

# Диэлектрическая релаксация в $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$

© В.В. Леманов\*, Е.П. Смирнова\*, А.В. Сотников\*,\*\*, М. Weihnacht\*\*

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Leibnitz Institute of Solid State and Materials Research, D-01069 Dresden, Germany

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2003 г.)

В твердых растворах  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  при низких температурах обнаружена диэлектрическая релаксация (энергия активации  $U \approx 0.03$  eV, время релаксации  $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-11}$  s). Предполагается, что релаксация связана с реориентацией поляронов, локализованных на дефектах типа  $\{\text{Mn}_{\text{Tl}}^{2+}-\text{O}^-\}$ , и что отклонения от классического термоактивационного режима при самых низких температурах обусловлены переходом к режиму квантового туннелирования.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ НШ-2168.2003.2, программы „Физика твердотельных наноструктур“ и программы ОФН РАН.

Примесные центры в кристаллах перовскитов исследуются с конца 1950-х годов (см. работу [1] и ссылки в ней). При допировании кристаллов титаната стронция марганцем ( $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ ) обнаружены [1,2] кубические спектры ЭПР  $\text{Mn}_{\text{Tl}}^{4+}$ ,  $\text{Mn}_{\text{Tl}}^{2+}$  и аксиальные спектры комплексов  $\{\text{Mn}_{\text{Tl}}^{2+}-\text{V}_\text{O}\}$  и  $\{\text{Mn}_{\text{Tl}}^{3+}-\text{V}_\text{O}\}$  (после восстановления кристаллов при высоких температурах), где  $\text{V}_\text{O}$  обозначает вакансию ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ , а ионы марганца замещают основной ион  $\text{Ti}^{4+}$ . Дополнительная информация о примесных центрах такого типа, а также о примесных центрах с локализованными поляронами может быть получена при использовании методов диэлектрической спектроскопии [3–6].

В настоящей работе нами с использованием метода диэлектрической спектроскопии предприняты исследования керамических образцов титаната стронция с добавкой марганца разной валентности для выяснения механизмов диэлектрической релаксации и получения дополнительных сведений о структуре примесных центров.

## 1. Приготовление образцов и методика измерений

Для приготовления образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  использовалась обычная керамическая технология. В качестве исходных материалов применялись реактивы особой чистоты:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{MnO}_2$ . Типичные режимы обработки: предварительный обжиг при  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 20 h, окончательный обжиг при  $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$  в течение 1.5 h.

При введении в  $\text{SrTiO}_3$  четырехвалентного марганца использовался диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ) или предварительно синтезированный  $\text{SrMnO}_3$ . Для сохранения ионов марганца в зарядовом состоянии  $\text{Mn}^{4+}$  керамика  $\text{SrTiO}_3\text{--SrMnO}_3$  отжигалась в токе кислорода при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 20 h. При введении  $\text{MnO}$  в керамику создавался некоторый избыток кислорода, часть этих образцов отжигалась в токе кислорода при  $1000^\circ\text{C}$

в течение 21 h. Во всех случаях использовались два режима охлаждения образцов: медленное (со скоростью около  $1\text{ K/min}$ ) и быстрое ( $5\text{--}10\text{ K/min}$ ) охлаждение. Сразу же отметим, что все эти изменения в режимах приготовления керамики не влияли на наблюдаемые в эксперименте параметры диэлектрической релаксации в режиме термоактивации (энергию активации  $U$  и время релаксации  $\tau_0$ ).

Все образцы имели плотность  $0.92\text{--}0.96$  от рентгеновской плотности.

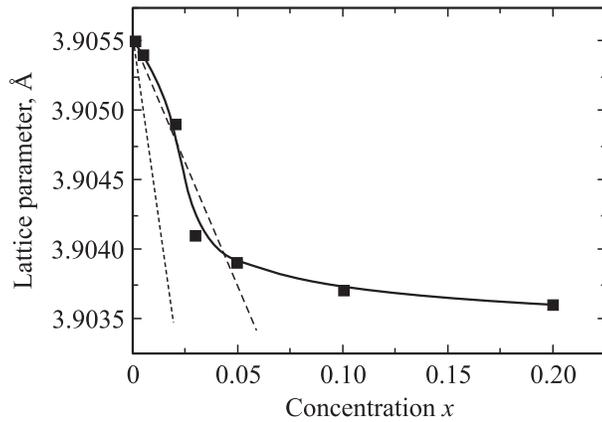
Рентгенодифракционные измерения проводились на дифрактометре Дрон-2 при комнатной температуре. Образцы с концентрацией Mn не более 5 at.% были однофазными со структурой перовскита. Параметры решетки измерялись на порошках с внутренним эталоном из Ge.

Измерения диэлектрической проницаемости проводились на установке Solartron SI 1260 в интервале частот от 10 Hz до 1 MHz при температурах от  $4.2$  до  $300\text{ K}$ . Образцы для измерений имели диаметр около 10 mm и толщину 0.4 mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образцы.

