

PACS 78.70.EN, 31.15.-P
УДК 539.2: 543.42

ISSN 1729-4428

Я.В. Зауличний, О.О. Фоя, В.Л. Бекенцов
**Дослідження особливостей електронної структури
нанопорошків BaTiO_3**

*Інститут Проблем Матеріалознавства НАН України, Крижанівського 3, м. Київ, 03680, т.8-044-424-33-64, Україна
E-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua*

Проведені дослідження електронної структури нанопорошків перовскітного BaTiO_3 в залежності від розміру наночастинок. Методом ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії одержані смуги $\text{OK}\alpha$ і $\text{TiL}\alpha$, які відображають розподіл $\text{Ti}d$ - і Op - електронних станів. Парціальні щільності електронних станів атомів, та карти зрізу густини заряду в перовскітному BaTiO_3 в розраховані методом FLAPW. Показано, при подрібненні порошків BaTiO_3 до нанорозміру зникає розщеплення енергетичних рівнів тільки $\text{Ti}d+\text{Op}$ -гібридних зв'язуючих станів та підвищується внутрішня енергія.

Ключові слова: титанат барія, електронна структура, рентгенівський емісійний спектр, валентна зона

Стаття поступила до редакції 23.07.08; прийнята до друку 15.06.09.

Вступ

Унікальні фероелектричні та інші властивості титаната барія, в основному, визначаються його електронною структурою [1-4]. Тому вони повинні суттєво залежати від її зміни при зменшенні частинок порошків до нанорозмірів. При порівняльному дослідженні електронної структури методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії крупних і нанорозмірних фракцій порошків цілого ряду кристалічних сполук [5-9] було виявлено енергетичний перерозподіл валентних електронних станів при переході від крупних до нанопорошків. В результаті диспергування r-TiO_2 (r -рутил) до розмірів частинок $\bar{d} = 10$ нм [9] зонна енергія збільшується на 18 %. Електронна структура крупних порошків і монокристалів BaTiO_3 експериментально вивчалася багатьма методами [10-12], в тому числі й методами рентгенівської емісійної, абсорбційної [13] і фотоелектронної [14-16] спектроскопії. Теоретичні розрахунки електронної структури ідеальних кристалів титанату барія проводились різноманітними методами [17-22].

Вивчення електронної структури BaTiO_3 в нанорозмірному та крупнокристалічному станах методами рентгенівської емісійної та фотоелектронної спектроскопії [23] виявило звуження рентгенівських емісійних смуг і фотоелектронних спектрів валентної зони, що відображає енергетичний перерозподіл $\text{Ti}d$ - та Op -електронів, внаслідок суттєвого вкладу в міжатомну

взаємодію поверхневих атомів наночастинок. Однак в цій роботі не зіставлялись в єдиній енергетичній шкалі $\text{TiL}\alpha$ - та $\text{OK}\alpha$ -смуги і данні розрахунків парціальних щільностей заселених $\text{Ti}d$ - та Op -станів. Через це не проводились аналіз їх енергетичного перерозподілу при переході від крупних до нанопорошків. Аналіз кристалічних структур рутилоподібного r-TiO_2 і перовскітного BaTiO_3 показав, що в BaTiO_3 всі відстані більші від подвійного іонного радіуса кисню 2RO^{2-} , тоді як в r-TiO_2 дві відстані $\text{O-O} < 2\text{RO}^{2-}$ [24, 25]. Це вказує на те, що в BaTiO_3 відсутня ковалентно-зв'язуюча O-O -взаємодія, яка існує в r-TiO_2 [9]. В обох кристалах зарядові стани іонів титану і кисню за даними рентгеноелектронних вимірювань енергій зв'язку $\text{O}1s$ - і $\text{Ti}2p_{1/2}$, $\text{Ti}2p_{3/2}$ -електронів однакові [1, 23]. Значить, на характері енергетичного перерозподілу, змінах зонної енергії електронів внаслідок подрібнення порошків від крупних до нанорозмірів можуть відобразитися лише відмінності в участі електронів в Ti-O - і O-O -зв'язках.

Тому потрібно визначити вплив особливостей енергетичного перерозподілу $\text{Ti}d$ - та Op -електронів на зміну зонної енергії BaTiO_3 при диспергуванні його порошків до нанорозмірів.

