

Определение локальной структуры NbO_6 -октаэдров в орторомбической фазе кристалла KNbO_3 по EXAFS-спектрам

© Л.А. Бугаев, В.А. Шуваева, И.Б. Алексеенко, К.Н. Жучков, Р.В. Ведринский

Ростовский-на-Дону государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 20 ноября 1997 г.)

Предложенный нами новый способ определения направления смещения атомов B из centrosимметричных позиций в ABO_3 -кристаллах применяется для исследования локальной атомной структуры KNbO_3 в орторомбической фазе. Показано, что традиционная обработка EXAFS-спектров приводит к серьезным ошибкам при определении характера локальных искажений NbO_6 -октаэдров. Для устранения таких ошибок предлагается совместное использование дифракционных данных о величине средних смещений атомов и результатов прямых расчетов $\text{Nb } K$ -EXAFS-спектров KNbO_3 в исследуемой фазе. С помощью такого подхода установлено, что направление смещения Nb в орторомбической фазе KNbO_3 происходит преимущественно по полярной оси второго порядка.

В работе [1] был предложен новый способ определения смещения атомов B из centrosимметричных позиций в кристаллах двойных оксидов ABO_3 со структурой перовскита. В основе его лежит обнаруженное в [1] качественное различие в поведении Фурье-образов EXAFS-спектров поликристаллических образцов для различных возможных типов смещения атома B . Применим полученные в [1] результаты для исследования локальной атомной структуры кристалла KNbO_3 . В настоящее время установлено, что в этом кристалле, как и в кристалле BaTiO_3 , имеет место существенная структурная разупорядоченность, исследованию которой посвящено большое число публикаций (см., например, [2–5]). Согласно экспериментальным данным [2,3], локальные искажения идеальных NbO_6 -октаэдров в этих кристаллах имеют место даже в высокосимметричной кубической фазе. Аналогичные выводы были сделаны недавно и в отношении кристалла PbTiO_3 [5]. Поскольку атомные смещения, обуславливающие локальное разупорядочение, не обладают дальним порядком, их определение традиционными дифракционными методами затруднено, и, как показано далее, только применение данных EXAFS-спектроскопии совместно с данными традиционного структурного анализа позволяет получить информацию об исследуемой локальной атомной структуре.

Следует отметить, что задача определения малых атомных смещений в кристаллах со структурой перовскита методом EXAFS-спектроскопии является очень непростой. Из-за сложного характера расщепления первой координационной сферы атома Nb , обусловленного малыми смещениями этого атома из центра NbO_6 -октаэдра, формальное применение традиционной процедуры подгонки экспериментальных спектров может привести к ошибкам в определении как величин, так и направлений смещения. Так, близость $\text{Nb } K$ -EXAFS-спектров в ромбоэдрической и орторомбической фазах кристалла KNbO_3 , казалось бы, указывает на ромбический характер локальных искажений NbO_6 -октаэдров в орторомбической фазе [6], однако, как показано далее, совместное

использование EXAFS-спектров и данных дифракционного структурного анализа надежно свидетельствует о том, что эти искажения являются искажениями орторомбического типа, при которых атомы Nb смещены из центров NbO_6 -октаэдров по оси второго порядка. Обработка EXAFS-спектров, снятых для монокристаллического образца [7], подтверждает этот вывод.

1. Экспериментальная часть

EXAFS-спектры над K -краем поглощения атома Nb в поликристалле KNbO_3 для ромбоэдрической и орторомбической фаз при температурах $T = 270$ и 300 К были любезно предоставлены нам авторами работы [6], а для орторомбической фазы эти спектры были также получены одним из авторов (В.А. Шуваевой) на лабораторном EXAFS-спектрометре при температуре $T = 300$ К. При этом спектры поглощения образцов измерялись в энергетическом интервале от $18\,700$ до $19\,800$ eV с шагом около 3.5 eV. Интенсивность излучения в каждой точке спектра измерялась до набора 10^6 импульсов. Энергетическое разрешение при съемке спектров было не хуже 9 eV.

