Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 9, с. 545 – 549

Прямое доказательство нецентральности примеси Mn в $SrTiO_3$

А. И. Лебедев[1]), *И. А. Случинская, А. Ерко*+, *В. Ф. Козловский**

Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

+*BESSY GmbH, 12489 Berlin, Germany*

**Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 марта 2009 г.

Методом XAFS-спектроскопии исследованы образцы $SrTiO_3$, легированные 3% Mn, с различным отклонением от стехиометрии. Показано, что в зависимости от условий приготовления атомы марганца входят в узлы A и B решетки перовскита и находятся в них в разных зарядовых состояниях. Примесные ионы Mn^{4+}, замещающие Ti, занимают узловое положение в решетке, а ионы Mn^{2+}, замещающие Sr, оказываются нецентральными и смещены из узлов решетки на расстояние 0.32 Å.

PACS: 61.10.Ht, 61.72.–y, 77.84.Dy

Долгое время считалось, что при легировании титаната стронция марганцем примесные атомы замещают атомы титана и находятся в зарядовом состоянии Mn^{4+} [1]. Исследования с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов, отожженных в восстановительной атмосфере, обнаружили появление нескольких новых парамагнитных центров, которые связывались с ионами Mn^{2+} и Mn^{3+}, находящимися в узлах титана, и их комплексами с вакансиями кислорода [2].

Недавно Леманов с соавторами [3] обнаружили сильные диэлектрические релаксации при $T \leq 77$ K и сдвиг максимума диэлектрической проницаемости от 4.2 K до ~40 K в $SrTiO_3$(Mn). Авторы объясняли наблюдаемую релаксацию переориентацией диполей, связанных с "поляронными" дефектами типа $\{Mn^{2+}_{Ti}$–$O^-\}$ и $\{O^-$–Mn^{2+}_{Ti}–$O^-\}$ [3, 4], и переориентацией дипольных моментов нецентральных ионов Mn^{4+}_{Ti} [4]. По мнению авторов, наблюдаемые явления не связаны с возникновением в кристаллах сегнетоэлектричества.

Несколько позже авторы другой группы [5 – 9] исследовали влияние намеренного отклонения состава от стехиометрии, изменения температуры отжига и атмосферы, в которой он производился, на свойства образцов $SrTiO_3$(Mn). Полученные результаты были объяснены возможностью вхождения примесных атомов Mn как в узлы Sr (A), так и в узлы Ti (B), в зависимости от условий получения. В образцах, в которых, по мнению авторов, Mn находился в узлах Sr в зарядовом состоянии Mn^{2+}, проявлялись все наблюдавшиеся в [3, 4] необычные диэлектрические явления. В образцах, в которых атомы Mn замещали атомы Ti, диэлектрическая релаксация отсутствовала, а максимальное значение диэлектрической проницаемости (при 4.2 K) уменьшалось с ростом концентрации марганца [5]. В работе [7] для объяснения диэлектрических релаксаций в $SrTiO_3$(Mn) была высказана новая гипотеза, заключавшаяся в том, что ионы Mn^{2+} в узлах Sr являются нецентральными. Замораживание перескоков этих примесных ионов между минимумами потенциала при понижении температуры и является причиной релаксационных явлений. Наблюдение диэлектрических петель при низких температурах [7] позволило предположить, что в кристаллах, в которых атом марганца занимает узел A, происходит сегнетоэлектрический фазовый переход релаксорного типа. В работе [8] было исследовано влияние атмосферы отжига на диэлектрические свойства и спектры ЭПР и была найдена корреляция между величиной диэлектрической релаксации и концентрацией парамагнитных центров с $g = 2.004$, связываемых с ионами Mn^{2+}_{Sr}. Сильное уширение линий ЭПР ионов Mn^{2+}_{Sr} при понижении температуры от 300 до 120 K авторы [10] рассматривали как свидетельство в пользу нецентральности этих ионов.