## 2. Результаты измерений

На рис. 1 приведена зависимость параметра решетки  $a$  от молярной концентрации  $x$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Из этого рисунка следует, что предел растворимости для данной системы составляет не более 0.05 и что параметр решетки  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  ближе к твердому раствору  $(1-x)\text{SrTiO}_3+x\text{SrMnO}_3$ , чем к твердому раствору  $(1-x)\text{SrTiO}_3+x\text{MnTiO}_3$ .

Отметим, что при введении  $\text{Mn}^{4+}$  зависимость  $a(x)$  остается примерно такой же, причем при  $x \geq 0.05$  наблюдаются две кубические фазы со структурой перовскита. Это согласуется с результатами работы [7], где также обнаружены две фазы со структурой перовскита и где антиферромагнитные свойства системы связываются с избыточным марганцем на границах зерен керамики.



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость параметра решетки в  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Сплошная линия — эксперимент, пунктирная прямая — закон Вегарда для твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ , штриховая прямая — закон Вегарда для твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMnO}_3$  в предположении, что параметры приведенной перовскитовой ячейки для вторых компонентов твердых растворов равны соответственно 3.791 и 3.868 Å.

На рис. 2–4 приведены температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при разных частотах для образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$  с концентрацией  $x = 0.005$  и  $0.02$  и  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  при  $x = 0.01$ , а на рис. 5–7 представлены спектры  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  при разных температурах.

Обработка экспериментальных данных показывает, что в наших образцах в целом наблюдается дебаевская релаксация с законом Аррениуса для частот (времен) релаксации в области относительно высоких температур.

При дебаевской релаксации имеем

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau), \quad (1)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2), \quad (2)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2). \quad (3)$$

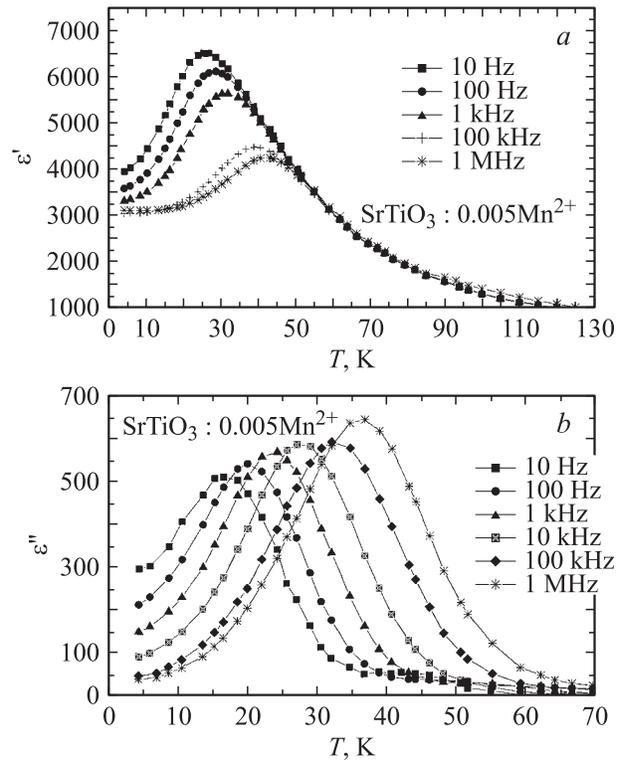
Здесь  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость при условии, что релаксирующие центры вносят в нее полный вклад ( $\omega\tau \ll 1$ ),  $\epsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость решетки, которая остается после „выключения“ релаксации ( $\omega\tau \gg 1$ ). При  $\omega\tau = 1$  имеем

$$\epsilon' = (\epsilon_0 + \epsilon_\infty)/2, \quad \epsilon'' = \epsilon''_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2.$$

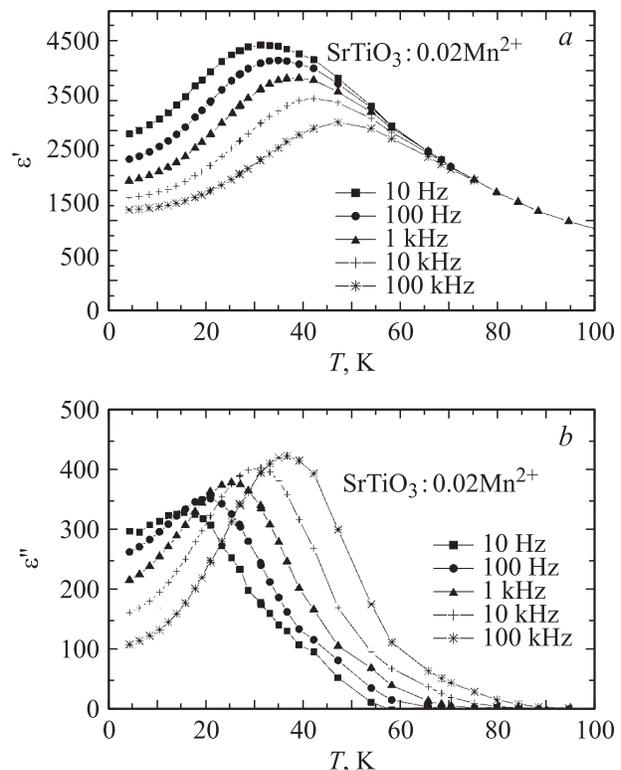
Дебаевская релаксация (1), как известно, является частным случаем функции Коула–Коула (Cole–Cole)

