

Структурное положение и зарядовое состояние никеля в SrTiO_3

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

¹ Московский государственный университет,
Москва, Россия

² Helmholtz-Zentrum, BESSY GmbH,
Berlin, Germany

E-mail: irinasluch@nm.ru

(Поступила в Редакцию 9 августа 2013 г.)

Исследованы свойства титаната стронция, легированного никелем, с помощью рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии. Показано, что независимо от условий получения наиболее устойчивыми фазами в образцах являются однофазный твердый раствор $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ и NiTiO_3 , которые могут сосуществовать. По данным EXAFS в однофазном образце $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ атомы никеля замещают атомы титана и являются центральными. При этом искажений кислородного октаэдра, которые могли бы появляться в случае присутствия вакансий кислорода в окружении никеля, не обнаружено. Анализ спектров XANES показывает, что зарядовое состояние никеля в NiTiO_3 равно 2+, а в твердом растворе $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ оно близко к 4+. Показано, что наиболее сильное поглощение света в легированных образцах связано с присутствием четырехвалентного никеля в твердом растворе $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Это легирование представляется наиболее перспективным для преобразователей солнечной энергии, использующих объемный фотовольтаический эффект.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-02-00724.

1. Введение

Объемный фотовольтаический эффект состоит в появлении фототока и очень высоких фотонапряжений при освещении однородных кристаллов, не имеющих центра инверсии [1]. Идея практического использования этого эффекта в сегнетоэлектриках для преобразования солнечной энергии обсуждалась еще в 70-х годах [2]. Однако из-за малого времени жизни фотовозбужденных носителей квантовый выход этого эффекта обычно мал, и эта идея была признана непродуктивной. В последние годы интерес к сегнетоэлектрическим оксидам со структурой перовскита возродился вновь в связи с появлением новых идей о том, как увеличить эффективность преобразователей солнечной энергии, основанных на объемном фотовольтаическом эффекте [3,4]. Основным недостатком сегнетоэлектрических оксидов является их сравнительно большая ширина запрещенной зоны, из-за чего они поглощают лишь небольшую долю солнечного излучения. Недавние теоретические работы показали, что замещение Ti в узле B решетки перовскита двухвалентной примесью с электронной конфигурацией d^8 (Ni, Pd, Pt), компенсированной вакансией кислорода, уменьшает ширину запрещенной зоны и получающиеся перовскиты являются полярными полупроводниковыми оксидами [5,6].

Дополнительный интерес к изучению примеси никеля связан с результатами, полученными в последних экспериментальных и теоретических исследованиях новых материалов — недавно синтезированного PbNiO_3 с очень высокой расчетной спонтанной поляризацией [7–9] и BiNiO_3 с неожиданными зарядами никеля и висмута [10].

Кроме того, продолжает оставаться актуальным поиск новых магнитных нецентральных примесей в виртуальных сегнетоэлектриках, которые могут приводить к

одновременному возникновению сегнетоэлектрического и магнитного упорядочений и магнитоэлектрическому взаимодействию. Материалы с такими свойствами относятся к мультиферроикам. Примером таких материалов может служить SrTiO_3 с примесью Mn в узле A, в котором недавно был обнаружен новый тип магнитоэлектрического взаимодействия [11,12]. Образцы, легированные никелем, могли бы быть другим таким примером.

Поскольку при легировании примесь может входить в несколько разных узлов структуры перовскита и находиться в них в разном зарядовом состоянии, перед настоящей работой была поставлена задача использовать XAFS-спектроскопию для исследования структурного положения и зарядового состояния примеси Ni в SrTiO_3 , синтезированном в различных условиях. Предполагалось проверить возможность получения образцов с двухвалентной примесью Ni в узле B, оценить возможность введения примеси Ni в узел A, а также установить корреляцию между оптическими свойствами образцов, с одной стороны, и структурным положением и зарядовым состоянием примеси, с другой стороны. Выбор SrTiO_3 был продиктован тем, что ранее на этом материале нами были проведены исследования положения и зарядового состояния целого ряда примесей 3d-элементов (Mn [13,14], Co [15], Fe [16]), и их совокупный анализ может позволить найти новые перспективные примеси для преобразователей солнечной энергии.