Третья группа авторов, интерпретируя результаты своих исследований температурной зависимости интенсивности линий ЭПР в $SrTiO_3$(Mn) [11], связывает сильное ослабление этих линий при понижении температуры с переходом нановыделений второй фазы MnO или MnO_2 в этих образцах в магнитоупорядоченное состояние. Обсуждая результаты исследований диэлектрических релаксаций в керамических образцах и монокристаллах $SrTiO_3$(Mn) [12], авторы соглашаются с предложенной в [3] интерпрета-

[1])e-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

цией релаксаций для слабо легированных (~0.1% Mn) образцов, а для сильно легированных (1–3% Mn) образцов связывают релаксации с различными проявлениями неоднородности.

Невозможность однозначного определения структурного положения и зарядового состояния примеси Mn из данных ЭПР, а также противоречивость как результатов, так и интерпретации диэлектрических аномалий в $SrTiO_3$(Mn) побудили нас обратиться к методам анализа локальной структуры. Для прямого определения структурного положения примеси Mn и ее зарядового состояния в настоящей работе был использован метод XAFS-спектроскопии. Этот метод является мощным современным методом исследования, позволяющим получить детальную информацию о локальной структуре в кристаллах перовскитов (см. [13] и ссылки в этой работе).

Исследованные в работе образцы номинального состава $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$ и $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$ готовились методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили $SrCO_3$, нанокристаллический TiO_2, полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500 °C, и $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались под слоем ацетона и отжигались на воздухе при 1100 °C в течение 8 ч. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались в тех же условиях. Часть образцов дополнительно отжигалась на воздухе при 1500°C в течение 1 ч.

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околокраевой структуры (XANES) записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции на станции KMC-2 источника синхротронного излучения BESSY (энергия электронов 1.7 ГэВ, максимальный ток 290 мА) в области K-края поглощения Mn (6.539 кэВ) при 300 K. Излучение монохроматизировалось двухкристальным монохроматором $Si_{1-x}Ge_x$ с ориентацией (111). Интенсивность падающего на образец излучения измерялась с помощью ионизационной камеры, интенсивность флуоресцентного излучения – кремниевым дрейфовым детектором RÖNTEC, работавшим в энергодисперсионном режиме. Для каждого образца записывалось 5–6 спектров, которые затем независимо обрабатывались, а полученные спектры тонкой структуры усреднялись. Обработка спектров EXAFS проводилась традиционным способом [14] в рамках моделей с узловым и нецентральным положением примеси Mn в узлах A и B.

На рис.1 представлены спектры EXAFS для двух образцов: образца $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженного

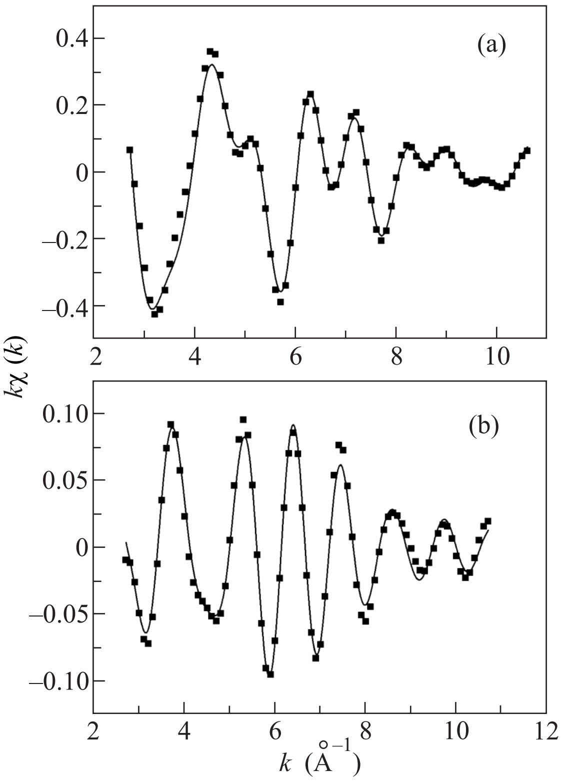

Рис.1. Спектры EXAFS двух образцов $SrTiO_3$(Mn), записанные на K-крае поглощения Mn: (a) образец $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженный при 1100 °C; (b) образец $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженный при 1500 °C. Точки – экспериментальные данные, линии – их наилучшая теоретическая аппроксимация

