

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
(МФТИ, Физтех)**

На правах рукописи

Мелентьев Александр Владимирович

**Динамика сегнетоэлектрической мягкой моды титаната стронция,
допированного переходными металлами**

1.3.8 Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук
Таланов Михаил Валерьевич

Долгопрудный – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Структура и диэлектрические свойства титаната стронция	11
1.1 Кристаллическая структура и фононные моды	11
1.2 Диэлектрический отклик кристалла.....	17
1.3 Методы управления диэлектрическими свойствами	22
1.4 Диэлектрические свойства тонких пленок титаната стронция	25
1.5 Особенности спектров комбинационного рассеяния.....	32
Глава 2. Экспериментальные методы исследования.....	38
2.1 Получение и характеризация образцов	38
2.2 Инфракрасная Фурье-спектроскопия	42
2.3 Терагерцевая спектроскопия с временным разрешением	45
2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния	49
Глава 3. Влияние дипиорования переходными металлами на динамику мягкой моды в кристаллах титаната стронция.....	51
3.1 Кристаллическая структура $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Fe}$)	51
3.2 Фононные моды в ИК и КР спектрах	55
3.3 Примесные возбуждения в спектрах радиочастотного диапазона	62
3.4 Типы дефектов в рамках модели вибронного взаимодействия	68
Глава 4. Влияние дипиорования переходными металлами на динамику мягкой моды в тонких пленках титаната стронция	76
4.1 Признаки формирования полярных нанообластей.....	76
4.2 Температурная зависимость параметров мягкой моды	79
4.3 Параметры Барретта T_1 и T_C	84

4.4 Зависимость свойств пленок дopedированного SrTiO ₃ от материала подложки	86
Заключение	91
Список сокращений и условных обозначений.....	95
Список литературы	96
Список публикаций автора	110

Введение

Квантовые паразелектрики – материалы, родственные сегнетоэлектрикам, в которых при охлаждении формирование сегнетоэлектрической фазы не происходит из-за дестабилизирующего влияния квантовых флюктуаций. Также, как и в случае сегнетоэлектриков, диэлектрическая проницаемость материала растет до некоторой температуры, следуя закону Кюри-Вейсса. Далее, она выходит на насыщение и, как правило, сохраняет свое значение вплоть до нескольких сотен милликельвин [1]. Самыми известными представителями семейства квантовых паразелектриков являются титанат стронция SrTiO_3 и tantalат калия KTaO_3 . Квантовые паразелектрики являются предметом активного исследования сразу нескольких направлений теоретической и прикладной физики. Так, SrTiO_3 – исторически первый материал, в котором была обнаружена сегнетоэлектрическая мягкая мода, параметры которой следуют теории Гинзбурга-Андерсона-Кохрана [2–4]. Впоследствии, подобные фононные мягкие моды были обнаружены в других сегнетоэлектриках и квантовых паразелектриках, что послужило началом развития целого направления, известного сейчас как спектроскопия мягких мод [5,6]. Природа квантово-паразелектрического поведения SrTiO_3 и KTaO_3 до сих пор остается активно обсуждаемым в научном сообществе вопросом. Слово “квантовый” в названии возникло из-за первой феноменологической модели Барретта, объясняющей специфическое поведение SrTiO_3 квантовыми флюктуациями ионов титана, роль которых увеличивается с понижением температуры [7]. Однако, со временем публикации Барретта в 1961 году были предложены и другие модели, отмечающие роли антиферродисторсионного перехода при 105 К и акустических фононов в формировании квантово-паразелектрического отклика SrTiO_3 [8–11].

Высокие значения диэлектрической проницаемости кристаллов титаната стронция, достигающие 24000 при температуре ниже 10 К, объясняют рост прикладного интереса к этому материалу. Среди других составов рекордные значения наблюдаются в классе материалов с “колossalной диэлектрической проницаемостью”, таких как керамики на основе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и других смешанных оксидов [12,13]. Однако, основной вклад в диэлектрическую проницаемость этих материалов вносит эффект поляризации межфазных границ (эффект Максвелла-Вагнера), порождающий возбуждение релаксационного типа в радиочастотном и гигагерцовом диапазонах частот. Поэтому вместе с колossalной диэлектрической проницаемостью всегда наблюдаются высокие значения тангенса диэлектрических потерь и существенная зависимость характеристик вещества от частоты. В SrTiO_3 высокое значение диэлектрической проницаемости обусловлено вкладом фононной мягкой моды, частота которой не опускается ниже 10 cm^{-1} (300 ГГц). Отсутствие более низкочастотных возбуждений обеспечивает низкий тангенс диэлектрических потерь и малую дисперсию диэлектрической проницаемости во всем диапазоне частот от единиц герц до десятков гигагерц. Это делает титанат стронция привлекательным материалом для создания конденсаторов, сенсоров и различных оптических элементов микроволнового диапазона [14–16].

Несмотря на то, что в кристалле чистого титаната стронция параэлектрическое состояние является равновесным вплоть до 300 мК, существует множество способов индуцировать формирование сегнетоэлектрической фазы, такие как приложение одноосного давления [17], постоянного электрического поля [18] или терагерцовых импульсов [19]. Кроме того, сегнетоэлектрическое состояние может быть достигнуто путем замещения катионов [20–23] и анионов (замещение кислорода ^{16}O на изотопы ^{17}O и ^{18}O) [24,25], а также путем создания дефектов [26]. Эпитаксиальные тонкие пленки SrTiO_3 под действием механического напряжения со стороны подложки могут переходить в сегнетоэлектрическое состояние уже при комнатной температуре [27]. Особо следует отметить допиривание SrTiO_3 атомами переходных металлов. Правильный подбор донанта и его концентрации позволяет получить материалы,

демонстрирующие широкое разнообразие физических характеристик и функциональностей, включающих стекольное/релаксорное поведение [28], мультиферроидные свойства [29], сверхпроводимость [30] и критическую квантовую мультиферроичность [31].

С одной стороны, высокая восприимчивость структуры и диэлектрического отклика SrTiO_3 в квантово-параэлектрическом режиме к химическому и механическому воздействиям открывает широкие возможности для создания материалов с заданными значениями диэлектрической проницаемости. С другой стороны, высокая восприимчивость SrTiO_3 к примесям и дефектам кристаллической структуры вынуждает тщательно следить за чистотой реагентов и условиями синтеза при исследовании материалов на основе SrTiO_3 . Существенная часть работ, опубликованных на текущий момент, демонстрирует свойства только отдельных единичных образцов, поэтому прямое сопоставление результатов измерений, полученных разными научными группами на разнородных образцах, зачастую некорректно. Таким образом, несмотря на обилие работ, посвященных химическому замещению в SrTiO_3 , систематические исследования механизмов формирования диэлектрического отклика в нем являются востребованными и **актуальными**.

Целью работы являлось выяснение механизмов, определяющих изменения диэлектрических свойств кристаллов и тонких пленок титаната стронция под влиянием слабого дипирирования ионами переходных металлов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать монокристаллические образцы чистого SrTiO_3 , а также $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$), достаточно больших размеров (как минимум 3 мм), необходимых для спектроскопических измерений. Вырастить тонкие пленки аналогичных составов на подложках из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO .
2. Провести детальную характеризацию полученных образцов методами рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной рентгеновской

спектроскопии (для монокристаллов), а также атомно-силовой микроскопии (для тонких пленок).

3. Измерить спектры коэффициента отражения кристаллических образцов в дальнем инфракрасном диапазоне частот, спектры коэффициента пропускания в терагерцовом диапазоне частот и спектры комплексной диэлектрической проницаемости в радиочастотном диапазоне при температурах от 5 К до 300 К. Выделить вклад сегнетоэлектрической мягкой моды в диэлектрическую проницаемость образцов и установить его температурную зависимость. Измерить спектры комбинационного рассеяния образцов при комнатной температуре.
4. Измерить спектры коэффициента пропускания тонкопленочных образцов на подложках из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO в терагерцовом диапазоне частот при температурах от 5 К до 300 К. Определить спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости пленок и установить температурное поведение параметров сегнетоэлектрической мягкой моды в тонких пленках.
5. Проанализировать полученные зависимости и выявить механизмы, ответственные за изменение диэлектрического отклика SrTiO_3 под влиянием химического замещения для кристаллических образцов, а также в зависимости от материала подложки для тонкопленочных образцов.

Научная новизна. В ходе работы впервые:

1. Показано, что природа структурных искажений, возникающих при слабом додировании (2 ат. % Mn, Fe и Ni) кристаллов SrTiO_3 , зависит от типа примеси. Экспериментально получены сигнатуры этих искажений в картинах монокристальной рентгеновской дифракции, инфракрасных и радиочастотных спектрах и в спектрах комбинационного рассеяния. Предложена модель, описывающая природу возникновения искажений и согласующаяся с экспериментальными результатами.
2. Проведена мягкомуодовая спектроскопия тонких пленок SrTiO_3 с примесями Mn, Co, Ni, Fe в диапазоне температур 5 – 300 К. Получены температурные

зависимости вкладов мягкой моды в диэлектрическую проницаемость. Показано влияние химического замещения на диэлектрические параметры тонких пленок SrTiO₃.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе продемонстрировано изменение диэлектрического отклика кристаллов титаната стронция под действием слабого (2 ат. %) химического замещения атомами переходных металлов и предложены основные механизмы, лежащие в основе возникновения изменений. Предложенная модель, основанная на теории вибронного взаимодействия, может быть использована для предсказания влияния других примесей на диэлектрические свойства SrTiO₃.

Титанат стронция обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости при низких температурах (до 24000 ниже 10 К) при сравнительно низких потерях в радиочастотном и микроволновом диапазонах частот. В работе продемонстрирована возможность контролируемого изменения диэлектрических параметров как кристаллов, так и тонких пленок путем слабого дипирования ионами переходных металлов, что открывает новые возможности для создания электронных и микроволновых устройств, работающих при низких температурах.

В качестве главных **методов исследования** были использованы импульсная терагерцевая спектроскопия с временным разрешением, инфракрасная Фурье-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и радиочастотная импеданс-спектроскопия. Синтез кристаллических образцов проводился методом зонной плавки, а рост тонких пленок – методом импульсного лазерного осаждения. Для характеристики образцов применялись методы рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифракции быстрых электронов и атомно-силовой микроскопии. Для проведения низкотемпературных инфракрасных и терагерцовых измерений образцы помещались в проточный гелиевый криостат. Для низкотемпературных измерений спектров комбинационного рассеяния использовался проточный азотный криостат, а для измерений радиочастотного импеданса – гелиевый криостат замкнутого цикла.

Положения, выносимые на защиту:

1. При замещении ионов титана в монокристаллах $\text{SrTi}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ и $\text{SrTi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ионы марганца и железа заселяют нецентросимметричную позицию Вайкоффа 6f, что приводит к локальному полярному искажению кристаллической структуры, проявляющемуся в возникновении особенностей в ИК и КР-спектрах, а также низкотемпературной диэлектрической релаксации. В рамках теории вибронного взаимодействия это смещение связано с эффектом Яна-Теллера второго порядка. При замещении ионов титана ионами никеля в монокристалле $\text{SrTi}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ последние заселяют центросимметричную позицию 1b в центре кислородного октаэдра, а в КР-спектрах наблюдаются аномалии, типичные для локальных искажений Яна-Теллера первого порядка.
2. Тонкие пленки чистого и дopedированного ионами Mn, Ni, Fe, Co титаната стронция остаются в параэлектрической фазе в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Температурное поведение сегнетоэлектрической мягкой моды в пленках на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO описывается в рамках формализма Барретта с существенно большими по сравнению с кристаллом SrTiO_3 значениями квантовой температуры T_1 и отрицательными значениями критической температуры T_C .
3. Вклад сегнетоэлектрической мягкой моды в диэлектрическую проницаемость пленок дopedированного SrTiO_3 ниже, чем для пленок чистого SrTiO_3 на такой же подложке. Снижение диэлектрической проницаемости в результате дopingования зависит от примесного металла для пленок на подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и не зависит для пленок на подложке из MgO.

Достоверность результатов исследования подтверждается согласованностью результатов измерений, полученных на разных спектрометрах в разных частотных диапазонах. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов и тонких пленок чистого титаната стронция, полученные на тех же экспериментальных установках, согласуются с данными,

приведенными в литературе. Достоверность и надежность анализа экспериментальных данных и полученных на их основе физических выводов, а также корректность методологии экспериментов, подтверждается **апробацией** результатов работы на международных и всероссийских конференциях, а также публикациями в высокорейтинговых российских и зарубежных научных журналах. Список публикаций и конференций по материалам диссертации приведен в конце работы.

