при 1500°C.

Таблица 1. Параметры решетки трех образцов SrTiO₃(Co) и нелегированного SrTiO₃

Образцы	Sr _{0.98} Co _{0.02} TiO ₃ , отжиг 1600°C	Sr _{0.98} Co _{0.02} TiO ₃ , отжиг 1500°C	SrTi _{0.97} Co _{0.03} O ₃ , отжиг 1500°C	SrTiO ₃
Параметр решетки <i>a</i> , Å	3.8977 ± 0.0005	3.8994 ± 0.0002	3.8931 ± 0.0006	3.905

Следует заметить, что химический сдвиг в спектрах XANES намного больше, чем в фотоэлектронных спектрах [14], что позволяет делать выводы о зарядовом состоянии примеси Co более обоснованно.

Для определения структурного положения примеси Co в SrTiO₃ был проведен анализ спектров EXAFS. При анализе данных и выборе структурной модели учитывались данные рентгеновских и XANES-исследований, а именно параметр решетки и возможность атомов Co входить в разные узлы (*A* и *B*) структуры перовскита, в том числе, одновременно и в разных зарядовых состояниях.

Сравнение спектров EXAFS для двух групп образцов, в которых ионы Co имеют разное зарядовое состояние, показало их качественное различие.

Для всех образцов, в которых Co находится в зарядовом состоянии Co³⁺, неплохое согласие между экспериментальными спектрами и теоретически рассчитанными кривыми $\chi(k)$ получалось для модели, в которой ион Co³⁺ замещал ион Ti⁴⁺ с образованием удаленной вакансии кислорода. В этой модели расстояние Co–O в первой координационной сфере составляло 1.909 ± 0.012 Å, расстояние Co–Sr — 3.342 ± 0.016 Å, а расстояние Co–Ti — 3.892 ± 0.012 Å.

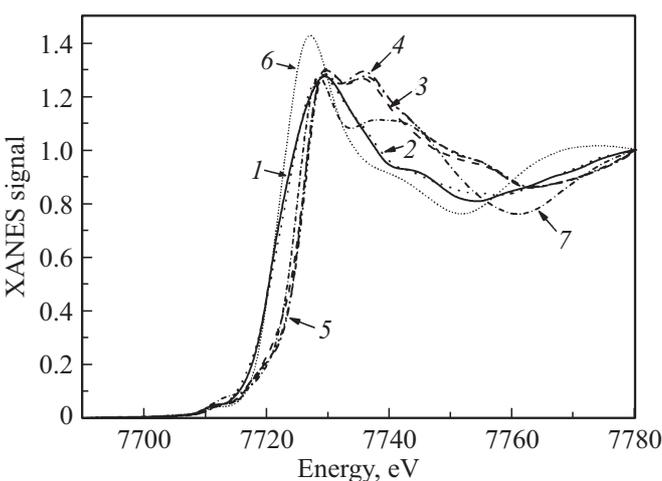


Рис. 2. Спектры XANES для образцов SrTiO₃(Co) и эталонных соединений кобальта: 1 — образец Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃, отожженный при 1600°C, 2 — образец Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃, отожженный при 1500°C, 3 — образец Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃, отожженный при 1100°C, 4 — образец SrTi_{0.97}Co_{0.03}O₃, отожженный при 1500°C, 5 — образец SrTi_{0.97}Co_{0.03}O₃, отожженный при 1100°C, 6 — Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 7 — LaCoO₃.

Анализ спектров EXAFS для образцов Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃, отожженных при 1600 и 1500°C, в которых примесный атом Co находится в зарядовом состоянии +2, показал, что ни одна из моделей, в которых ион кобальта Co²⁺ замещает либо Ti⁴⁺ в узле *B*, либо Sr²⁺ в узле *A*, не дает удовлетворительного согласия с экспериментом. Качественное согласие между экспериментальным спектром и теоретически рассчитанной кривой EXAFS для этих образцов получалось для модели, в которой ион Co²⁺ замещал ион Sr²⁺ в узле *A*, смещаясь из узла в направлении [100] на ~1.0 Å, что представляется разумным с учетом большой разницы ионных радиусов ионов Co²⁺ и Sr²⁺. Расстояние от атома кобальта до ближайших атомов кислорода при этом составляет 1.993 ± 0.042 Å.