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau)^\beta). \quad (4)$$

На рис. 8, 9 в полулогарифмическом масштабе приведены зависимости времен релаксации от обратной температуры. Для определения времен релаксации проводилась аппроксимация спектров  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  функцией Коула–Коула (4). Величина  $\beta$  изменяется в довольно широких пределах от образца к образцу и, кроме того, зависит от температуры. Средние значения  $\beta$  составляют около 0.4.



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (b) при разных частотах для  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$  при  $x = 0.005$ .



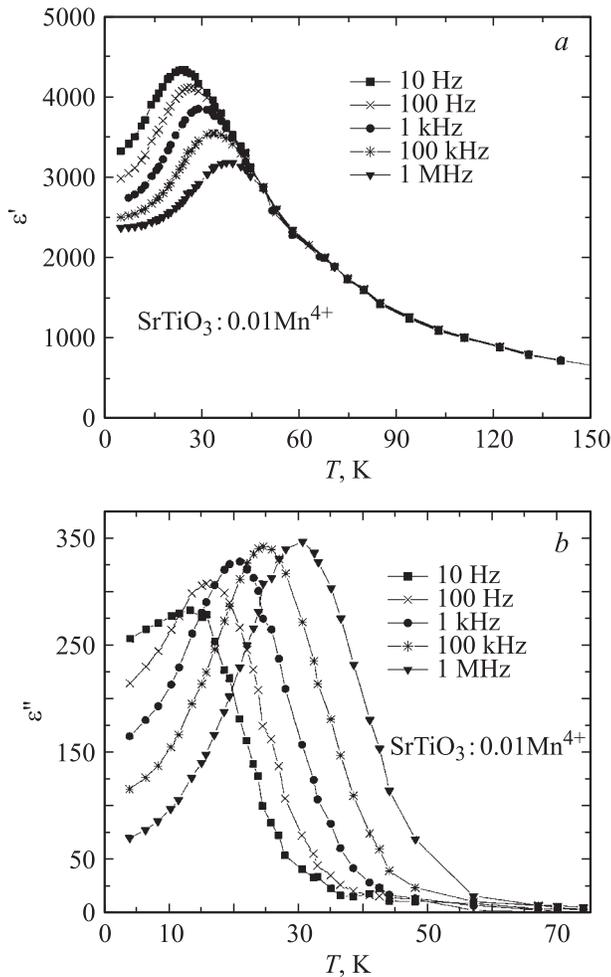
**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (b) при разных частотах для  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$  при  $x = 0.02$ .

**Таблица 1.** Параметры релаксации в  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 

$x$	$U, \text{eV}$	$\tau_0, 10^{-11} \text{ s}$
0.001	0.03	5.0
0.005	0.03	4.2
0.01	0.03	3.2
0.02	0.03	7.9
0.03	0.035	3.5
0.05	0.036	2.5

**Таблица 2.** Параметры релаксации в  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 

$x$	$U, \text{eV}$	$\tau_0, 10^{-11} \text{ s}$
0.001	0.03	4.7
0.005	0.025	4.1
0.01	0.028	2.0

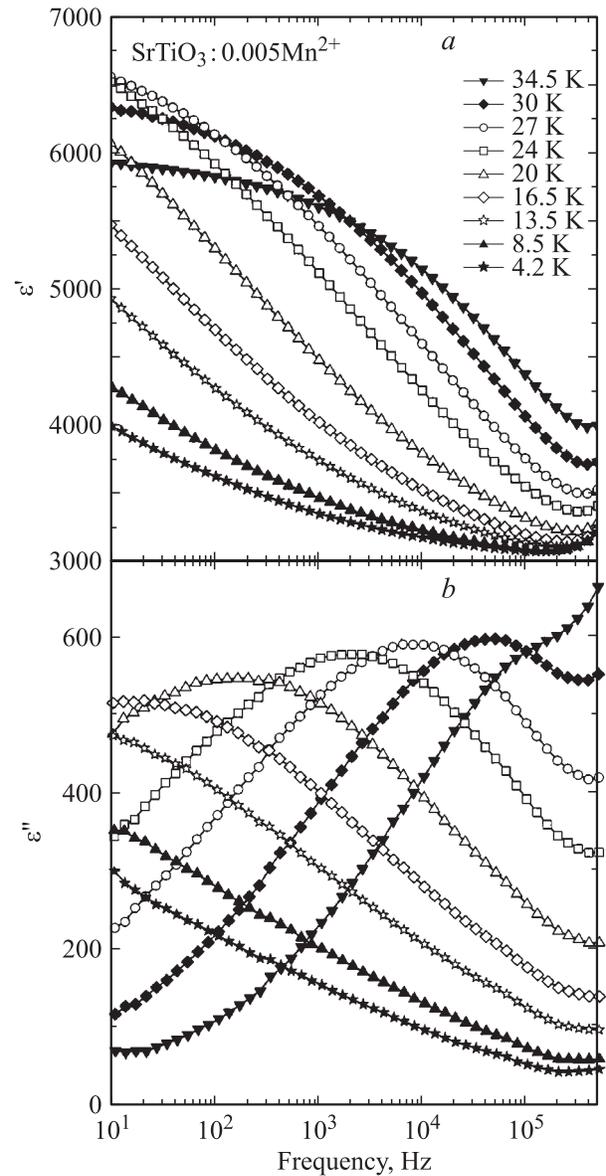
**Рис. 4.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (b) при разных частотах для  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  при  $x = 0.01$ .