2. Результаты и обсуждение

Существуют две предельные модели фазовых переходов в кристалле KNbO_3 : модель переходов типа смещения и модель переходов типа порядок–беспорядок. В рамках первой модели предполагается, что за счет решеточного ангармонизма при некоторой температуре, совпадающей с температурой фазового перехода, происходит спонтанное изменение симметрии кристалла, сопровождающееся смещением атомов Nb вдоль оси четвертого порядка при переходе из кубической в тетрагональную фазу ($T = 693$ К), вдоль оси второго порядка при переходе в орторомбическую фазу ($T = 488$ К) и вдоль оси третьего порядка при переходе в ромбоэдрическую фазу ($T = 238$ К), как схематически показано

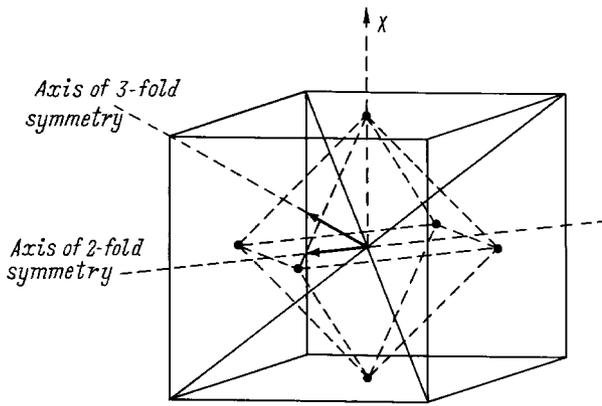


Рис. 1. Возможные направления смещений атомов Nb в орторомбической фазе кристалла KNbO_3 .

на рис. 1. При этом амплитуды тепловых колебаний атомов около соответствующих узлов ни в одной из фаз не являются аномально большими. Напротив, в рамках модели перехода типа порядок–беспорядок предполагается, что локальная структура NbO_6 -октаэдров во всех фазах почти одна и та же и близка к структуре этих октаэдров в ромбоэдрической фазе, где атомы Nb смещены относительно центров октаэдров вдоль их осей третьего порядка. Лишь в ромбоэдрической фазе все октаэдры в любой момент времени трансляционно эквивалентны. В высокотемпературных фазах они эквивалентны только в среднем, в то время как мгновенные направления смещений атомов Nb в разных октаэдрах различны. Так, грубо можно считать, что в орторомбической фазе существуют два типа мгновенного смещения атомов Nb вдоль двух локальных осей третьего порядка, ближайших к направлению среднего смещения этих атомов, которое определяется направлением электрической поляризации кристалла, ориентированной вдоль одной из осей симметрии кристалла второго порядка, часто называемой полярной осью. Соответственно в тетрагональной фазе существуют четыре возможных направления смещений атомов Nb вдоль осей третьего порядка октаэдров, так что в среднем смещение происходит по полярной оси четвертого порядка, лежащей между этими осями. Наконец, в кубической фазе атомы Nb равновероятно смещены по всем возможным восьми направлениям из центров октаэдров вдоль их осей третьего порядка. Такая модель атомной структуры кристалла KNbO_3 , предполагающая очень сильный ангармонизм в этом кристалле, впервые была предложена в работах Комэ, Ламберта и Гинье [2] и в дальнейшем будет называться моделью КЛГ. Результаты недавних дифракционных исследований [8] не согласуются с моделью КЛГ, но они не позволяют сделать окончательное заключение о характере локальных искажений KNbO_6 -октаэдров. Для получения дополнительной информации, позволяющей однозначно установить характер этих искажений в кристалле KNbO_3 , мы воспользовались данными EXAFS-спект-

роскопии. Если, однако, при проведении сравнительного анализа Nb K-EXAFS-спектров в ромбоэдрической и орторомбической фазах KNbO_3 ограничиться традиционной методикой обработки экспериментальных спектров, основанной на их Фурье-преобразовании и последующей процедуры фитинга, то, как отмечалось выше, из близости Фурье-образов Nb K-EXAFS-спектров в ромбоэдрической и орторомбической фазах KNbO_3 , представленных на рис. 2, скорее всего, последует вывод об идентичности направлений и величин смещений атомов Nb в этих фазах. На основе этого авторы работы [6] сделали заключение о том, что EXAFS-спектроскопия дает прямое подтверждение модели КЛГ.