К сожалению, согласие между экспериментальными и теоретически рассчитанными кривыми EXAFS для всех исследуемых образцов не было достаточно хорошим (критерием согласия расчетных и экспериментальных спектров считались малое значение *R*-фактора, соответствие найденных координационных чисел теоретической модели и согласие фурье-трансформант спектров в *R*-представлении). Поэтому было решено рассмотреть микроскопические модели различных примесных центров с атомом Co в узлах *A* и *B*.

4. Результаты расчетов из первых принципов

При построении теоретических моделей учитывались данные о зарядовом состоянии примесных атомов и межатомные расстояния, полученные из анализа спектров EXAFS. Заметим, что проведенные ранее расчеты из первых принципов [7,17,18] были выполнены в основном для двухвалентного кобальта в узле *B*, в то время как полученные нами результаты указывают на другие зарядовые состояния и другие узлы решетки.

Моделирование геометрии примесных центров было начато с иона Co²⁺ в узле *A*. Этот примесный центр является одним из наиболее простых, поскольку замещение стронция кобальтом не требует никакой электрической компенсации. Расчеты с учетом полной релаксации окружающих атомов показали, что узловое положение иона Co²⁺ в узле *A* в SrTiO₃ энергетически неустойчиво и примесный атом переходит в нецентральное положение. Сравнение энергий структур с атомами, смещенными вдоль направлений [100], [110] и [111],

показало, что наименьшую энергию имеет структура со смещением вдоль оси [110], а энергии структур со смещениями [100] и [111] соответственно на 264 и 985 meV выше. Величина смещения составляет 1.03, 1.00 и 0.79 Å соответственно для смещений вдоль [100], [110] и [111], а спин иона во всех конфигурациях равен $S = 3/2$. Расчетные расстояния до ближайших атомов в окружении кобальта для указанных конфигураций представлены в табл. 2. Видно, что расчетные расстояния Co–O до ближайших атомов кислорода заметно превышают расстояния Co–O для Co в узле B, а наиболее близкой к полученной из эксперимента величине 1.993 ± 0.042 Å оказываются межатомные расстояния для смещений вдоль направлений [100] и [111].

Моделирование примесных центров с трехвалентным кобальтом в узле B предполагает существование дефектов, компенсирующих разность зарядов ионов. Расчеты для изолированного иона Co^{3+} в узле B, в котором дополнительный электрон поставлялся удаленным донорным атомом F в узле кислорода (табл. 2), показали, что наименьшую энергию имеет низкоспиновое состояние ($S = 0$). Сравнение полученных расстояний для модели,

Таблица 2. Локальное окружение ионов Co в различных теоретических моделях

Модель	S	Координационная сфера					
		1	2	3	4	5	6
Нецентральные атом в узле A, смещение [100]	3/2	2.014 (4O)	2.948 (4Ti)	3.056 (1Sr)	3.168 (4O)	3.630 (4O)	3.814 (4O)
Нецентральные атом в узле A, смещение [110]	3/2	2.051 (1O)	2.069 (4O)	2.706 (2Ti)	3.265 (2O)	3.318 (2Sr)	3.474 (4Ti)
Нецентральные атом в узле A, смещение [111]	3/2	1.996 (3O)	2.707 (1Ti)	2.946 (6O)	3.216 (3Ti)	3.523 (3Sr)	3.564 (3O)
Изолированный ион Co^{3+} в узле B	0	1.905 (6O)	3.352 (8Sr)	3.801 (6Ti)	4.355 (24O)	5.509 (12Ti)	

в которой ион Co^{3+} входит в узел B, с полученным в эксперименте расстоянием 1.909 ± 0.012 Å показывает, что они неплохо согласуются между собой.

Электронная структура примесного центра — иона Co^{2+} в узле A — показана на рис. 3, а. Видно, что примесь кобальта создает три акцепторных уровня в запрещенной зоне SrTiO_3 , связанных с занятыми электронами орбиталями $d_{x^2-y^2}$ (спин вверх) и d_{z^2} и d_{xy} (спин вниз). Уровень Ферми F при этом лежит в запрещенной зоне. Состояние d_{z^2} сильно гибридизовано с p-состояниями кислорода, поэтому разрешенные правилами отбора оптические переходы с этого уровня на дно зоны проводимости E_c , формируемой d-состояниями кобальта и титана, могут быть причиной интенсивной окраски образцов.