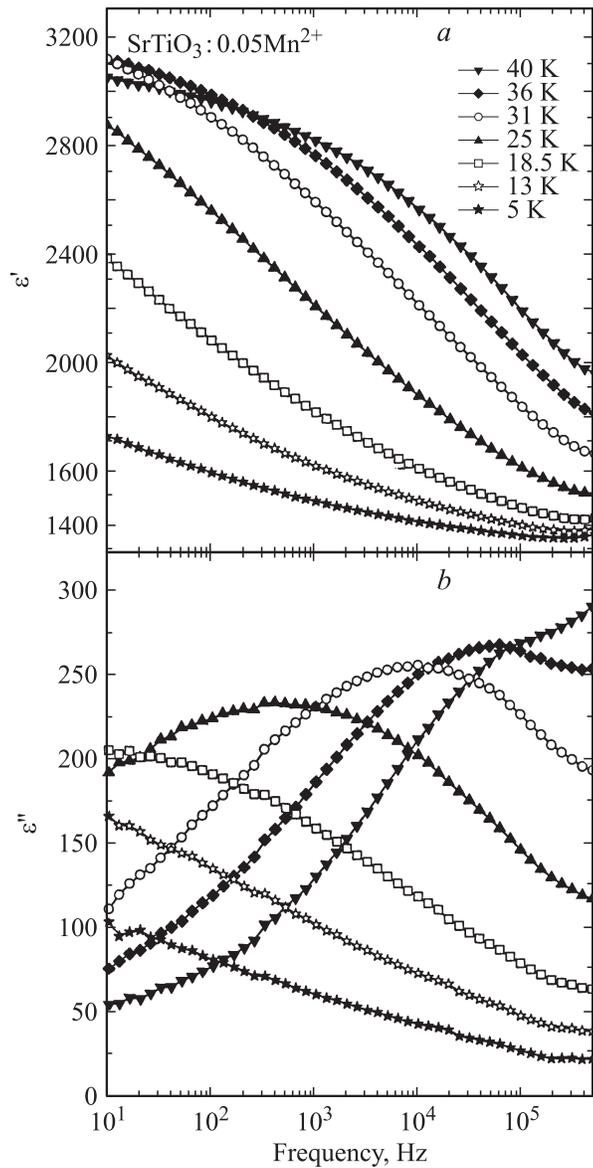
Малость  $\beta$  свидетельствует о том, что спектры  $\epsilon(\omega)$  сильно размыты по сравнению с чисто дебаевскими спектрами, т.е. имеется широкий набор времен релаксации.

Как следует из рисунков, экспериментальные точки при относительно высоких температурах отвечают соотношению Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT). \quad (5)$$

Параметры релаксации  $U$  и  $\tau_0 = 1/\omega_0$ , определенные из этих экспериментальных данных, представлены в табл. 1 и 2 (отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости при низких температурах обсуждается в следующем разделе).

**Рис. 5.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (b) при разных температурах для  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$  при  $x = 0.005$ .



**Рис. 6.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (b) при разных температурах для SrTiO<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> при  $x = 0.05$ .

Отметим, что такие же параметры релаксации  $U$  и  $\tau_0$  получаются, если использовать зависимости  $\epsilon''(T)$  при разных частотах (рис. 2–4).