Чтобы лучше понять природу подобия Nb K-EXAFS-спектров в ромбоэдрической и орторомбической фазах, нами были проведены прямые расчеты этих спектров для двух моделей локального искажения NbO_6 -октаэдров в кристалле KNbO_3 : ромбоэдрической и орторомбической. Результаты выполненных расчетов показали, что экспериментальные спектры, снятые для поликристаллического образца KNbO_3 , можно равно успешно объяснить в рамках обеих моделей, если использовать различные величины смещений атома Nb из центра NbO_6 -октаэдра вдоль осей соответственно второго и третьего порядков. При расчетах использовались разработанные ранее методы, которые, как было показано в [9,10], дают хорошие результаты для кристаллов, в которых заведомо отсутствует локальное разупорядочение. При расчете спектра ромбоэдрической фазы использовались данные об атомных позициях, приведен-

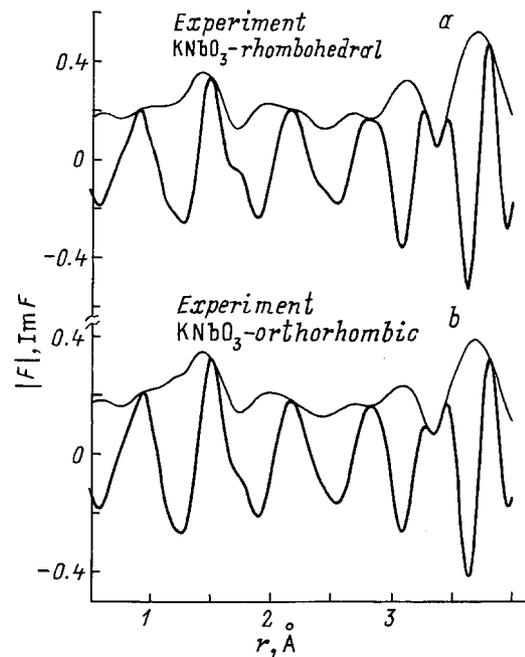


Рис. 2. Модули $|F|$ (тонкие линии) и мнимые части $\text{Im}F$ (толстые линии) Фурье-образов экспериментальных Nb K-EXAFS-спектров кристалла KNbO_3 в ромбоэдрической фазе при $T = 270 \text{ K}$ (a) и в орторомбической фазе при $T = 300 \text{ K}$ (b).

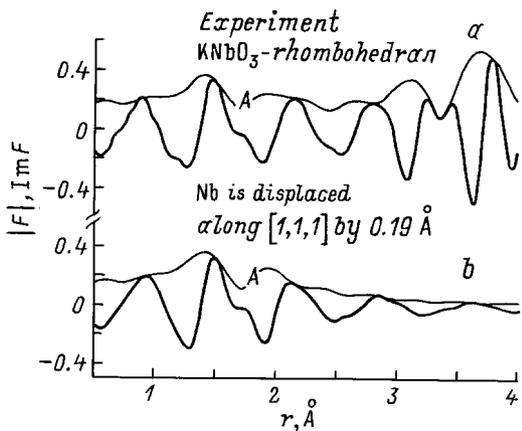


Рис. 3. Модули $|F|$ (тонкие линии) и мнимые части $\text{Im}F$ (толстые линии) Фурье-образов. *a* — функции $k\chi^{\text{exp}}(k)$ экспериментального Nb K-EXAFS-спектра ромбоэдрического кристалла KNbO_3 при $T = 270$ К; *b* — функции $k\chi_1^{\text{th}}(k)$ теоретического Nb K-EXAFS-спектра, рассчитанного для смещения атома Nb по оси третьего порядка на 0.19 \AA .

ные в работе [11]. Прочие параметры, характеризующие EXAFS-спектры [12], использованные при расчете, кроме величины $E_{\text{MT}} = 18\,965.0 \text{ eV}$, которая находилась в соответствии с [10] и затем фиксировалась, подбирались традиционным образом из условия наилучшего согласия расчетных и экспериментальных спектров. Они оказались равными $2\sigma^2 = 0.004 \text{ \AA}^2$, $\Gamma = 3 \text{ eV}$ и $S_0^2 = 0.9$. Следует подчеркнуть, что от параметра Γ , который определяет скорость затухания электрон-дырочного возбуждения в кристалле, спектр зависит не существенно, но от величины теплового параметра σ^2 в факторе Дебая–Валлера расчетный спектр зависит значительно сильнее. Фурье-образ расчетного EXAFS-спектра для ромбоэдрического поликристалла KNbO_3 , приведенный на рис. 3, как можно видеть, хорошо согласуется с экспериментальным, что дополнительно подтверждает точность полученных в [11] результатов, в частности смещение атома Nb из центра кислородного октаэдра на 0.19 \AA вдоль оси третьего порядка. Здесь уместно подчеркнуть, что ни данные структурного анализа, ни данные по диффузному рассеянию рентгеновского излучения кристаллом KNbO_3 в ромбоэдрической фазе не дают оснований для предположения о локальном разупорядочении в различных NbO_6 -октаэдрах, поэтому предположение о смещении атомов Nb во всех октаэдрах вдоль оси третьего порядка не вызывает никаких сомнений. В то же время величина этого смещения, в принципе может быть уточнена. Как показано в [1], интенсивность дополнительного максимума A в мнимой части Фурье-образа EXAFS-спектра очень чувствительна к величине смещения атома Nb вдоль оси третьего порядка. Таким образом, хорошее согласие мнимых частей Фурье-образов расчетного и экспериментального EXAFS-спектров является серьезным подтверждением величины смещения атома Nb из центра кислородного