I. Методика експерименту

Для дослідження були взяті хімічно чисті порошки з питомими поверхнями $S_{\text{пит}} = 2$ та $40 \text{ м}^2/\text{г}$, отримані в ППМ НАНУ за методикою [26]. Аналіз

поверхонь обох порошків по оглядових рентгеноелектронних спектрах показав, так само як і в [23], що їх складові ідентичні, і вони практично не містять домішок, які можуть вплинути на параметри спектрів, що вивчаються. Рентгенівські емісійні спектри досліджувалися повторно, оскільки для оцінки зміни зонної енергії необхідно було одержати $I(E)_{TiLa}$ та $I(E)_{OKa}$ в цифровому вигляді з вищою точністю, а в [23] ці спектри були записані аналоговим способом з невеликою нелінійністю енергетичної шкали. Тому $TiLa$ - і OKa -смуги були одержані при тих самих умовах, що і в [9], з прецизійною ресстрацією кута падіння φ , що змінюється в рівнянні ґратки $\lambda = \Lambda (\cos \psi - \cos \varphi)$, де Λ - період ґратки, ψ - кут дифракції. Кут падіння, який відповідає кожному значенню довжини хвилі λ , перерахованого в енергію фотона, визначався за допомогою лінійного індуктосина, а інтенсивності спектра - цифровим лічильником імпульсів. Це забезпечило необхідну для оцінки зонної енергії лінійність енергетичних шкал і достовірні значення $I(E)$ для $TiLa$ - і OKa -смуг.

У поверхневих атомів наночастинок зникає розщеплення енергетичних рівнів лише тих $Tisd$ - і Op - електронних станів, які були задіяні у $Ti-O$ зв'язках, що розірвалися при диспергуванні $BaTiO_3$ до нанорозмірів. Оскільки енергетичний перерозподіл цих станів при переході від масивних до наночастинок приводить до зміни зонної енергії, то для аналізу, цього процесу, необхідно з'ясувати, в яких особливостях $TiLa$ і OKa -смуг емісії відображались ці стани до розриву зв'язків у крупних частинках. Тому для цього треба зіставити і порівняти в єдиній енергетичній шкалі отримані спектри та розрахунки парціальної щільності Tid - та Op -станів ідеального кристалу. До того ж необхідно знати розподіл електронної щільності між атомами $BaTiO_3$ для з'ясування характерних для цього кристалу особливостей міжатомних зв'язків. Тому в роботі проведені розрахунки електронної структури лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) за допомогою програм WIEN97 [27]. Цей метод є одним з найбільш точних методів розрахунку зонної структури твердих тіл. Схема самоузгодження включає як остовні, так і валентні електрони. В рамках даного методу кожен атом оточується так званою muffin-tin сферою. Радіуси сфер повинні бути вибрані таким чином, щоб сфери сусідніх атомів не перекривалися. Простір між сферами носить назву міжсферичної області. Всередині muffin-tin сфер базисні функції розвиваються по комбінаціям сферичних гармонік, а в міжсферичній області – по плоским хвилям. Аналогічне розвинення використовується і для потенціалу. Для розрахунку використовувалися експериментальні параметри ґратки [6] $a=4,0062 \text{ \AA}$, $c=2,959 \text{ \AA}$. Muffin-tin радіуси для Ba , Ti , O були взяті рівними 2,70, 1,90, 1,60 ат. од. (1,4288, 1,0054 та 0,8467 \AA , відповідно). Розвинення по сферичним гармонікам проводилося з урахуванням гармонік до $l_{max}=10$. Обмінно-кореляційні ефекти враховувались в узагальнено-ґрадієнтному наближенні у

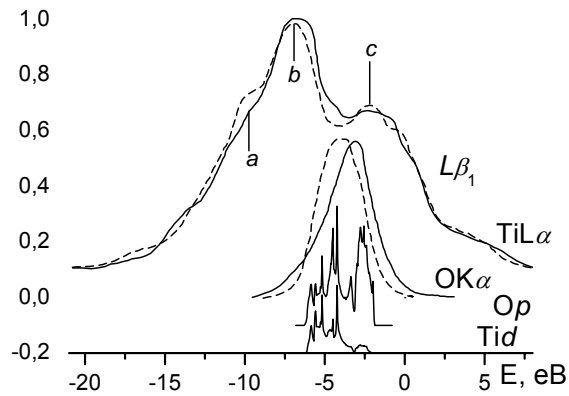


Рис. 1. Порівняння суміщених в єдиній енергетичній шкалі OKa - і $TiLa$ - емісійних спектрів від $BaTiO_3$ та теоретичних розрахунків парціальних Op - і Tid -густин.

