Письма в ЖЭТФ, том 118, вып. 9, с. 697 – 706 © 2023 г. 10 ноября

Природа диэлектрической релаксации в монокристаллах $SrTiO_3$:Mn

М. В. Таланов[+1)], *Е. С. Жукова*[+], *Б. М. Некрасов*[+], *М. Савинов*[*], *В. И. Козлов*[×○], *Б. П. Горшунов*[+], *А. А. Буш*[×]

[+]*Лаборатория терагерцовой спектроскопии, Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия*

[*]*Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, 18221 Prague, Czech Republic*

[×]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет", 119454 Москва, Россия*

[○]*Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 сентября 2023 г.
После переработки 5 октября 2023 г.
Принята к публикации 6 октября 2023 г.

Исследованы диэлектрические спектры монокристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn в области частот 10–3000 см$^{-1}$ и в диапазоне температур 5–297 К с использованием методов терагерцовой спектроскопии временного разрешения и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Сравнительный анализ экспериментальных результатов позволил зафиксировать значительное размытие линий поглощения, соответствующих фононным модам Слетера и Ласта, и неизменность параметров моды Акса при замещении Ti на Mn (2 ат. %). Данный эффект связывается с возрастанием структурного беспорядка в катионной подсистеме (B-подрешетке) кристалла $SrTiO_3$. Установлено, что допирование ионами Mn приводит к понижению температуры антиферодисторсионного фазового перехода на ~ 20 К, но практически не влияет на характер температурного поведения параметров сегнетоэлектрической мягкой моды при температурах ~ 60–297 К. Обнаружено, что для адекватного модельного описания дисперсии диэлектрической проницаемости $SrTiO_3$:Mn в терагерцовой области частот необходим учет дополнительного возбуждения с частотой, лежащей ниже частоты сегнетоэлектрической мягкой моды. Из двух активно обсуждаемых в литературе механизмов радиочастотной релаксации в $SrTiO_3$:Mn – прыжкового и поляронного – полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что механизм формирования диэлектрической релаксации в кристалле $SrTiO_3$:Mn связан с температурно-активированными перескоками атомов марганца между смещенными (нецентральными) кристаллографическими позициями.

DOI: 10.31857/S1234567823210115, EDN: ptimcv

Введение. Титанат стронция $SrTiO_3$ относится к материалам-архетипам, всестороннее изучение которых привело к взрывному росту научного интереса к богатому спектру явлений, включая квантовые, наблюдаемых в этих материалах, и к развитию сразу нескольких новых направлений фундаментальных и прикладных исследований. Прежде всего отметим, что именно при исследовании монокристаллов $SrTiO_3$ впервые в истории была экспериментально обнаружена сегнетоэлектрическая мода [1, 2]. Температурное поведение ее параметров следовало предсказанию динамической теории сегнетоэлектричества Гинзбурга–Андерсона–Кохрана [3–5], согласно которой фазовый переход обусловлен конденсацией (смягчением) некоторого критического колебания (мягкой моды), частота которого ω_{SM} стремится к нулю при приближении к точке фазового перехода (T_C – температура Кюри) согласно закону [3–5]:

$$\nu_{\mathrm{SM}}^2 \sim \mathrm{A} \cdot (T - T_C), \tag{1}$$

где A – константа Кохрана. В дальнейшем развитие этой теории послужило прогрессу в понимании физики фазовых переходов типа смещения в кристаллах различных классов, в том числе и не относящихся к сегнетоэлектрикам [6], а концепция мягкой моды стала активно использоваться при интерпретации экспериментальных результатов, полученных методами терагерцовой и инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, а также неупругого рассеяния нейтронов [7–10].

При охлаждении кристалла $SrTiO_3$ ниже некоторой температуры T_1 наблюдается отклонение в температурном поведении квадрата частоты мягкой полярной моды от линейного закона Кохрана

[1)]e-mail: mvtalanov@gmail.com

(с $T_C \approx 35$ К), в результате чего она остается устойчивой вплоть до субгелиевых температур, и фазовый переход не происходит. При этом температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости ε, возрастая в соответствии с законом Кюри–Вейсса при охлаждении от комнатных температур, претерпевает насыщение [11], достигая аномально высоких значений $\varepsilon \sim 10^4$ при минимальных диэлектрических потерях (отсутствие дисперсии) в микроволновом диапазоне частот [12]. Последнее обстоятельство обуславливает неослабевающий практический интерес к кристаллам, пленкам, керамикам и гетероструктурам на основе $SrTiO_3$ как к активным компонентам перестраиваемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [13, 14].

За счет специфического температурного поведения параметров мягкой полярной моды соединение $SrTiO_3$, наряду с другими кристаллами со структурой типа перовскита – $KTaO_3$ и $CaTiO_3$, было отнесено к классу зарождающихся (*incipient*) или виртуальных сегнетоэлектриков. Особое фундаментальное значение представляет вопрос о природе подавления сегнетоэлектрической неустойчивости при низких температурах, которая обычно связывается с влиянием квантовых флуктуаций на колебания атомов кристаллической решетки [15], что послужило основанием для использования в отношении $SrTiO_3$ термина "квантовый параэлектрик" [16]. Согласно гипотезе Мюллера, при охлаждении $SrTiO_3$ ниже температуры 37 К возможен переход в фазу с когерентным квантовым состоянием, подобную состоянию сверхтекучего гелия [17], что в дальнейшем породило многочисленные дискуссии [15]. Несмотря на то, что эта гипотеза, по всей видимости, не нашла явных экспериментальных подтверждений, природа низкотемпературного состояния $SrTiO_3$ вызывает неослабевающий интерес исследователей. В частности, Роули с соавторами была предложена концепция квантовой критичности для материалов, находящихся в пограничном состоянии вблизи квантовой критической точки на фазовых диаграммах с эффективной размерностью не ниже четырех [18]. Согласно этой концепции, температурное поведение обратной диэлектрической проницаемости кристалла $SrTiO_3$ при $T < 50$ К в так называемом квантовом режиме может быть описано соотношением $1/\varepsilon \sim T^2$, отличным от обычной зависимости Кюри–Вейсса $1/\varepsilon \sim T^1$, и не требующим подгоночных параметров [18]. Отметим, что с ролью критических флуктуаций параметров полярной мягкой моды связывается повышение температуры перехода в сверхпроводящее состояние в системах, находящихся вблизи квантового сегнетоэлектрического перехода, например, в кристаллах $SrTiO_3$ с частичным замещением Sr на Ca или O^{16} на O^{18} [19–21]. Идея о возможности сосуществования в одном кристалле квантового критического поведения и в магнитной, и в сегнетоэлектрической подсистемах позволила выдвинуть концепцию квантового критического мультиферроика [22]. В качестве возможных систем – кандидатов в квантовые критические мультиферроики были предложены квантовые параэлектрики $SrTiO_3$ и $KTaO_3$, допированные атомами марганца (в обоих случаях рассматривалось замещение только в A-подрешетке) [23].