Для центра — изолированного иона Co^{3+} в узле B — d-уровни кобальта симметрии T_{2g} сливаются с краем валентной зоны, а уровни симметрии E_g образуют резонансные уровни в зоне проводимости (рис. 3, б). Поэтому заметного изменения окраски образцов в этом случае ожидать не приходится.

5. Уточнение структурных моделей и обсуждение результатов

Недостаточно хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров EXAFS, достигнутое в разделе 3, побудило нас рассмотреть более сложные модели. Так, была рассмотрена модель, в которой кобальт в узле B образует комплекс с ближайшей вакансией кислорода. В рамках этой модели для образца $\text{SrTi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$, отожженного при температуре 1100°C, были получены расстояния, мало отличающиеся от приведенных выше, однако параметр S_0^2 оказался ближе к значению этого параметра в эталонных соединениях.

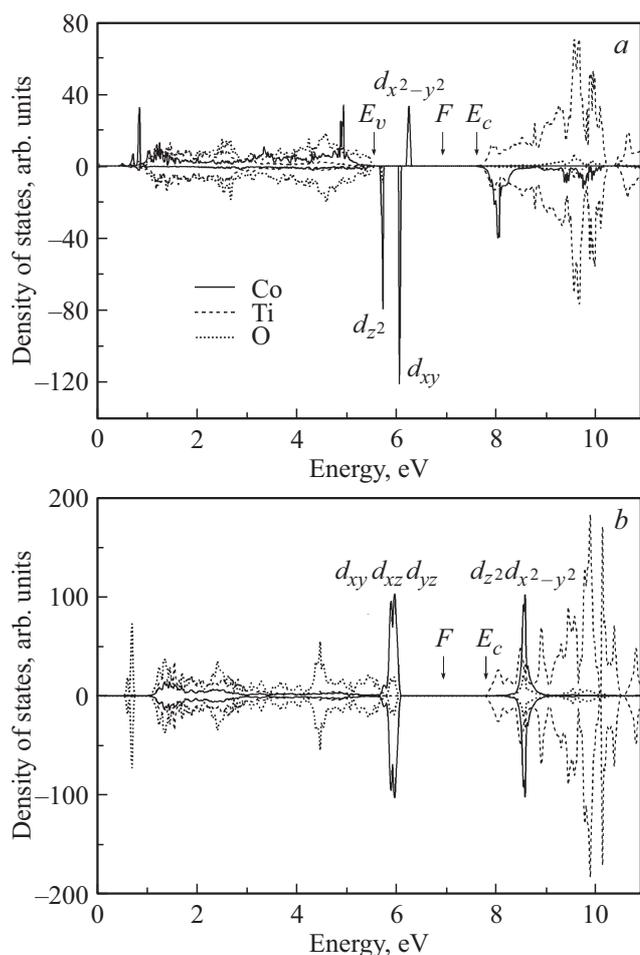


Рис. 3. Парциальные вклады кобальта, титана и кислорода в плотность состояний для примесных центров Co_A^{2+} (а) и Co_B^{3+} (б). Парциальный вклад кобальта уменьшен в 5 раз.

Таблица 3. Структурные параметры, полученные из обработки спектров EXAFS двух исследованных образцов

Образец	Модель	R -фактор	S_0^2	Коорд. сфера	R_i , Å, эксп.	σ_i^2 , Å ²
Sr _{0.98} Co _{0.02} TiO ₃ , отжиг 1600°C	Узел <i>A</i>	0.00297	0.705	R_{Co-O}	2.040(6)	0.0049(18)
				R_{Co-Ti}	3.094(15)	0.0146(27)
				R_{Co-Sr}	2.816(20)	0.0114(40)
	Узел <i>B</i>	0.00255	0.153	R_{Co-O}	1.906(11)	0.0037(18)
				R_{Co-Sr}	3.354(19)	0.0087(12)
				R_{Co-Ti}	3.907(17)	0.0064(13)
SrTi _{0.97} Co _{0.03} O ₃ , отжиг 1100°C	Узел <i>A</i>	0.00255	0.731	R_{Co-O}	2.040(6)	0.0049(18)
				R_{Co-Ti}	3.094(15)	0.0146(27)
				R_{Co-Sr}	2.816(20)	0.0114(40)
	Узел <i>B</i>	0.00255	0.731	R_{Co-O}	1.906(11)	0.0037(18)
				R_{Co-Sr}	3.354(19)	0.0087(12)
				R_{Co-Ti}	3.907(17)	0.0064(13)