Личный вклад автора. Оптические измерения спектров кристаллов и тонких пленок чистого и допированного титаната стронция в инфракрасном и терагерцовом диапазонах частот были проведены автором лично, либо при непосредственном его участии в лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов титаната стронция были измерены лично автором в лаборатории контролируемых оптическихnanoструктур МФТИ. Математическая обработка и интерпретация оптических данных была проведена лично автором. Обсуждение, анализ и публикация всех экспериментальных результатов были проведены в лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ при непосредственном участии автора.

Глава 1. Структура и диэлектрические свойства титаната стронция

1.1 Кристаллическая структура и фононные моды

Квантовые паразелектрики — это класс материалов, в которых возникновение сегнетоэлектрического порядка подавляется квантовыми флюктуациями. Такое поведение впервые наблюдал в 1959 году Уивер [32] и позднее подробно обсуждал Мюллер [1], когда он продемонстрировал квантовую паразелектрическую природу SrTiO_3 . Титанат стронция (SrTiO_3 , STO) наряду с tantalатом калия (KTaO_3) является одним из самых известных представителей класса квантовых паразелектриков. Прецизионные измерения диэлектрического отклика, проведенные при температурах до 300 мК наглядно продемонстрировали возникновения квантово-паразелектрического режима, который стабилизирует сегнетоэлектрические флюктуации, разрушая зарождающийся дальний порядок. Потенциал взаимодействия в SrTiO_3 таков, что неисчезающее нулевое движение ионов титана имеет амплитуду больше, чем их возможное сегнетоэлектрическое смещение, поэтому титанат стронция остается в паразелектрической фазе очень высокой и не зависящей от температуры ниже 4 К [1].

При комнатной температуре титанат стронция имеет кристаллическую структуру кубического перовскита с формулой ABO_3 с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Кубическая ячейка состоит из катиона Ti^{4+} в центре куба, катионов Sr^{2+} в углах, и анионов O^{2-} в центрах граней (рисунок 1.1). Катионы Sr^{2+} заселяют 12-ти

координированные позиции в центре кубооктаэдров SrO_{12} , а катионы Ti^{4+} заселяют 6-ти координированные позиции в центре октаэдров TiO_6 .

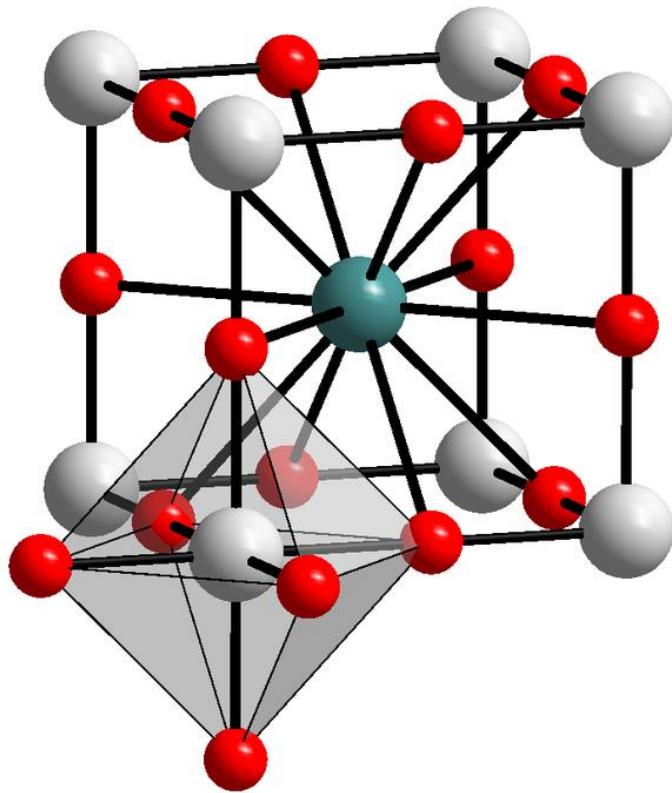


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура SrTiO_3 . Серые точки обозначают ионы Sr^{2+} , красные – O^{2-} , а синяя точка – Ti^{4+} .

Самым распространенным типом структурных фазовых переходов, происходящих в перовскитах в результате внешних воздействий или химического замещения, являются наклоны анионных октаэдров. Поскольку каждый из атомов кислорода входит в состав двух соседних октаэдров, оси вращения и углы поворота соседних октаэдров не являются независимыми. Полная классификация возможных фаз была составлена Глейзером в 1972 году [33]. Подобный антиферродисторсионный переход происходит и в титанате стронция. При охлаждении ниже 105 К происходит поворот кислородных октаэдров на угол $\varphi = 1.9^\circ$ и переход в тетрагональную фазу с пространственной группой $I4/mcm$ (рисунок 1.2) [34]. В обозначениях Глейзера этот переход соответствует переходу

$(a^0 a^0 a^0) \rightarrow (a^0 a^0 c^-)$ [33,35]. Буквенные символы обозначают кристаллографические оси, вокруг которых происходит поворот, а индексы показывают взаимное направление поворота в соседних слоях. Нулевой индекс означает отсутствие поворота, а “-” означает противофазное вращение.

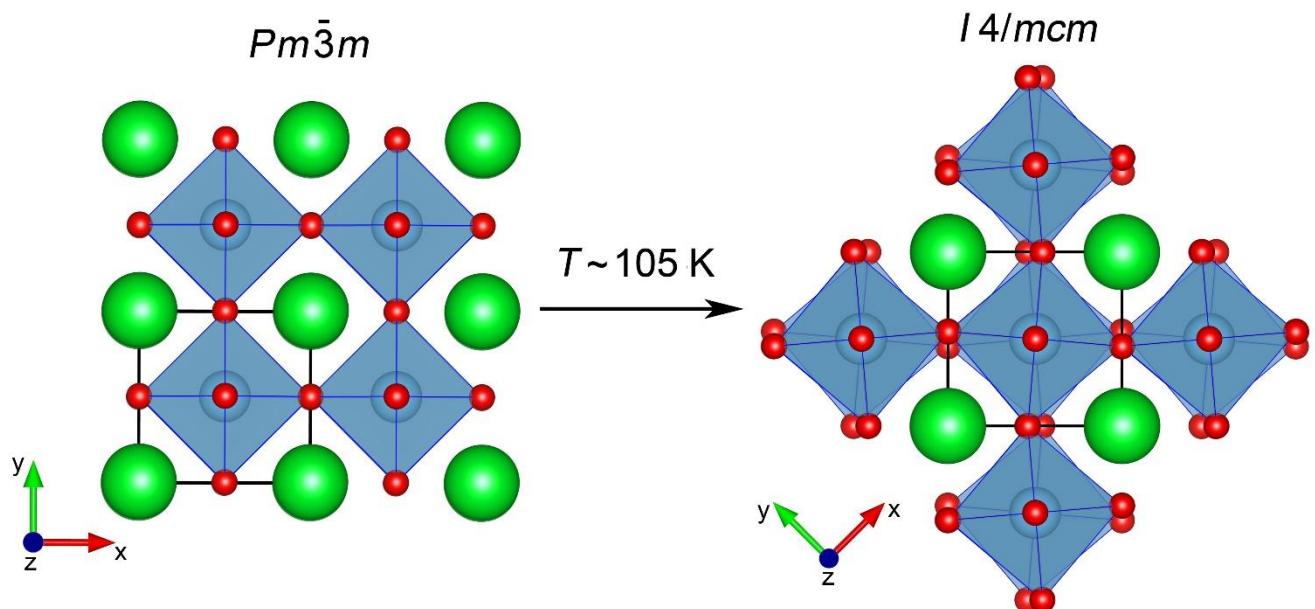


Рисунок 1.2. Поворот кислородных октаэдров в кристалле SrTiO_3 при переходе из кубической фазы в тетрагональную.

Для корректной интерпретации результатов измерений методами колебательной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния) необходимо знать количество и симметрию фононных мод исследуемого кристалла. Для этого достаточно знать пространственную группу симметрии кристалла и структуру элементарной ячейки. Полный набор собственных колебаний определяется разложением колебательного представления на неприводимые. Каждое неприводимое представление соответствует колебательной моде определенной симметрии. Симметрия моды определяет ее активность в инфракрасных спектрах и в спектрах комбинационного рассеяния.

В кубической фазе титаната стронция элементарная ячейка содержит 5 атомов. Каждый атом имеет три степени свободы, поэтому полное колебательное

представление имеет размерность 15. Оно раскладывается на 4 неприводимых с симметрией F_{1u} и одно F_{2u} :

$$\Gamma_{ку6} = 4F_{1u} + F_{2u} \quad (1.1)$$

Неприводимые представления F_{1u} и F_{2u} трехмерны, что отражает эквивалентность кристаллографических осей а, б и с. Одна мода F_{1u} соответствует акустическому фонону, имеющему нулевую частоту в центре зоны Бриллюэна. Мода с симметрией F_{2u} не связана с изменением дипольного момента или поляризуемости, поэтому она не проявляется в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (рисунок 1.3).

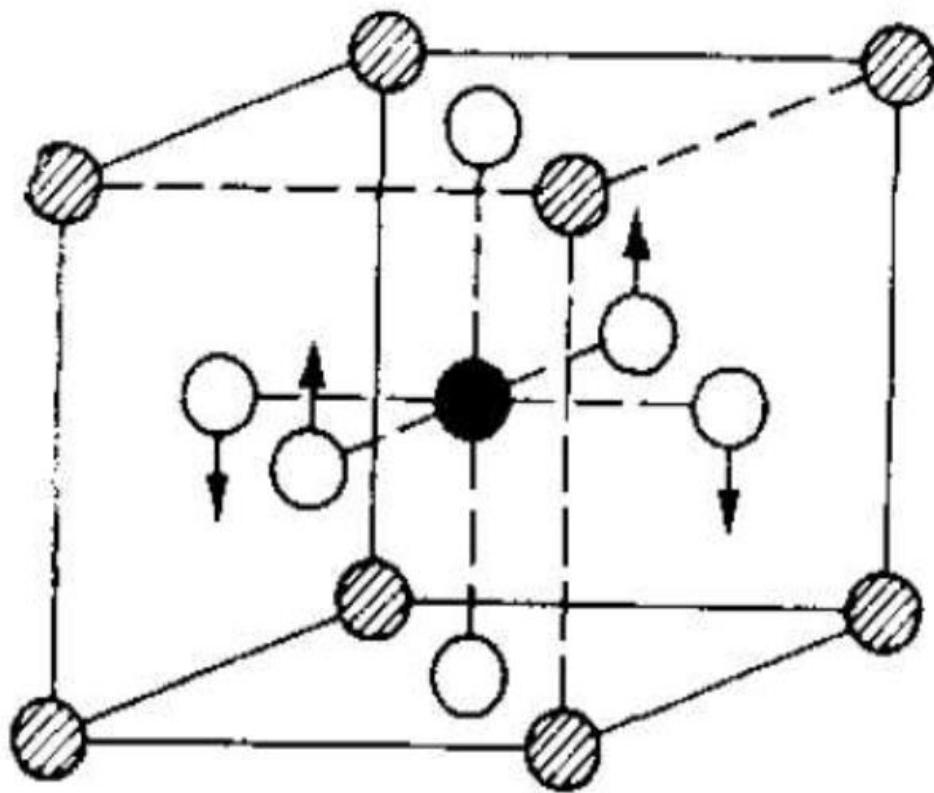


Рисунок 1.3. F_{2u} мода кубической фазы титаната стронция [36]

Остальные три F_{1u} моды ИК-активны и наблюдаются в спектрах отражения и пропускания, но не в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов STO. Мода с наименьшей частотой в STO называется модой Слетера и отвечает противоположно направленным колебаниям ионов В-подрешетки и кислородных октаэдров относительно неподвижной А-подрешетки (рисунок 1.4). Именно эта

мода является мягкой модой титана стронция, связанной с потенциальным сегнетоэлектрическим переходом. Деформация, сонаправленная этой моде, вызванная механическим напряжением, внешним электрическим полем или химическим замещением создает большой дипольный момент и переводит STO в фазу сегнетоэлектрика типа смещения [17,23].

