

УДК 548.736.442.6

ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ Mn В SrTiO₃ ПО ДАННЫМ XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2010 г. И. А. Случинская¹, А. И. Лебедев¹, А. Ерко²

E-mail: irinasluch@nm.ru

Методом XAFS-спектроскопии исследовано локальное окружение и зарядовое состояние примеси Mn в титанате стронция, легированном 3% Mn. Изучено влияние условий синтеза на вхождение примеси в узлы *A* и *B*. Установлено, что примесные ионы Mn, замещающие Ti, находятся в состоянии Mn⁴⁺ и занимают узловое положение. Ионы Mn, замещающие Sr, находятся в состоянии Mn²⁺, являются нецентральными и смещены из узлов решетки на расстояние 0.32 Å. Показано, что исследование краевой структуры XANES может быть использовано для определения доли атомов марганца, занимающих позиции атомов *A* и *B* в решетке.

Долгое время считалось, что при легировании SrTiO₃ марганцем примесные атомы замещают атомы Ti и находятся в зарядовом состоянии Mn⁴⁺ [1]. Отжиг образцов в восстановительной атмосфере мог переводить ионы Mn в более низкое валентное состояние [2]. Недавно Леманов с соавторами [3, 4] обнаружили сильные диэлектрические релаксации в SrTiO₃(Mn) при $T < 77$ К. Авторы объясняли наблюдаемые явления переориентацией диполей “поляронных” дефектов и дипольных моментов нецентральных ионов Mn_{Ti}⁴⁺, однако не связывали их с возникновением в кристаллах сегнетоэлектричества. Позднее Ткач с соавторами [5] нашли условия, при которых примесные атомы Mn могут замещать атомы Sr в зарядовом состоянии Mn²⁺. В таких образцах наблюдали все необычные диэлектрические явления. В образцах, в которых атомы Mn располагались в узлах Ti, эти эффекты отсутствовали. Для объяснения диэлектрических свойств образцов, легированных Mn, авторы предположили, что ионы Mn²⁺ при замещении ими атомов Sr оказываются нецентральными, а наблюдаемые релаксационные явления связаны с замедлением перескоков между потенциальными минимумами при уменьшении температуры [6]. Это предположение нашло подтверждение при исследовании и анализе спектров ЭПР в работе [7].

Цель настоящей работы – прямое определение структурного положения и зарядового состояния примесных атомов Mn в приготовленных различными способами образцах SrTiO₃ методом XAFS-спектроскопии.

Исследованные в работе образцы имели номинальный состав (Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃ и Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O₃, их готовили методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили SrCO₃, нанокристаллический TiO₂, полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C, и Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O. Компоненты взвешивали в необходимых пропорциях, перетирали под слоем ацетона до полного высыхания смеси и отжигали на воздухе при 1100°C в течение 8 ч. Полученные порошки снова перетирали и повторно отжигали в тех же условиях. Часть образцов дополнительно отжигали на воздухе при 1350°C в течение 2.5 ч и при 1500°C в течение 1 ч. Следует отметить, что использование растворимой соли марганца и ее импрегнирование в смесь SrCO₃ и нанокристаллического TiO₂ по сути приводило к частичному взаимодействию соли с SrCO₃ и адсорбции ацетатов марганца и стронция на развитой поверхности наночастиц TiO₂, что в конечном счете обеспечивало однородное распределение примеси в полученных образцах.

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околосредовой структуры (XANES) записывали путем регистрации рентгеновской флуоресценции на станции КМС-2 источника синхротронного излучения BESSY в окрестности *K*-края поглощения Mn (6.539 кэВ) при 300 К. Обработку спектров EXAFS осуществляли традиционным способом. Более подробно методика эксперимента описана в [8].

На рис. 1 представлены спектры EXAFS для двух образцов: образца Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O₃, отожженного при 1100°C, и образца (Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃, отожженного при 1500°C. Анализ спектров EXAFS для образца Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O₃ показывает, что спектры

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

² BESSY GmbH, Берлин, Германия.