В структуре $SrTiO_3$ атомы Mn могут заселять как A- (замещение Sr на Mn), так и B- (замещение Ti на Mn) подрешетку, принимая различные валентные состояния в зависимости от химико-технологических режимов изготовления образцов [23, 24]. На основании результатов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [24, 25] и XAFS [26, 27] было показано, что при замещении в A-позиции ионы Mn^{2+} заселяют нецентральную позицию, смещенную вдоль направления $\langle 001 \rangle$ на 0.77 Å относительно Sr. Сопоставление параметров, полученных ЭПР и диэлектрической спектроскопией, позволило сделать вывод о том, что причиной низкочастотной релаксации при температурах $T \sim 20-60$ К являются температурно-активированные прыжки ионов Mn^{2+} между симметрийно эквивалентными смещенными позициями и связанные с этим динамические диполи [25, 28], что также согласуется с результатами *ab initio* молекулярно-динамического моделирования [24]. В случае с катионным замещением в B-позиции до недавнего времени никаких структурных предпосылок к нецентральному расположению атомов Mn не было обнаружено, а наблюдаемую диэлектрическую релаксацию связывают с поляронным механизмом [29, 30]. Тем не менее, как было отмечено Савиновым с соавторами [29], характер проявления диэлектрических аномалий и параметры релаксационных процессов в кристаллах с замещением как в A-, так и в B-подрешетках, очень близки, что может предполагать универсальный механизм их формирования. Кроме того, близкие значения параметров свойственны также и процессам, связанным с поляронным и прыжковым механизмами диэлектрической релаксации, что делает невозможным однозначное установление природы диэлектрических аномалий в $SrTiO_3$:Mn, основываясь только на данных диэлектрических измерений в радиочастотном диапазоне. Как результат, литературные данные и выводы относительно принципиального вопроса о механизме диэлектрической релаксации в кристаллах $SrTiO_3$:Mn весьма противоречивы [23–30].

На основании прецизионных экспериментов по монокристальной дифракции на кристаллах $SrTiO_3$, допированных 2 ат. % Mn, было показано, что атомы марганца смещены на 0.31 Å относительно центральной позиции Ti [31], что является весомым аргументом в пользу прыжковой модели диэлектрической релаксации. При такой интерпретации следует ожидать, что беспорядок смещений в B-позиции структуры перовскита, а также температурно-активированные прыжки атомов Mn по этим позициям, будут влиять на характеристики решеточных колебаний, располагающихся на более высоких терагерцовых (ТГц) и инфракрасных (ИК) частотах. Соответствующие исследования, которые позволили бы получить дополнительную (к результатам прецизионной монокристальной дифракции) информацию относительно механизма формирования релаксационного возбуждения в кристаллах $SrTiO_3$:Mn, до настоящего времени не проводились. В связи с этим цель данной работы состояла в установлении природы радиочастотной диэлектрической релаксации в кристаллах $SrTiO_3$:Mn путем проведения первых сравнительных исследований динамики кристаллической решетки кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn на основе измерения и анализа фононных возбуждений в ТГц-ИК спектрах.

Методы получения и исследования образцов. Выращивание монокристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn (2 ат. %) проводили методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом на установке УРН-2-ЗП, описанной в [32]. Материалом для зонной плавки служили предварительно синтезированные керамические цилиндрические стержни составов $SrO \cdot TiO_2$ и $0.98SrO \cdot TiO_2 \cdot 0.01Mn_2O_3$ диаметром 8 мм и длиной 90 мм. Зонную перекристаллизацию стержней проводили в воздушной атмосфере на предварительно выращенные зонной плавкой затравочные монокристаллы $SrTiO_3$ с линейной скоростью 10–15 мм/ч и скоростью вращения штоков 40–100 об./мин. В качестве исходных реактивов синтеза использовали реактивы $SrCO_3$ марки "ч.д.а.", TiO_2 – "ос.ч." и Mn_2O_3 – "ч.д.а.". В результате получены монокристаллические цилиндрические були до 50 мм длиной и до 8 мм в диаметре. Рентгендифракционные исследования монокристаллов и измельченных порошков подтвердили отсутствие примесных фаз и соответствие параметров кристаллической решетки известным литературным данным: 3.9066 Å и 3.9041 Å для кристаллов $SrTiO_3$:Mn и $SrTiO_3$, соответственно (см. детали в [31]).

Для ТГц и ИК экспериментов были приготовлены образцы в виде плоско-параллельных пластинок с толщинами порядка 70–100 мкм. Измерения спектров комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu)$ проводились с применением двух спектрометров. На терагерцовых частотах в интервале $\nu \approx 8-45\,\text{см}^{-1}$ на импульсном ТГц спектрометре Menlo Tera K15 измерялись спектры комплексного (амплитуда и фаза) коэффициента пропускания, на основе которых рассчитывались спектры $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$. В ИК области ($\nu \approx 40-5000\,\text{см}^{-1}$) на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80V измерялись спектры коэффициентов отражения и пропускания, которые затем объединялись с соответствующими ТГц спектрами отражения и пропускания, рассчитанными по стандартным формулам Френеля на основе измеренных ТГц спектров $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$. При комнатной температуре широкополосные ($\approx 5-5000\,\text{см}^{-1}$) ТГц-ИК спектры $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ были получены путем одновременной обработки методом наименьших квадратов ТГц-ИК спектров отражения и пропускания, совместно с "напрямую" измеренными ТГц спектрами $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$. Низкотемпературные спектры $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ были получены методом Крамерс–Крониг анализа спектров $R(\nu)$. Температурные ($\approx 5-297$ K) эксперименты выполнялись с использованием коммерческого и лабораторного криостатов с майларовыми окнами.