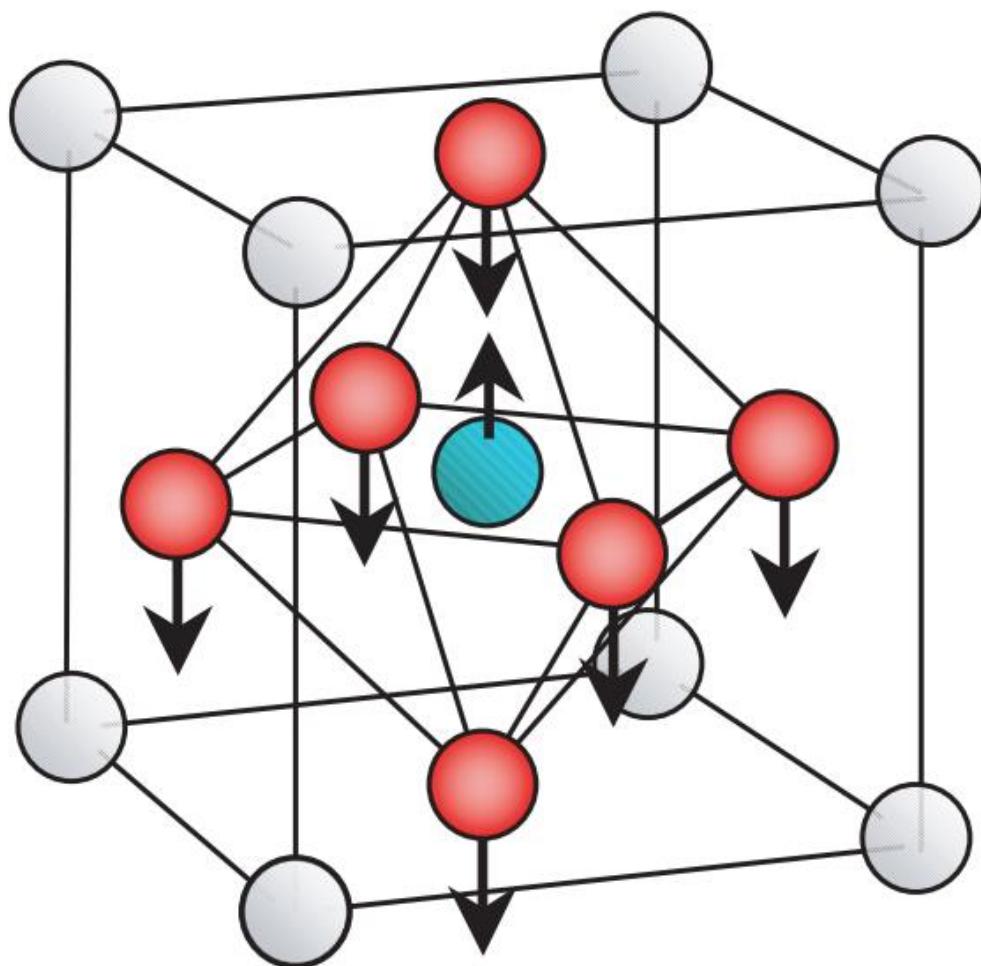


Рисунок 1.4. Мода Слете́ра кубической фазы титаната стронция [37]

Моды F_{1u} с более высокой частотой называются модами Ласта и Акса. Мода Ласта представляет отвечает противоположно направленным колебаниям комплекса TiO_6 и атомов Sr. В свою очередь мода Акса не затрагивает A- и B-подрешетки STO и связана с деформацией кислородного октаэдра [37]. Эти полярные моды определяют инфракрасный отклик кристалла STO, однако их вклад в диэлектрическую проницаемость мал по сравнению с модой Слете́ра, а температурная динамика слабо выражена.

В тетрагональной фазе компоненты колебательного представления, соответствующие F_{1u} и F_{2u} кубической фазы, перестают быть неприводимыми и распадаются на суммы $A_{2u} + E_u$ и $B_{2u} + E_u$, соответственно. Это может привести к расщеплению соответствующих колебаний на две компоненты с близкими частотами и к появлению ИК-активной моды на частоте F_{2u} колебания. Кроме того, вследствие увеличения элементарной ячейки кристалла при повороте кислородных октаэдров [3,38], фононы на границе зоны Бриллюэна (R-точка) кубической фазы оказываются в центре зоны тетрагональной фазы. Они обозначаются как R-моды [39], могут проявляться как в ИК, так и в КР спектрах и, как правило, имеют малую интенсивность.

Каждая из оптических мод Слетера, Ласта и Акса имеет одну поперечную ветвь и две продольные. В спектроскопических работах они часто обозначаются как TO и LO, пронумерованные в порядке возрастания частоты. Компоненты моды Акса могут обозначаться как TO3 и LO3 или TO4 и LO4, в зависимости от того, учитывается ли при счете F_{2u} мода. На рисунке 1.5 приведены характерные спектры отражения кристалла титаната стронция. Провалы около 90 cm^{-1} , 180 cm^{-1} и 500 cm^{-1} соответствуют этим трем поперечным компонентам фононных мод.

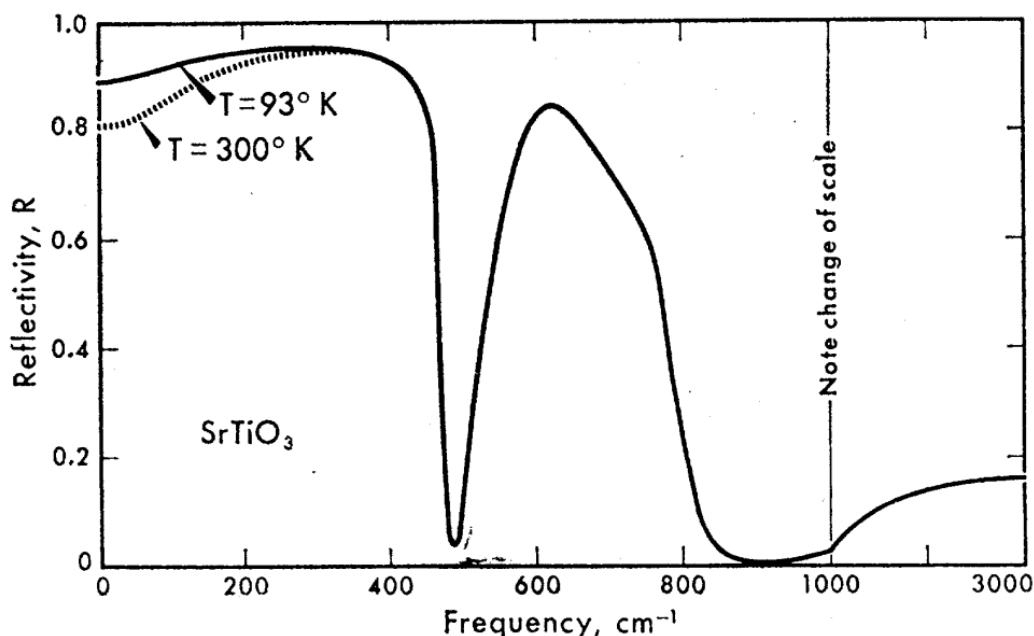


Рисунок 1.5. Спектры отражения кристалла титаната стронция при температурах 300 К и 93 К [2]

1.2 Диэлектрический отклик кристалла

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости STO как правило описывается в рамках факторизованной модели диэлектрического отклика [40], включающей три фонона:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{i=1}^3 \frac{\omega_{Loi}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{Loi}}{\omega_{Toi}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{Toi}} \quad (1.2)$$

Здесь ε_{∞} - высокочастотный предел диэлектрической проницаемости, ω_{Toi} , γ_{Toi} , ω_{Loi} и γ_{Loi} – частоты и ширины продольных и поперечных фононов. Значение низкочастотной (ниже частоты колебательных мод) диэлектрической проницаемости кристаллов связано с частотами ИК-активных фононов через обобщенное соотношение Лиддана-Сакса-Теллера [41]:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{\infty} \prod_{i=1}^n \frac{\omega_{Loi}^2}{\omega_{Toi}^2} \quad (1.3)$$

Частоты и коэффициенты затухания фононных мод STO, полученные путем подгонки спектров коэффициента отражения моделью (1.2) при различных температурах, приведены в таблице 1.1. Как видно, при охлаждении коэффициенты затухания всех фононов поникаются. В то же время их частоты практически не изменяются, за исключением частоты моды ТО1, частота которой существенно уменьшается, с 90 см^{-1} при 300 К до 10 см^{-1} при 4 К [36]. Таким образом, температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости STO главным образом определяется температурным поведением моды Слетера.

Таблица 1.1. Параметры фононов кристалла титаната стронция в приближении факторизованной модели диэлектрического отклика [42].

TABLE I. Best fit parameters to Eq. (4) at the four measured temperatures.

	20 К	100 К	200 К	300 К
ω_L	169	170	171	172
γ_L	1.9	2.4	2.6	3.8
ω_T	31	47	69	91
γ_T	1.5	5.7	8.2	15.0
ω_L	475	475	475	474
γ_L	1.9	2.3	2.9	4.5
ω_T	171	172	173	175
γ_T	2.2	1.9	3.3	5.4
ω_L	788	790	790	788
γ_L	18	20	20	25
ω_T	546	546	545	543
γ_T	7.6	8.9	11.0	17.0
ϵ_∞	5.1	5.1	5.1	5.1

Аналогичное поведение колебательных мод наблюдается во многих кристаллах помимо титаната стронция, и, как правило, оно связано с некоторым фазовым переходом [5,6]. Вместе с уменьшением частоты фононной моды при понижении температуры уменьшается и жесткость кристалла по отношению к деформации в направлении вектора смещения атомов этой моды. Это означает, что кристалл приближается к точке фазового перехода. Процесс уменьшения частоты колебания при приближении к фазовому переходу обычно называется смягчением моды, а само смягчающееся колебание – мягкой модой. Применительно к сегнетоэлектрикам теоретическое описание этого явления было разработано Кохраном [4] и является продолжением теории фазовых переходов Ландау. При этом в параэлектрическом состоянии статическая диэлектрическая проницаемость описывается законом Кюри-Вейсса, а частота мягкой моды – корневой зависимостью в соответствии с соотношением Лиддана-Сакса-Теллера:

$$\epsilon_{st}(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.4)$$

$$\omega_{SM}(T) = D * \sqrt{T - T_c} \quad (1.5)$$

Здесь С и D – константы, а T_c – температура фазового перехода. Несмотря на то, что $\epsilon_{st}(T)$ здесь имеет особенность при температуре T_c , экспериментальные значения диэлектрической проницаемости всегда конечны, равно как и $\omega_{SM}(T)$ не

достигает нуля при всех температурах выше T_c . После охлаждения ниже T_c и при переходе в сегнетоэлектрическое состояние симметрия кристаллической решетки понижается, и мягкая мода может расщепиться на несколько близких компонент, не все из которых ИК-активны. Её частота при этом начинает расти, потому что по мере удаления от точки фазового перехода стабильность кристаллической решетки возрастает [6]. Таким образом, одним из признаков сегнетоэлектрического перехода является наличие при некоторой температуре минимума в температурной зависимости частоты фононной моды и максимума в температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости [6]. Однако в случае STO перехода не происходит вплоть до температуры 0.3 К [1]. Зависимость $\varepsilon_{st}(T)$ следует закону Кюри-Вейсса вплоть до ≈ 60 К (рисунок 1.6). Ниже этой температуры наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса – диэлектрическая проницаемость выходит на насыщение достигая значения 24000 ниже 4 К. Причина такого поведения является предметом дискуссии в научном сообществе. В частности, активно обсуждается роль антиферродисторсионного перехода и акустических фононов в формировании диэлектрического отклика STO [8–11]. Первое объяснение такого поведения было предложено Барреттом [7]. В рамках феноменологической модели Барретта сегнетоэлектрическое упорядочение в кристалле STO не возникает под действием квантовых флуктуаций ионов титана. При этом выражения для $\varepsilon_{st}(T)$ и $\omega_{SM}(T)$ принимают вид:

$$\varepsilon_{st}(T) = \frac{C}{\left(\frac{T_1}{2}\right) \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c} \quad (1.6)$$

$$\omega_{SM}(T) = D \sqrt{\left(\frac{T_1}{2}\right) \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c} \quad (1.7)$$

Здесь T_1 – это температура, ниже которой квантовые флуктуации начинают играть значительную роль в динамике кристаллической решетки STO. Модель Барретта – самая простая и наиболее часто используемая модель, качественно описывающая отклонение температурного поведения диэлектрической проницаемости квантовых параэлектриков от закона Кюри-Вейсса.

