

Локальная структура и зарядовое состояние примеси Pr в SrTiO₃ по данным XAFS-спектроскопии

© И.А. Случинская¹, А.И. Лебедев¹, А. Ерко²

¹ Московский государственный университет,
Москва, Россия

² BESSY,
Berlin, Germany

E-mail: irinasluch@nm.ru

Исследование твердых растворов (Sr_{1-x}Pr_x)TiO₃ рентгеновскими методами показывает, что с ростом концентрации празеодима температура структурного фазового перехода в фазу с пространственной группой *I4/mcm* возрастает, и при $x \geq 0.15$ структура при 300 К является тетрагональной. Методами XAFS-спектроскопии установлено, что ионы Pr преимущественно находятся в зарядовом состоянии 3+ и располагаются в узлах Sr. Признаков нецентральности атомов Pr в узлах Sr не обнаружено. Локальное окружение атомов Pr характеризуется сильной релаксацией атомов кислорода, величина которой соответствует разности ионных радиусов Pr³⁺ и Sr²⁺. Во второй координационной сфере обнаружено заметное отталкивание ионов Pr³⁺ и Ti⁴⁺, которое является причиной слабой зависимости параметра решетки в твердом растворе от концентрации празеодима.

Титанат стронция SrTiO₃ является виртуальным сегнетоэлектриком с кубической структурой при 300 К, в котором квантовые флуктуации стабилизируют параэлектрическую фазу вплоть до самых низких температур. Около 105 К в нем происходит структурный фазовый переход (ФП) в тетрагональную фазу с пространственной группой (пр. гр.) *I4/mcm*, связанный с поворотами октаэдров. Сегнетоэлектрическое состояние в SrTiO₃ может быть получено либо за счет приложения внешних электрических или деформационных полей, либо за счет легирования его примесями. При этом, как правило, температура ФП остается невысокой [1].

В этом плане оказались интересными и неожиданными результаты, недавно полученные при легировании SrTiO₃ примесью празеодима. В этих образцах были обнаружены максимум диэлектрической проницаемости около 240°C и петли диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре [2], которые объяснялись происходящим в кристаллах сегнетоэлектрическим ФП. Особенностью этого ФП являлось слабое влияние концентрации Pr на температуру максимума диэлектрической проницаемости, что отличалось от влияния других примесей на сегнетоэлектрический ФП в SrTiO₃ [1]. Изучение спектров XPS позволило авторам [2] сделать вывод о том, что атомы Pr в SrTiO₃ находятся в двух зарядовых состояниях (3+ и 4+). Рентгеновские исследования на синхротронном излучении [3] обнаружили тетрагональное искажение решетки в (Sr_{0.85}Pr_{0.15})TiO₃, структура которого была расшифрована как *P4mm*. Дальнейшие исследования [4–6], проведенные с помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, а также комбинационного рассеяния света, показали, что с увеличением концентрации Pr температура структурного ФП в фазу *I4/mcm* быстро возрастает и при $x = 0.05$ близка к 300 К. Температурная зависимость частоты мягкого ТО-фонона в кристаллах (Sr_{0.975}Pr_{0.025})TiO₃ не

обнаруживала особенностей при прохождении температуры диэлектрической аномалии [4], поэтому был сделан вывод об отсутствии сегнетоэлектрического ФП в матрице SrTiO₃. Наблюдение дисперсии в диэлектрической проницаемости [4] показало, что система проявляет признаки высокотемпературного релаксационного сегнетоэлектрика, причем температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние не связана с температурой структурного ФП. Для объяснения наблюдаемых аномалий диэлектрической проницаемости предлагались следующие модели [2–6]: 1) ФП типа смещения; 2) искажение октаэдров TiO₆, вызванное замещением атомов Sr празеодимом; 3) образование полярных нанобластей либо в результате появления „дефектных состояний“, либо в результате нецентральности атомов Pr.

Еще одной причиной интереса к SrTiO₃(Pr) является наличие магнитных моментов у примесных атомов Pr, которое делает возможным появление в образцах магнитного упорядочения и свойств, характерных для мультиферроиков.

Противоречивые данные о кристаллической структуре, положении и зарядовом состоянии атомов Pr, отсутствие данных о микроскопической структуре и механизмах обеспечения электронейтральности при гетероэлектронном замещении делают актуальными исследования локальной структуры и зарядового состояния примеси Pr в SrTiO₃ методами XAFS-спектроскопии.