октаэдра вдоль оси третьего порядка, полученного в [11] путем обработки нейтронографических данных для порошкового образца. С другой стороны, такое согласие еще раз подтверждает высокую точность использованной методики расчета.

Рассмотрим результаты расчетов для орторомбической фазы, в которой есть основания ожидать различий в локальной структуре разных NbO_6 -октаэдров. Вначале мы пренебрегли такой возможностью и использовали информацию об атомных позициях, полученную дифракционными методами [8,11], считая, что локальная структура всех NbO_6 -октаэдров в орторомбической фазе идентична, как и в ромбоэдрической фазе. Прочие параметры EXAFS-спектра были взяты такими же, как и в ромбоэдрической фазе, с учетом достаточной близости температур, при которых снимались спектры. Таким образом, мы считали, что во всех NbO_6 -октаэдрах атомы Nb смещены из центров октаэдров на 0.21 \AA вдоль оси второго порядка (модель орторомбического искажения октаэдров). Результаты выполненного расчета, представленные на рис. 4 (кривая *b*), показывают, что в рамках такой модели локальной атомной структуры кристалла KNbO_3 в орторомбической фазе Фурье-образ расчетного EXAFS-спектра согласуется с Фурье-образом экспериментального спектра не хуже, чем в ромбоэдрической фазе. Полученный результат важен сам по себе, так как он свидетельствует о том, что близость EXAFS-спектров в различных фазах не является достаточным основанием

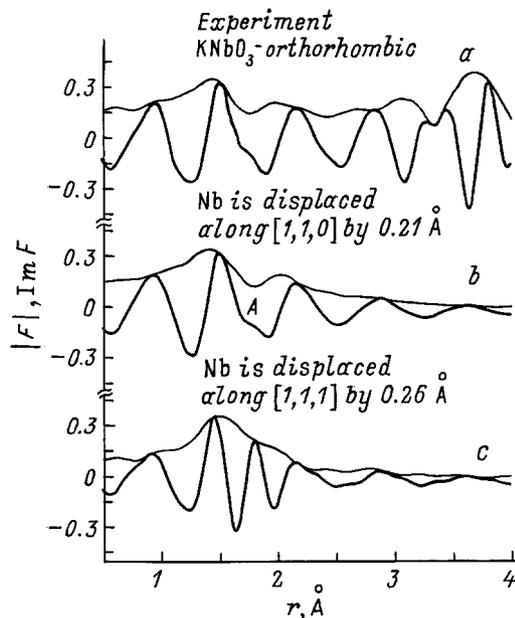


Рис. 4. Модули $|F|$ (тонкие линии) и мнимая часть $\text{Im}F$ (толстые линии) Фурье-образов: функции $k\chi^{\text{exp}}(k)$ экспериментального Nb K-EXAFS-спектра орторомбического кристалла KNbO_3 при $T = 300$ К (*a*), функций $k\chi_1^{\text{th}}(k)$ теоретических Nb K-EXAFS-спектров, рассчитанных для смещений атома Nb по оси второго порядка на 0.21 \AA (*b*) и по оси третьего порядка на 0.26 \AA (*c*).

для вывода об идентичности структур ближайшего окружения ионизируемых атомов в этих фазах. Этот результат, кроме того, указывает на то, что модель перехода типа смещения для фазового перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу в кристалле KNbO_3 не противоречит данным EXAFS-спектроскопии. Для ответа на вопрос о том, как согласуется с этими данными модель КЛГ, мы обратили внимание на то обстоятельство, что эта модель должна обеспечивать то же самое среднее смещение атома Nb из центра кислородного октаэдра вдоль полярной оси второго порядка, что и модель типа смещения. Иными словами, если мы хотим согласовать модель КЛГ (модель локального ромбоэдрического искажения) с дифракционными данными, нам надо предположить, что атом Nb смещен из центра кислородного октаэдра вдоль оси третьего порядка на расстояние $\bar{\Delta}$, проекция которого на полярную ось второго порядка равна $\Delta = 0.21 \text{ \AA}$ (рис. 1). Легко видеть, что для этого необходимо, чтобы $\bar{\Delta} = 0.26 \text{ \AA}$. Расчет EXAFS-спектра для такой величины смещения атома Nb вдоль оси третьего порядка дает Фурье-образ спектра, показанный на рис. 4 (кривая *c*). Как легко видеть, в этом случае расчетный спектр резко противоречит эксперименту, причем противоречие носит качественный характер.