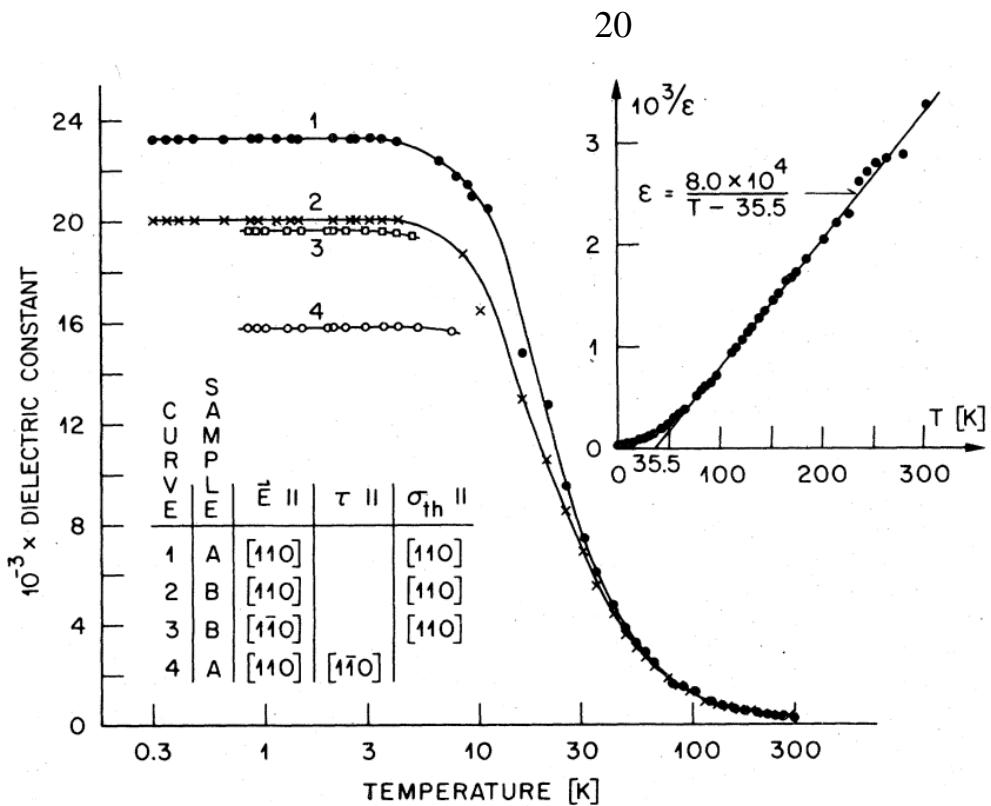


Рисунок 1.6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла титаната стронция при температурах между 0.3 К и 300 К [1].

Другую модель предложил Вендик в 1972 году [8]. В её основе лежит представление мягкой моды STO как движения двух подрешеток, взаимодействующие через нелинейность эластических констант. Соответствующее выражение для частоты мягкой моды имеет вид [43]:

$$\omega_{SM}^2(T) = \omega_0^2 + \frac{9\hbar^2}{4k_B T_D} * A * \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{(T_D/T)^2} \int_0^{T_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \quad (1.8)$$

Здесь ω_0 – частота мягкой моды без нелинейного взаимодействия, $k_B T_D$ – максимальная энергия акустических фононов, участвующих во взаимодействии. Позже Вендик и Зубко модифицировали теорию с учетом влияния внешнего поля, кристаллических дефектов и неоднородностей [44]. Итоговое выражение для статической диэлектрической проницаемости применимо как для параэлектрической фазы, так и для сегнетоэлектрической:

$$\epsilon_{st}(T) = \frac{C}{T_0 * (\left[\sqrt{\xi^2 + \eta^3} + \xi \right]^{\frac{2}{3}} + \left[\sqrt{\xi^2 + \eta^3} - \xi \right]^{\frac{2}{3}} - \eta)} \quad (1.9)$$

$$\eta = \frac{T_D}{2T_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{(T_D/T)^2} \int_0^{T_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) - 1 \quad (1.10)$$

Здесь ξ – параметр, зависящий от величины внешнего электрического поля и количества дефектов.

Наиболее распространенным методом исследования диэлектрического отклика титаната стронция и составов на основе титаната стронция является измерение радиочастотного импеданса образцов [16,45]. При этом получаемая зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ является лишь приближенной оценкой фононной диэлектрической проницаемости, определяемой формулами Барретта (1.6) и Вендика (1.9). Кристаллическая решетка реальных образцов содержит дефекты, ведущие к возникновению радиочастотных и микроволновых релаксаций, вносящих вклад в статическую диэлектрическую проницаемость. В случае монокристаллов достаточной чистоты вклад релаксаций пренебрежимо мал по сравнению с фононной частью, однако в керамиках, твердых растворах и тонких пленках это может быть не так [12]. Поэтому радиочастотные измерения хороши для оценки интегральных параметров материалов на основе титаната стронция и их применимости в решении конкретных технических задач в области низких частот. А для выяснения механизмов формирования диэлектрического отклика необходимо привлекать также и другие экспериментальные методы, позволяющие непосредственно исследовать температурную динамику мягкой моды и определять ее параметры. В ранних работах для этого как правило применяется ИК-спектроскопия, с помощью которой измеряется спектр коэффициента отражения полированной поверхности массивного образца SrTiO₃. Далее из него получают спектр диэлектрической проницаемости путем моделирования и подгонки параметров, либо используя интегральные соотношения Крамерса-Кронига [2,46]. Более совершенным и доступным на сегодняшний день методом является терагерцевая спектроскопия во временной области. Она позволяет определить действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости напрямую, избегая погрешностей моделирования.

Среди других методов стоит отметить инфракрасную эллипсометрию [47,48].

Она так же, как и терагерцевая спектроскопия позволяет измерить обе части диэлектрической проницаемости без привлечения моделирования или Крамерс-Крониг анализа.

1.3 Методы управления диэлектрическими свойствами

Химическое замещение, вероятно, является наиболее распространенной и естественной стратегией управляемого изменения физических свойств широкого спектра функциональных материалов. Наиболее известным примером являются полупроводники, электронная структура которых успешно контролируется типом примесных атомов и дефектов, обеспечивающих нужное количество требуемых носителей заряда: электронов или дырок. Этот подход используется в ряде промышленно разработанных технологий, которые позволяют создавать материалы для электронных, оптических, магнитных, люминесцентных, фотоэлектрических, фотокаталитических, плазмонных, оптических, термоэлектрических и многих других приложений [49–51]. Похожая логика актуальна и для диэлектриков. Химическое допирование позволяет достигать колоссальной диэлектрической проницаемости в современных конденсаторных материалах, сгруппированных в материалы с колоссальной проницаемостью [12,52,53], таких как легированные $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [12,54,55], BaTiO_3 [56,57], TiO_2 [12,53,58], NiO [12,59] и других систем. Наибольшее влияние на диэлектрический отклик оказывает вклад “внешних” (extrinsic, не фононных) возбуждений. Примерами таких возбуждений являются релаксации полярных дефектов или

скачки поляронов [12,52]. Для многих систем собственный диэлектрический отклик решетки, а также его изменение, вызванное изменением состава, часто игнорируются, а примеси действуют, скорее, как источник дефектов, компенсирующих избыточный заряди связанных с ними локальных искажений. Сегнетоэлектрики и родственные материалы с высокополяризующимися кристаллическими решетками и выраженным соотношениями структуро-свойство выделяются из этой общей тенденции. Химическое замещение в этих материалах может приводить к появлению случайных электрических полей и локальных деформаций, переводя систему в стеклообразное или релаксорное состояние с улучшенными диэлектрическими и электромеханическими свойствами [60–65]. Например, в случае твердого раствора $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$ аливалентное замещение всего 2.5 мол.% Pb^{2+} на Sm^{3+} приводит к резкому (почти в два раза) увеличению пьезоэлектрического отклика d_{33} до рекордных значений как для монокристаллов, так и для керамик: до 4100 пКл/Н [66] и 1500 пКл/Н [67], соответственно. В случае наиболее распространенной в современной технике пьезоэлектрической системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ тип примеси определяет сегнетоэлектрическую твердость или мягкость макроскопического отклика керамики. В перовскитах ABX_3 допирование донорными ионами, такими как La^{3+} в А-подрешетке или Nb^{5+} в В-подрешетке, приводит к образованию вакансий А- катионов, тогда как допирование акцепторными ионами, такими как Na^+ в А- подрешетке или Mn^{3+} в В-подрешетке, способствует появлению кислородных вакансий. Первый тип дефектов усиливает подвижность доменных стенок, что приводит к сегнетоэлектрически мягким свойствам; второй действует как центр закрепления для движения доменных стенок, мешая свободной переполяризации и вызывая сегнетоэлектрически жесткое поведение [68,69]. В целом, отклик сегнетоэлектриков состоит как из “внешних”, так и из “собственных” (intrinsic, решеточных) вкладов, соотношения между которыми различаются в разных соединениях, и их установление является предметом дискуссий [69].

Квантовые паразелектрики в этом отношении уникальны, поскольку их диэлектрические свойства определяются исключительно вкладом динамики

сегнетоэлектрической мягкой моды, которая смягчается при охлаждении, но остается стабильной вплоть до температур в сотни милликельвинов. Из-за этого дисперсия диэлектрической проницаемости на частотах ниже терагерцового диапазона пренебрежимо мала, что делает монокристаллы квантовых параэлектриков идеальным объектом для изучения структурных механизмов, активируемых примесями [65,70]. Кроме того, богатые фазовые диаграммы STO, построенные в различных координатах, а также близость соединения к квантовой критической точке [15,71], позволяют индуцировать сегнетоэлектрическое состояние массой различных способов: приложением одноосного давления [17], сильным постоянным током [18] или электрическими полями терагерцовых импульсов [19]. Вдобавок, сегнетоэлектрическое состояние может быть достигнуто путем замещения катионов [20–23] и анионов (замещение кислорода ^{16}O на изотопы ^{17}O и ^{18}O) [24,25]), а также путем создания дефектов [26]. Пример температурной зависимости диэлектрической проницаемости в титанате стронция с индуцированным сегнетоэлектрическим переходом изображен на рисунке 1.7.

Допирение STO атомами переходных металлов может привести к появлению новых физических явлений и функциональностей, включая стекольное/релаксорное поведение [28], мультиферроидные свойства [29], сверхпроводимость [30] и критическую квантовую мультиферроичность [31]. Концепция критической квантовой мультиферроичности была предложена в 2019 году для создания уникальных материалов на основе составов, близких к сегнетоэлектрической квантово-критической точке, таких как квантовые параэлектрики SrTiO_3 и KTaO_3 . В рамках этой концепции теоретически предсказано существование материалов, в которых существуют одновременно магнитные и сегнетоэлектрические квантовые критические точки. Мультиферроидные материалы с сосуществующей поляризацией и намагниченностью представляют прикладной интерес из-за возможности их взаимного влияния и представляют идеальную основу для изучения взаимодействия и конкуренции между различными параметрами порядка при низкой температуре. Кроме того, STO, содержащий переходные металлы, уже

нашел применение в качестве смешанных электронно-ионных проводниковых материалов [72,73], катализаторов [74], накопителей кислорода [75] и анодов в топливных элементах [76].