2. Образцы и методика эксперимента

Легированные никелем образцы SrTiO_3 с концентрацией примеси 2–3% и различным отклонением от стехиометрии готовились методом твердофазного син-

теза. Исходными компонентами служили SrCO₃, нанокристаллический TiO₂, полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C, и Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались под слоем ацетона и отжигались на воздухе в корундовых тиглях при 1100°C в течение 8 h. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались в тех же условиях. Часть образцов дополнительно отжигалась на воздухе при 1500°C в течение 2 h. Для введения никеля в узлы A и B структуры перовскита состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии в сторону избытка титана или избытка стронция.

Эталонные образцы NiO, NiTiO₃ и BaNiO_{3-δ}, использовавшиеся для определения зарядового состояния примеси Ni в SrTiO₃, получались следующим образом. Образец NiO получался термическим разложением Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O. Два других образца получались методом твердофазного синтеза на воздухе: образец NiTiO₃ — из Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O и TiO₂ при 1100°C, а образец BaNiO_{3-δ} — из BaO₂ и NiO при 650°C. Фазовый состав полученных образцов контролировался рентгеновским методом.

Измерения рентгеновских спектров поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околосредней структуры (XANES) проводились на станции КМС-2 на источнике синхротронного излучения в BESSY (энергия электронов 1.7 GeV, максимальный ток 290 mA) в области K-края поглощения Ni (8.34 keV) при 300 K. Излучение монохроматизировалось двухкристалльным монохроматором Si_{1-x}Ge_x с ориентацией (111). Спектры EXAFS записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции. Интенсивность падающего на образец излучения (I_0) измерялась с помощью ионизационной камеры, интенсивность флуоресцентного излучения (I_f) — кремниевым энергодисперсионным детектором RÖNTEC X-flash с рабочей площадью 10 mm².

Выделение осциллирующей функции EXAFS $\chi(k)$ из спектров возбуждения флуоресценции $\mu(E) = I_f/I_0$ (здесь E — энергия рентгеновского кванта) осуществлялось традиционным способом [17,18]. После вычитания фона перед краем поглощения с помощью сплайнов выделялась монотонная атомная 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 фотоэлектрона E_0 принималась энергия, отвечающая точке перегиба на крае поглощения. Для каждого образца записывалось по три 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 Хэннинга выделялась информация о первых трех координационных сферах. Расстояния R_j и факторы Дебая–Уоллера σ_j^2 для j -й коорди-

национной сферы ($j = 1-3$) находились путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальной и расчетной кривых $k^2\chi(k)$. Кроме параметров R_j и σ_j^2 одновременно варьировался сдвиг нуля по шкале энергий dE_0 . Координационные числа считались фиксированными и задавались структурной моделью. Число подгоночных параметров (8) было приблизительно вдвое меньше числа независимых параметров в данных $N_{\text{ind}} = 2\Delta k \Delta R / \pi \approx 16$.

Зависимости амплитуды и фазы рассеяния, фазового сдвига центрального атома и длины свободного пробега фотоэлектрона от k , необходимые для построения расчетных кривых $\chi(k)$, рассчитывались с помощью программы FEFF6 [19].

Спектры EXAFS обрабатывались также с помощью широко используемого пакета программ IFEFFIT [20]. Выделение экспериментальной функции EXAFS осуществлялось с помощью программы ATHENA, а ее подгонка к теоретической кривой, рассчитанной для заданной структурной модели, проводилась с помощью программы ARTEMIS. В этом подходе амплитуды и фазы для всех путей однократного и многократного рассеяния также находились с помощью программы FEFF6. Результаты, полученные двумя разными способами, хорошо согласовывались.