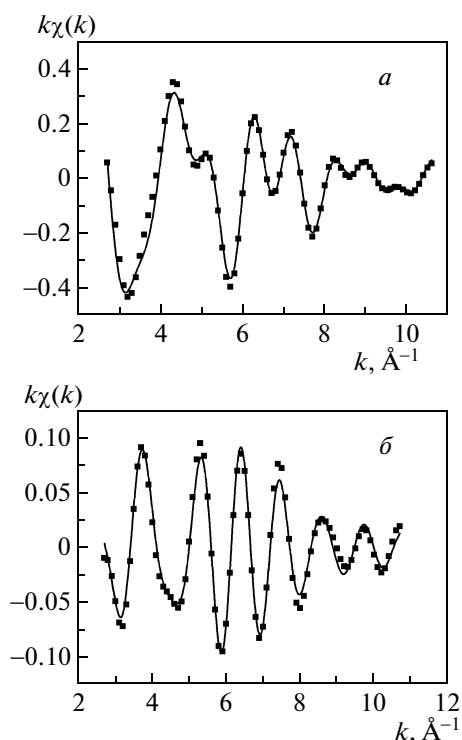


Рис. 1. Спектры EXAFS двух образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$, записанные на K -крае поглощения Mn: *a* – образец $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отожженный при 1100°C ; *b* – образец $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженный при 1500°C . Точки – экспериментальные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

полностью соответствуют модели, в которой атомы Mn замещают атомы Ti и находятся в узловом положении (см. таблицу). Для образца $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$ хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров EXAFS (рис. 1*b*) получается только в модели, предполагающей нецентральное смещение атома Mn из узла Sr, которое проявляется в виде двух расстояний Mn–Ti (3.095 и 3.467 Å, см. таблицу). Из найденных рас-

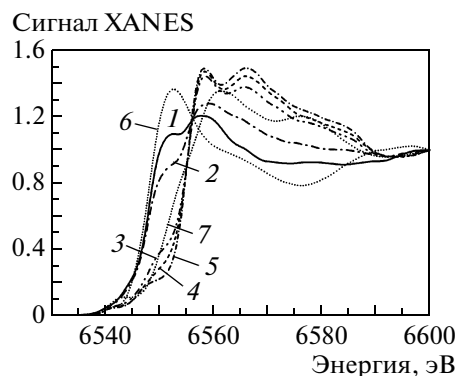


Рис. 2. Спектры XANES образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$ и эталонных соединений двух- и четырехвалентного марганца: 1 – образец $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженный при 1500°C , 2 – образец $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженный при 1350°C , 3 – образец $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженный при 1100°C , 4 – образец $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отожженный при 1100°C , 5 – образец $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отожженный при 1500°C , 6 – $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 7 – MnO_2 .

стояний Mn–Ti было оценено смещение атома Mn из узла A (~ 0.32 Å). Полученные нами данные об узловом положении иона Mn^{4+} при замещении им титана и нецентральном положении иона Mn^{2+} при замещении им стронция согласуются с результатами теоретических расчетов Квятковского [9].

Спектры XANES для пяти образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$ и двух эталонных образцов ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и MnO_2) показаны на рис. 2. Их сравнение показывает, что края поглощения в спектрах образца $(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, отожженного при 1500°C (кривая 1), и образца $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отожженного при 1100°C (кривая 4), сдвинуты друг относительно друга на ~ 7 эВ. Принято считать, что зарядовое состояние атома в кристалле можно определить по положению наиболее крутого участка на краю поглощения этого атома в спектрах XANES, по-

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	$R_i, \text{Å}$	$\sigma_i^2, \text{Å}^2$	Атом
$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$, отжиг 1100°C	1	1.914	0.0012	O
	2	3.328	0.0015	Sr
	3	3.895*	0.0061*	Ti
$(\text{Sr}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$, 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

* Приведенное значение – для канала однократного рассеяния с учетом эффектов фокусировки (двух- и трехкратное рассеяние).