Для исследования чувствительности результатов расчетов к параметрам модели мы также рассчитали спектры для различных промежуточных моделей, отличающихся величиной смещения из узловой точки по оси x атома Nb по оси x , показанной на рис. 1. Результаты таких расчетов, выполненных для величин смещения, равных 0.04, 0.06, 0.08 \AA , вместе с результатами, полученными в отсутствие смещения по оси x (атом Nb лежит на полярной оси второго порядка), а также при смещении 0.15 \AA (смещение по оси третьего порядка), выполнены при $\Gamma = 8 \text{ eV}$, показаны на рис. 5 вместе с Фурье-образом экспериментального спектра орторомбического поликристалла KNbO_3 . Результаты расчетов, которые проводились с использованием различных значений параметров σ^2 и Γ , изменяющихся в достаточно широких пределах ($\sigma^2 = 0-0.008 \text{ \AA}^2$, $\Gamma = 0-15 \text{ eV}$), свидетельствуют об устойчивости особенностей функции $\text{Im}F(r)$ ($F(r)$ — Фурье-образ нормализованной EXAFS-функции $\chi(k)$), а сопоставление полученных Фурье-образов друг с другом и с экспериментом показывает, что модель локального орторомбического искажения NbO_6 -октаэдров дает наилучшие результаты при использовании разумных значений параметров σ^2 и Γ , найденных в ходе подгонки, выполненной для ромбоэдрической фазы.

Сказанное позволяет сделать вывод о том, что совместное использование данных традиционного структурного анализа и данных EXAFS-спектроскопии исключает возможность использования модели КЛГ в чистом виде для описания локальной структуры NbO_6 -октаэдров в кристалле KNbO_3 . Чтобы эта модель пришла в согласие с данными EXAFS-спектроскопии, необходимо было бы предположить, что традиционный структурный анализ

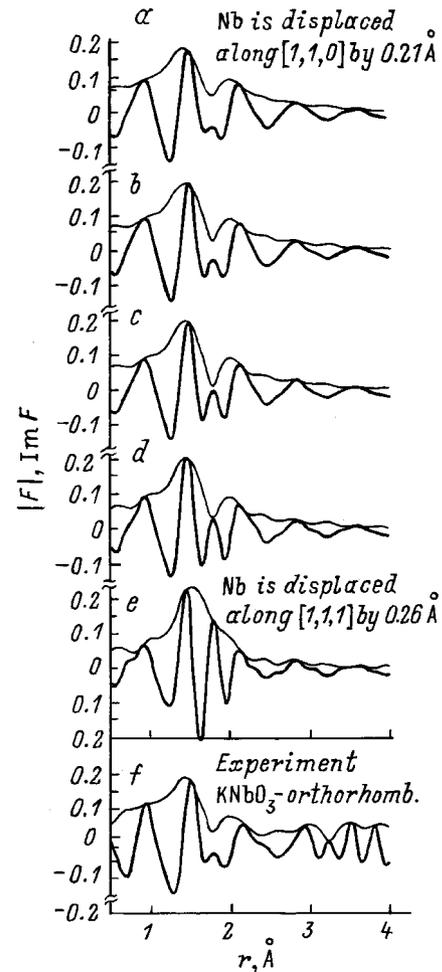


Рис. 5. Модули $|F|$ (тонкие линии) и мнимая часть $\text{Im}FF$ (толстые линии) Фурье-образов функции $k\chi_1^{\text{th}}(k)$ теоретических Nb K-EXAFS-спектров, рассчитанных с $\Gamma = 8 \text{ eV}$ для смещения атома Nb из узловой точки по оси x на 0 (*a*), 0.04 (*b*), 0.06 (*c*), 0.08 (*d*) и 0.15 \AA (*e*), в сравнении с экспериментальными данными орторомбического KNbO_3 (*f*) при $T = 300 \text{ K}$.