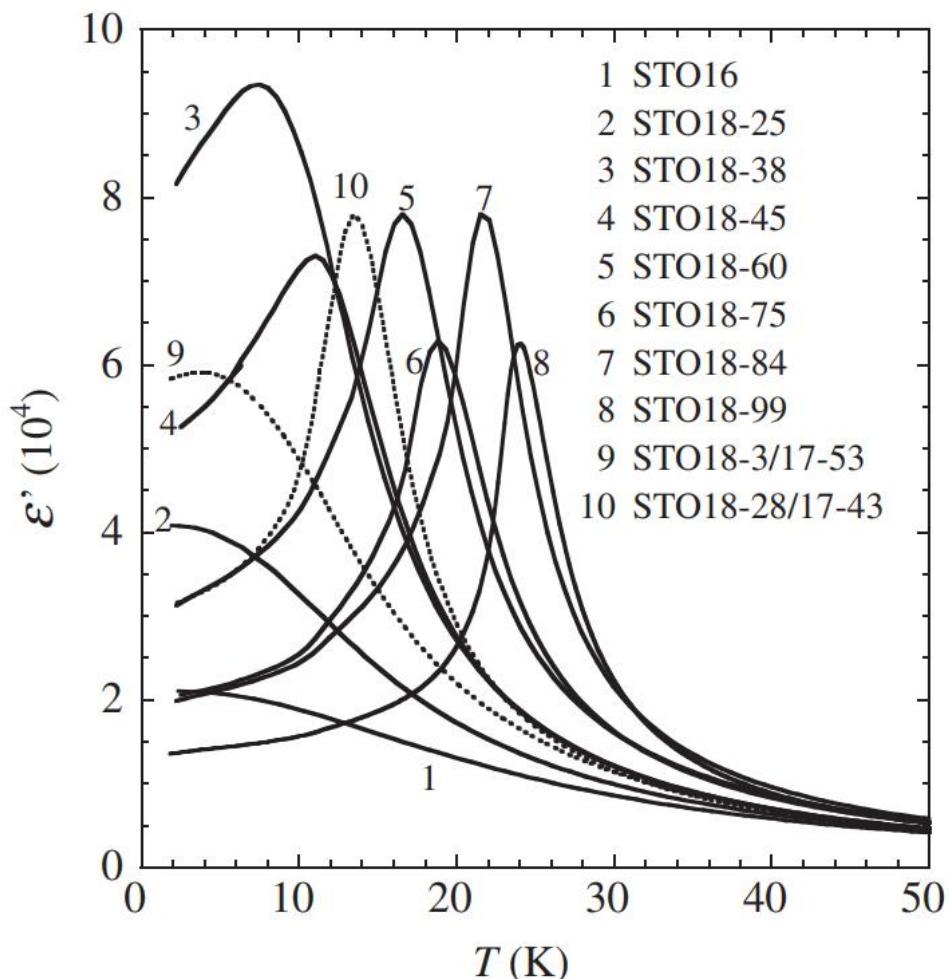


Рисунок 1.7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости титаната стронция с изотопическим замещением кислорода. STO16 – образец без замещения, STO18- x – образцы, содержащие 100-х % ^{16}O и x % ^{18}O , а STO18- x /17- y – образцы, содержащие 100-х-у % ^{16}O , y % ^{17}O и x % ^{18}O [25].

1.4 Диэлектрические свойства тонких пленок титаната стронция

Диэлектрические свойства тонких пленок титаната стронция зависят от множества факторов. Ниже рассмотрим наиболее важные примеры, особенно актуальные для тонких пленок.

Механическое напряжение.

Механическое напряжение в пленке, создаваемое подложкой, можно разделить на две компоненты. Первая компонента – напряжение, возникающее из-за разницы коэффициентов термического расширения. Её необходимо учитывать всегда, когда температура осаждения или синтеза пленки существенно отличается от температуры, при которой проводится измерение свойств. Например, один из самых распространенных методов получения тонких пленок титаната стронция – импульсное лазерное осаждение – проводится при температуре подложки $T_{dep} = 600 - 800^{\circ}\text{C}$. Это значит, что после охлаждения до комнатной температуры T_{room} любая пленка, независимо от кристаллического качества и ориентации будет испытывать относительную деформацию, равную:

$$\delta_1 = \int_{T_{dep}}^{T_{room}} (\alpha_{STO}(T) - \alpha_{sub}(T)) dT \quad (1.11)$$

Здесь $\alpha_{STO}(T)$ и $\alpha_{sub}(T)$ – температурные коэффициенты расширения STO и подложки. При температурах выше комнатной для большого количества подложек эти коэффициенты можно приближенно считать постоянными. Значения деформации при этом могут быть сильно разными как по величине, так и по знаку.

Вторая компонента напряжения вызвана несоответствием параметров кристаллической решетки подложки и пленки (*misfit strain*). Этот эффект наиболее явно проявляется в ультратонких пленках с высокой кристалличностью. Для его появления необходимо, чтобы кристаллические структуры подложки и пленки принадлежали к одной сингонии, а параметры решетки в плоскостях эпитаксии были достаточно близкими. В таком случае возможно формирование участков поверхности соприкосновения, в которых локальные параметры решетки

сравняются за счет деформации пленки с сопутствующим возникновением периодических дислокаций в ней. Сама деформация при этом зависит только от разности параметров решетки пленки a_{film} и подложки a_{sub} :

$$\delta_2 = \frac{a_{film} - a_{sub}}{a_{film}} \quad (1.12)$$

В общем случае деформация пленки определяется суперпозицией обоих вкладов. Определение роли каждого из них представляет собой достаточно сложную экспериментальную задачу, которую необходимо решать для каждой пары материал-подложка. Для пленок титаната стронция на сапфире и кремнии прецизионные рентгеновские измерения показали, что влияние термического расширения является определяющим [77], в то время как влияние misfit strain наблюдается только в приграничном слое толщиной порядка 10 нм.

Деформация оказывает большое влияние на диэлектрические свойства титаната стронция. Квантово-параэлектрическое состояние является достаточно неустойчивым, поэтому сжатие или растяжение пленки, происходящее в плоскости подложки, приводит к формированию выделенного кристаллографического направления и таким образом может привести к формированию сегнетоэлектрической фазы. На рисунке 1.8 приведена фазовая диаграмма тонких пленок STO в зависимости от температуры и величины деформации, построенная на основе вычислений в рамках теории Гинзбурга-Ландау [78]. Как деформация растяжения, так и деформация сжатия величиной всего в доли процента приводит к формированию низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы. При увеличении деформации до 1 – 2 процентов температура сегнетоэлектрического перехода существенно повышается до значений порядка комнатной температуры.

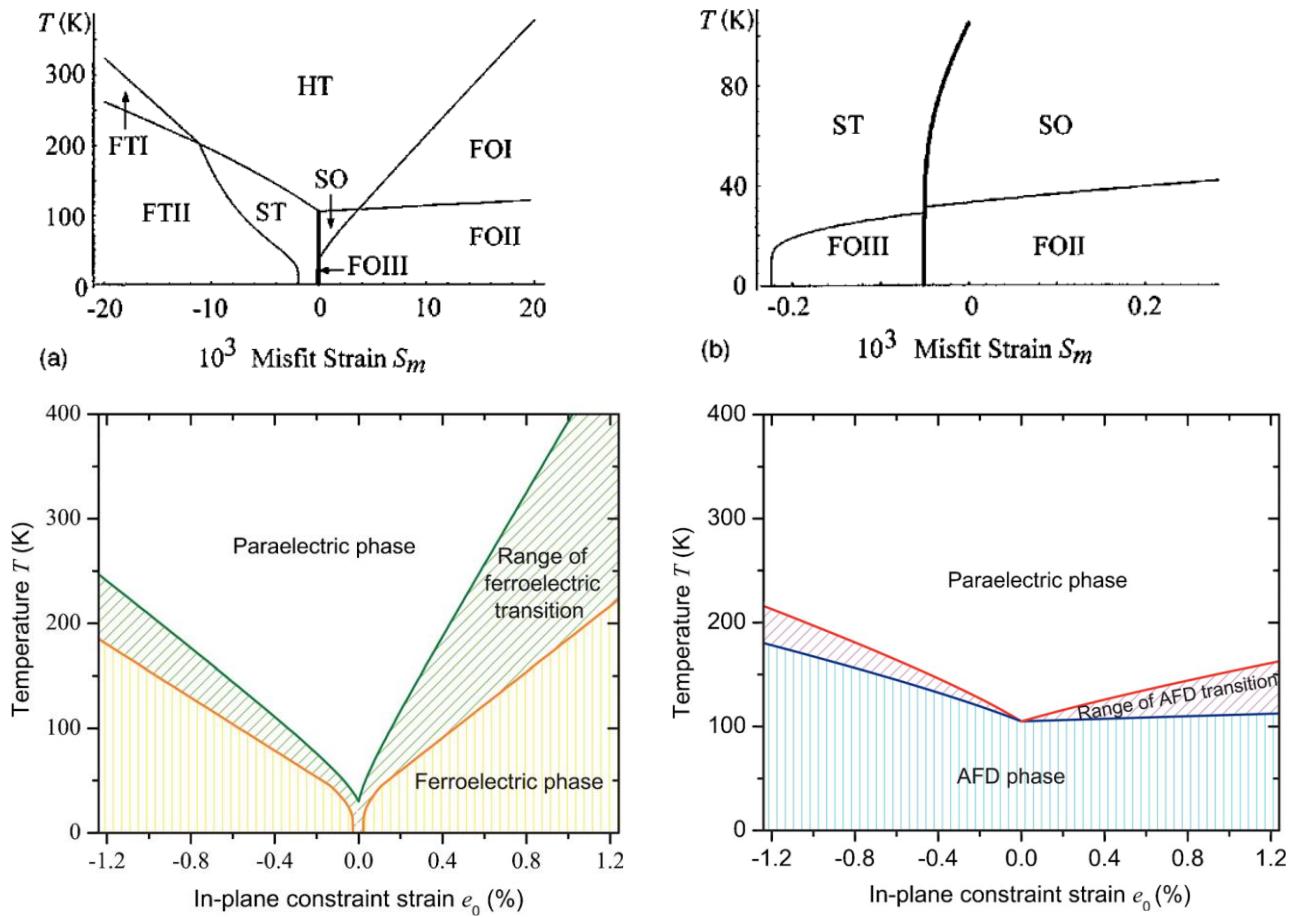


Рисунок 1.8. Фазовые диаграммы титаната стронция. На верхних двух панелях символы FT и FO обозначают сегнетоэлектрические фазы с тетрагональной и орторомбической симметрией, соответственно. ST и SO – неполярные фазы, появляющиеся в результате поворота кислородных октаэдров. HT – высокотемпературная тетрагональная фаза [78]. Нижние две панели показывают влияние механического напряжения в пленке на температуры сегнетоэлектрического и антиферродисторсионного переходов [79].

Нарушение стехиометрических соотношений.

Тонкие пленки STO, полученные методами напыления (импульсное лазерное напыление, магнетронное напыление и др.), нередко имеют нарушенное отношение Sr/Ti. Экспериментально показано, что это отношение может зависеть не только от состава мишени, используемой при напылении, но и от мощности лазера, положения подложки относительно мишени и атмосферы, в которой производится осаждение [80–82]. В свою очередь нарушение отношения Sr/Ti приводит к увеличению количества дефектов в пленке, в частности, компенсирующих кислородных вакансий, и существенному изменению её термодинамических, диэлектрических и транспортных характеристик [81,83,84].

Стехиометрическое содержание кислорода в оксидных пленках главным образом зависит от давления кислорода в атмосфере, при которой происходит нанесение пленки. Слишком низкое давление препятствует полному окислению катионов титана и стронция и вызывает появление кислородных вакансий в структуре STO. С другой стороны, повышение давления приводит к изменению динамики плазменного шлейфа, неоднородному распределению различных ионов в шлейфе, а также кинетической энергии этих ионов. После осаждения это проявляется как нарушение соотношения Sr/Ti и ухудшение кристалличности.

Степень кристалличности и полярные нанообласти.

Спектральный отклик мягкой моды и связанные с ним диэлектрические свойства нанокерамических и тонкопленочных образцов STO существенно отличаются от характеристик объемных монокристаллов. С одной стороны, наблюдается ослабление диэлектрических свойств в пленках и керамиках, которое проявляется в том, что диэлектрический вклад мягкой моды $\Delta\epsilon_{SM}$ (и, следовательно, статическая диэлектрическая проницаемость) оказывается намного меньше, чем в кристаллах, и насыщается при значительно более высоких температурах. С другой стороны, температура, при которой кривая частоты мягкой моды выходит на насыщение при понижении температуры, также оказывается намного выше.

Петцельт и др. предложили [85–87], что такое поведение в основном связано с так называемыми мертвыми слоями на границах зерен и кристаллитов. Такие слои имеют толщину всего несколько нанометров и обладают относительно низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon' \approx 10$) по сравнению с объемным STO. Деполяризующие поля в этих слоях делают мягкую моду жестче (рисунок 1.9) и снижают её диэлектрический вклад [85–87].