3. Результаты

3.1. Рентгеновские измерения. На рис. 1 показаны дифрактограммы всех исследованных образцов. Видно, что образец SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженный при 1500°C, является единственным однофазным образцом, имеющим кубическую структуру перовскита; на дифрактограммах остальных образцов наблюдались

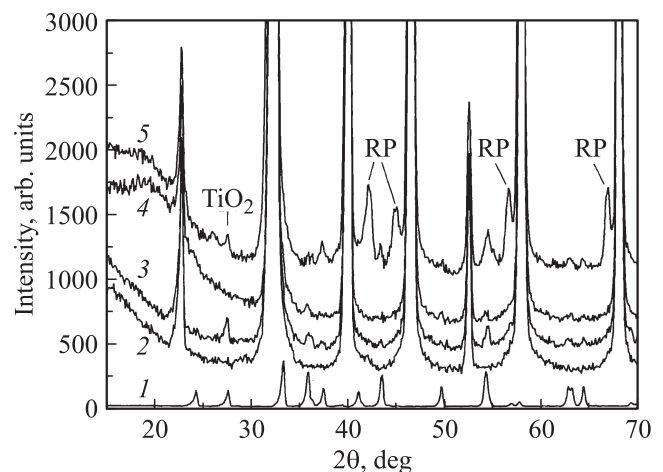


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: 1 — NiTiO₃, 2 — образец SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженный при 1500°C, 3 — образец Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженный при 1100°C, 4 — образец Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженный при 1500°C, 5 — образец SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженный при 1100°C. Стрелками указаны рефлексы TiO₂ и фаз Раддлсдена–Поппера (RP).

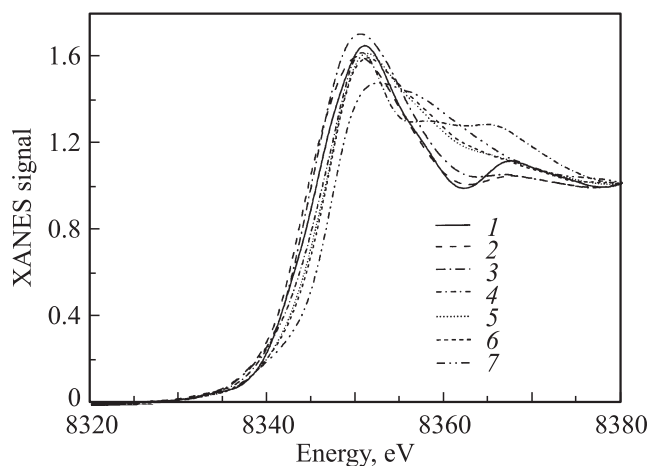


Рис. 2. Спектры XANES для образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Ni})$ и эталонных соединений никеля: 1 — NiO , 2 — NiTiO_3 , 3 — образец $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженный при 1500°C , 4 — $\text{BaNiO}_{3-\delta}$, 5 — образец $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженный при 1100°C , 6 — образец $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженный при 1100°C , 7 — образец $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженный при 1500°C .

дополнительные линии. Для образцов $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженных при 1100°C , наряду с рефлексами, характерными для фазы перовскита, наблюдались дополнительные рефлексы, свидетельствующие о присутствии небольшого количества TiO_2 и, предположительно, NiTiO_3 в этих образцах. Идентификация возможной фазы NiO затруднялась близостью положения рефлексов этой фазы к положению рефлексов NiTiO_3 . Кроме того, в образце $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженном при 1100°C , наблюдались более сильные линии фаз Раддлесдена–Поппера $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. В образце $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженном при 1500°C , была обнаружена только одна дополнительная фаза NiTiO_3 .

Поскольку никелат бария $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ является дефектной фазой с параметром δ , зависящим от условий приготовления, для определения истинного состава нашего образца $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ использовалась зависимость параметров гексагональной решетки этой фазы от δ , найденная в [21]. В нашем образце параметры гексагональной решетки $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ составляли $a = 5.568(1) \text{ \AA}$, $c = 4.838(1) \text{ \AA}$, что соответствует $\delta \approx 0.4$.

3.2. Анализ спектров XANES. Для определения зарядового состояния примеси Ni в SrTiO_3 положение края поглощения в спектрах XANES исследуемых образцов сравнивалось с положением краев в эталонных образцах. Спектры XANES всех исследованных образцов и трех эталонных соединений показаны на рис. 2.