при 1100 °C, и образца $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженного при 1500 °C. Эти образцы были выбраны для исследований локального окружения примеси Mn не случайно. Способ их приготовления, выбранный в соответствии с литературными данными [6], позволяет предполагать, что примесь марганца в этих образцах будет входить в разные узлы решетки $SrTiO_3$ и находиться там в разных зарядовых состояниях.

Анализ спектров EXAFS для образца $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженного при 1100 °C, показывает, что спектры полностью соответствуют модели, в которой атомы марганца замещают атомы титана и находятся в узловом положении (см. таблицу). Для получения хорошего согласия между экспериментальными и расчетными спектрами (рис.1a) при этом оказалось необходимым учесть два пути многократного рассеяния: Mn–O–O–Mn и Mn–Ti–O–Mn.

Анализ спектров EXAFS образца $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженного при 1500 °C, оказался несколько сложнее. Экспериментально полученные спектры не удавалось описать ни в рамках модели с атомом Mn в узле титана, ни в рамках модели с атомом Mn в узле стронция. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров EXAFS (см. рис.1b) удалось получить только в модели, предполагающей нецентральное смещение атома Mn из узла Sr. Поскольку основной вклад в сигнал EXAFS в этом образце дают атомы второй координационной сферы, нецентральность атома проявлялась в виде двух существенно отличающихся друг от друга расстояний Mn–Ti (3.095 и 3.467 Å, см. таблицу). Вклад от атомов кислорода, находящихся в первой координационной сфере, при этом характеризовался большим фактором Дебая-Уоллера, что свидетельствует о сильном разбросе расстояний Mn–O в этой координационной сфере. Заметим, что точно такие же особенности проявления нецентральности наблюдались и для атомов Pb в $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ [13].

Из двух расстояний Mn–Ti, полученных из анализа данных EXAFS, были найдены смещение атома Mn из узла A и "локальный" параметр решетки. Предполагая, что атом Mn в решетке смещается вдоль тетрагональной оси, а остальные атомы остаются на месте, была оценена величина смещения атома Mn из узла A решетки, которая составила $\sim$0.32 Å. Небольшое отклонение "локального" параметра решетки (3.78 Å) от истинного параметра, полученого из рентгеновских данных (3.90 Å) может быть объяснено релаксацией решетки вокруг примесных атомов марганца, ионный радиус которых на $\sim$0.35 Å меньше ионного радиуса замещаемых ими атомов стронция.

Полученные нами данные согласуются с результатами теоретических расчетов Квятковского [15], предсказавшего нецентральность иона Mn^{2+} в узлах A с величиной смещения $\sim$0.4 Å и устойчивое центральное положение иона Mn^{4+} в узлах B.

Спектры рентгеновского поглощения трех образцов в области XANES показаны на рис.2. Их сравнение показывает, что края поглощения в спектрах образца $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженного при 1500 °C, и образца $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженного при 1100 °C, сдвинуты друг относительно друга на $\sim$7 эВ. Это прямо указывает на то, что атомы Mn в этих двух образцах, размещаясь в двух различных узлах решетки, находятся и в двух различных зарядовых состояниях. Энергия края поглощения в образце, в котором, по данным EXAFS, примесь находится в узле A, оказывается ниже, чем в образце, в котором атом находится в узле B, что указывает на более низкое зарядовое состояние атома в узле A.