этому сдвиг края поглощения прямо указывает на то, что в рассмотренных выше двух образцах атомы Mn, размещаясь (по данным EXAFS) в двух различных узлах решетки, находятся и в двух различных зарядовых состояниях. Сопоставляя полученные нами спектры со спектрами эталонных образцов, можно сделать вывод о том, что ионы Mn в SrTiO₃, располагающиеся в узле *A*, находятся в зарядовом состоянии +2, а ионы Mn, располагающиеся в узле *B*, — в зарядовом состоянии +4. Некоторое отличие в форме края поглощения в исследуемых образцах, в которых ионы Mn находятся в зарядовом состоянии +4, и эталонном образце MnO₂ связано с тем, что положение и форма края поглощения в спектрах XANES определяются не только зарядовым состоянием атома, но и зонной и кристаллической структурами исследуемого объекта. При комнатной температуре MnO₂ является металлом и имеет структуру типа рутила, а исследуемые образцы — диэлектрики с кубической решеткой типа перовскита. Наблюдаемая во всех образцах слабая предкраевая структура обусловлена запрещенными переходами с 1s-уровня атома Mn в зону проводимости, т.е. также определяется зонной структурой.

Из сравнения спектров XANES для образцов номинального состава (Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃, отожженных при 1350°C (кривая 2 на рис. 2) и 1100°C (кривая 3 на рис. 2), со спектрами образцов, для которых был проведен анализ EXAFS (кривые 1 и 4 на рис. 2), следует, что спектры 2 и 3 представляют собой суперпозицию спектров 1 и 4. Это означает, что Mn находится в этих образцах в обоих узлах решетки и в обоих зарядовых состояниях. Из приведенных данных следует, что в образцах с намеренным отклонением от стехиометрии Sr/Ti в сторону недостатка Sr (образцы типа (Sr_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃) увеличение температуры последнего отжига приводит к систематическому увеличению концентрации марганца в зарядовом состоянии +2 в узлах *A*. При этом в образце, отожженном при 1100°C (кривая 3 на рис. 2), большая часть атомов Mn находится в узле *B* несмотря на намеренное отклонение состава от стехиометрии с целью введения примеси в узел *A*. Термообработка образца 3 при 1500°C переводит примесные атомы Mn из узлов Ti в узлы Sr, в которых их зарядовое состояние равно +2. Что касается образцов с намерен-

ным отклонением от стехиометрии в сторону недостатка Ti (типа Sr(Ti_{0.97}Mn_{0.03})O₃), то и здесь увеличение температуры последнего отжига приводит к увеличению концентрации марганца в зарядовом состоянии +4, располагающегося в узле *B* (кривые 4, 5).

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, занимают узловое положение в решетке и находятся в зарядовом состоянии +4, а атомы Mn, замещающие узлы Sr, являются нецентральными, смещены из узлов решетки на расстояние ~0.32 Å и находятся в зарядовом состоянии +2. Полученные нами прямые данные подтверждают предположение авторов [5, 6] о возможности вхождения примеси марганца в узел *A*. Показано, что исследование краевой структуры XANES может быть использовано для определения доли атомов марганца, занимающих различные кристаллографические позиции в решетке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller K.A. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. № 8. P. 341.
2. Serway R.A., Berlinger W., Müller K.A., Collins R.W. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 11. P. 4761.
3. Леманов В.В., Смирнова Е.П., Сотников А.В., Weihnacht M. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 8. С. 1402.
4. Lemanov V.V., Sotnikov A.V., Smirnova E.P., Weihnacht M. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 5. 056102.
5. Tkach A., Vilarinho P.M., Kholkin A.L. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 17. 172902.
6. Tkach A., Vilarinho P.M., Kholkin A.L. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 10. 104113.
7. Laguta V.V., Kondakova I.V., Bykov I.P. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 5. 054104.
8. Лебедев А.И., Случинская И.А., Ерко А., Козловский В.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 9. С. 545.
9. Квятковский О.Е. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 5. С. 932.