Результаты и обсуждение. Колебательное представление кристаллов со структурой типа перовскита и пространственной группой $Pm\bar{3}m$ представлено следующими типами колебаний (без учета акустических фононов):

$$\Gamma_{\text{vibr}} = 3F_{1u} + F_{2u}. \qquad (2)$$

Колебание F_{2u} не связано с изменением дипольного момента и поэтому является неактивным в ИК спектрах (*silent* мода). Однако ниже температуры ($T_a \sim 105$ K) антиферодисторсионного фазового перехода $Pm\bar{3}m \rightarrow I4mcm$ эта мода расщепляется на две компоненты $B_{2u} + E_u$, из которых последняя является активной в ИК спектре и располагается на частоте $\nu_{Eu} \approx 263\,\text{см}^{-1}$ [33]. Удвоение элементарной ячейки, вызванное этим фазовым переходом, приводит к свертыванию зоны Бриллюэна: R – точка в высокосимметричной фазе переходит в Г-точку в низкосимметричной фазе [34–36]. В результате еще один тип колебания R'_{25} "приходит" с границы зоны Бриллюэна и расщепляется на две компоненты A_{1u} и

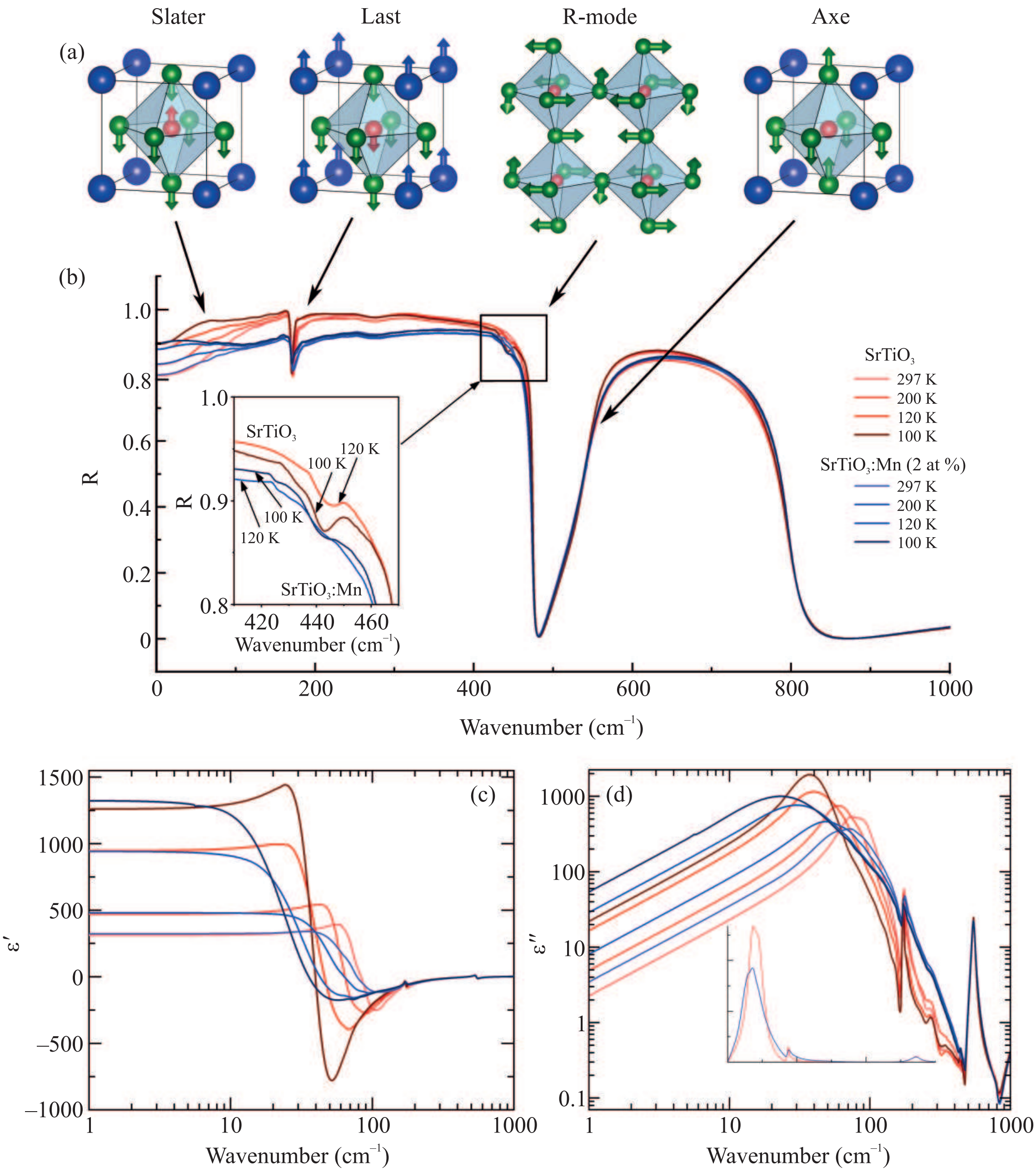

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Нормальные координаты, соответствующие симметрийно-разрешенным в ИК спектрах кристаллов $SrTiO_3$ модам (ТО компонентам мод с симметрией F_{1u}). Появление R-моды возможно только при температурах ниже антиферодисторсионного перехода. Атомы Sr – синие (для R-моды не показаны), Ti – красные, O – зеленые. (b) – ТГц-ИК спектры коэффициента отражения кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn (2 ат. %), измеренные при нескольких температурах. Рамками показаны спектральные особенности, соответствующие различным типам колебаний, как указано стрелками. Вставка: спектры коэффициента отражения в интервале 410–470 см$^{-1}$. Появление аномалии при 442 см$^{-1}$ соответствует ИК-активной компоненте R-моды, возникающей при антиферодисторсионном переходе. (c), (d) – Спектры действительной (c) и мнимой (d) частей диэлектрической проницаемости кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn (2 ат. %), полученные методом Крамерс–Крониг анализа широкодиапазонных спектров отражения $R(\nu)$, как описано в тексте. Вставка на панели (d): спектры $\varepsilon''(\nu)$ при температуре 297 K в линейном масштабе по обеим осям

E_u; последняя активна в ИК спектре и имеет частоту $\nu_{Eu} = 442\,\text{см}^{-1}$ (при $T = 80\,\text{K}$).