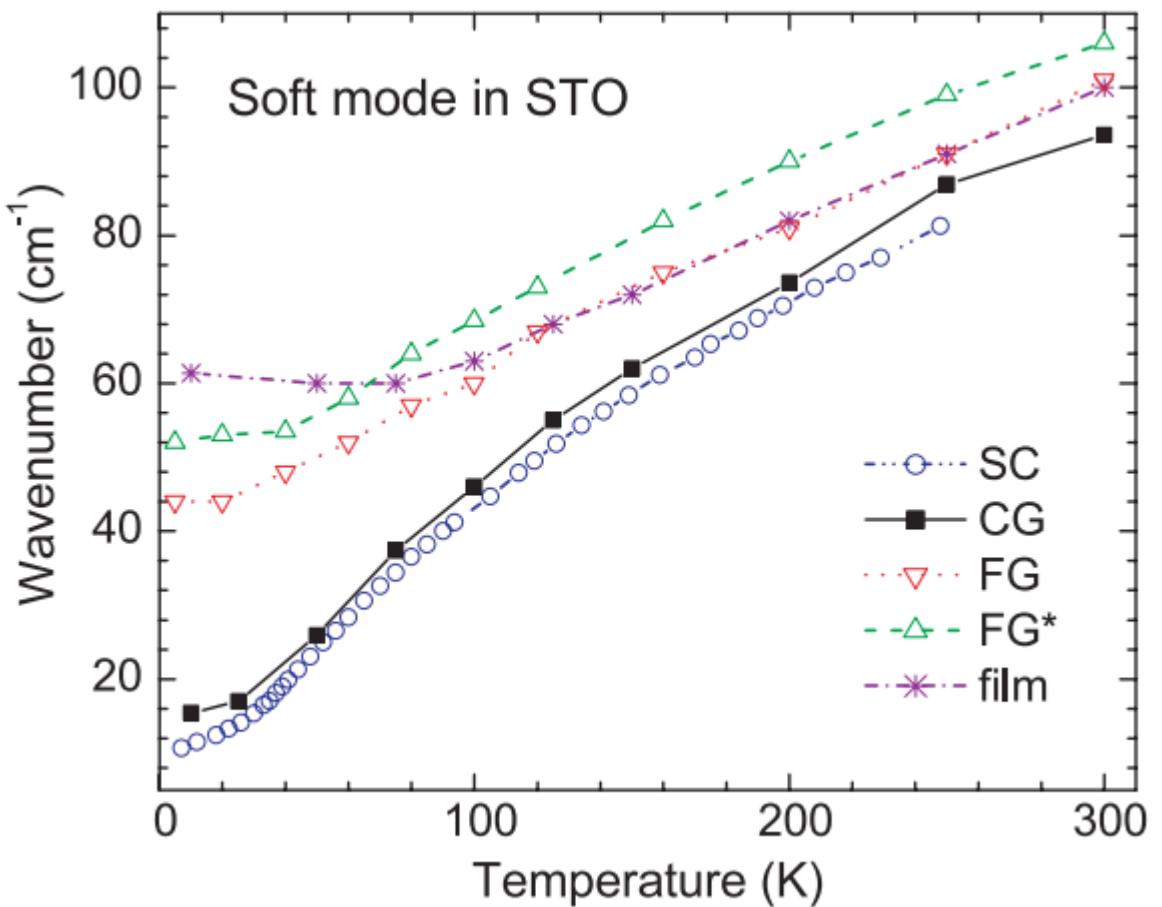


Рисунок 1.9. Температурная зависимость частоты мягкой моды титаната стронция в моноокристалле (SC), керамиках с большим (CG) и малым (FG) размером зерна и тонкой пленки (film). По мере уменьшения размера кристаллитов (SC>CG>FG,film) частота мягкой моды увеличивается при всех температурах [86].

Ужесточение мягкой моды может быть связано с электрическими полями любой природы, как микроскопическими внутренними, так и внешними. Это явление можно объяснить с помощью разложения энергии Гиббса по степеням модуля вектора поляризации в рамках теории Ландау [88]:

$$G(T, P) = G_0 + \frac{1}{2} \chi(T) P^2 + \frac{1}{4} \xi(T) P^4 + \frac{1}{6} \zeta(T) P^6 + \dots \quad (1.13)$$

Здесь $\chi(T)$ -диэлектрическая восприимчивость, а $\xi(T)$ и $\zeta(T)$ – коэффициенты разложения. При этом величина макроскопического электрического поля определяется первой производной энергии Гиббса по поляризации:

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = \chi(T) P + \xi(T) P^3 + \zeta(T) P^5 + \dots \quad (1.14)$$

А обратная диэлектрическая проницаемость ($1/\varepsilon$) при условии $\varepsilon \gg 1$ приблизительно равна второй производной:

$$\frac{1}{\varepsilon(T)} \approx \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \chi(T) + 3\xi(T)P^2 + 5\zeta(T)P^4 + \dots \quad (1.15)$$

Учитывая то, что частоты всех фононов кроме мягкой моды ТО1 имеют слабую температурную динамику, соотношение Лиддана-Сакса-Теллера (1.3) можно переписать в следующем виде:

$$\omega_{TO1}^2(T) = \frac{A}{\varepsilon(T)} \quad (1.16)$$

Подставим это выражение для частоты мягкой моды в уравнение 1.15 дважды, считая, что в чистом кристалле титаната стронция нет полярных нанообластей, и $P = 0$, а в некотором поликристаллическом образце $P \neq 0$:

$$\omega_{TO1}^2(T, P) = \omega_{TO1}^2(T, 0) + A * [3\xi(T)P^2 + 5\zeta(T)P^4 + \dots] \quad (1.17)$$

Таким образом, увеличение частоты мягкой моды в керамиках и тонких пленках может быть связано с возникновением спонтанной поляризации. Пренебрегая членами высшего порядка, получим выражение для зависимости величины этого изменения от модуля поляризации:

$$\omega_{film}^2(T) - \Omega_{crys}^2(T) \propto \langle P^2 \rangle \quad (1.18)$$

Здесь ω_{film} – частота мягкой моды в пленке, Ω_{crys} – частота мягкой моды в монокристалле, а $\langle P^2 \rangle$ - усредненная поляризация.

Отметим, что в изменении диэлектрических свойств керамики и пленок нельзя исключать и роль нестехиометрии, пористости и дефектов (в том числе микротрещин).

1.5 Особенности спектров комбинационного рассеяния

В кубической фазе STO симметрия запрещает существование КР-активных мод, поэтому спектр комбинационного рассеяния кристаллического титаната стронция при комнатной температуре определяется процессами второго и высших порядков. В процессе комбинационного рассеяния первого порядка энергия и импульс одного фона на передаются рассеянному фотону. Характерный импульс фотона возбуждающего излучения достаточно мал, поэтому фонон тоже обязан иметь малый импульс, а значит, находится в центре зоны Бриллюэна. Сдвиг частоты фотона при этом может быть положительным или отрицательным, но по абсолютной величине будет соответствовать энергии фона. Знак сдвига частоты зависит от того, был ли в процессе поглощен или испущен фонон. Спектр, измеренный на частотах ниже возбуждающей частоты, называется спектром стоксового рассеяния, а на частотах выше возбуждающей частоты – антистоксового рассеяния. Поскольку акустические колебательные моды имеют нулевую частоту в центре зоны Бриллюэна, в спектре комбинационного рассеяния первого порядка они не проявляются.

Процессы высших порядков включают большее количество фононов, суммарный импульс которых так же мал. Однако индивидуальные импульсы могут быть любыми, поэтому в таких процессах могут участвовать фононы из любой точки зоны Бриллюэна, а также фононы акустических ветвей. В случае двухфононного процесса сдвиг частоты рассеянного фотона будет равен сумме частот фононов со знаками, зависящими от того, был ли фонон рожден или поглощен. Таким образом, процессы, включающие два или несколько фононов из одной ветви, приводят к сдвигу частоты, кратному собственной частоте фона. При наличии соответствующего пика первого порядка в спектре КР такие пики высших порядков называют обертонами.

Спектры чистого $SrTiO_3$

На рисунке 1.10 изображены спектры КР чистого кристалла титаната стронция. Они содержат большое количество пиков, включающих при комнатной температуре одиночные частоты 81cm^{-1} , 1038 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} и 1618 cm^{-1} , а также составляющих несколько полос рассеяния на частотах $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ и $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

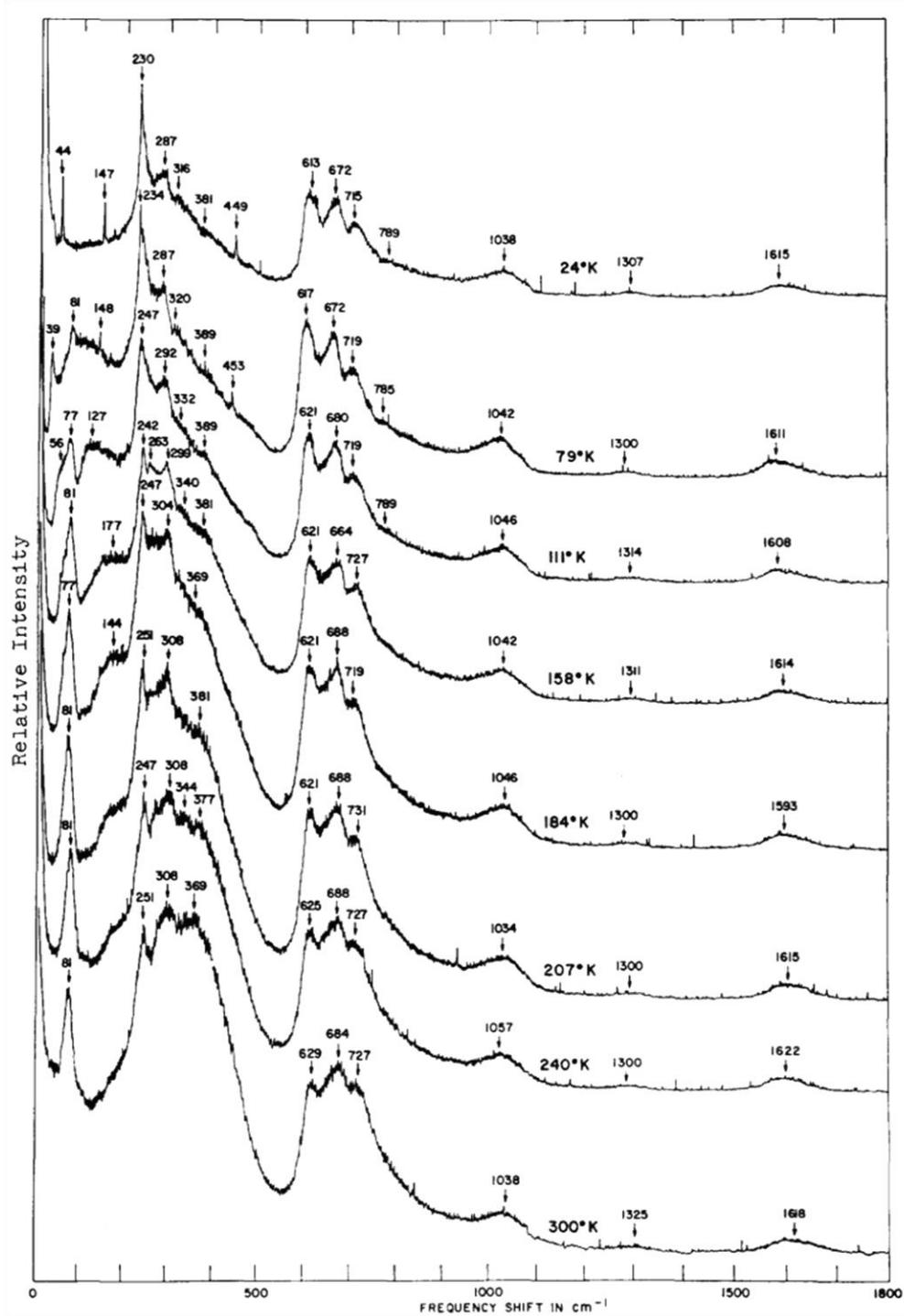


Рисунок 1.10. Спектры комбинационного рассеяния кристалла титаната стронция при температурах от 300 К до 24 К [89]

Стоит отметить, что пики на частотах 147 см^{-1} и 449 см^{-1} , появляющиеся в спектре при охлаждении ниже температуры анитферродисторсионного перехода (105 K), являются проявлениями процессов первого порядка. Их интенсивность меньше интенсивности основных линий спектра, поскольку угол поворота кислородных октаэдров в тетрагональной фазе достаточно мал, а, соответственно, и отличие решетки от кубической невелико. Подробный анализ компонент спектра КР чистого титаната стронция с идентификацией всех максимумов можно найти в работе [89]. Применительно к настоящему диссертационному исследованию гораздо важнее изменения, возникающие в КР-отклике при изменении кристалличности образца, химическом замещении атомов в решетке, механическом напряжении и других воздействиях, способных изменить диэлектрические свойства STO.