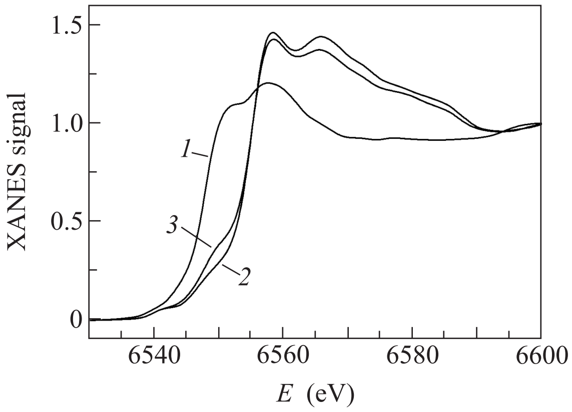

Рис.2. Спектры XANES трех образцов $SrTiO_3(Mn)$: *1* – образец $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженный при 1500 °C, *2* – образец $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженный при 1100 °C, *3* – образец $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженный при 1100 °C

Сопоставляя полученные нами спектры со спектрами, опубликованными в работе [16] для ионов Mn^{2+} в $Mn(CH_3COO)_2$ и Mn^{4+} в MnO_2, можно сделать вывод о том, что ионы Mn в $SrTiO_3$ находятся в зарядовом состоянии +2 в узле A и +4 в узле B.

Из сравнения спектров XANES для образца номинального состава $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженного при 1100 °C (кривая *3* на рис.2), со спектрами образцов, для которых был проведен анализ EXAFS (кривые *1* и *2* на рис.2), следует, что спектр *3* представляет собой суперпозицию спектров *1* и *2*. Это означает, что Mn присутствует в этом образце в обоих зарядовых состояниях. При этом видно, что бóльшая часть атомов Mn находится в узле B несмотря на намеренное отклонение состава от стехиометрии с целью введения примеси в узел A.

Полученные нами данные об относительной доле Mn в узлах A и B в образце номинального состава $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженном при 1100 °C, согласуются с результатами рентгенофазового анализа. В соответствии с данными XANES и EXAFS[2)], в этом образце атомы Mn преимущественно входят в узлы B, и поэтому для поддержания стехиометрии в образце должен появляться избыток двуокиси титана. Выделения фазы TiO_2 в небольших количествах действительно обнаруживались на рентгенограммах. После отжига этого образца при 1500 °C его рентгенограмма сильно менялась: полностью исчезала вторая

[2)] Обработка спектров EXAFS для этого образца требует более сложной модели при обработке данных. Обработка в рамках упрощенной модели дает количественные параметры, близкие к параметрам для образца $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженного при 1100 °C.

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

Образец	Координационная сфера	R_i, Å	σ_i^2, Å^2	Рассеивающий атом
$Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$,	1	1.916	0.0016	O
отжиг 1100 °C	2	3.313	0.0005	Sr
	3	3.67; 3.875*	−0.006; 0.014*	Ti
$(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$,	1	2.32; 2.86	0.040; 0.021	O
отжиг 1500 °C	2	3.095; 3.467	0.007; 0.008	Ti
	3	3.84	0.014	Sr

*Первое значение — для канала однократного рассеяния, второе — для наиболее сильного канала многократного рассеяния.

фаза TiO_2 и появлялись новые слабые линии второй фазы $MnTiO_3$. Это указывает на то, что при увеличении температуры отжига примесь марганца переходит из узла B в узел A, что подтверждается данными EXAFS. Что касается образца $Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O_3$, отожженного при 1100 °C, то по рентгеновским данным он является однофазным, то есть отжиг при этой температуре достаточен для однозначного введения примеси Mn в узел B.

Прецизионное измерение параметра решетки показало, что параметр решетки в образце $(Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO_3$, отожженном при 1500 °C, на 0.0008 Å больше, чем в образце того же номинального состава, но отожженном при 1100 °C. Это качественно согласуется с данными [5] и нашим предположением о переходе примесных атомов из узла B в узел A.

Заметим, что небольшое количество второй фазы $MnTiO_3$, которое обнаруживалось на рентгенограммах, не влияет на результаты анализа спектров EXAFS, поскольку при их фурье-фильтрации не обнаруживалось заметного пика от пар атомов Mn–O с межатомным расстоянием ∼2 Å. Что касается фазы TiO_2, то она никак не должна проявляться в спектрах EXAFS, записанных на краю поглощения Mn.