Сравнение спектров образца $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженного при 1500°C , со спектрами кубического NiO и ромбоэдрического NiTiO_3 (имеющего структуру ильменита) показывает, что края поглощения в этих образцах очень близки. Это позволяет сделать вывод о том, что примесь Ni в рассматриваемом образце находится в зарядовом состоянии $2+$. Края поглощения для образцов $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженных при

Структурные параметры, полученные из обработки спектра EXAFS образца $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженного при 1500°C (R_i — расстояние до i -координационной сферы, σ_i^2 — фактор Дебая–Уоллера для этой сферы)

Координационная сфера	R_i , Å	σ_i^2 , Å^2	Атом
1	1.914(4)	0.0035(6)	O
2	3.342(6)	0.0084(7)	Sr
3	3.877(4)	0.0053(5)	Ti

1100°C , практически совпадают между собой и близки к краю поглощения в эталоне $\text{BaNiO}_{3-\delta}$. В однофазном образце $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженном при 1500°C , край поглощения сдвинут в область более высоких энергий (на 2.5 eV по сравнению с NiO , 2.9 eV по сравнению с NiTiO_3 и на 1.3 eV по сравнению с $\text{BaNiO}_{3-\delta}$).

3.3. Анализ спектров EXAFS. Для определения структурного положения примеси Ni использовался анализ спектров EXAFS. Характерный спектр EXAFS $k^2\chi(k)$ для однофазного образца $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженного при 1500°C , и его наилучшая теоретическая аппроксимация с учетом эффектов многократного рассеяния показаны на рис. 3. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров получается в модели, в которой атомы Ni замещают атомы Ti в SrTiO_3 . Межатомные расстояния и факторы Дебая–Уоллера для трех ближайших координационных сфер в этом образце представлены в таблице. Невысокие значения факторов Дебая–Уоллера для первой и второй координационных сфер, типичные для тепловых колебаний в перовскитах при 300 K , позволяют сделать следующие выводы: (1) они исключают возможность проявления нецентральности атомами Ni и (2) они свидетельствуют об отсутствии вакансий кислорода рядом с примесными атомами.

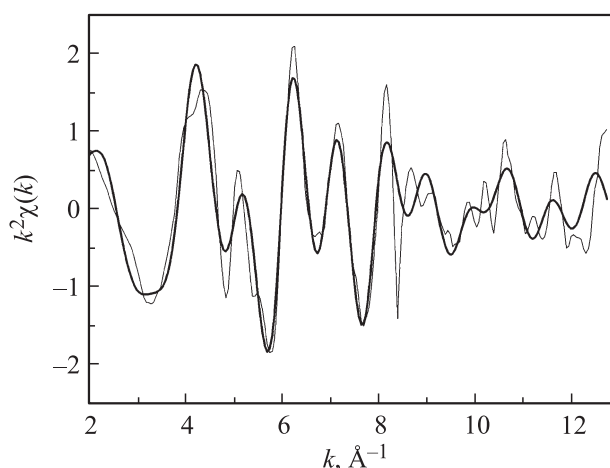


Рис. 3. Спектр EXAFS, записанный на K -крае Ni при 300 K для образца $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженного при 1500°C (тонкая линия), и его наилучшая теоретическая подгонка (толстая линия).

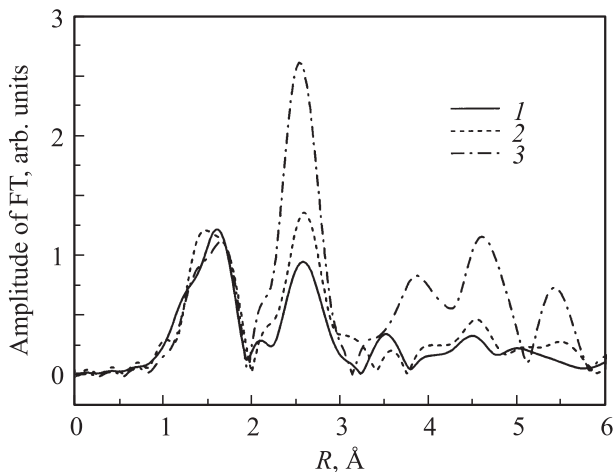


Рис. 4. Сравнение Фурье-трансформант спектров EXAFS $k^2\chi(k)$, записанных для образца Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженного при 1500°C (1), и эталонных соединений NiTiO₃ (2) и NiO (3).