Таким образом, в ИК спектрах кубического кристалла возможно появление только трех трехкратно вырожденных полярных мод с симметрией F_{1u}. Каждая из этих мод представлена поперечным (TO) и продольным (LO) типами оптических колебаний. В случае $SrTiO_3$ наименьшую частоту имеет мода Слетера [37] с частотами $\nu_{\text{TO}1} = 88\,\text{см}^{-1}$ и $\nu_{\text{LO}1} = 175\,\text{см}^{-1}$ [38], которой соответствуют встречные смещения атомов Ti и O вдоль оси z (рис. 1a). Этот тип колебаний (TO_1) выступает в качестве мягкой моды, динамика которой практически полностью описывает температурное поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости согласно соотношению Лиддена–Сакса–Теллера и выражению (1). Моде Ласта [39] соответствуют встречные смещения атомов Sr и атомов в октаэдре TiO_6 вдоль оси z (рис. 1a). Параметры этой моды: $\nu_{\text{TO}2} = 175\,\text{см}^{-1}$ и $\nu_{\text{LO}2} = 266\,\text{см}^{-1}$ [38]. Мода Акса [40] характеризуется наибольшими частотами: $\nu_{\text{TO}4} = 545\,\text{см}^{-1}$ и $\nu_{\text{LO}4} = 795\,\text{см}^{-1}$ [38]; она описывает противофазные смещения экваториальных и апикальных атомов O (рис. 1a). Понижение симметрии при антиферодисторсионном переходе приводит к расщеплению каждой из $F_{1\text{u}}$-мод на две: $A_{2u} + E_u$, активные в ИК-спектрах.

На рисунке 1b приведены полученные ТГц-ИК спектры коэффициента отражения R и действительной ε' (рис. 1c) и мнимой ε'' (рис. 1d) частей диэлектрической проницаемости для кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn, измеренные при температурах 297, 200, 120 и 100 K. Прежде всего отметим, что оба набора спектров характеризуются наличием не менее четырех резонансных возбуждений, известных из литературы [33, 34, 38]: три F_{1u}-моды и одна R-мода, которая проявляется при охлаждении вблизи $T_a \approx 105\,\text{K}$ (в чистом $SrTiO_3$). Также можно выделить особенность на частоте $263\,\text{см}^{-1}$, связанную с вкладом колебаний $F_{2\text{u}}$ ниже температуры структурного перехода.

Сравнительный анализ ИК спектров $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn позволил выделить основные закономерности, связанные с допированием атомами Mn:

1. Частоты и характер температурного поведения всех мод остаются неизменными, при этом высокочастотные ($\nu > 500\,\text{см}^{-1}$) ветви совпадают.

2. В кристалле $SrTiO_3$:Mn наблюдается существенное размытие линий, соответствующих модам Слетера и Ласта.

3. Параметры мод Акса в обоих кристаллах остаются неизменными.

4. Обнаружено снижение на $\sim 20\,\text{K}$ температуры, при которой возникает R-мода (рис. 1b, вставка).

Обнаруженные спектральные особенности демонстрируют комплексную роль допирования атомами Mn в динамике решетки кристаллов $SrTiO_3$. Прежде всего отметим отсутствие каких-либо различий в ИК-спектрах обоих кристаллов при $\nu > 500\,\text{см}^{-1}$, в частности, при частотах, соответствующих плазмонам в кристаллах $SrTiO_3$:Nb [41, 42]. Это позволяет не рассматривать вклад свободных носителей заряда и обусловленное ими плазмон-фононное взаимодействие в формировании диэлектрических свойств исследуемых кристаллов. Особый интерес представляет факт существенного размытия линий, соответствующих модам Слетера и Ласта, при неизменности параметров моды Акса, при сравнении $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn во всем диапазоне температур. Специфика вовлечения колебаний катионов и анионов в динамику каждой из этих мод позволяет утверждать, что наблюдаемое в $SrTiO_3$:Mn уширение линий связано с возрастанием структурного беспорядка в катионной подсистеме (B-подрешетке) кристалла. Это согласуется с результатами экспериментов по монокристальной рентгеновской дифракции, выполненных на этом же кристалле, согласно которым атомы Mn неупорядоченно заселяют смещенные позиции внутри октаэдра BO_6 [31].

Отметим, что мода Акса, не претерпевающая никаких изменений при допировании кристалла атомами Mn, является единственным типом полярных колебаний в кубической фазе, в которые не вовлечены катионы. Благодаря своей мультивалентной природе марганец может замещать как стронций, так и титан в структуре $SrTiO_3$. При замещении в B-подрешетке только четырехвалентное состояние Mn не требует формирования компенсирующих дефектных комплексов вида Mn'_{Ti}–$\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$–$\text{Mn}'_{\text{Ti}}$ или Mn''_{Ti}–$\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$, связанных с неминуемым образованием кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ [23]. Однако возрастание степени нестехиометрии в анион-дефицитных перовскитах приводит к ослаблению ковалентности A-O и B-O связей, что отражается на параметрах всех трех типов полярных колебаний, включая и моду Акса [43, 44]. Таким образом, наши данные свидетельствуют о том, что наиболее вероятной валентностью Mn при замещении Ti является IV, и что при интерпретации природы диэлектрической релаксации процесс переориентации локализованных на дефектных комплексах поляронов является менее предпочтительным в сравнении с моделью температурноактивированных атомных перескоков (см. работу [31] и приведенные в ней ссылки).

