

Прямое доказательство нецентральности примеси Mn в SrTiO₃

А. И. Лебедев¹⁾, 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 SrTiO₃, 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 Mn⁴⁺, замещающие Ti, занимают узловое положение в решетке, а ионы Mn²⁺, 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 Mn⁴⁺ [1]. Исследования с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов, отожженных в восстановительной атмосфере, обнаружили появление нескольких новых парамагнитных центров, которые связывались с ионами Mn²⁺ и Mn³⁺, 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 SrTiO₃(Mn). Авторы объясняли наблюдаемую релаксацию переориентацией диполей, связанных с “поляронными” дефектами типа {Mn_{Ti}²⁺–O[–]} и {O[–]–Mn_{Ti}²⁺–O[–]} [3, 4], и переориентацией дипольных моментов нецентральных ионов Mn_{Ti}⁴⁺ [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 SrTiO₃(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 Mn²⁺, 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 SrTiO₃(Mn) была высказана новая гипотеза, заключающаяся в том, что ионы Mn²⁺ 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 релаксационного 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_{Sr}²⁺. Сильное уширение линий ЭПР ионов Mn_{Sr}²⁺ 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 SrTiO₃(Mn) [11], связывает сильное ослабление этих линий при понижении температуры с переходом нановыделений второй фазы MnO или MnO₂ в этих образцах в магнитоупорядоченное состояние. Обсуждая результаты исследований диэлектрических релаксаций в керамических образцах и монокристаллах SrTiO₃(Mn) [12], авторы соглашаются с предложенной в [3] интерпрета-

¹⁾e-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

цией релаксаций для слабо легированных ($\sim 0.1\%$ 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 $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$ 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 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$ и $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$ готовились методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили SrCO_3 , нанокристаллический TiO_2 , полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C , и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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 околкаевой структуры (XANES) записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции на станции КМС-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 К. Излучение монохроматизировалось двухкристалльным монохроматором $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 А и В.

На рис.1 представлены спектры EXAFS для двух образцов: образца $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отожженного

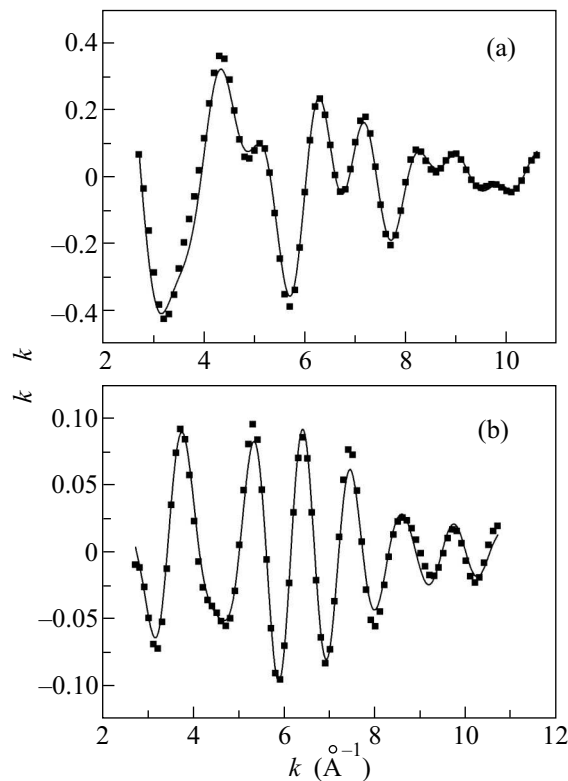


Рис.1. Спектры EXAFS двух образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$, записанные на K -крае поглощения Mn: (а) образец $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отожженный при 1100°C ; (б) образец $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженный при 1500°C . Точки – экспериментальные данные, линии – их наилучшая теоретическая аппроксимация

при 1100°C , и образца $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, 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 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, 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.1а) при этом оказалось необходимым учесть два пути многократного рассеяния: Mn–O–O–Mn и Mn–Ti–O–Mn.