Проявление мод первого порядка в КР-спектрах.

Признаки мод первого порядка наблюдаются и в чистых монокристаллических образцах SrTiO_3 , однако при добавлении примесей их интенсивность может существенно увеличиться [90,91]. Кроме того, они могут наблюдаться даже в номинально кубической структуре перовскита, так как примесные атомы нарушают локальную симметрию кристалла относительно инверсии [91]. В твердых растворах, которые, как правило, имеют нерегулярную кристаллическую структуру нарушение симметрии может возникать также вследствие накопления зарядов на границе зерен керамики или на границах, разделяющих области разных фаз. На рисунке 1.11 изображен пример постепенного проявления мод первого порядка при увеличении концентрации примеси Pr. Спектры составов с концентрацией примеси в несколько процентов похожи на спектр чистого SrTiO_3 с добавлением слабых пиков ТО2, ТО4 и LO4 на частотах около 175 , 540 и 800 см^{-1} , соответственно. При увеличении концентрации Pr выше 10 % линии второго порядка начинают ослабевать, а моды первого порядка ТО2, ТО4, LO4 кубического SrTiO_3 и моды E_g и B_{1g} тетрагонального SrTiO_3 - доминировать, поскольку уже большая часть образца не имеет локальной

центральной симметрии. Стоит заметить, что E_g и B_{1g} моды видны и в чистом титанате стронция при температурах ниже температуры антиферродисторсионного перехода при 105 К.

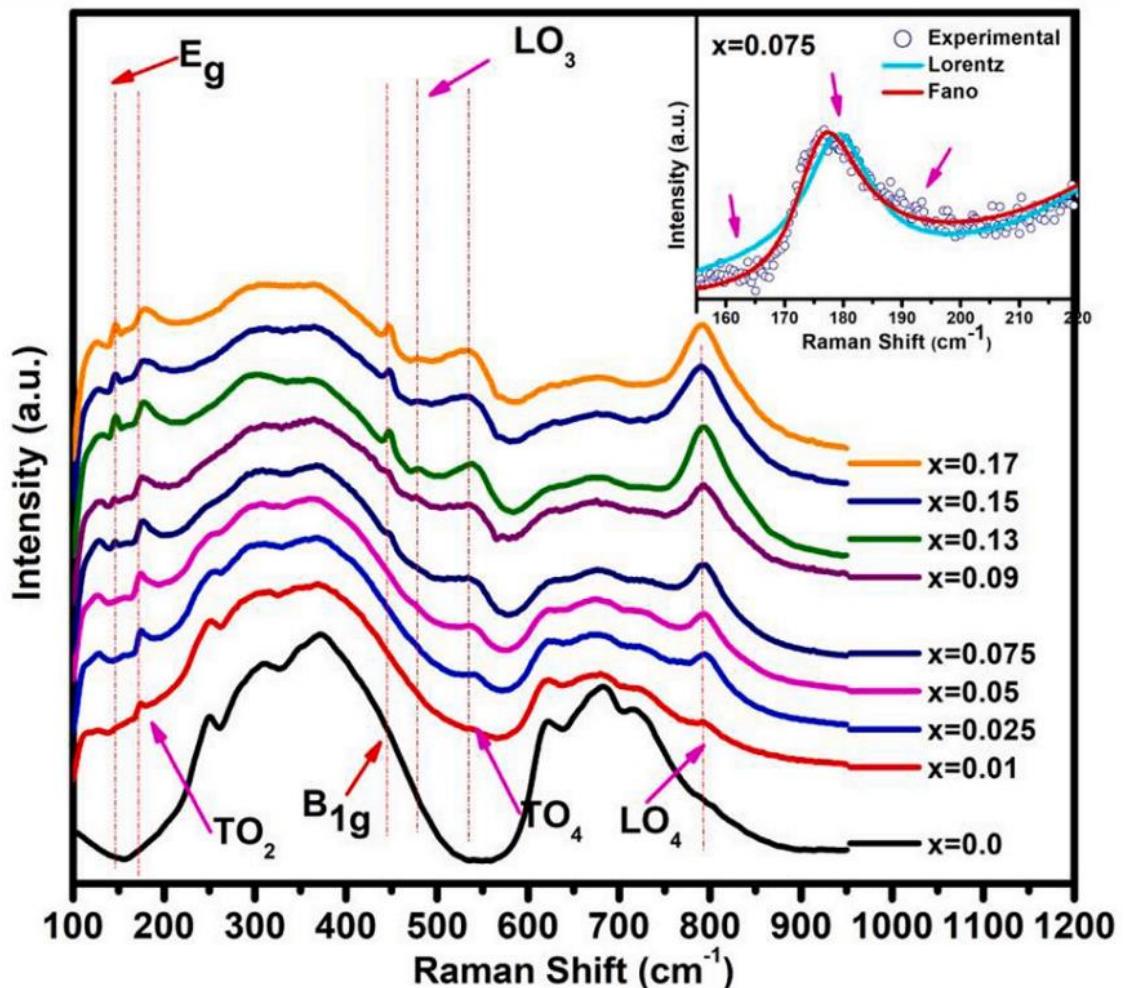


Рисунок 1.11 Спектры комбинационного рассеяния поликристаллического $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ при $x = 0 - 0.17$, измеренные при комнатной температуре [90].

Асимметрия профиля моды TO_2 .

В спектрах комбинационного рассеяния тонких пленок и объемных образцов с примесями появляющиеся линии первого порядка как правило имеют симметричную форму, которая хорошо описываются лоренцианом:

$$I(\omega) = \frac{A\Gamma\omega_0^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \Gamma\omega^2} \quad (1.19)$$

Здесь ω_0 - центральная частота, Γ – ширина линии. Однако, профиль моды TO_2 имеет ярко выраженную асимметрию (рисунки 1.11 и 1.12).

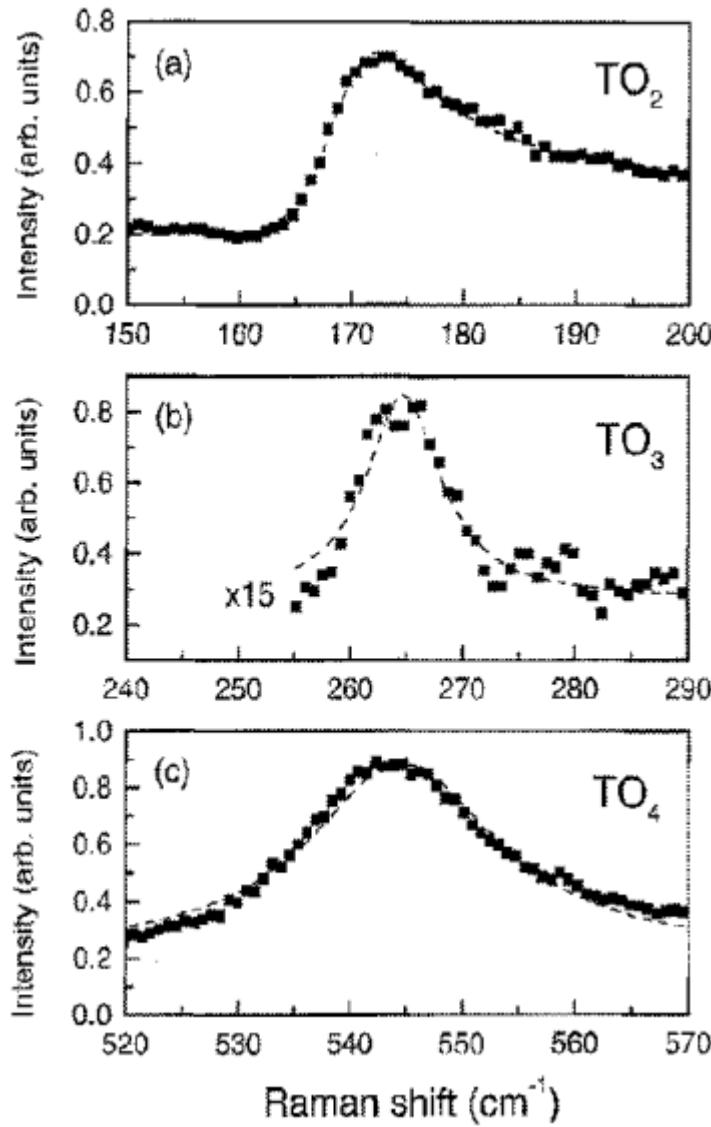


Рисунок 1.12. Сравнение формы линий ТО₂, ТО₃ и ТО₄ в КР-спектре тонкой пленки титаната стронция. ТО₂ мода имеет ярко выраженную асимметрию [88].

Такой профиль обычно связывают с эффектом Фано и описывают выражением:

$$I(\omega) = \frac{A(q + E(\omega))^2}{1 + E(\omega)^2} \quad (1.20)$$

Здесь $E(\omega) = 2(\omega - \omega_0)/\Gamma$, а q – параметр асимметрии.

Эффект Фано возникает всякий раз, когда дискретные возбуждения и широкий континуум когерентно интерферируют [92]. Этот континуум возбуждений в пленках STO является полярным, поскольку он взаимодействует только с полярным фононом ТО₂. Похожее взаимодействие наблюдается и в

допированных монокристаллах квантовых паразелектриков, таких как титанат стронция и танталат калия [93]. Флуктуации поляризации в полярных нанообластях, вызванных дефектами, были предложены для объяснения асимметрии. Считается, что эффект Фано в пленках и кристаллах STO является результатом взаимодействия фононов ТО2 с флуктуациями поляризации как раз в таких полярных нанообластях. Что касается происхождения этих областей, то вполне вероятной причиной их возникновения может быть существование примесей. Так, даже в образцах самой высокой чистоты были обнаружены примеси акцепторного типа [94]. Однако, исследования химии дефектов показывают, что существование этих примесей, а также катионной нестехиометрии часто приводит к кислородным вакансиям в титанатах [94]. Уве и др. показали, что при восстановлении名义ально чистого монокристалла STO в нем индуцируются сегнетоэлектрические области [95]. В тонких пленках, помимо катионной нестехиометрии и примесей акцепторного типа, кислородные вакансы могут также возникать из-за недостаточного окисления в процессе осаждения. Таким образом, полярные области, влекущие изменение формы профиля ТО2 моды, в пленках STO вызваны, вероятнее всего, кислородными вакансиями.

Глава 2. Экспериментальные методы исследования

2.1 Получение и характеристизация образцов

Монокристаллические образцы чистого и дopedированного титаната стронция выращивались методом зонной плавки в тиглях с оптическим нагревом на установке УРН-2-ЗП. Детальное описание установки приведено в [96]. Для кристаллизации использовались предварительно синтезированные цилиндрические керамические стержни диаметром 4 мм и длиной 90 мм. Их состав соответствовал химическим формулам SrTiO_3 и $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,98}\text{M}_{0,02})\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$. Для получения керамики использовались следующие реагенты: SrCO_3 (99% чистоты), TiO_2 (98%), Mn_2O_3 (96%), FeO (98%) и NiO (99%), а также монокристаллы SrTiO_3 в качестве затравки, предварительно выращенные методом зонной плавки. Процесс перекристаллизации керамических стержней указанных составов проводился на воздухе с линейной скоростью 10–15 мм/ч и скоростью вращения стержня 40–100 об/мин. Выбор концентрации $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$ (2 ат. %) обусловлен важностью дальнейшего сравнения с литературными данными и тем, что это минимально возможная концентрация, позволяющая находить надежные корреляции между структурой и свойствами с помощью рентгеновской дифракции. В результате были получены монокристаллические цилиндрические були длиной до 10 см и диаметром до 8 мм. Були были прозрачны в видимом свете и имели светло-желтый цвет для номинально чистого кристалла и бордовый, темно-розовый и черный цвета для монокристаллов, легированных Mn, Fe и Ni, соответственно (рисунок 2.1).