Образцы номинального состава (Sr_{1-x}Pr_x)TiO₃ с $x = 0.05–0.3$ и Sr(Ti_{1-x}Pr_x)O₃ с $x = 0.05$ изготавливались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили SrCO₃, нанокристаллический TiO₂, полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C, и Pr₆O₁₁. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались под слоем ацетона до полного высыхания смеси и отжигались на воздухе при 1100°C в течение 8 h. Полученные порошки

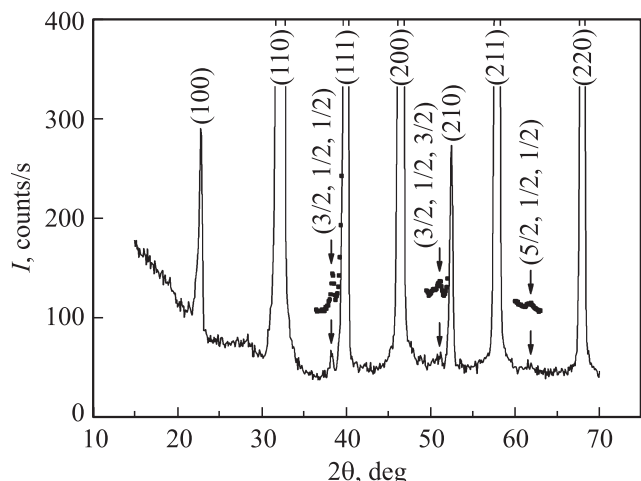


Рис. 1. Дифрактограмма образца $(\text{Sr}_{0.85}\text{Pr}_{0.15})\text{TiO}_3$, отожженного при 1400°C . Точками показаны смещенные вдоль вертикальной оси фрагменты дифрактограммы, записанные при времени накопления 300 с. Стрелками показаны расчетные положения сверхструктурных рефлексов.

снова перетирались и повторно отжигались при температурах $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$. Время отжига составляло 8 ч при 1100°C , 4 ч при 1300 и 1400°C и 2 ч при 1600°C . В образцах, отожженных при 1100°C , празеодим еще не вступал в реакцию; твердые растворы образовывались начиная с 1300°C .

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околокраевой структуры (XANES) записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции с помощью энергодисперсионного детектора RÖNTEC. Исследования проводились на источнике синхротронного излучения BESSY на станции КМС-2 на L_{II} -крае Pr (6.440 keV), а также K -крае Ti (4.966 keV) при 300 K . Выбор L_{II} -края вместо L_{III} -края был обусловлен тем, что линия флуоресценции $L_{\alpha 1}$ празеодима, возбуждаемая на L_{III} -крае, практически совпадает с линией флуоресценции $K_{\beta 1}$ титана, что сильно осложняет регистрацию сигнала от атомов Pr. При выборе L_{II} -края Pr возбуждается флуоресцентная линия $L_{\beta 1}$, которая отстоит на 560 eV от линии флуоресценции Ti. Обработка спектров EXAFS проводилась традиционным способом [7].

Рентгеновский анализ показал, что образцы $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.05$, синтезированные при температурах отжига $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$, являются двухфазными и содержат дополнительные линии фазы Раддлсдена–Поппера $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Pr_6O_{11} ; образцы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{TiO}_3$ с $x = 0.05\text{--}0.15$ были однофазными, а в образце с $x = 0.3$ наблюдалось небольшое количество второй фазы $\text{PrO}_{2-\delta}$.

На рентгенограммах образцов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{TiO}_3$ с $x = 0.15\text{--}0.30$ наряду с рефлексами, характерными для кубической фазы перовскита, наблюдались дополнительные сверхструктурные рефлексы, интенсивность кото-

рых возрастала с ростом концентрации Pr. Сверхструктурные рефлексы, указанные стрелками на рис. 1, могут быть проиндексированы в рамках кубической решетки как линии с индексами $(3/2, 1/2, 1/2)$, $(3/2, 1/2, 3/2)$ и $(5/2, 1/2, 1/2)$. В соответствии с работой Глазера [8] появление этих рефлексов свидетельствует о повороте кислородных октаэдров вокруг оси c по схеме $a^0a^0c^-$, при этом симметрия решетки понижается от кубической до тетрагональной (пр. гр. $I4/mcm$). Поскольку в нелегированном SrTiO_3 структурный ФП происходит при 105 K , можно заключить, что при $x \geq 0.15$ температура этого ФП превышает 300 K . Наши выводы согласуются с выводами нейтронодифракционных исследований [6], однако следует отметить, что полный набор сверхструктурных рефлексов с помощью дифракции рентгеновских лучей в нашей работе наблюдался впервые. Возрастание температуры структурного ФП при легировании Pr не является удивительным, поскольку ионный радиус иона Pr заметно меньше радиуса иона Sr.