### 3. Обсуждение результатов

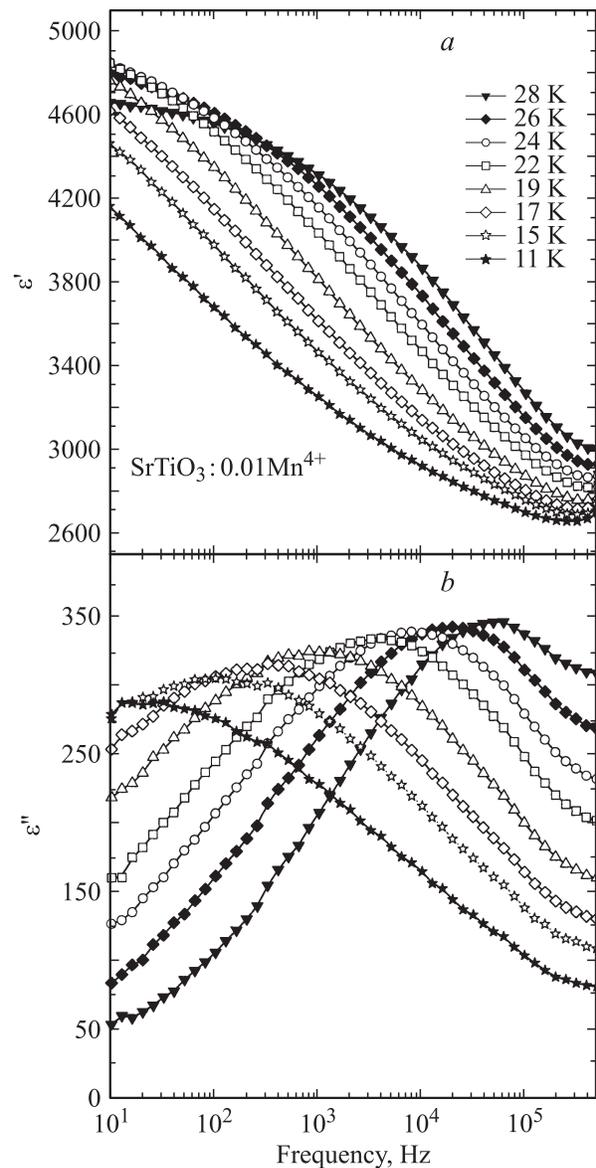
Начнем обсуждение с рис. 1. Если SrTiO<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> рассматривать как твердый раствор  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ , то можно поставить вопрос о выполнении закона Vegarda для постоянной решетки. Тolerанс-фактор  $t$  для структуры перовскита ABO<sub>3</sub> определяется формулой

$$t = \sqrt{2}/2(R_A + R_O)/(R_B + R_O), \quad (6)$$

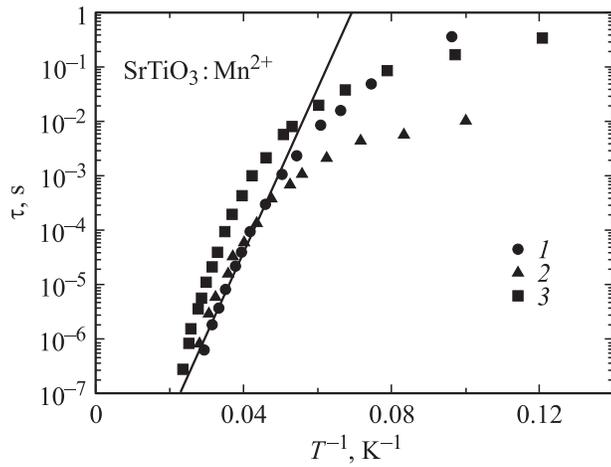
где  $R_A, R_B, R_O$  — радиусы ионов.

Для MnTiO<sub>3</sub> толеранс-фактор оказывается равным  $t = 0.93$ . Это означает, что для MnTiO<sub>3</sub> перовскитовая структура маловероятна. Тем не менее, если для оценки параметра приведенной перовскитовой ячейки исходить из объема гексагональной ячейки MnTiO<sub>3</sub>, для этого параметра получим  $a_p = [((\sqrt{3}/2)a^2c)/Z]^{1/3}$ , где  $a = 5.1396 \text{ \AA}$  и  $c = 14.2902 \text{ \AA}$  — табличные значения параметров гексагональной ячейки MnTiO<sub>3</sub>, а  $Z = 6$  — число формульных единиц в элементарной ячейке. Тогда  $a_p = 3.791 \text{ \AA}$ .

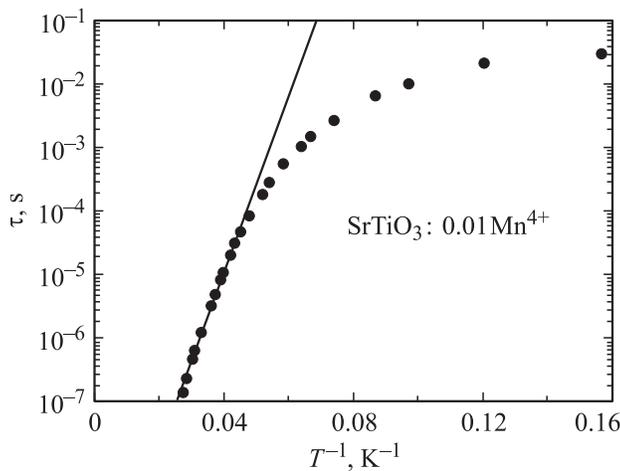
С другой стороны, если SrTiO<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> рассматривать как твердый раствор  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMnO}_3$ , в качестве второго компонента будет выступать SrMnO<sub>3</sub>, для которого толеранс-фактор равен 1.04. Несмотря на такой благоприятный для структуры перовскита толеранс-



**Рис. 7.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (b) при разных температурах для SrTiO<sub>3</sub>:Mn<sup>4+</sup> при  $x = 0.01$ .



