

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Ni В $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$

© 2016 г. И.А. СЛУЧИНСКАЯ, А.И. ЛЕБЕДЕВ

Московский государственный университет
e-mail: irinasluch@gmail.com

Введение

Сегнетоэлектрические перовскиты в последнее время привлекают большое внимание в связи с их возможным применением в качестве преобразователей солнечной энергии, работа которых основана на объемном фотогальваническом эффекте. Поскольку оксидные перовскиты имеют сравнительно большую ширину запрещенной зоны (~3 эВ), для согласования их спектров поглощения со спектром излучения Солнца их можно легировать примесями $3d$ -элементов, которые создают так называемые центры окраски [1]. Теоретические исследования [2] показали, что легирование родственного соединения ($PbTiO_3$) двухвалентными примесями с электронной конфигурацией d^8 (Ni, Pd, Pt в узле B), компенсированными вакансией кислорода, позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны и тем самым увеличить эффективность преобразования энергии.

Поскольку электронные переходы в примесных центрах окраски определяются зарядовым состоянием примеси и микроскопической структурой этих центров, в настоящей работе нами был использован метод XAFS-спектроскопии для определения зарядового состояния и структурного положения примеси Ni в $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Сопоставление полученных результатов с результатами расчетов из первых принципов дало возможность построить модель примесных центров окраски.

Образцы и методика эксперимента

Поскольку при легировании никелем структура $BaTiO_3$ может переходить из кубической в гексагональную, а добавление Sr препятствует этому превращению, то для сохранения кубической структуры $BaTiO_3$ к нему добавлялось 20% $SrTiO_3$.

Образцы $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ и $BaTiO_3$, легированные 0.5–3% Ni, получались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили $BaCO_3$, $SrCO_3$, нанокристаллический TiO_2 , полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500 °С, и $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались в ацетоне и отжигались на воздухе в корундовых тиглях при 1100°С в течение 4–8 h. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались на воздухе при 1500°С в течение 2 h. Для введения примесей в узел B состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии в сторону избытка Ba.

Фазовый состав полученных образцов контролировался рентгеновским методом. □ Образцы были практически однофазными (в некоторых образцах присутствовали следы второй фазы Ba_2TiO_4). Основная фаза $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ имела кубическую структуру перовскита с параметром решетки 3.9723 ± 0.0013 Å при 300 К даже при концентрации 3% Ni.

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околораевой структуры (XANES) записывались в режиме флуоресценции в окрестности K -края поглощения Ni (8333 кэВ) при 300 К на станции КМС-2 на источни-

ке синхротронного излучения в 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, работавшим в энергодисперсионном режиме.

Выделение функции EXAFS $\chi(k)$ из спектров возбуждения флуоресценции и последующий анализ осуществлялись с помощью пакета программ IFEFFIT [3]. Для каждого образца записывалось 3–4 спектра, которые затем независимо обрабатывались, а полученные зависимости $\chi(k)$ усреднялись.

Расчеты из первых принципов проводились с помощью программы abinit в приближении LDA+ U на 80-атомных кубических сверхъядерках, в которых один из ионов Ba^{2+} в узле A решетки перовскита замещался ионами Ni^{2+} либо один из ионов Ti^{4+} в узле B замещался ионами Ni^{4+} или Ni^{2+} с компенсацией заряда вакансией кислорода. Для описания атомов с частично заполненной d -оболочкой использовались PAW-псевдопотенциалы. Значения параметров, описывающих кулоновское и обменное взаимодействие внутри d -оболочки, составляли $U = 5$ эВ и $J = 0.9$ эВ.

Экспериментальные результаты

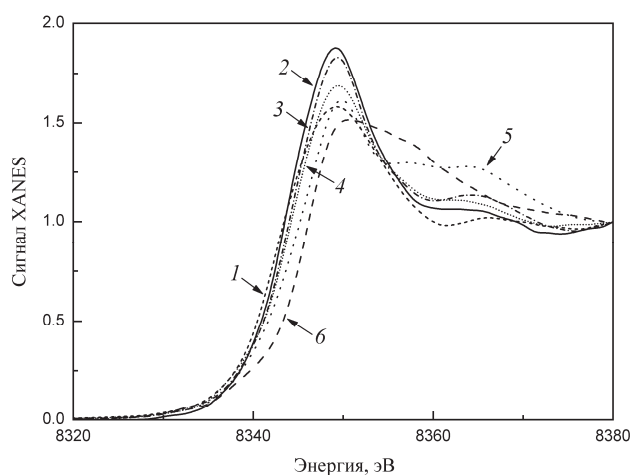


Рис. 1. Спектры XANES четырех образцов системы $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ и двух эталонных соединений. 1 – NiTiO_3 , 2 – $\text{BaTiO}_3(0.5\% \text{ Ni})$, 3 – $\text{BaTiO}_3(3\% \text{ Ni})$, 4 – $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(3\% \text{ Ni})$, 5 – $\text{BaNiO}_{3-\delta}$, 6 – $\text{SrTiO}_3(3\% \text{ Ni})$.