Появление R-моды в ИК спектрах $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn является индикатором антиферродисторсионного перехода, происходящего вследствие конденсации критического параметра порядка R'_{25}, связанного с асинфазным вращением октаэдров TiO_6 вокруг одной оси согласно схеме Глейзера $a^0a^0c^-$ (рис. 1a) [45]. В состав полного конденсата параметров порядка входит также некритическое неприводимое представление E_g (вторичный параметр порядка), которое определяет несобственно-сегнетоэластическую природу деформации кристаллической решетки, возникающую при переходе в тетрагональную фазу [46]. Наблюдаемое понижение на ~ 20 K температуры, при которой проявляется эта линия (рис. 1b, вставка), указывает на снижение температуры антиферодисторсионного перехода в кристалле $SrTiO_3$:Mn. Этот результат согласуется с известной обратной корреляцией между T_a и толеранс-фактором $(t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O))$ структуры перовскита, установленной для керамических твердых растворов на основе $SrTiO_3$ с различными вариациями изо- и гетеровалентных замещений [47]. Например, за счет различий ионных радиусов, замещение Sr^{2+} на Mn^{2+} приводит к уменьшению t и возрастанию T_a, а замещение Ti^{4+} на Mn^{4+}, наоборот, влечет за собой повышение t и снижение T_a [47, 48]. В случае исследуемого кристалла $t = 1.00235$, т.е. наша оценка $T_a \approx 85$ K, полученная из ИК-спектров, близка к идеальному прогнозу для замещения Ti^{4+} на Mn^{4+} (2 ат. %) согласно линейной корреляции $T_a(t)$ [47]. Отметим, что, помимо геометрического фактора, значительное влияние на подавление T_a в $SrTiO_3$ оказывает также увеличение концентрации $V_O^{\cdot\cdot}$ вакансий, локально снижающих степень σ-перекрытия d и p орбиталей атомов титана и кислорода, соответственно [49]. Образование значительного количества $V_O^{\cdot\cdot}$, например, при замещении Ti^{4+} на Mg^{2+}, приводит к заметному отклонению от линейной зависимости $T_a(t)$ [47]. Таким образом, обнаруженное нами соотношение между T_a и t, практически идеально укладывающееся в известную зависимость (в отличие от керамических твердых растворов $SrTi_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ [47], не проявляющих диэлектрическую релаксацию [48]), что косвенным образом подтверждает сделанные предположения относительно наиболее вероятной валентности Mn (IV) и отсутствия значительного количества $V_O^{\cdot\cdot}$ в исследуемом кристалле.

Сильная связь (кулоновское взаимодействие) между полярными модами в перовскитах, приводящая к гигантскому расщеплению продольных и поперечных компонентов, обуславливает необходимость использования соответствующих моделей, учитывающих ангармоническую природу колебаний кристаллической решетки [50]. Для моделирования колебательных линий в ТГц-ИК спектрах $SrTiO_3$ была использована четырехпараметрическая факторизованная модель (рис. 2):

$$\varepsilon^*(v) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{N} \frac{v_{j\mathrm{LO}}^2 - v^2 + i\nu\gamma_{j\mathrm{LO}}}{v_{j\mathrm{TO}}^2 - v^2 + iv\gamma_{j\mathrm{TO}}}, \qquad (3)$$

где $v_{j\mathrm{LO}}, v_{j\mathrm{TO}}$ и $\gamma_{j\mathrm{LO}}$, $\gamma_{j\mathrm{TO}}$ – частоты и затухания продольных и поперечных оптических мод, соответственно. Вклад j-го осциллятора в диэлектрический отклик определяется как:

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_\infty \frac{v_{j\mathrm{LO}}^2 - v_{j\mathrm{TO}}^2}{v_{j\mathrm{TO}}^2} \prod_{i \neq j}^{N} \frac{v_{i\mathrm{LO}}^2 - v_{j\mathrm{TO}}^2}{v_{i\mathrm{TO}}^2 - v_{j\mathrm{TO}}^2}. \qquad (4)$$

Видно, что использование факторизованной модели позволяет адекватно описывать ТГц-ИК-спектры кристаллов (при $T = 297$ K) с параметрами фононных частот, близкими к известным из литературы [33, 38]. Как в случае $SrTiO_3$, так и в случае $SrTiO_3$:Mn, доминирующий вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость вносит мягкая мода (TO_1) с диэлектрическим вкладом $\Delta\varepsilon$, превышающим 1000 при $T = 100$ K (см. рис. 3a). Принципиальным моментом при обработке полученных спектров явилось то, что в случае кристаллов $SrTiO_3$:Mn оказалось необходимым учесть дополнительное низкоэнергетическое возбуждения с частотой ниже частоты сегнетоэлектрической мягкой моды. Существование подобного низкочастотного процесса (дисперсии типа "центральной" моды) является характерной особенностью ТГц-ИК-спектров систем с различными проявлениями структурного беспорядка, в частности, в кристаллах, в которых беспорядок смещений атомов является причиной возникновения диэлектрической релаксации в радиочастотном диапазоне [7, 51–53]. Таким образом, появление в спектре кристалла $SrTiO_3$:Mn такого типа особенности является дополнительным аргументом в пользу прыжковой модели диэлектрической релаксации.

В связи с тем, что доминирующий вклад в величину статической диэлектрической проницаемости ε кристаллов $SrTiO_3$ вносит мягкая сегнетоэлектрическая мода Слетера, параметры которой критически связаны со структурной неустойчивостью, рассмотрим более детально вопрос о влиянии атомов Mn на ее температурное поведение. На рисунке 3 приведены температурные зависимости параметров мяг-

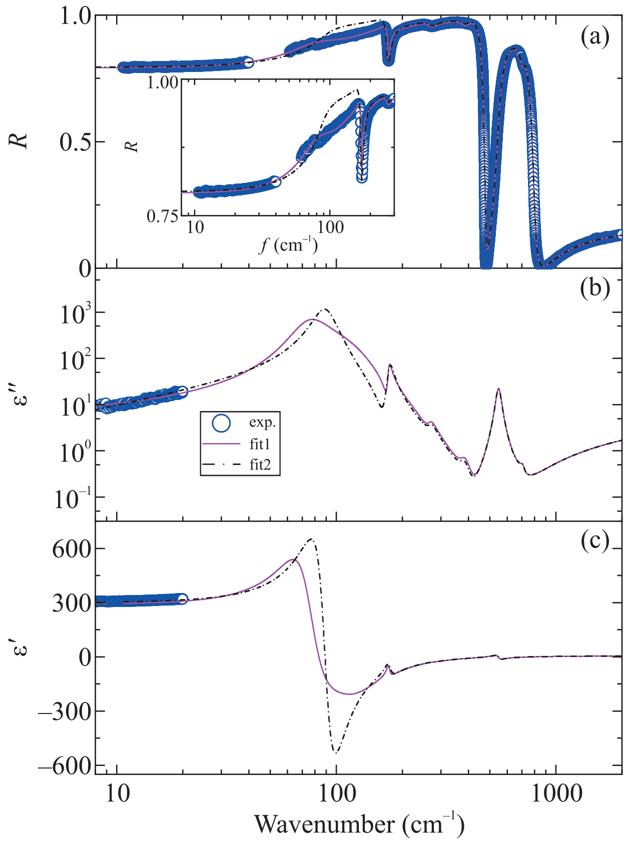

Рис. 2. (Цветной онлайн) ТГц-ИК спектры коэффициента отражения (a), мнимой (b) и действительной (c) частей диэлектрической проницаемости кристалла $SrTiO_3$:Mn при 297 K. ТГц данные на частотах ниже $20\,\text{см}^{-1}$ (точки на панелях (b), (c)) получены путем прямых измерений на ТГц спектрометре с временным разрешением. Линии соответствуют одновременной обработке методом наименьших квадратов ТГц спектров $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ и ИК спектров коэффициента отражения $R(\nu)$, как описано в тексте: розовая, fit1 на рисунке, (штрихпунктирная, fit2 на рисунке) линия отвечает обработке спектров с использованием четырехпараметрической фактаризованной модели с учетом (без учета) низкочастотного возбуждения, расположенного ниже мягкой сегнетоэлектрической моды; соответствующие результаты показаны в деталях на вставке на панели (a)