Используя результаты расчета геометрии локального окружения нецентрального атома кобальта в узле *A* для трех направлений смещения, был обработан спектр образца Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃, отожженного при 1600°C. Оказалось, что наименьшие значения R -фактора при обработке кривых дают конфигурации с направлением смещения [100] и [111]. В расчетной фурье-трансформанте спектра EXAFS для модели со смещением вдоль [110] появляется сильный пик от атомов Ti в третьей координационной сфере, который полностью отсутствует в экспериментальном спектре. Поэтому направление смещения [110] можно полностью исключить из дальнейшего рассмотрения. Учитывая значительную разницу энергий конфигураций со смещением [100] и [111], мы склонны считать, что смещение атомов происходит в направлении [100], и будем в дальнейшем рассматривать эту модель.

Далее мы предположили, что в реальных образцах атомы кобальта могут одновременно замещать атомы в узлах *A* и *B*. Определение структурных параметров для двух составляющих спектра EXAFS, которые мы будем называть состояниями *A* и *B* и в которых атомы примеси находятся в соответствующих узлах решетки, проводилось следующим способом. В качестве начального приближения предполагалось, что спектр образца SrTi_{0.97}Co_{0.03}O₃, отожженного при 1100°C, представляет собой спектр „чистого“ состояния *B*. Моделирование локального окружения кобальта в узле *B* проводилось с учетом ближайшей вакансии кислорода. Для этой модели находился набор структурных параметров (расстояния и факторы Дебая–Уоллера для трех ближайших координационных сфер). Спектр образца Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃, отожженного при 1600°C, представлялся в виде суммы состояний *A* и *B* с неизвестными относительными долями. Зафиксировав определенные на предыдущем шаге параметры состояния *B* и взяв в качестве начального приближения межатомные расстояния, рассчитанные из первых принципов для состояния *A* (см. разд. 4), на-

ходились структурные параметры для состояния *A* и относительные доли состояний *A* и *B*. Далее, считая, что в образце SrTi_{0.97}Co_{0.03}O₃, отожженном при 1100°C, может присутствовать небольшая доля состояния *A*, проводилась повторная обработка спектра этого образца. Теперь уже фиксировались данные, определенные на предыдущем этапе для состояния *A*. Это давало уточненные параметры для состояния *B* и относительные доли состояний *A* и *B* в этом образце. Многократное повторение описанной итерационной процедуры позволило найти структурные параметры состояний *A* и *B* и их относительные доли в анализируемых спектрах.

Типичный экспериментальный спектр EXAFS и его наилучшая аппроксимация в рамках описанного подхода показаны на рис. 4, а межатомные расстояния до ближайших координационных сфер для образцов, отожженных при 1100 и 1600°C, приведены в табл. 3. Полученные из эксперимента межатомные расстояния

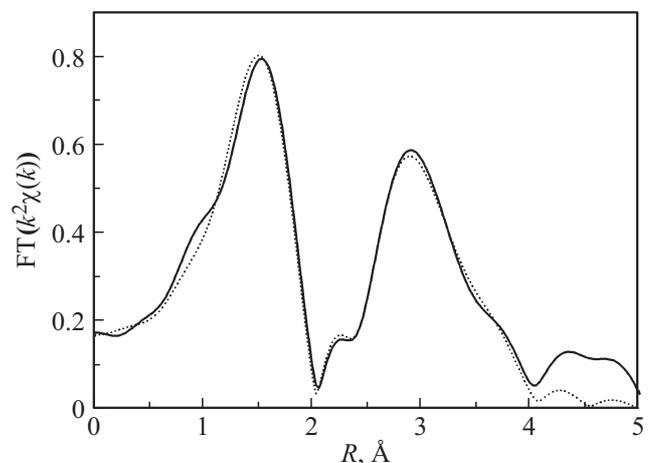


Рис. 4. Сравнение амплитуд фурье-трансформант для типичного спектра EXAFS образца Sr_{0.98}Co_{0.02}TiO₃ (отжиг 1600°C, сплошная линия) и расчетной кривой (пунктирная линия), отвечающей наилучшему согласию.