відповідності до роботи [9]. Число базисних функцій, що враховуються в розрахунку, визначається значенням параметра RK_{max} , де R – найменший радіус muffin-tin сфери, K_{max} – максимальний модуль вектора оберненої ґратки. Цей параметр був взятий рівним 7, що приводить до секулярної матриці розміром 630×630 в Γ -точці. Інтегрування по зоні Брилюена проводилося методом тетраєдрів [9] з використанням 1000 точок \mathbf{k} в повній зоні.

II. Результати та їх обговорення

Порівняння вивчених в однакових умовах рентгенівських $TiLa$ - і OKa -смуг емісії крупного ($S_{пшт}=2 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=500 \text{ нм}$) і нанорозмірного ($S_{пшт}=40 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=24,9 \text{ нм}$) порошків титанату барія виявило зміни форми і звуження обох смуг нанопорошка, тоді як при дослідженні таких порошків TiO_2 [9] істотно змінюється тільки OKa -смуга. Розглядаючи співставленні за даними про енергії зв'язку $Ti2p_{3/2}$ та $O1s$ -електронів в єдиній енергетичній шкалі (рис. 1) вказані емісійні смуги бачимо, що OKa -смуга, одержана від нанопорошку $BaTiO_3$, виявилася вужчою на $0,2 \div 0,5 \text{ eV}$ при $I > 0,5 I_{max}$, а її короткохвильовий контур змістився у високоенергетичний бік на $0,5 \div 0,9 \text{ eV}$, у порівнянні з OKa -смугою емісії крупного порошку.

При цьому форма OKa -смуги нанопорошка стала асиметричною до такого ступеня, що в її низькоенергетичній частині проглядається підсмуга "а", яка відсутня у OKa -спектрі крупного порошку. Розглянуте розщеплення OKa нанорозмірного $BaTiO_3$ вказує на існування в останньому значно більшої щільності незв'язуючих Op -станів, ніж задіяних в $Tisd+Op$ -гібридних зв'язках. Аналіз суміщених в єдиній енергетичній шкалі $TiLa$ -смуг емісії показав, що форма $TiLa$ -смуги емісії, одержаної від нанопорошку, суттєво відрізняється від такої, вимірної в крупному $BaTiO_3$. Ця відмінність – результат зсуву низькоенергетичного контуру в бік високих енергій і зниження інтенсивності напливу "а", а також зміщення високоенергетичного контуру