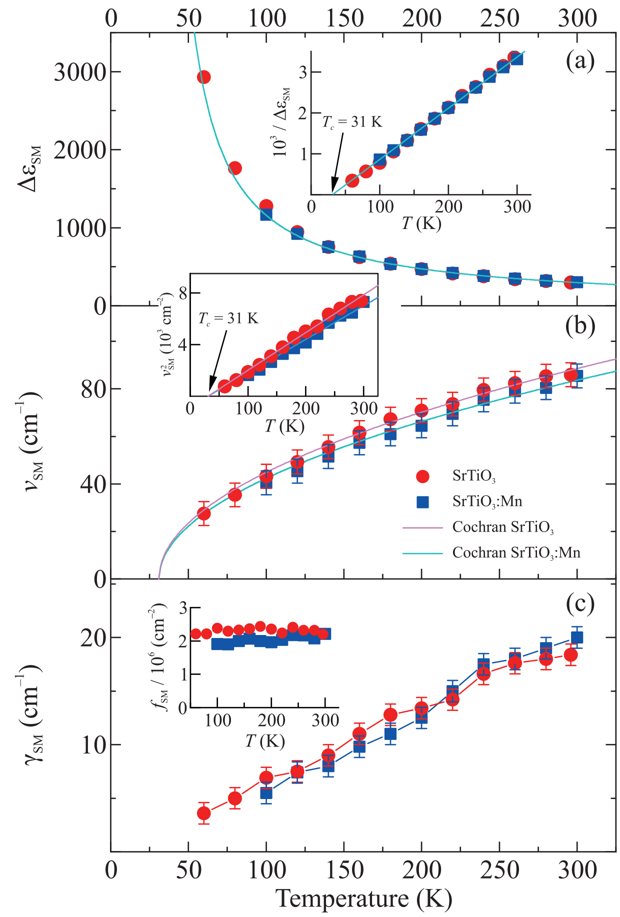

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости параметров сегнетоэлектрической мягкой моды в монокристаллах $SrTiO_3$ и $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 2$ ат. %): диэлектрического вклада (a), обратной величины диэлектрического вклада (панель (a), вставка), частоты (b), квадрата частоты (панель (b), вставка), затухания (c), силы осциллятора (панель (c), вставка). Линии на панели (a) и на вставке на панели (a) соответствуют выражению Кюри–Вейсса ((5) в тексте) с температурой Кюри–Вейсса $T_C = 31$ K. Линии на панели (b) и на вставке на панели (b) соответствуют выражению Кохрана ((1) в тексте) с температурой Кюри–Вейсса $T_C = 31$ K

кой моды (*soft mode*, SM): диэлектрического вклада $\Delta\varepsilon_{\text{SM}}$, частоты ν_{SM} и затухания γ_{SM}, полученные из обработки ТГц спектров кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn в температурных диапазонах 55–297 K и 100–297 K, соответственно, с применением стандартной модели Лоренца (при более низких температурах величина коэффициента пропускания приготовленных образцов была слишком мала для надежного измерения). Температурное поведение $(\Delta\varepsilon_{\text{SM}})^{-1}$ (рис. 3a, вставка) и $(\nu_{\text{SM}})^2$ (рис. 3b, вставка) описываются законами Кюри–Вейсса:

$$\Delta\varepsilon_{\text{SM}}(T) = \frac{C}{T - T_C} \tag{5}$$

(здесь C – константа Кюри) и Кохрана (1), соответственно. Рассчитанные из ТГц спектров значения температуры Кюри–Вейсса $T_C = 31$ K и константы Кюри $C = 8\cdot 10^4$ K хорошо согласуются с известными литературными данными [16] и совпадают для двух исследуемых кристаллов. Заметим, что отклонения от линейных зависимостей в поведении $(\Delta\varepsilon_{\mathrm{SM}})^{-1}(T)$ и $(\nu_{\mathrm{SM}})^2(T)$, связанные с "включением" квантовых эффектов и описываемых феноменологическими выражениями Барретта [11], должны наблюдаться ниже $T \sim 80$ K как в $SrTiO_3$ [16], так и в $SrTiO_3$:Mn [31].

Отсутствие существенных различий в температурном поведении и параметрах мягкой моды кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn противоречит результатам работы Ткача с соавторами [48], полученными для керамического образца $SrTi_{0.95}Mn_{0.05}O_3$. В этой работе в интервале температур 10–297 K было обнаружено существенное возрастание частоты ν_{SM} в $SrTiO_3$:Mn по сравнению с $SrTiO_3$, на ~ 8 см$^{-1}$ при $T = 297$ K и на ~ 17 см$^{-1}$ при $T = 10$ K. Ужесточение сегнетоэлектрической моды связывалось с разрушением высокополяризуемых каналов Ti–O–Ti при вхождении Mn^{4+} в B-позицию структуры перовскита [48]. Однако эта интерпретация не учитывает возможность нецентрального расположения Mn^{4+} внутри кислородного октаэдра, как было установлено на основании экспериментов по прецизионной рентгеновской монокристальной дифракции [31]. Более того, наблюдаемое нами отсутствие существенных различий параметров мягкой моды ν_{SM}, γ_{SM} и ν_{SM} кристаллов $SrTiO_3$:Mn и $SrTiO_3$ (рис. 3) в значительной степени повторяет поведение мягкой сегнетоэлектрической моды в керамике $Sr_{0.975}Mn_{0.025}TiO_3$ с нецентральными позициями Mn в A-подрешетке при $T > T_a$ [48], а также в кристаллах $KTa_{1-x}Nb_xO_3$, претерпевающих спонтанный сегнетоэлектрический фазовый переход при $x > 0.008$ [54, 55]. При этом,согласно данным XAFS, смещение атомов Nb составляет порядка 0.14 Å вдоль направления $\langle 111\rangle$ [56], что существенно меньше в сравнении со смещениями примесей Mn^{2+} (0.77 å [23–26]) и Li^+ (1.26 Å [57]) в системах на основе $SrTiO_3$ и $KTaO_3$, характеризующихся низкочастотной диэлектрической релаксацией прыжкового типа. Так что по величине смещения примесных атомов исследуемые кристаллы $SrTiO_3$:Mn занимают промежуточное положение между системами $Sr_{0.975}Mn_{0.025}TiO_3$ и $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