согласуются с расчетными (ср. табл. 2 и 3). По данным итерационной процедуры при температуре отжига 1600°C в образце $\text{Sr}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_3$ в узле *A* оказывается 76% введенной примеси кобальта, а в образце $\text{SrTi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$ при температуре отжига 1100°C в узле *A* находится около 18% примесных атомов.

6. Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследований локальной структуры и зарядового состояния примеси кобальта в SrTiO_3 методом XAFS-спектроскопии. Обнаружено, что при определенных условиях синтеза кобальт может входить в узел *A* структуры перовскита. Меняя условия синтеза, можно заметно изменять соотношение концентраций атомов кобальта, входящих в узлы *A* и *B*. Так, при температуре отжига 1600°C в узел *A* входит 76% атомов *Co*, а при температуре 1100°C — только 18%.

Исследование спектров XANES показало, что зарядовое состояние кобальта в узле *A* равно $+2$, а в узле *B* — $+3$. Установлено, что сдвиг края поглощения в спектрах XANES намного более чувствителен к изменению зарядового состояния кобальта по сравнению с методом XPS. Исследования EXAFS установили, что атомы *Co* в узле *A* являются нецентральными, а их смещение составляет $\sim 1.0 \text{ \AA}$. Согласно проведенным расчетам из первых принципов, значение магнитного момента иона Co_A^{2+} равно $S = 3/2$. Таким образом, ионы Co_A^{2+} в SrTiO_3 являются еще одним представителем группы магнитных нецентральных примесей, с которыми могут быть связаны интересные мультиферроидные свойства.

Список литературы

- [1] V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 165704 (2008).
- [2] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 545 (2009).
- [3] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**, 1289 (2010).
- [4] I.A. Sluchinskaya, A.I. Lebedev, A. Erko. *J. Adv. Dielectrics* **3**, 4, 1350031 (2013).
- [5] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. *ФТТ*, **56**, 442 (2014).
- [6] L. Bi, H.-S. Kim, G.F. Dionne, C.A. Ross. *New J. Phys.* **12**, 043044 (2010).
- [7] A.B. Posadas, C. Mitra, C. Lin, A. Dhamdhere, D.J. Smith, M. Tsoi, A.A. Demkov. *Phys. Rev. B* **87**, 144422 (2013).
- [8] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. In: *Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2016 Workshop. Abstracts*. Carnegie Institution for Science, Washington (2016) P. 211–212.
- [9] A. Murashkina, V. Maragou, D. Medvedev, V. Sergeeva, A. Demin, P. Tsiakaras. *J. Power Sources* **210**, 339 (2012).
- [10] S. Malo, A. Maignan. *Inorg. Chem.* **43**, 8169 (2004).
- [11] K.W. Blazey, K.A. Muller. *J. Phys. C* **16**, 5491 (1983).
- [12] Я. Дойчилович, Н. Кулагин, Д. Попович, С. Спасович. *Кристаллография* **49**, 534 (2004).
- [13] W. Zhang, H.-P. Li, W. Pan. *J. Mater. Sci.* **47**, 8216 (2012).
- [14] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; <https://srdata.nist.gov/>
- [15] A. Chainani, M. Mathew, D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **46**, 9976 (1992).
- [16] C. Pascanut, N. Dragoe, P. Berthet. *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 6 (2006).
- [17] J.M. Florez, S.P. Ong, M.C. Onbaşlı, G.F. Dionne, P. Vargas, G. Ceder, C.A. Ross. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 252904 (2012).
- [18] C. Mitra, C. Lin, A.B. Posadas, A.A. Demkov. *Phys. Rev. B* **90**, 125130 (2014).
- [19] 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**, 012501 (2006).
- [20] Y.G. Zhao, S.R. Shinde, S.B. Ogale, J. Higgins, R.J. Choudhary, V.N. Kulkarni, R.L. Greene, T. Venkatesan. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2199 (2003).
- [21] G. Herranz, R. Ranchal, M. Bibes, H. Jaffrès, E. Jacquet, J.L. Maurice, K. Bouzehouane, F. Wyczisk, E. Tafrá, M. Basletic, A. Hamzic, C. Colliex, J.P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027207 (2006).
- [22] IFEFFIT home page; <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>
- [23] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. *Phys. Rev. B* **55**, 14770 (1997).

Редактор Т.Н. Василевская