Параметры псевдокубической¹ решетки для образцов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{TiO}_3$, отожженных при 1400°C , составляли $a = 3.897\text{ \AA}$ при $x = 0.05$, 3.898 \AA при $x = 0.15$ и 3.894 \AA при $x = 0.30$. Видно, что параметр решетки слабо уменьшается с увеличением концентрации Pr. По данным работ [2,5,6] параметр решетки в $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{TiO}_3$ при легировании оставался практически неизменным.

Для определения зарядового состояния примеси Pr использовалось сравнение спектров XANES исследуемых образцов с эталонами. Спектры XANES для пяти образцов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{TiO}_3$ и эталонных образцов BaPrO_3 и $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показаны на рис. 2. При сравнении этих спектров можно сделать вывод о том, что независимо от концентрации празеодима и условий синтеза ионы Pr преимущественно находятся в зарядовом состоянии $3+$.

Для определения структурного положения примесных ионов использовался анализ спектров EXAFS. Характерный спектр протяженной тонкой структуры χ как функции волнового вектора фотоэлектрона k для образца $(\text{Sr}_{0.85}\text{Pr}_{0.15})\text{TiO}_3$ и его наилучшая теоретическая аппроксимация показаны на рис. 3. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров получается в модели, предполагающей замещение атомами празеодима атомов Sr. Межатомные расстояния и факторы Дебая–Уоллера для трех ближайших координационных сфер представлены в таблице. Сопоставление найденных расстояний со средними межатомными расстояниями, вычисленными из измеренного параметра решетки, показывает, что сильные релаксации вокруг примесного атома проявляются только в первой координационной сфере ($\Delta R \approx -0.136\text{ \AA}$). Во второй координационной сфере, напротив, наблюдается небольшое увеличение среднего межатомного расстояния ($\Delta R \approx +0.02\text{ \AA}$). Точность определения параметров третьей координационной сферы недостаточна, чтобы делать какие-либо выво-

¹ Параметры a и c в тетрагональной фазе настолько близки, что в наших измерениях они не могли быть измерены независимо. Поэтому мы рассматриваем решетку как псевдокубическую.

ды, но расстояние до нее согласуется с рентгеновскими данными.

Невысокие значения факторов Дебая–Уоллера для второй координационной сферы, которые соответствуют обычной амплитуде тепловых колебаний при 300 К в перовскитах, позволяют практически полностью исключить возможность проявления нецентральности атомами Pr. Неожиданно высокий фактор Дебая–Уоллера для первой координационной сферы в образце с $x = 0.15$ объясняется найденными в рентгеновских измерениях поворотами октаэдров, при которых длины двенадцати

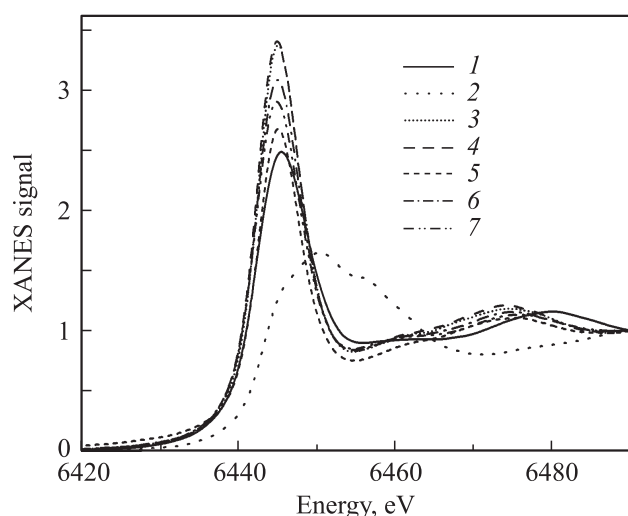


Рис. 2. Спектры XANES образцов SrTiO₃(Pr) и эталонных соединений трех- и четырехвалентного празеодима, записанные при 300 К на L_{II} -крае поглощения Pr. 1 — Pr₂Ti₂O₇, 2 — BaPrO₃, 3–5 — образцы (Sr_{0.95}Pr_{0.05})TiO₃, отожженные при 1300, 1400 и 1600 °С, соответственно, 6 — образец (Sr_{0.85}Pr_{0.15})TiO₃, отожженный при 1400 °С, 7 — образец (Sr_{0.7}Pr_{0.3})TiO₃, отожженный при 1400 °С.