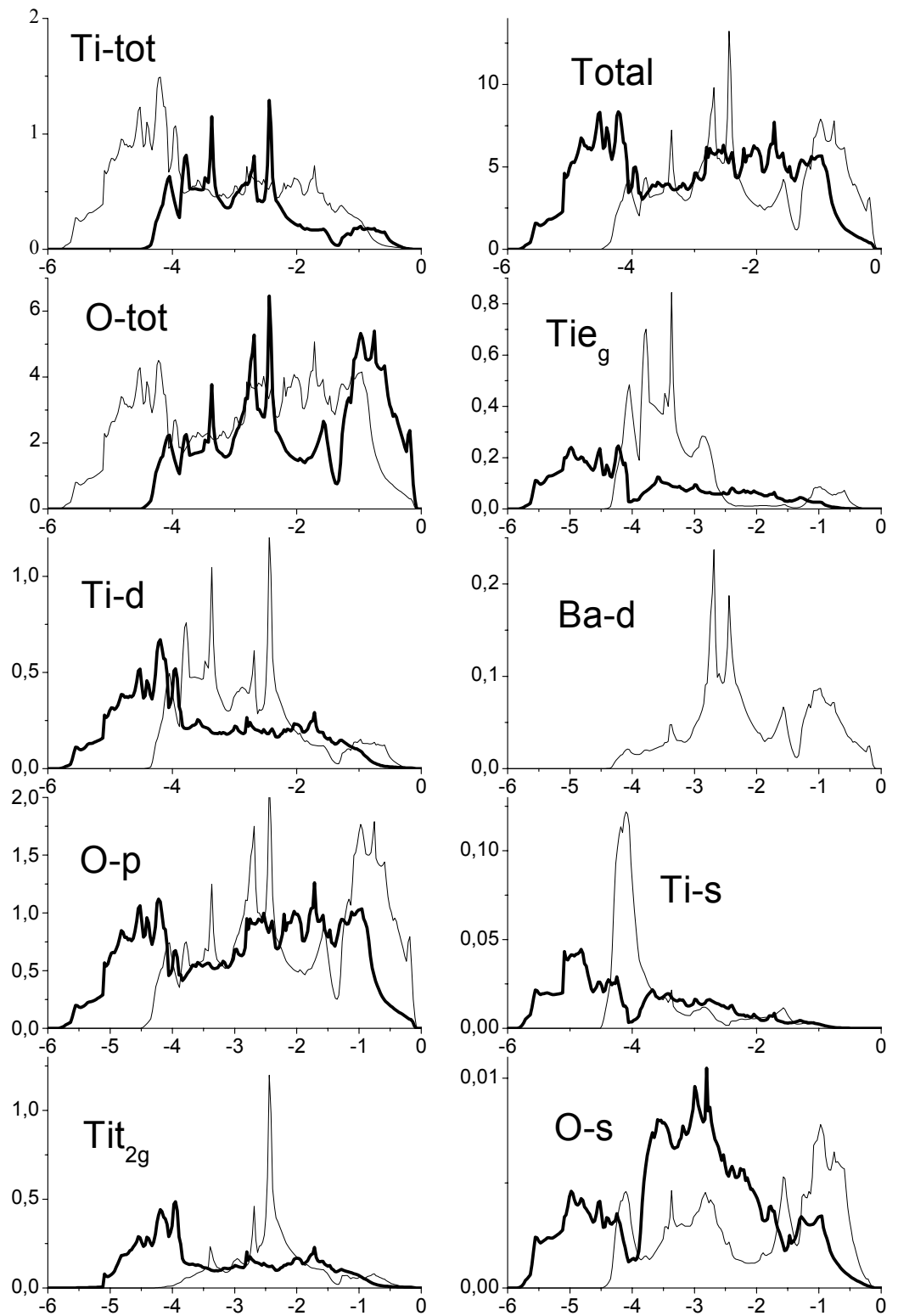


Рис. 2. Порівняння теоретичних розрахунків парціальних густин BaTiO_3 та TiO_2 зі структурою рутилу.

головного максимуму “b” цієї смуги, одержаної від нанопорошку, відносно таких в крупному BaTiO₃. Це вказує на зменшення щільності T_{1d}-станів, що відображаються в TiL_α-смузі емісії, в області енергій, яка відповідає напливу “a” внаслідок переміщення їх в область енергій, розташованій ближче до мінімуму, який розділяє максимуми “b” та “c” в цій смузі. Таким чином, з описаного видно, що, на відміну від TiO₂, де при нанодиспергуванні проходить енергетичний перерозподіл тільки Ор-станів, в титанаті барію у високоенергетичний бік перерозподіляються також і T_{1d}-стани. Причина цієї відмінності, очевидно, криється в кристалоструктурних параметрах цих сполук, тобто в найближчому оточенні та в суттєвих відмінностях між O-O та Ti-O-відстанями в рутильній фазі діоксида титану і перовскітній модифікації титанату барія. Аналізуючи і порівнюючи міжатомні відстані в цих кристалах видно, що в r-TiO₂ [9] є O-O-відстані, величина яких менша ніж подвійний іонний радіус кисню, тоді як в BaTiO₃ всі вони рівні 2,96 Å і більші, ніж 2R_{O²⁻}=2,70 Å. При цьому Ti-O-зв’язки в BaTiO₃ всі рівні 2,003 Å і вони дещо довші, ніж в r-TiO₂ (Ti-O=1,9807 та 1,9467 Å). Тому густина електронів, які заселяють стани, задіяні в гібридних T_{1d}+Ор-зв’язках, в міжатомному просторі ближче до середини Ti-O-відстаней може суттєво відрізнятись від такої в r-TiO₂. Тому повинні бути суттєві відмінності як в енергетичному розподілі електронів, так і в картах щільності електронного заряду в різних кристалографічних площинах цих кристалів. Природно, що всі ці фактори суттєво відібраються на енергетичному перерозподілі валентних електронних станів при досягненні нанорозмірних величин частинок BaTiO₃ та TiO₂. Виконані необхідні для цього розрахунки електронної структури, а саме парціальних щільностей станів всіх атомів, що входять до складу BaTiO₃, і порівняння їх з розрахунками електронної структури r-TiO₂, проведених тим же методом FLAPW представлені на рис. 2.