Анализ спектров EXAFS позволил нам точно установить состав второй фазы, выделяющейся в образце Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженном при 1500°C. Хотя расстояния до ближайших атомов и число атомов в первой координационной сфере никеля в NiO и NiTiO₃ близки, число атомов во второй координационной сфере в этих фазах отличается в три раза. Сопоставление фурье-трансформант спектров EXAFS для обсуждаемого образца и эталонных образцов NiTiO₃ и NiO показывает лучшее согласие его спектра со спектром эталонного образца NiTiO₃ (рис. 4). Это означает, что из двух возможных фаз — NiTiO₃ или NiO — в нашем образце выделяется фаза NiTiO₃.

Что касается двухфазных образцов SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃ и Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженных при 1100°C, то сопоставление их спектров EXAFS со спектром однофазного твердого раствора и спектром EXAFS NiTiO₃ показывает, что спектры обсуждаемых образцов могут быть представлены как суперпозиция спектров NiTiO₃ и твердого раствора в соотношении, близком к 1 : 1.

Оптические свойства исследуемых образцов согласуются с полученными выше данными. Образец Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженный при 1500°C, имел бледно-коричневый цвет; образцы SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃ и Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженные при 1100°C, были темно-коричневыми; однофазный образец SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженный при 1500°C, имел почти черный цвет, а образец NiTiO₃ был ярко-желтым. Таким образом, цвет образцов определяется относительным содержанием в них черного SrTi_{1-x}Ni_xO₃ и желтого NiTiO₃.

4. Обсуждение

Совместный анализ данных рентгеновских и EXAFS измерений показывает, что образец SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженный при 1500°C, является однофазным твердым

раствором, в котором атомы Ni замещают атомы Ti в узлах B и являются центральными. Это означает, что растворимость никеля в узлах B в SrTiO₃ превышает 3% при 1500°C. В образце номинального состава SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженном при 1100°C, появление линий NiTiO₃ и фаз Раддлсдена–Поппера указывает на то, что часть атомов Ni уходит на образование NiTiO₃, а часть остается в узлах B. При этом „незадействованные“ атомы Sr образуют плоскости SrO, которые встраиваются в структуру перовскита и образуют фазы Sr₃Ti₂O₇ и Sr₄Ti₃O₁₀.

При попытке внедрения атомов Ni в узлы A титаната стронция (образцы номинального состава Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃) при отжиге при 1500°C происходит выделение второй фазы NiTiO₃. При этом концентрация никеля в фазе твердого раствора мала, как это следует из совокупности данных EXAFS и цвета образца. Напротив, при отжиге образца Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃ при более низкой температуре (1100°C) из данных XANES, EXAFS и из цвета образца следует, что никель в образце находится в смеси NiTiO₃ и твердого раствора SrTi_{1-x}Ni_xO₃. На вхождение Ni в SrTiO₃ указывает выделение небольшого количества фазы TiO₂, появление которой является следствием вытеснения части титана из узлов B титаната стронция при легировании никелем.

Что касается появления фазы TiO₂ в образце SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃ при его отжиге при 1100°C, то мы предполагаем, что появление этой фазы оказывается возможным по кинетическим причинам. Образование твердого раствора, по-видимому, происходит в результате цепочки химических реакций, в которых сначала образуется титанат никеля, последующий распад которого при реакции со SrO затруднен. В результате в образцах, отожженных при 1100°C, образуется смесь твердого раствора, NiTiO₃ и TiO₂. При более высокой температуре отжига кинетические процессы протекают быстрее, реакция проходит до конца, и состав образцов полностью контролируется отклонением от стехиометрии.

Таким образом, устойчивыми фазами в исследованных образцах являются однофазный твердый раствор SrTi_{1-x}Ni_xO₃ и NiTiO₃, причем их соотношение зависит от отклонения от стехиометрии и температуры отжига. В узел A титаната стронция никель внедрить не удается. Низкая устойчивость Ni в узле A титаната стронция, по-видимому, связана с сильным различием ионных радиусов Ni²⁺ и Sr²⁺ (двенадцатикратная конфигурация не характерна для никеля, а при координационном числе 6 ионный радиус Ni²⁺ (0.69 Å) намного меньше ионного радиуса Sr²⁺ (1.18 Å) [22]).