**Рис. 8.** Зависимости времени релаксации  $\tau$  от обратной температуры для  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ .  $x = 0.005$  (1), 0.02 (2), 0.03 (3). Прямая линия — расчет согласно соотношению Аррениуса при  $U = 0.03$  eV и  $\tau_0 = 4.2 \cdot 10^{-11}$  s.



**Рис. 9.** Зависимости времени релаксации  $\tau$  от обратной температуры для  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  при концентрации  $x = 0.01$ . Прямая линия — расчет согласно соотношению Аррениуса при  $U = 0.028$  eV и  $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-11}$  s.

фактор, соединение  $\text{SrMnO}_3$  имеет обычно гексагональную решетку с табличными значениями параметров  $a = 5.460$  Å и  $c = 13.45$  Å. Тогда для параметра приведенной перовскитовой ячейки получаем  $a_p = 3.868$  Å.

На рис. 1 сплошная линия соответствует экспериментальным данным для параметра решетки твердых растворов  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ , пунктирная прямая — закон Вегарда для твердого раствора  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ , штриховая прямая — закон Вегарда для твердого раствора  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMnO}_3$  в предположении, что параметры  $a_p$  приведенной перовскитовой ячейки для вторых компонентов твердых растворов равны соответственно 3.791 и 3.868 Å. Видно, что экспериментальные значения параметра решетки  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{2+}$  ближе к закону Вегарда для твердого

раствора  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMnO}_3$ , чем для твердого раствора  $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ .

Рассмотрим далее вопрос о том, какие позиции в решетке  $\text{SrTiO}_3$  могут занимать ионы марганца разной валентности. Обратимся сначала к ионным радиусам. Воспользуемся для этого данными Шеннона [8]. Для ионов марганца значения ионных радиусов для координационного числа  $N_k = 12$  в работе [8] отсутствуют; эти значения получены путем экстраполяции данных для меньших значений  $N_k$  (в решетке перовскита  $\text{ABO}_3$ , как известно, координационные числа  $N_k$  для ионов А, В и О равны соответственно 12, 6 и 8). Шеннон приводит по два значения ионных радиусов при  $N_k = 6$ : для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  0.67 и 0.83 Å, для ионов  $\text{Mn}^{3+}$  0.58 и 0.645 Å, причем указывается, что вторые значения в каждой паре являются наиболее достоверными. Именно эти значения мы и используем. Ионные радиусы для системы  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  приведены в табл. 3.

Из этой таблицы следует, что в основном (за исключением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , радиусы которых близки) для ионов наблюдаются сильные различия радиусов. Несмотря на это, возможны все варианты замещения ионами Mn разной валентности ионов основной решетки  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Однако при изучении спектров ЭПР [1,2,7] ионы Mn разной валентности обнаружены только в позиции  $\text{Ti}^{4+}$ . Кроме того, установлено, что парамагнитные центры с  $\text{Mn}^{3+}$  возникают только после отжига образцов при высокой температуре в атмосфере азота с водородом с последующей закалкой на комнатную температуру. Поскольку наши образцы не подвергались такой обработке, мы не будем обсуждать центры с ионом  $\text{Mn}^{3+}$ . Остановимся подробно только на ионах  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в позиции  $\text{Ti}^{4+}$ , т.е.  $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{2+}$  и  $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{4+}$ .

Начнем рассмотрение с иона  $\text{Mn}^{2+}$ . Ион  $\text{Mn}^{2+}$  замещает ион титана. Для компенсации заряда возникает вакансия  $V_{\text{O}}$  иона  $\text{O}^{2-}$  с эффективным зарядом +2, и образуется диполь  $\{\text{Mn}_{\text{Ti}}^{2+}-V_{\text{O}}\}$  (формулу твердого раствора можно записать в этом случае в виде  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_{3-x}$ ). В другом случае на один ион  $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{2+}$  приходится два иона кислорода с единичным отрицательным зарядом ( $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_{3-2x}\text{O}_{2x}^{2-}$ ), при этом в непосредственной близости от иона  $\text{Mn}^{2+}$  (на расстоянии  $a/2$ ) находятся один либо два иона  $\text{O}^-$ . Такое образование можно рассматривать как локализованный дырочный полярон

**Таблица 3.** Ионные радиусы по Шеннону [8] ( $N_k$  — координационное число,  $R_i$  и  $R_h$  — радиусы иона примеси и основного иона)

$N_k$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{Mn}^{2+}$		$\text{Mn}^{3+}$		$\text{Mn}^{4+}$	
	12	6	8	6	12	6	12	6	12
$R, \text{Å}$	1.44	0.605	1.42	0.83	1.25	0.645	1.0	0.53	0.96
$R_i/R_h$				1.37	0.87	1.07	0.69	0.88	0.67

Примечание. Значения ионных радиусов для ионов марганца при  $N_k = 12$  получены экстраполяцией данных для меньших значений  $N_k$ .