Видно, що суттєво різняться енергетичні розподіли валентних електронів усіх симетрій атомів титану і кисню. В цих кристалах найбільша відмінність виражається в шириних валентних зон. В той же час енергетичні розподіли T_{1d}- та Ор-станів в титанаті барію (рис. 2), за виключенням високоенергетичного піка, що відповідає незв’язуючим Ор-станам, дуже подібні, в тому числі і в області енергій, де зосереджені T_{1d}2g-стани з меншою енергією зв’язку і заселені електронами, що найбільш віддалені від кисню та титану. Це свідчить про високий ступінь гібридації зв’язуючих T_{1d}+Ор-станів. Однак у TiO₂ співвідношення значень щільності станів навіть біля дна зони, де зосереджені T_{1d}+Ор-гібридні зв’язуючі стани, непропорційні, бо тут, імовірно, частково додається електронна щільність Орр-зв’язуючих станів, що забезпечують ковалентні O-O-зв’язки, довжина яких менша, ніж 2R_{O²⁻}. Ще більше у TiO₂ відрізняються щільності T_{1d} та Ор-станів в інтервалі енергій (-3.8 ÷ -1.5) eV, де максимальне значення N(E)_{T_{1d}}, яке відповідає

особливостям Ван-Хова, менш ніж 0,3 ел.ст/еВ/ком, а інші значення N(E) тут не перевищують 0,2 ел.ст/еВ/ком. Тоді як значення щільності Ор-станів тут вище ніж 0,6 ел.ст/еВ/ком в вузькому інтервалі (-3.8 ÷ -3.0) eV, а в іншій частині коливається поблизу значення 1,1 ел.ст/еВ/ком. Це свідчить про те, що тут в TiO₂ основний вклад вносять також Орр-зв’язуючі стани. Слід відзначити також, що підсмуга незв’язуючих Ор-станів, що знаходяться в інтервалі (-1.5÷0) eV, в BaTiO₃ вдвічі вища, ширша і краще відділена від підсмуги гібридизованих станів, ніж у TiO₂. З цього порівняння N(E) видно, що заселеність гібридизованих T_{1d}+Ор-станів у BaTiO₃ вище, ніж у TiO₂. При нанодиспергуванні внаслідок розриву