дает в орторомбической фазе кристалла KNbO_3 существенно завышенное значение среднего смещения атома Nb из центра кислородного октаэдра вдоль полярной оси второго порядка (согласие было бы достигнуто при смещении, равном 0.15 \AA). Поскольку значение 0.21 \AA , принятое нами, было получено несколькими авторами [6,11] как на основе обработки рентгенографических, так и нейтронографических данных, нет серьезных оснований для пересмотра этой величины. Таким образом, совместное использование данных традиционного структурного анализа и данных EXAFS-спектроскопии позволяет утверждать, что модель КЛГ не может быть использована при описании фазовых переходов в кристалле KNbO_3 . Этот вывод хорошо согласуется с тем, что значения тепловых параметров, определенных нейтронографически для орторомбической и тетрагональной фаз кристалла KNbO_3 , оказываются заметно меньше [11] тех

значений, которые должны были наблюдаться, если бы модель КЛГ правильно описывала локальную структуру высокотемпературных фаз в исследуемом кристалле. Однако ощутимый рост тепловых параметров при переходе из ромбоэдрической в орторомбическую фазу, о котором свидетельствуют нейтронографические данные [11], указывает на то, что модель перехода типа смещения в чистом виде также не является вполне адекватной эксперименту для описания перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу. О существовании специфического локального разупорядочения в высокотемпературных фазах кристалла $KNbO_3$ свидетельствуют также данные о диффузном рассеянии рентгеновского излучения [2]. Все это свидетельствует в пользу сложного характера динамики кристаллической решетки в кристалле $KNbO_3$, исследование которой далеко не завершено и для понимания которой потребуются еще значительные усилия.

Таким образом, на основании выполненного исследования можно сделать следующие выводы.

1) Использование традиционной методики обработки EXAFS-спектров с целью исследования искажения при фазовых переходах локальной атомной структуры двойных оксидов типа перовскита может приводить к серьезным ошибкам, что обусловлено возможностью практически с одинаковой точностью объяснить экспериментальные EXAFS-спектры в рамках различных предположений о характере локальных искажений в кристалле.

2) Для снятия неоднозначности результатов обработки EXAFS-спектров необходима дополнительная информация, прежде всего — о средних координатах атомов в решетке, которую дают традиционные методы дифракционного структурного анализа.

3) Совместное использование Nb K -EXAFS-спектров и дифракционных данных для кристалла $KNbO_3$ в орторомбической фазе приводит к выводу о том, что локальные искажения NbO_6 -октаэдров в орторомбической фазе являются искажениями орторомбического типа с преимущественными смещениями атомов Nb по полярной оси второго порядка.

4) Предположение о ромбоэдрическом характере локальных искажений NbO_6 -октаэдров в орторомбической фазе кристалла $KNbO_3$, которое является естественным с точки зрения подобия Nb K -EXAFS-спектров с ромбоэдрической и орторомбической фазах, дает значение смещений атомов Nb по осям третьего порядка, находящиеся в противоречии с дифракционными данными о средних положениях атомов Nb в решетке орторомбического кристалла $KNbO_3$.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-05716-а).

Список литературы

- [1] Л.А. Бугаев, В.А. Шуваева, И.Б. Алексеевко. Опт. и спектр. **81**, 2, 258 (1996).
- [2] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. Solid State Commun. **6**, 715 (1968).
- [3] G. Kwei, S. Billinge, S. Cheong, J. Saxton. Ferroelectrics **164**, 57 (1995).
- [4] P. Dougherty, G. Wiederrecht, K. Nelson. Ferroelectrics **164**, 253 (1995).
- [5] E.A. Stern, Y. Yacoby. J. Phys. Chem. Sol. **57**, 1449 (1996).
- [6] N. de Mathan, E. Prouzet, E. Husson, H. Dezpert. J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 1261 (1993).
- [7] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Sakaue, H. Terauchi. J. Phys. Soc. Jap. **66**, 1351 (1997).
- [8] В.А. Шуваева, М.Ю. Антипин. Кристаллография **40**, 3, 511 (1995).
- [9] Л.А. Бугаев, В.А. Шуваева, И.Б. Алексеевко, Р.В. Ведринский. Physica **B208&209**, 169 (1995).
- [10] Л.А. Бугаев, Р.В. Ведринский, И.Г. Левин, В.М. Айрапетян. J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 8967 (1991).
- [11] A.W. Hewat. J. Phys. C: Sol. St. Phys. **5**, 2559 (1973).
- [12] И.Б. Боровский, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, В.П. Саеченко. УФН **149**, 2, 275 (1986).