(биполярон). (Можно рассмотреть также еще один гипотетический компенсирующий центр, а именно нейтральный кислород (SrTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub><sup>2+</sup>O<sub>3-x</sub><sup>2-</sup>O<sub>x</sub>) с радиусом около 1 Å, но вероятность образования такого центра, по-видимому, мала).

В случае SrTiO<sub>3</sub>:Mn<sup>4+</sup> ион Mn<sup>4+</sup> замещает ион титана — Mn<sub>Ti</sub><sup>4+</sup> (формула твердого раствора записывается в виде SrTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub><sup>4+</sup>O<sub>3</sub>). В этом случае зарядовая компенсация не нужна, но ион марганца может занимать нецентральное положение, так как  $R_i/R_h = 0.88$  (для классического нецентрального иона Li<sup>+</sup> в решетке KTaO<sub>3</sub>  $R_i/R_h = 0.76$ ).

Все три рассмотренных выше центра — {Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-V<sub>O</sub>}, {Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>} (или {O<sup>-</sup>-Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>}) и нецентральный ион Mn<sub>Ti</sub><sup>4+</sup> — обладают электрическим дипольным моментом и, следовательно, могут вносить вклад в диэлектрическую релаксацию.

Как следует из табл. 1, 2, энергия активации  $U$  в наших экспериментах составляет около 0.03 eV при времени релаксации  $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-11}$  s. На основании данных, приведенных в этих таблицах, можно сделать вывод, что если исходить из значений энергии активации и времени релаксации, то во всех случаях мы имеем дело с каким-то одним центром релаксации. Для релаксации, связанной с движением ионов кислорода, эта энергия существенно больше чем 0.1 eV и часто составляет около 1 eV (см. работу [6] и ссылки в ней). Наблюдаемое в эксперименте значение энергии активации 0.03 eV можно связать только с движением в электронной подсистеме. Из рассмотренных нами центров подходящим с этой точки зрения является центр {Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>} (или {O<sup>-</sup>-Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>}). Релаксация для этого центра связана с перескоком электрона (дырки) по шести ионам O<sup>2-</sup>, окружающим ион Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>. Такой „одетый“ в фононную „шубу“ электрон представляет собой полярон. Что касается иона Mn<sub>Ti</sub><sup>4+</sup>, то нецентральная позиция для него представляется не очень вероятной; кроме того, энергия активации для переориентации такого нецентрального иона может составлять около 0.1 eV, как в случае нецентрального иона Li<sup>+</sup> в KTaO<sub>3</sub> (энергия активации около 0.09 eV).

Таким образом, из перечисленных выше центров в SrTiO<sub>3</sub>:Mn, которые могут определять наблюдаемую релаксацию, остается только центр {Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>} (или {O<sup>-</sup>-Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>}). Энергия активации для такого центра должна быть достаточно малой (десятки meV), что соответствует данным табл. 1, 2, а время релаксации должно находиться в пределах между электронными и фоновыми временами релаксации, что приблизительно и выполняется. Таким образом, мы предполагаем, что диэлектрическая релаксация, наблюдаемая в наших образцах SrTiO<sub>3</sub>:Mn при относительно высокой температуре, связана с термоактивационной динамикой поляронов. Заметим, что относительно поляронов в SrTiO<sub>3</sub> в литературе до сих пор продолжают дискуссии [9].

Возникает естественный вопрос: почему мы не наблюдали релаксации, связанной с центром {Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-V<sub>O</sub>}?

Возможно два варианта ответа: либо концентрация центров {Mn<sub>Ti</sub><sup>2+</sup>-V<sub>O</sub>} в наших образцах очень мала, поскольку они не подвергались высокотемпературному отжигу в восстановительной атмосфере [1,2,7]; либо параметры релаксации  $U$  и  $\tau_0$  таковы, что эта релаксация не попадает в исследованный нами диапазон частот и температур (самая низкая частота 10 Hz, самая высокая температура 300 K). Действительно, как следует из формулы (5), при достаточно большой энергии активации и/или при достаточно большом времени релаксации  $\tau_0$  релаксация должна проявляться при температурах выше 300 K. Так, например, при  $U = 0.55$  eV и  $\tau_0 = 10^{-10}$  s получаем, что релаксационный максимум  $\epsilon''$  для частоты 10 Hz будет наблюдаться при температуре 370 K.