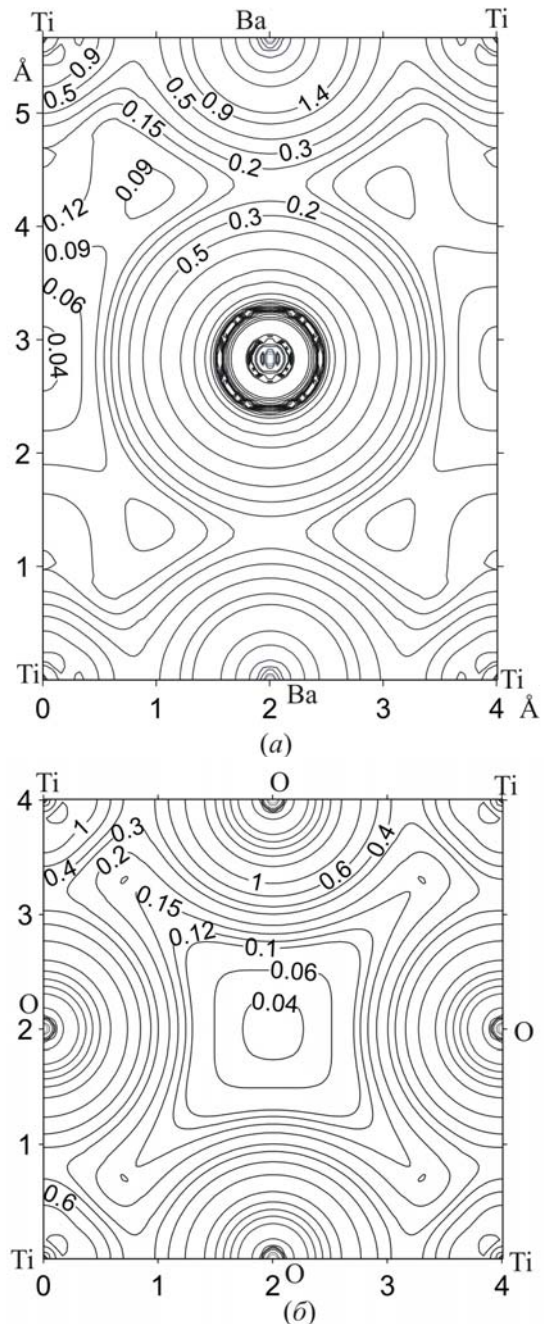


Рис. 3. Розраховані контури сталої зарядової густини BaTiO₃ в площинах: (100) – рис. а (в центрі атом кисню); (1-10) – рис. б.

зв'язків в BaTiO₃ буде зникати розщеплення енергетичних рівнів тільки Tid+Op-гібридних зв'язуючих станів, на відміну від TiO₂, де зникає розщеплення як Tid+Op, так і Op-станів, задіяних в O-O-зв'язках. При цьому, за рахунок заселеності електронами Op-зв'язків в TiO₂, заселеність Tid+Op значно менша, ніж у BaTiO₃, як показано вище. Карта розподілу електронної щільності (рис. 3а і рис.3б) теж вказує на існування в BaTiO₃ лише Ti-O зв'язків. Тому більші зміни тонкої структури TiL α -смуги в BaTiO₃, ніж у TiO₂ внаслідок їх диспергування до нанорозмірів пов'язані з більшою заселеністю в титанаті барію Tid-станів.

розриві Ti-O-зв'язків, енергія задіяних в цих зв'язках електронів зростає, і відповідні рівні зосереджуються біля стелі валентної зони. В результаті цього повинна, як і у випадку TiO₂ [9], зростати зонна енергія. Її оцінка, проведена за методикою аналогічною для TiO₂, показала, що $\epsilon_k/\epsilon_n=0,9$ (ϵ_k – зонна енергія крупного порошку, ϵ_n – зонна енергія нанопорошків).

Таким чином, енергетичний перерозподіл валентних електронів внаслідок нанодиспергування порошків BaTiO₃ від 500 мкм до 24 нм призвів до зростання внутрішньої енергії на 10 %.