Полученные нами результаты противоречат гипотезе о существовании выделений MnO или MnO_2 в образцах $SrTiO_3$(Mn), высказанной авторами [11, 12]. Предположим, что эта гипотеза верна. Тогда из данных о практически полном ослаблении линии ЭПР с $g = 2.004$ при охлаждении образцов, которое авторы связывали с переходом выделений указанных фаз в антиферромагнитное состояние, можно сделать вывод о том, что практически весь вводимый в образцы марганец находится в этих выделениях. Однако полученные для наших, по сути аналогичных, керамических образцов спектры EXAFS качественно отличаются от спектров EXAFS MnO и MnO_2. По нашему мнению, атомы Mn в керамических образцах $SrTiO_3$(Mn) находятся внутри зерен керамики, а не в выделениях на границах зерен.

Таким образом, исследования спектров XANES и EXAFS в $SrTiO_3$(Mn) показывают, что в зависимости от условий получения атомы Mn могут входить в узлы A и B решетки перовскита и находиться в них в разных зарядовых состояниях. Перераспределением примесных атомов между двумя узлами можно управлять, изменяя температуру отжига и создавая намеренное отклонение состава кристалла от стехиометрии. Установлено, что примесные атомы Mn, замещающие атомы Ti, имеют зарядовое состояние +4 и занимают узловое положение в решетке, а атомы Mn, замещающие узлы Sr, имеют зарядовое состояние +2, оказываются нецентральными и смещены из узлов решетки на расстояние ∼0.32 Å. Эти результаты показывают, что при обсуждении необычных диэлектрических явлений в образцах $SrTiO_3$(Mn) необходимо исходить из модели с нецентральным ионом Mn^{2+}_{Sr}. Нецентральные ионы могут приводить либо к появлению полярных областей, либо к появлению сегнетоэлектрического дальнего порядка; оба эти состояния позволяют объяснить наблюдаемое в образцах резкое уменьшение диэлектрической проницаемости при 4.2 K. Кроме того, настоящая работа показала, что исследование краевой структуры XANES может быть использовано для количественного определения доли атомов марганца, занимающих позиции атомов A и B в решетке.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 08-02-01436). Двое авторов (А.И.Л. и И.А.С.) благодарят Российско-германскую лабораторию (RGL) BESSY за гостеприимство и финансовую поддержку.

1. K. A. Müller, Phys. Rev. Lett. **2**, 341 (1959).

2. R. A. Serway, W. Berlinger, K. A. Müller, and R. W. Collins, Phys. Rev. B **16**, 4761 (1977).
3. В. В. Леманов, Е. П. Смирнова, А. В. Сотников, M. Weihnacht, ФТТ **46**, 1402 (2004).
4. V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, and M. Weihnacht, J. Appl. Phys. **98**, 056102 (2005).
5. A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, Ferroelectrics **304**, 87 (2004).
6. A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, Acta Mater. **53**, 5061 (2005).
7. A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, Appl. Phys. Lett. **86**, 172902 (2005).
8. A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, Acta Mater. **54**, 5385 (2006).
9. A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. L. Kholkin et al., Phys. Rev. B **73**, 104113 (2006).
10. V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov et al., Phys. Rev. B **76**, 054104 (2007).
11. A. G. Badalyan, P. P. Syrnikov, C. B. Azzoni et al., J. Appl. Phys. **104**, 033917 (2008).
12. M. Savinov, V. A. Trepakov, P. P. Syrnikov et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 095221 (2008).
13. А. И. Лебедев, И. А. Случинская, А. Ерко и др., ФТТ **51**, 940 (2009).
14. А. И. Лебедев, И. А. Случинская, В. Н. Демин, И. Манро, ФТТ **41**, 1394 (1999).
15. О. Е. Квятковский, ФТТ **51**, 932 (2009).
16. A. Hagen and L. Mikkelsen, In: *Solid State Electrochemistry*. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2005, p. 197.