Как следует из рис. 8, 9, при низких температурах экспериментальные точки отклоняются от зависимости Аррениуса. Этот факт можно объяснить тем, что при низких температурах начинается переход от классического термоактивационного режима к квантовому режиму туннелирования, когда частота перескоков перестает зависеть от температуры, как это наблюдалось в работе [4] для номинально чистых кристаллов SrTiO<sub>3</sub>. Туннельный режим релаксации отмечался также в кристаллах SrTiO<sub>3</sub>:Ca [10] и KTaO<sub>3</sub>:Li [11] и был приписан туннелированию нецентральных ионов Ca<sub>Sr</sub><sup>2+</sup> и Li<sub>K</sub><sup>+</sup> соответственно. В [12] была сделана попытка связать туннелирование в этих же кристаллах с примесью Ca и Li с туннелированием биполяронов, однако без привлечения какой-либо конкретной модели (би)поляронов. Что касается результатов наших экспериментов по диэлектрической релаксации с переходом от классического термоактивационного режима к режиму квантового туннелирования, то они будут подробно рассмотрены в отдельной работе [13].

Обсудим далее силу релаксации ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ). Наибольшее значение силы релаксации в наших образцах SrTiO<sub>3</sub>:Mn составляет  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \approx 3500$ . Для оценки этой величины можно воспользоваться тем же подходом, что и в работе [6].

Для индуцированной полем  $E$  поляризации имеем (в единицах CGSE)

$$P = (p^2 n / 3kT) ((\epsilon_\infty + 2) / 3) E, \quad (7)$$

где  $p$  — дипольный момент рассматриваемого дефекта,  $n$  — концентрация дефектов,  $\epsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость при условии  $\omega\tau \gg 1$ , т.е. проницаемость при таких частотах, когда дефекты „не успевают“ внести свой вклад в диэлектрическую проницаемость, а фактор  $(\epsilon_\infty + 2) / 3$  учитывает увеличение локального электрического поля по сравнению с приложенным полем [14].

Для диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  из (7) получаем

$$\epsilon_0 = 4\pi(p^2 n / 9kT) (\epsilon_\infty + 2). \quad (8)$$

Дипольный момент рассматриваемых дефектов составляет около  $p \approx ea \approx 2 \cdot 10^{-17}$  CGSE = 20 D. При  $x = 0.01$  имеем  $n = 1.7 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, тогда при  $\epsilon_\infty = 2000$

и  $T = 100$  К из (8) получаем  $\epsilon_0 = 8000$ , и сила релаксации ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) = 6000. Таким образом, даже такая грубая оценка показывает, что этот подход может быть использован для описания экспериментальных результатов.

В заключение отметим, что при исследовании твердых растворов  $\text{SrTiO}_3\text{--SrMnO}_3$  мы надеялись обнаружить сегнетоэлектрические свойства в этой системе. Для соединения  $\text{SrMnO}_3$  толеранс-фактор, как уже отмечалось, равен  $t = 1.04$ . Поскольку толеранс-факторы классических сегнетоэлектриков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  равны соответственно 1.06 и 1.02 (для  $\text{SrTiO}_3$   $t = 0.998$ ), логично было предположить, что кубический  $\text{SrMnO}_3$  со структурой перовскита также является сегнетоэлектриком. В этом случае для системы  $\text{SrTiO}_3\text{--SrMnO}_3$  должен был бы наблюдаться сегнетоэлектрический фазовый переход. Такой переход не обнаружен, поэтому данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгенодифракционных измерений, Б.Т. Мелеха, П.П. Сырникова, В.В. Красовскую и В.А. Янковскую за приготовление образцов. Е.П. Смирнова благодарит за финансовую поддержку Министерство науки Саксонии.

## Список литературы

- [1] R.A. Serway, W. Berlinger, K.A. Müller, R.W. Collins. *Phys. Rev. B* **16**, 4761 (1977).
- [2] K.W. Blazey, J.M. Cabrera, K.A. Müller. *Solid State Commun.* **45**, 903 (1983).
- [3] E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto, K.J. Lee. *Phys. Rev. B* **43**, 8646 (1991).
- [4] R. Viana, P. Lukenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **50**, 601 (1994).
- [5] O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech, B. Salce. *Phys. Rev. B* **52**, 4191 (1995).
- [6] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 1948 (2002).
- [7] C.B. Azzoni, M.C. Mozzati, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni. *Solid State Commun.* **114**, 617 (2000).
- [8] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [9] J.F. Scott, A.Q. Jiang, S.A.T. Redfern, Ming Zhang, M. Dawber. *J. Appl. Phys.* **94**, 333 (2003).
- [10] W. Kleemann, H. Schremmer. *Phys. Rev. B* **40**, 7428 (1989).
- [11] W. Kleemann, V. Schönknecht, D. Sommer, D. Rytz. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 762 (1991).
- [12] A. Levstik, C. Filipic, V. Bobnar, R. Pirc. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4046 (2002); *Erratum*: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4843 (2003).
- [13] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. In preparation.
- [14] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. N. Y.–London–Sydney–Toronto. (1971). 766 p. [Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978)].