Висновки

Отже, внаслідок нанодиспергування BaTiO₃ при

- [1] L.T. Hudson, R.L. Kurte, S.W. Robey, Photoelectron spectroscopic study of the valence and core-level electronic structure of BaTiO₃ // *Phys. Rev. B*, **47**(3), pp. 1174-1180 (1993).
- [2] R. Cohen and H. Krakauer, Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃ // *Ferroelectrics*, (136), pp.65-83 (1992).
- [3] R. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskites: The principal problems from a theoretical perspective // *Ferroelectrics*, (150), pp.1-12 (1993).
- [4] R. Cohen and H. Krakauer, Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations // *Phys. Rev. B*, **42**, pp 6416-6423 (1990).
- [5] Е.А. Жураковский, В.И. Трефилов, Я.В. Зауличный, Г.И. Саввакин. Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из сильнонеравновесной углеродной плазмы // *Докл.АН СССР*, **284** (6), сс. 1360-1365 (1985).
- [6] Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличный, В.С. Нешпор и др. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // *Порошковая металлургия*, (1), сс. 72-76 (1991).
- [7] Я.В. Зауличный Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // *Порошковая металлургия*, (7/8), сс.75-85 (1999).
- [8] Я.В. Зауличный Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // *Порошковая металлургия*, (9/10), сс.75-84 (1999).
- [9] А.А. Фоя, Я.В. Зауличный, В.И. Зарко, В.Л. Бекеньов. Сужение ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие диспергирования порошков рутилоподобного TiO₂ до наноразмеров // *Доповіди НАНУ*, (2), сс. 76-81 (2007).
- [10] M. Cardona Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃ // *Phys. Rev.*, **140**, pp.A651-A655 (1965).
- [11] D. Bauerle, W. Braun, V. Saide, Vacuum Ultraviolet Reflectivity and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃ // *Z. Phys. B*, **29**, pp. 179-184 (1978).
- [12] S.H. Wemple, M. Didomenico, Jr. and J. Camlibel, Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **29**, pp. 1797-1803 (1968).
- [13] Ю.Н. Ромащенко, И.А. Бритов, Т.М. Антоева, Рентгеноспектральное исследование характера химической связи в стеклах системы SiO₂-TiO₂ и кристаллических титанатах // *Физика и химия стекла*, **7** (4), сс. 391-396 (1981).
- [14] F.L. Battye, H. Hochst and A. Oldmann, Photoelectron studies of the BaTiO₃ and SrTiO₃ valence states // *Solid State Communication*, **19**, pp. 269 – 271 (1976).
- [15] H. Nahamatsu, H. Adachi and S. Iheda, Electronic structure of the valence band for perovskite-type titanium double oxides studied by XPS and DV-X α cluster calculations // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, (24), pp. 149-159 (1981).
- [16] P. Petrosa and F.M. Michel-Calendini, X-ray photoelectron spectra, theoretical band structures, and densities of states for BaTiO₃ and KNbO₃ // *Phys. Rev. B*, **17**, pp. 2011-2020 (1978).
- [17] L.F. Mattheiss, Energy Bands for KNiF₃, SrTiO₃, KMoO₃, and KTaO₃ // *Phys. Rev. B*, **6**, pp. 4718–4740 (1972).

- [18] W. Zhang, R.D. King-Smith, Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics // *Phys. Rev. Lett.*, **72**, pp. 3618 – (1994).
- [19] R.D. King-Smith and Vanderbilt, First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds // *Phys. Rev. B*, **49**, pp. 5828–5844 (1994).
- [20] W.Y. Ching, Gu Z. Qand, First-principles calculation of the electronic and optical properties of LiNbO₃ // *Phys. Rev. B*, **50**, pp. 1992–1995 (1994).
- [21] R. Ahuja, O. Ericson, Johanson, Electronic and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ // *J. Appl. Phys.*, **90**, pp. 1854-1859 (2001).
- [22] D. Bagayoko, G. Zhao, J. Fona, J. Wang, Ab initio calculations of the electronic structure and optical properties of ferroelectric tetragonal // *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, pp. 5645-5655 (1998).
- [23] Я.В. Зауличний Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3** (4), сс. 401-406 (2002).
- [24] K. Sugiyama, Y. Takeuchi, Crystal structure of barium titanate // *Zeitschrift fur Kristallographie*, (194), pp. 305–310 (1991).
- [25] J.W. Edwards, R. Speiser, H. Jonson, Structure of Barium Titanate at Elevated Temperatures // *J. Am. Chem. Society*, **73**, pp. 2934- 2935 (1951).
- [26] О.О. Васильків *Синтез, еволюція морфології і спікання нанокристалічного порошку титанату барію в неізотермічних умовах*: Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. – К., 18с. (1997).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz (1997), WIEN97, Vienna University of Technology (Imported and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey B., *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399-415 (1990).

Ja.V.Zaulichny, A.A.Foya, V.L.Bekenov

Investigation of Particularities Electronic Structure Nanopowders BaTiO₃

Institute of Material Science, Kyiv, Ukraine

Investigations of the electronic structure of nanopowders perovskite BaTiO₃ have been performed depending on sizes. The ultrasoft x-ray emission spectroscopy has been used to obtain OK_{2p} and TiL_{2p} bands, which represent Tisd- and Op- electronic states. Decomposed densities of states and charge-density contours of perovskite BaTiO₃ have been calculated by the FLAPW method. It has been shown that internal energy increased and splitting of energy levels only Tid+Op-hybrid bonding states disappeared when decreasing size of BaTiO₃ powder to nanosize.