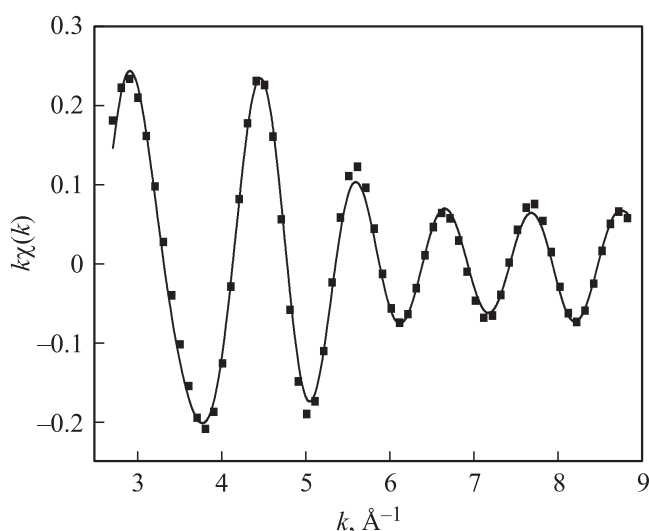


Рис. 3. Спектр EXAFS образца (Sr_{0.85}Pr_{0.15})TiO₃, отожженного при 1400 °С, записанный при 300 К на L_{II} -крае поглощения Pr. Точки — экспериментальные данные, линия — их наилучшая теоретическая аппроксимация.

Структурные параметры, полученные из обработки спектров EXAFS (R_i — расстояние до i -й координационной сферы, σ_i^2 — фактор Дебая–Уоллера для этой сферы)

| Образец | Координационная сфера | $R_i, \text{Å}$ | $\sigma_i^2, \text{Å}^2$ |
|---|-----------------------|-----------------|--------------------------|
| (Sr _{0.95} Pr _{0.05})TiO ₃ , отжиг 1300 °С | Pr–O | 2.629(9) | 0.017(1) |
| | Pr–Ti | 3.394(5) | 0.003(1) |
| | Pr–Sr | 3.887(34) | 0.022(5) |
| (Sr _{0.95} Pr _{0.05})TiO ₃ , отжиг 1600 °С | Pr–O | 2.623(7) | 0.014(1) |
| | Pr–Ti | 3.388(4) | 0.003(1) |
| | Pr–Sr | 3.926(13) | 0.012(2) |
| (Sr _{0.85} Pr _{0.15})TiO ₃ , отжиг 1400 °С | Pr–O | 2.608(15) | 0.020(2) |
| | Pr–Ti | 3.404(8) | 0.004(1) |
| | Pr–Sr | 3.930(38) | 0.018(5) |
| (Sr _{0.95} Pr _{0.05})TiO ₃ , ($a = 3.897 \text{ Å}$) | Sr–O | 2.756 | |
| | Sr–Ti | 3.375 | |
| | Sr–Sr | 3.897 | |

ти связей Pr–O становятся различными. В образце с $x = 0.05$ высокое значение фактора Дебая–Уоллера может свидетельствовать о большой амплитуде тепловых вращений октаэдров, поскольку по данным работы [5] при этой концентрации празеодима температура структурного ФП близка к комнатной.

Для проверки возможности вхождения атомов Pr в узлы B структуры перовскита было проведено сравнение экспериментальных спектров EXAFS с расчетными спектрами, полученными в модели, допускающей одновременное вхождение примеси в узлы A и B. С увеличением доли примеси в узлах B согласие кривых ухудшалось. Это означает, что вероятность вхождения примеси в узлы B мала, что, по-видимому, связано с очень сильным различием ионных радиусов Ti⁴⁺ (0.605 Å) и Pr³⁺ (0.99 Å) в октаэдрической координации [9].