Данные XANES, с помощью которых определялось зарядовое состояние никеля, полностью согласуются с рентгеновскими данными и данными EXAFS. В образце номинального состава Sr_{0.98}Ni_{0.02}TiO₃, отожженном при 1500°C, в котором никель находится в виде фазы NiTiO₃, зарядовое состояние Ni совпадает с его зарядовым состоянием в NiO и NiTiO₃ и равно 2+. В однофазном образце SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженном при

1500°C, сдвиг края поглощения по отношению к NiTiO_3 максимален и примерно вдвое превышает сдвиг между эталонными соединениями NiTiO_3 и $\text{BaNiO}_{3-\delta}$. Если, в соответствии с [21], исходить из числа ионов, их номинальных зарядов и значения $\delta \approx 0.4$, найденного из параметров решетки, то средний заряд никеля в $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ равен $(4-2\delta) = 3.2$. Тогда из сдвига края поглощения в образце $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженном при 1500°C, зарядовое состояние никеля должно быть близким к 4+. Для образцов $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженных при 1100°C, которые мы считаем смесью двух никельсодержащих фаз в соотношении, близком к 1:1, положение края оказывается промежуточным между положениями краев в двух стабильных фазах и близким к положению края в $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ (около 3+).

Следует отметить, что вопрос о зарядовом состоянии Ni в $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ является не столь простым. Обсуждение зарядового состояния Ni в $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ продолжается до сих пор, в частности, высказываются сомнения [23] о правильности его формального определения исходя из числа ионов и их номинальных зарядов. В этой работе данные мессбауэровской спектроскопии для BaNiO_3 указывают на зарядовое состояние Ni, близкое к 4+, тогда как данные фотоэлектронной спектроскопии дают значение, близкое к 3+. Авторы [23] предложили модель, согласно которой Ni является трехвалентным, а его заряд компенсируется дыркой, связанной на одном или двух отрицательно заряженных ионах кислорода. Если это так, то зарядовое состояние Ni, определяемое из сдвига края поглощения в нашем твердом растворе $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, должно быть ближе к 3+. Этому объяснению, однако, противоречит тот факт, что в нашей обработке спектров EXAFS не было обнаружено искажений кислородного октаэдра, тогда как локализация дырки на одном или двух ионах кислорода должна вызывать искажение октаэдра.

В то же время экспериментальные исследования спектров XANES соединения Li_xNiO_2 , используемого в литиевых аккумуляторах, показали, что изменение степени интеркаляции x изменяет зарядовое состояние Ni от 2+ до 4+ и сдвигает положение края в спектре XANES на ~ 3.5 eV [24]. Этот сдвиг согласуется с наблюдаемым нами сдвигом в 2.9 eV между NiTiO_3 и $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$, отожженном при 1500°C. Кроме того, межатомное расстояние Ni–O (1.914 Å), найденное нами из измерений EXAFS, оказывается меньше суммы ионных радиусов Ni^{3+} и O^{2-} ($0.56 + 1.4 = 1.96$ Å) и ближе к сумме ионных радиусов Ni^{4+} и O^{2-} ($0.48 + 1.4 = 1.88$ Å). Еще одним аргументом в пользу четырехвалентного никеля могут служить низкие значения фактора Дебая–Уоллера σ_1^2 , свидетельствующее об отсутствии смещения атомов Ni из узлов B в твердом растворе $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$. Если бы никель входил в кристалл в зарядовом состоянии Ni^{3+} , то требовалась бы его зарядовая компенсация с помощью вакансий кислорода, расположенной рядом с примесным атомом (такого рода аксиальные центры $\text{Ni}^{3+}\text{-V}_\text{O}$ со смещением атома Ni

из центра октаэдра до ~ 0.3 Å наблюдались в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в работах [25,26]). Однако наши измерения EXAFS не обнаружили никаких заметных искажений кислородных октаэдров, окружающих атомы никеля, а его координационное число в первой координационной сфере остается близким к 6.