Для определения зарядового состояния примеси Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ положение края поглощения в спектрах XANES исследованных образцов сравнивалось с положением краев в эталонных образцах $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ и NiTiO_3 (рис. 1). Из рисунка следует, что в образце кубического $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (3% Ni) положение края поглощения сдвинуто на 0.7 эВ по отношению к краю поглощения NiTiO_3 , в котором зарядовое состояние никеля равно 2+, в сторону края поглощения в эталонном соединении $\text{BaNiO}_{3-\delta}$, в котором зарядовое состояние никеля равно 3.4+ (зарядовое состояние никеля в этом образце было определено в работе [4]). Из полученной величины сдвига края поглощения (см. обсуждение в работе [5]) был сделан вы-

вод, что среднее значение зарядового состояния Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(3\% \text{ Ni})$ равно ~2.5. Это означает, что большая часть ионов никеля в образцах находится в зарядовом состоянии 2+ и только часть их находится в состояниях 3+ или 4+.

Для определения структурного положения и локального окружения примеси Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(3\% \text{ Ni})$ был проведен анализ спектров EXAFS. При обработке экспериментальный спектр EXAFS сопоставлялся с расчетным спектром, построенным для заданной модели локального окружения примесного атома. При построении моделей примесного центра учитывались данные о зарядовом состоянии примесных атомов, полученные из спектров XANES, и электронейтральность образца. Были проанализированы модели, в которых примесный атом никеля входит как в узлы A , так и узлы B решетки перовскита. Критерием согласия расчетных и экспериментальных спектров считались малое значение R -фактора, количественно описывающего расхождение сравниваемых кривых, соответствие значения параметра S_0^2 значению, полученному при анализе спектров EXAFS эталонных соединений, и визуальное согласие фурье-трансформант спектров в R -представлении. Для определения величины параметра S_0^2

дополнительно проводилась обработка спектров EXAFS эталонных образцов NiO, NiTiO₃. Полученные значения S_0^2 составляли 0.92–0.97.

Анализ модели, в которой атом Ni в зарядовом состоянии 2+ находится в узле A как в центральном, так и нецентральном положении, показывает, что ни при каких условиях расчетный спектр не может хорошо описать экспериментальный спектр.

Модели, в которых примесный ион Ni²⁺ замещает Ti⁴⁺, требуют присутствия вакансии кислорода для обеспечения электронейтральности образца. Нами были рассмотрены модель с вакансией кислорода V_O, расположенной в первой координационной сфере (при этом допускалось смещение атома никеля из узла до 0.5 Å в направлении вакансии), и модель с удаленной кислородной вакансией и центральным положением примесного атома. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных спектров получалось в двух случаях, в которых 1) атом Ni²⁺ замещает атом Ti⁴⁺ и есть удаленная вакансия кислорода; 2) атом Ni²⁺ замещает атом Ti⁴⁺ и смещен из узла B на 0.1 Å в направлении вакансии, расположенной в первой координационной сфере.

Результаты расчетов из первых принципов

Для того чтобы выбрать наиболее адекватную эксперименту модель, с помощью расчетов из первых принципов было проведено моделирование геометрии ряда примесных комплексов, содержащих никель.

Расчеты показали, что для зарядового состояния Ni⁴⁺ в узле B в BaTiO₃ энергетически наиболее выгодным оказывается низкоспиновое состояние ($S = 0$). Для этого состояния расчеты дают межатомное расстояние Ni-O, равное 1.927 Å. Это расстояние заметно короче расстояния, найденного из обработки данных EXAFS. Для зарядового состояния Ni²⁺ с компенсацией заряда расположенной в соседнем узле вакансией кислорода расчеты предсказывают устойчивое низкоспиновое состояние с расстоянием до ближайших атомов кислорода 1.898 Å, которое также не согласуется с экспериментом. Однако если вакансия кислорода находится на более удаленном расстоянии, магнитное состояние иона Ni²⁺ оказывается высокоспиновым ($S = 1$), а расстояние $R_{Ni-O} = 2.064-2.079$ Å разумно согласуется с найденным в эксперименте. Модель с ионом Ni²⁺ в узле A решетки перовскита предсказывает сильное нецентральное смещение иона из узла решетки, но очень короткие межатомные расстояния (1.866 Å), не согласующиеся с экспериментом.