Как было установлено в настоящей работе, ионы Pr³⁺ располагаются в узлах A структуры перовскита и являются центральными, поэтому их зарядовое состояние 3+ предполагает появление вакансий для обеспечения электронейтральности. Такими вакансиями могут служить как V_{Sr} , так и V_O . Возможность восстановления титана до состояния Ti³⁺ можно исключить, поскольку тогда образцы приобретали бы темную окраску. Изучение предкраевой структуры на K-крае титана в образце (Sr_{0.95}Pr_{0.05})TiO₃ не обнаружило увеличения интенсивности линии запрещенного в дипольном приближении перехода $1s \rightarrow 3d (e_g)$ [10], что свидетельствует о том, что вакансии кислорода в октаэдрах практически отсутствуют. С другой стороны, если бы электронейтральность обеспечивалась за счет образования V_{Sr} , то избыток атомов Sr в образце должен был приводить к появлению фаз Раддлсдена–Поппера приблизительно такой же интенсивности, как в Sr(Ti_{0.95}Pr_{0.05})O₃. На рентгенограммах никаких проявлений этой фазы не обнаруживалось, однако возможно, что это связано с очень малыми размерами соответствующих выделений.

Уменьшение расстояния в первой координационной сфере полностью соответствует разности ионных радиусов Pr^{3+} и Sr^{2+} . Поскольку данных для иона Pr^{3+} в двенадцатикратной координации нет, мы использовали данные для восьмикратной координации: $R_{\text{Sr}} = 1.26 \text{ \AA}$, $R_{\text{Pr}} = 1.126 \text{ \AA}$ [9]. Разность ионных радиусов этих ионов составляет 0.134 \AA , что совпадает с найденной нами величиной релаксации (-0.136 \AA). В то же время полученные нами расстояния до второй координационной сферы оказались даже немного завышенными. По нашему мнению, это можно объяснить тем, что заряд примесного иона Pr превышает заряд иона Sr, что усиливает отталкивание ионов Pr^{3+} и Ti^{4+} и увеличивает расстояние Pr–Ti. То, что мы не обнаружили заметного вхождения атомов празеодима в узлы *B* структуры перовскита, делает невозможным объяснение неизменности параметра решетки частичным замещением узлов *B* [5]. На наш взгляд, причиной слабой зависимости параметра решетки от концентрации празеодима является отталкивание атомов Pr и Ti.

Хотя в настоящей работе мы касались только структурных аспектов $\text{SrTiO}_3(\text{Pr})$, тем не менее мы установили, что Pr не является нецентральной примесью и не вызывает существенного искажения октаэдра TiO_6 . Модель появления сегнетоэлектричества в системе замороженных электрических диполей, по нашему мнению, также является несостоятельной, и поэтому ни одна из перечисленных во введении моделей не может объяснить появление диэлектрических аномалий. Отсутствие влияния Pr на мягкую моду [4] указывает на то, что наблюдаемые диэлектрические аномалии не связаны с объемом кристалла. По нашему мнению, возможной причиной их возникновения может быть появление проводимости, связанной с перескоками электронов между атомами Pr, которые могут находиться в двух зарядовых состояниях (Pr^{3+} и Pr^{4+}). Даже при очень небольшой концентрации центров Pr^{4+} из-за большого расстояния, на которое переносится электрон, изменения дипольных моментов могут быть достаточно велики, приводя к большому наблюдаемым эффектам.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Козловскому за помощь в проведении рентгеновских измерений.

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **226**, 133 (1999).
- [2] A. Duran, E. Martinez, J.A. Diaz, J.M. Siqueiros. *J. Appl. Phys.* **97**, 104 109 (2005).
- [3] A. Duran, F. Morales, L. Fuentes, J.M. Siqueiros. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 085 219 (2008).
- [4] R. Ranjan, R. Hackl, A. Chandra, E. Schmidbauer, D. Trots, H. Boysen. *Phys. Rev. B* **76**, 224 109 (2007).
- [5] R. Ranjan, R. Garg, R. Hackl, A. Senyshyn, E. Schmidbauer, D. Trots, H. Boysen. *Phys. Rev. B* **78**, 092 102 (2008).
- [6] R. Garg, A. Senyshyn, H. Boysen, R. Ranjan. *Phys. Rev. B* **79**, 144 122 (2009).

- [7] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. *Изв. РАН. Сер. физ.* **60**, 46 (1996).
- [8] A.M. Glazer. *Acta Cryst. A* **31**, 756 (1975).
- [9] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976); <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>
- [10] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, А.А. Велигжанин, А.А. Чернышов. *ФТТ* **51**, 940 (2009).