Таким образом, мы приходим к выводу, что зарядовое состояние никеля в узле B титаната стронция близко к 4+; этот вывод не согласуется с предположением, высказанным ранее [5,6], о том, что в родственном сегнетоэлектрике PbTiO_3 никель находится в зарядовом состоянии 2+. Хотя вопрос о действительном зарядовом состоянии Ni в этом материале еще предстоит исследовать экспериментально, полученные нами данные свидетельствуют о том, что сильное поглощение света в легированном никелем SrTiO_3 следует связывать прежде всего с четырехвалентным никелем.

С точки зрения возможного использования легированных перовскитов для преобразования солнечной энергии представляет интерес сопоставить свойства титаната стронция, легированного никелем и другими 3d-элементами [13–16]. Спектры поглощения этих образцов систематически сдвигаются в инфракрасную область при увеличении порядкового номера элемента от Mn к Ni: легированные марганцем образцы имеют зеленовато-коричневый цвет, железо окрашивает образец в коричневый цвет, кобальт окрашивает образцы в темно-коричневый цвет, а никель придает образцам практически черный цвет. Таким образом, для создания образцов, сильно поглощающих свет во всем видимом диапазоне длин волн, легирование никелем представляется наиболее перспективным.

Интересно, что невысокое значение фактора Дебая–Уоллера для первой координационной сферы ($\sigma_1^2 \approx 0.0035$ Å²) исключает возможность ян-теллеровской неустойчивости иона Ni^{4+} , которая вероятна для октаэдрической конфигурации d^6 . Действительно, ян-теллеровская неустойчивость Ni^{4+} в Li_xNiO_2 проявляется в виде искажения кислородного октаэдра с длинами связей Ni–O, равными 1.88 и 2.08 Å. В спектрах EXAFS этого соединения атомы кислорода должны выглядеть как одна координационная сфера со средним межатомным расстоянием 1.947 Å и статическим фактором Дебая–Уоллера, равным 0.009 Å². Последняя величина намного превышает полученное нами экспериментальное значение σ_1^2 .

Интерпретация наших данных о зарядовом состоянии никеля в титанате стронция заметно отличается от выводов, сделанных в более ранних исследованиях. Сравнение с данными работы [27], в которой образцы $\text{SrTiO}_3(\text{Ni})$ также исследовались методами XAFS-спектроскопии, показывает, что спектры XANES и EXAFS, полученные в нашей работе и в работе [27], качественно различны. Так, сдвиг края поглощения в $\text{SrTiO}_3(\text{Ni})$ относительно эталона NiO в работе [27] составлял всего 1.1 eV (в наших образцах — 2.5 eV).

Кроме того, различался даже цвет исследуемых образцов (бежевый в [27] и почти черный в нашей работе). Мы считаем, что эти различия в свойствах образцов являются следствием разных способов их получения (твердофазный синтез в нашем случае и гидротермальный синтез при 150°C в работе [27]). В работах [25,26] монокристаллы SrTiO₃(Ni) исследовались методом ЭПР. В этих работах систематически наблюдались спектры ЭПР, связанные с аксиальными комплексами Ni³⁺-VO, а также спектры ЭПР, приписываемые „кубическим“ центрам Ni²⁺ и Ni³⁺ [25]. К сожалению, в работе [25] не были приведены аргументы, на основании которых были сделаны выводы о зарядовых состояниях примеси Ni, а возможность интерпретации спектров ЭПР как спектров Ni⁴⁺ не обсуждалась.

5. Заключение

Исследование легированного никелем титаната стронция с помощью рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии позволило сделать следующие выводы.

1. Найдены условия получения однофазных легированных никелем образцов SrTiO₃ с концентрацией примеси до 3%. При попытке введения примеси в узел А в образцах происходит выделение второй фазы NiTiO₃. Независимо от условий получения наиболее устойчивыми фазами в образцах являются однофазный твердый раствор SrTi_{1-x}Ni_xO₃ и фаза NiTiO₃, которые могут сосуществовать.

2. По данным EXAFS в однофазном образце SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃ атомы Ni замещают атомы Ti и являются центральными. Искажений кислородных октаэдров, которые могли бы появиться из-за присутствия вакансий кислорода в окружении Ni, не обнаружено.