Обсуждение

Сопоставление экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов показывает, что адекватной моделью примесного центра является модель, в которой ион Ni²⁺ замещает Ti⁴⁺ в узле B и есть удаленная вакансия. К сожалению, величина S_0^2 в этой модели составляет 0.58, то есть явно занижена по сравнению с полученной на эталонах. Мы предположили, что в образцах присутствует еще какая-то никельсодержащая фаза, которая не обнаруживается рентгеновским методом (например, рентгеноаморфная фаза, выделяющаяся на межзеренных границах). Для поиска этой фазы нами был предпринят анализ спектров EXAFS в предположении одновременного сосуществования в образцах двух фаз. В качестве второй фазы были рассмотрены следующие вещества: NiO, NiTiO₃, металлический Ni (который может образовываться выше 1000°C при разложении NiO) и BaNiO_{3-δ}. Межатомные расстояния и факторы Дебая-Уоллера для NiO, NiTiO₃ и металлического Ni находились из независимой обработки спектров EXAFS этих материалов. Анализ спектров EXAFS исследуемых образцов в рамках указанных моделей показал, что ни одна из этих фаз не присутствует в образцах в сколь-нибудь заметных количествах.

Поскольку фаза BaNiO_{3-δ} является дефектной, а величина δ сильно зависит от условий отжига, мы не могли использовать спектры EXAFS нашего эталонного образца для описания структуры этой фазы после ее отжига при 1100 и 1500 °C. Поэтому мы использовали межатомные расстояния в этой фазе, рассчитанные из первых принципов. Оказалось, что полученные нами спектры EXAFS исследуемых образцов неплохо описываются моделью, в которой в образце одновременно сосуществуют фазы: ос-

новная — $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{Ni})$ и небольшое количество $\text{BaNiO}_{3.5}$, причем их суммарный вклад в величину S_0^2 согласуется со значениями, полученными на эталонных образцах.

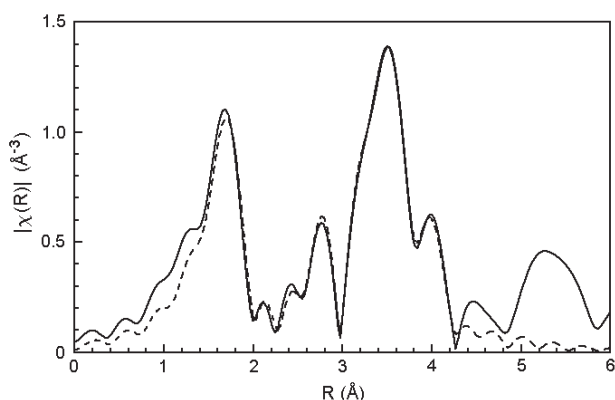


Рис. 2. Сравнение амплитуд фурье-трансформант экспериментального спектра для образца $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (сплошная линия) и расчетной кривой (штриховая линия), отвечающей наилучшему согласию.

наблюдаемое уменьшение параметра решетки уменьшением объема элементарной ячейки за счет образования вакансий. Полученные расстояния Ni-O для модели с удаленной вакансией близки к сумме ионных радиусов иона O^{2-} и иона Ni^{2+} , так что данные XANES и EXAFS хорошо согласуются между собой.

Заключение

В работе представлены результаты исследований локальной структуры и зарядового состояния примеси никеля в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ методом XAFS-спектроскопии. С помощью расчетов из первых принципов выбрана модель, позволяющая непротиворечиво описать весь набор экспериментальных данных, включающих рентгеновские данные и данные по зарядовому состоянию и локальной структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blasse G., de Korte P.H.M., Mackor A. The colouration of titanates by transition-metal ions in view of solar energy applications. // J. Inorg. Nucl. Chem. –1981. v. 43, № 7, p. 1499–1503.
2. Gou G.Y., Bennett J.W., Takenaka H., Rappe A.M. Post density functional theoretical studies of highly polar semiconductive $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-x}$ solid solutions: Effects of cation arrangement on band gap. // Phys. Rev. B. –2011. v. 83, № 20, p. 205115 (7 pp.).
3. IFEFFIT home page, <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>
4. Случинская И.А., Лебедев А.И., Ермо А. Структурное положение и зарядовое состояние никеля в SrTiO_3 . // ФТТ. – 2014. т. 56, № 3, с. 442–447.
5. Лебедев А.И., Случинская И.А. О природе различия зарядового состояния Ni в титанатах бария и стронция. // Изв. РАН, сер. физ. –2016. т. 80, № 9, с. 1167–1172.
6. McQuarrie M. Structural behavior in the system $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ and its relation to certain dielectric characteristics. // J. Am. Ceram. Soc. –1955. v. 38, № 12, p. 444–449.