Принципиальный характер приобретает температурное поведение динамики решетки при $T < T_a$, в котором наблюдается ужесточение частоты мягкой моды в $Sr_{0.975}Mn_{0.025}TiO_3$ ($T_a \sim 150$ K) [48] и в других квантовых параэлектриках с примесями, занимающими нецентральные позиции, например, в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ [58]. Охлаждение исследуемых кристаллов до ~ 100 K ведет к совпадению температурных зависимостей ν_{SM}, но температурное поведение мягкой моды в кристалле $SrTiO_3$:Mn ниже T_a остается неизвестным. Отметим, что взаимодействие релаксационных возбуждений ("центральных" мод) с мягкой сегнетоэлектрической модой рассматривается в качестве одного из основных механизмов, используемых при интерпретации диэлектрических свойств допированных кристаллов квантовых параэлектриков [6, 7, 59–61]. В случае $SrTiO_3$ понижение симметрии в результате антиферодисторсионного перехода приводит к расщеплению мягкой сегнетоэлектрической моды и к разделению смещенных позиций, заселенных примесными атомами, как было показано нами на примере кристалла $SrTiO_3$:Mn [29]. Последнее приводит к перераспределению высот потенциальных барьеров (за счет симметрийной неэквивалентности смещенных позиций) для прыжков примесных атомов и, как следствие, к усложнению диэлектрического спектра (появлению нескольких релаксационных процессов) [29, 31]. Таким образом, вопросы низкотемпературного поведения мягкой моды и ее возможное взаимодействие с релаксационными процессами ("центральной" модой) в кристаллах $SrTiO_3$:Mn являются актуальными и требуют дальнейшего исследования.

Заключение. Путем измерения ТГц и ИК спектров диэлектрического отклика выполнено первое детальное сравнительное исследование динамики кристаллической решетки монокристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn. Обнаружено, что замещение Ti на Mn в B-позиции структуры перовскита приводит к значительному размытию линий поглощения, соответствующих фононным модам Слетера и Ласта, в то время как параметры моды Акса остаются неизменными. Анализ нормальных координат этих мод позволил заключить, что наблюдаемое в $SrTiO_3$:Mn уширение линий связано с возрастанием структурного беспорядка в катионной подсистеме (B-подрешетке) кристалла, что согласуется с результатами монокристальной рентгеновской дифракции [31]. Установлено, что допирование кристалла $SrTiO_3$ атомами Mn приводит к понижению температуры антиферродисторсионного фазового перехода на ~ 20 K, однако, характер температурного поведения параметров мягкой сегнетоэлектрической моды Слетера сохраняется практически неизменным в исследуемом интервале температур $\approx 60\ \mathrm{K} \le T \le 297$ K. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее вероятной валентностью Mn при замещении Ti является IV, что не требует появления компенсирующих вакансий и дефектных комплексов. Использование четырехпараметрической факторизованной модели для описания дисперсии диэлектрической проницаемости (процессов поглощения) в ТГц области частот в $SrTiO_3$:Mn однозначно указывает на необходимость учета вклада дополнительного возбуждения с частотой ниже частоты сегнетоэлектрической мягкой моды. Существование дополнительного низкоэнергетического поглощения является характерной особенностью систем с различными проявлениями беспорядка, в частности, кристаллов, в которых беспорядок смещений атомов является причиной возникновения диэлектрической релаксации в радиочастотном диапазоне [7, 51–53]. Таким образом, на основании проведенного исследования динамики решетки кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn, а также с учетом результатов прецизионного рентгеноструктурного анализа [31] установлено, что наиболее вероятный механизм диэлектрической релаксации в кристаллах $SrTiO_3$:Mn связан с температурно-активированными перескоками атомов марганца между смещенными (нецентральными) кристаллографическими позициями. Отметим, что сложный характер диэлектрической релаксации (наличие нескольких релаксационных процессов) и их вероятная связь с мягкой сегнетоэлектрической модой требуют дальнейших спектроскопических исследований кристаллов $SrTiO_3$ и $SrTiO_3$:Mn при температурах ниже температуры антиферродисторсионного фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта 21-12-00358. Авторы выражают благодарность С. А. Иванову, А. И. Сташу и Я. Петцелту (J. Petzelt) за полезные обсуждения результатов работы.