3. Анализ спектров XANES показывает, что зарядовое состояние никеля в NiTiO₃ равно 2+, а в твердом растворе SrTi_{1-x}Ni_xO₃ близко к 4+.

4. Показано, что наиболее сильное поглощение света в легированных образцах связано с присутствием четырехвалентного никеля в твердом растворе SrTi_{1-x}Ni_xO₃. Такое легирование является наиболее перспективным для создания преобразователей солнечной энергии, использующих объемный фотовольтаический эффект.

В дальнейшем мы планируем провести аналогичные исследования на легированном примесями 3d-элементов сегнетозлектрике BaTiO₃ с целью проверки возможности создания аналогичных по оптическим и физическим свойствам полярных материалов, в которых объемный фотовольтаический эффект мог бы наблюдаться для фотонов во всем спектре излучения Солнца.

И.А.С. и А.И.Л. благодарят Российско-германскую лабораторию за гостеприимство и финансовую поддержку во время пребывания в BESSY.

Список литературы

- [1] Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. Наука, М. (1992). 208 с.
- [2] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran. Appl. Phys. Lett. **25**, 233 (1974).
- [3] M. Qin, K. Yao, Y.C. Liang. Appl. Phys. Lett. **93**, 122 904 (2008).
- [4] M. Alexe, D. Hesse. Nature Commun. **2**, 256 (2011).
- [5] J.W. Bennett, I. Grinberg, A.M. Rappe. J. Am. Chem. Soc. **130**, 17 409 (2008).
- [6] G.Y. Gou, J.W. Bennett, H. Takenaka, A.M. Rappe. Phys. Rev. B **83**, 205 115 (2011).
- [7] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Tsuchiya, A. Aimi, K. Tanaka, T. Katsumata, D. Mori. J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012 131 (2010).
- [8] Y. Inaguma, K. Tanaka, T. Tsuchiya, D. Mori, T. Katsumata, T. Ohba, K.-i. Hiraki, T. Takahashi, H. Saitoh. J. Am. Chem. Soc. **133**, 16 920 (2011).
- [9] X.F. Hao, A. Stroppa, S. Picozzi, A. Filippetti, C. Franchini. Phys. Rev. B **86**, 014 116 (2012).
- [10] M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M.G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, J.P. Attfield. J. Am. Chem. Soc. **129**, 14 433 (2007).
- [11] V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Phys. Rev. Lett. **101**, 165 704 (2008).
- [12] W. Kleemann, S. Bedanta, P. Borisov, V.V. Shvartsman, S. Miga, J. Dec, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Eur. Phys. J. B **71**, 407 (2009).
- [13] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. Письма в ЖЭТФ, **89**, 545 (2009).
- [14] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1289 (2010).
- [15] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. В сб.: Тез. докл. XIX Всерос. конф. по физике сегнетозлектриков (ВКС-19), М. (2011). С. 116.
- [16] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, В.Ф. Козловский, А. Ерко. В сб.: Тез. докл. VIII Национал. конф. „Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии.“ М. (2011). С. 347.
- [17] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. Изв. АН СССР. Сер. физ., **60**, 10, 46 (1996).
- [18] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. Phys. Rev. B **55**, 14 770 (1997).
- [19] FEFF project home page, <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>.
- [20] IFEFFIT project home page, <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>.
- [21] M. Arjomand, D.J. Machin. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1055 (1975).
- [22] R.D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [23] R. Gottschall, R. Schöllhorn, M. Muhler, N. Jansen, D. Walcher, P. Gülich. Inorg. Chem. **37**, 1513 (1998).
- [24] A.N. Mansour, C.A. Melendres. J. Phys. Chem. A **102**, 65 (1998).
- [25] K.A. Müller, W. Berlinger, R.S. Rubins. Phys. Rev. **186**, 361 (1969).
- [26] S.-Y. Wu, J.-Z. Lin, Q. Fu, H.-M. Zhang. Phys. Scr. **75**, 147 (2007).
- [27] A.M. Beale, M. Paul, G. Sankar, R.J. Oldman, C.R.A. Catlow, S. French, M. Fowles. J. Mater. Chem. **19**, 4391 (2009).