Анализ спектров EXAFS образца $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженного при 1500°C , оказался несколько сложнее. Экспериментально по-

лученные 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 SrTiO₃ и BaTiO₃ [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 ~0.32 Å. Небольшое отклонение “локального” параметра решетки (3.78 Å) от истинного параметра, полученного из рентгеновских данных (3.90 Å) может быть объяснено релаксацией решетки вокруг примесных атомов марганца, ионный радиус которых на ~0.35 Å меньше ионного радиуса замещаемых ими атомов стронция.

Полученные нами данные согласуются с результатами теоретических расчетов Квятковского [15], предсказавшего нецентральность иона Mn²⁺ в узлах A с величиной смещения ~0.4 Å и устойчивое центральное положение иона Mn⁴⁺ 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})TiO₃, отожженного при 1500 °C, и образца Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O₃, отожженного при 1100 °C, сдвинуты друг относительно друга на ~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.

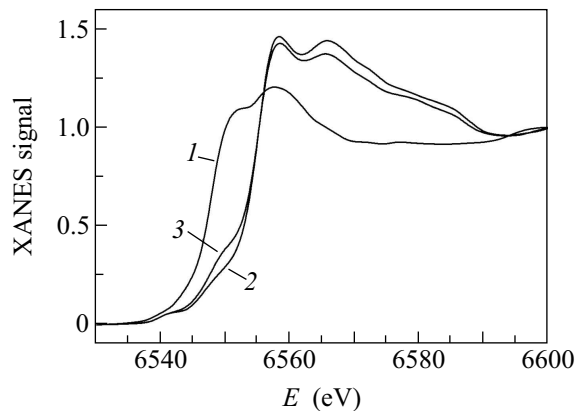


Рис.2. Спектры XANES трех образцов SrTiO₃(Mn): 1 – образец (Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃, отожженный при 1500 °C, 2 – образец Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O₃, отожженный при 1100 °C, 3 – образец (Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃, отожженный при 1100 °C

Сопоставляя полученные нами спектры со спектрами, опубликованными в работе [16] для ионов Mn²⁺ в Mn(CH₃COO)₂ и Mn⁴⁺ в MnO₂, можно сделать вывод о том, что ионы Mn в SrTiO₃ 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})TiO₃, 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 большая 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})TiO₃, отожженном при 1100 °C, согласуются с результатами рентгенофазового анализа. В соответствии с данными XANES и EXAFS²⁾, в этом образце атомы Mn преимущественно входят в узлы B, и поэтому для поддержания стехиометрии в образце должен появляться избыток двуокиси титана. Выделения фазы TiO₂ 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})O₃, 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	$R_i, \text{Å}$	$\sigma_i^2, \text{Å}^2$	Рассеивающий атом
Sr(Ti _{0.97} Mn _{0.03})O ₃ , отжиг 1100 °C	1	1.916	0.0016	O
	2	3.313	0.0005	Sr
	3	3.67; 3.875*	–0.006; 0.014*	Ti
(Sr _{0.97} Mn _{0.03})TiO ₃ , отжиг 1500 °C	1	2.32; 2.86	0.040; 0.021	O
	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 TiO₂ и появлялись новые слабые линии второй фазы MnTiO₃. 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})O₃, 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})TiO₃, 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 MnTiO₃, 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 TiO₂, то она никак не должна проявляться в спектрах EXAFS, записанных на краю поглощения Mn.

Полученные нами результаты противоречат гипотезе о существовании выделений MnO или MnO₂ в образцах SrTiO₃(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 MnO₂. По на-

шему мнению, атомы Mn в керамических образцах SrTiO₃(Mn) находятся внутри зерен керамики, а не в выделениях на границах зерен.

Таким образом, исследования спектров XANES и EXAFS в SrTiO₃(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 SrTiO₃(Mn) необходимо исходить из модели с нецентральным ионом Mn_{Sr}²⁺. 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 К. 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. К. А. 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, М. 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. Трепакон, 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.