---

1. A. S. Barker, Jr. and M. Tinkham, Phys. Rev. **125**, 1527 (1962).
2. R. A. Cowley, Phys. Rev. Lett. **9**, 159 (1962).
3. В. Л. Гинзбург, УФН **38**, 430 (1949).
4. П. Андерсон, *Физика диэлектриков*, Изд-во АН СССР, М. (1960), с. 290 [J. C. Anderson, *Dielectrics*, London, Chapman and Hall (1966)].
5. W. Cochran, Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
6. J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **46**(1), 83 (1974).
7. S. Kamba, APL Mater. **9**, 020704 (2021).
8. S. M. Shapiro, J. D. Axe, G. Shirane, and T. Riste, Phys. Rev. B **6**, 4332 (1972).
9. Ю. И. Юзюк, Физика твердого тела **54**(5), 963 (2012).
10. J. Petzelt and D. Nuzhnyy, *Soft polar phonon mode in $SrTiO_3$ single crystals, ceramics and thin films*, in *Strontium Titanate: Synthesis, Properties and Uses*, ed. by A. Tkach and P. M. Vilarinho, Nova Science Publishers: N.Y., NY, USA (2019), p. 1.
11. J. H. Barrett, Phys. Rev. **86**(1), 118 (1952).
12. G. Rupprecht and R. O. Bell, Phys. Rev. **125**, 1915 (1962).
13. O. G. Vendik, E. K. Hollmann, A. B. Kozyrev, and A. M. Prudan, J. Supercond. **12**, 325 (1999).
14. A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter, J. Electroceram **11**, 5 (2003).
15. О. Е. Квятковский, Физика твердого тела **43**(8), 1345 (2001).
16. K. A. Muller and H. Burkard, Phys. Rev. **19**, 3593 (1979).
17. K. A. Muller, W. Berlinger, and E. Tosatti, Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter **84**, 277 (1991).
18. S. E. Rowley, L. J. Spalek, R. P. Smith, M. P. M. Dean, M. Itoh, J. F. Scott, G. G. Lonzarich, and S. S. Saxena, Nature Phys. **10**(5), 367 (2014).
19. C. W. Rischau, X. Lin, C. P. Grams, D. Finck, S. Harms, J. Engelmayer, T. Lorenz, Y. Gallais, B. Fauque, J. Hemberger, and K. Behnia, Nature Phys. **13**, 643 (2017).
20. J. M. Edge, Y. Kedem, U. Aschauer, N. A. Spaldin, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **115**, 247002 (2015).
21. A. Stucky, G. Scheerer, Z. Ren, D. Jaccard, J. M. Poumirol, C. Barretaeau, E. Giannini, and D. van der Marel, Sci. Rep. **6**, 37582 (2016).
22. A. Narayan, A. Cano, A. V. Balatsky, and N. A. Spaldin, Nature Mater. **18**(3), 223 (2019).
23. A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, Acta Mater. **54**, 5385 (2006).
24. R. A. Maier, E. Cockayne, M. Donohue, G. Cibin, and I. Levin, Chem. Mater. **32**, 4651 (2020).
25. V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. Tkach, P. M. Vilarinho, and L. Jastrabik, Phys. Rev. B **76**, 054104 (2007).
26. I. Levin, V. Krayzman, J. C. Woicik, A. Tkach, and P. M. Vilarinho, Appl. Phys. Lett. **96**, 052904 (2010).
27. A. I. Lebedev, I. A. Sluchinskaya, A. Erko, and V. F. Kozlovskii, JETP Lett. **89**(9), 457 (2009).
28. A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. L. Kholkin, A. Pashkin, S. Veljko, and J. Petzelt, Phys. Rev. B **73**, 104113 (2006).
29. M. Savinov, V. A. Trepakov, P. P. Syrnikov, V. Zelezny, J. Pokorny, A. Dejneka, L. Jastrabik, and P. Galinetto, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 095221 (2008).
30. V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, A. V. Sotnikov, and M. Weihnacht, Phys. Sol. State. **46**, 1442 (2004).
31. M. V. Talanov, A. I. Stash, S. A. Ivanov, E. S. Zhukova, B. P. Gorshunov, B. M. Nekrasov, V. S. Stolyarov, V. I. Kozlov, M. Savinov, and A. A. Bush, J. Phys. Chem. Lett. **13**(50), 11720 (2022).
32. A. M. Balbashov and S. K. Egorov, J. Cryst. Growth. **52**, 498 (1981).
33. J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **64**(18), 184111 (2001).

34. J. C. Galzerani and R. S. Katiyar, Solid State Commun. **41**(7), 515 (1982).
35. P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock, Phys. Rev. Lett. **21**, 16 (1968).
36. G. Shirane and Y. Yamada, Phys. Rev. **177**(2), 858 (1969).
37. J. C. Slater, Phys. Rev. **78**, 748 (1950).
38. H. Vogt and G. Rossbroich, Phys. Rev. B **24**, 3086 (1981).
39. J. T. Last, Phys. Rev. **105**, 1740 (1957).
40. J. D. Axe, Phys. Rev. **157**, 429 (1957).
41. C. Z. Bi, J. Y. Ma, J. Yan, X. Fang, B. R. Zhao, D. Z. Yao, and X. G. Qiu, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2553 (2006).
42. F. Gervais, J.-L. Servoin, A. Baratoff, J. G. Bednorz, and G. Binnig, Phys. Rev. B **47**, 8187 (1993).
43. D. A. Crandles, B. Nicholas, C. Dreher, C. C. Homes, A. W. McConnell, B. P. Clayman, W. H. Gong, and J. E. Greedan, Phys. Rev. B **59**, 12842 (1999).
44. H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M. A. Valente, M. P. F. Graca, M. Djermouni, and A. Zaou, J. Magn. Magn. Mater. **478**, 175 (2019).
45. A. M. Glazer, Acta Cryst. B **28**, 3384 (1972).
46. M. V. Talanov and E. G. Trotsenko, Ferroelectrics **612**, 36 (2023).
47. A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. L. Kholkin, I. M. Reaney, J. Pokorny, and J. Petzelt, Chem. Mater. **19**, 6471 (2007).
48. A. Tkach, P. M. Vilarinho, D. Nuzhnyy, and J. Petzelt, Acta Mater. **58**, 577 (2010).
49. D. Bauerle and W. Rehwald, Solid State Commun. **27**, 1343 (1978).
50. W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
51. J. Petzelt, G. V. Kozlov, and A. A. Volkov, Ferroelectrics **73**, 101 (1987).
52. S. Kamba, E. Buixaderas, T. Ostapchuk, and J. Petzelt, Ferroelectrics **268**, 163 (2002).
53. E. Buixaderas, S. Kamba, and J. Petzelt, Ferroelectrics **308**, 131 (2004).
54. R. L. Prater, L. L. Chase, and L. A. Boatner, Phys. Rev. B **23**(1), 221 (1981).
55. A. Pashkin, V. Zelezny, and J. Petzelt, J. Phys. Condens. Matter **17**(25), L265 (2005).
56. O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E. A. Stern, and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **44**, 6700 (1991).
57. J. J. van der Klink and F. Borsa, Phys. Rev. B **30**, 52 (1984).
58. H. Vogt, J.Phys.: Condens. Matter **7**, 5913 (1995).
59. A. S. Barker Jr, Phys. Rev. B **12**(10), 4071 (1975).
60. S. A. Prosandeev, V. A. Trepakov, M. E. Savinov, and S. E. Kapphan, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 719 (2001).
61. W. Kleemann, J. Dec, Y. G. Wang, P. Lehnen, and S. A. Prosandeev, J. Phys. Chem. Solids **61**, 167 (2000).