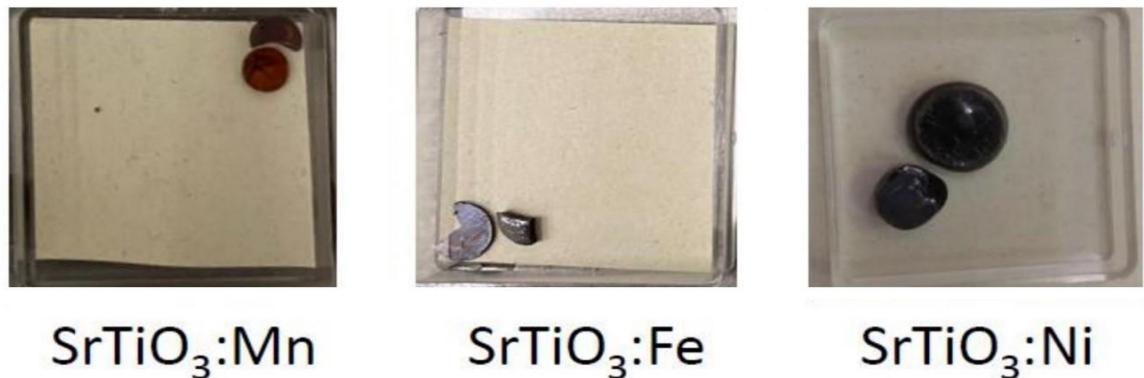
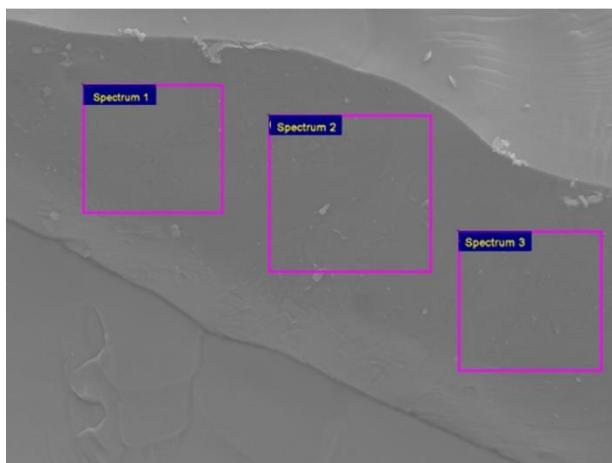


Рисунок 2.1. Фотографии допированных монокристаллов SrTiO_3 .

Энергодисперсионный (EDS) анализ был выполнен с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss Ultra 55+ и энергодисперсионного детектора Oxford Instruments X-MAX 80. На каждом образце проводилось три измерения с разных участков поверхности. Для монокристаллов SrTiO_3 , допированных Ni, микрофотография областей измерения и результаты анализа EDS-спектров представлены на рисунке 2.2. Содержание Mn, Fe и Ni, усредненное по нескольким точкам для каждого монокристалла, составляет приблизительно 4,5 ат. %, 2,5 ат. %, и 3,0 ат. %.



Spectrum	O	Ti	Ni	Sr
Spectrum 1	59.66	20.60	0.47	19.27
Spectrum 2	62.76	20.25	0.49	16.50
Spectrum 3	57.41	21.38	0.85	20.36
Average	59.94	20.74	0.60	18.71

Рисунок 2.2. Микрофотография поверхности кристалла SrTiO_3 , допированного никелем, и доля атомов стронция, титана, кислорода и никеля в нем полученные из анализа EDS-спектров.

Для диэлектрических радиочастотных измерений полированные поверхности кристаллических образцов покрывались электродами, которые были получены путем отжига серебряной пасты при температуре 773 К. Низкочастотная комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) + i\epsilon''(\nu)$ и тангенс угла

потерь $\tan \delta(v) = \epsilon''(v) / \epsilon'(v)$ измерялись на частотах 25 Гц – 1 МГц и при температурах 4,2 К – 294 К с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (Минский научно-исследовательский приборостроительный институт, Беларусь). Скорость изменения температуры и амплитуда приложенного переменного электрического поля составляли 2 – 3 К/мин и ~ 1 В/мм, соответственно.

Пленки чистого титаната стронция и пленки, допированные переходными металлами, номинальной толщиной 150 нм выращивались методом импульсного лазерного осаждения (PLD) на самодельной установке с использованием эксимерного KrF-лазера. Детальную схему установки можно найти в работе [97]. Пленки осаждались на эпитаксиально полированные подложки Al_2O_3 (0001) и MgO , приобретенные у MTI Corp., США. Для обеспечения стехиометрического содержания кислорода пленки выращивались в атмосфере кислорода при давлении 20 Па. Температура подложек поддерживалась равной 973 К во время осаждения и понижалась со скоростью ~ 5 К/мин до комнатной температуры после осаждения. Охлаждение после осаждения проводилось в той же атмосфере, что и осаждение (т. е. 20 Па кислорода). Кристаллическая структура пленок при комнатной температуре была исследована методом рентгеновской дифракции на многоцелевом дифрактометре SmartLab SE (Rigaku Corp., Токио, Япония) с использованием излучения Cu Ка. Для определения качества полученных образцов были проведены измерения в геометрии параллельного пучка и геометрии скользящего пучка (GI). Дифракционные картины, приведенные на рисунке 2.3, подтверждают то, что пленки имеют структуру перовскита, являются случайно ориентированными и поликристаллическими. Следы примесных фаз отсутствуют.

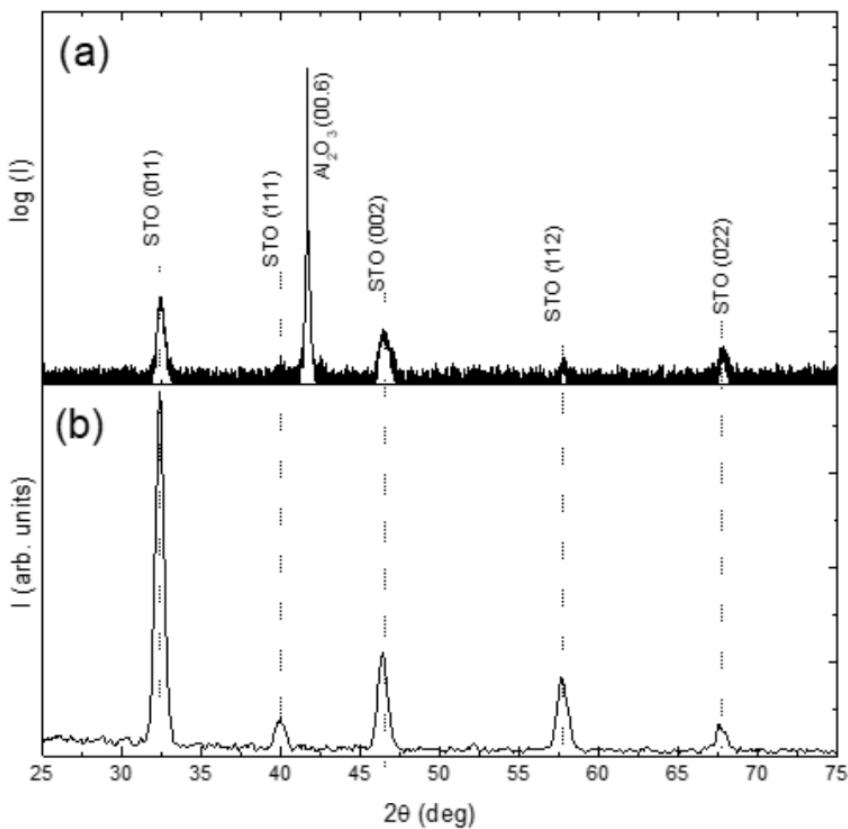


Рисунок 2.3 Пример дифракционной картины тонкой пленки титаната стронция в геометрии (а) параллельных пучков и (б) скользящих пучков

Для характеристики поверхности пленок STO:M использовалась атомно-силовая микроскопия (ACM). Измерения проводились с использованием системы AttoDry 1000 MFM, работающей в полуконтактном режиме при температуре $T = 300$ К с использованием зондов Bruker MESP-LN-V2. Типичные ACM-изображения пленок с различными примесями показаны на рисунке 2.4. На поверхности всех пленок видны окружные зерна, которые являются монокристаллическими наночастицами STO:M. Распределение наночастиц по поверхности неравномерно. В случае образцов, допированных Fe, Co, Ni, наблюдаются хорошо выраженные кластеры наночастиц (зеленые области на рисунке 2.4). На рисунке 2.4 показан средний размер частицы для различных образцов. Наименьшее значение соответствует STO:Fe (размер ≈ 50 нм), наибольшее соответствует STO:Ni (размер ≈ 80 нм)

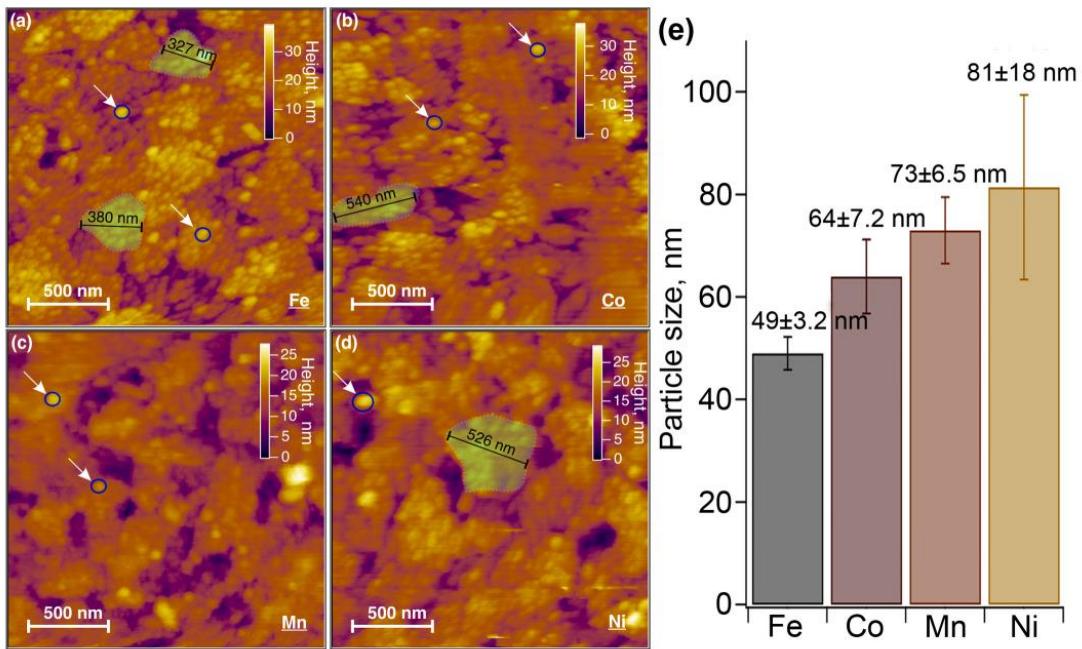


Рисунок 2.4 ACM-изображения пленок STO:M, M = Co (а), Fe (б), Mn (в), Ni (г). Размер скана 2×2 мкм². Синие круги, показанные стрелками, обозначают отдельные наночастицы STO:M. Зеленые прозрачные области соответствуют кластерам наночастиц. Панель (е): средний размер частиц различных образцов.

2.2 Инфракрасная Фурье-спектроскопия

Основное преимущество оптических методов, таких как инфракрасная Фурье-спектроскопия, состоит в том, что анализ спектров позволяет определить не только суммарный фононный вклад в статическую диэлектрическую проницаемость, но и частоты фононных мод, а также отдельный вклад каждой из них.

Интенсивное поглощение в дальней инфракрасной области спектра не позволяет достоверно измерить спектры пропускания массивных образцов кристаллов и керамик STO. Толщина образца, при которой не происходит

насыщения поглощения в диапазоне частот, покрывающем фононные моды, не превосходит 10 мкм. Получение настолько тонких пластин путем уменьшения толщины макроскопических образцов представляет большую техническую сложность, а свойства тонких пленок существенно зависят от метода нанесения и подложки. Поэтому с точки зрения определения диэлектрических свойств наиболее доступными и информативными оказываются спектры отражения (примеры на рисунках 1.5 и 3.2). Однако, имея в распоряжении только коэффициент отражения невозможно строго вычислить диэлектрическую проницаемость материала, поскольку она имеет две компоненты – действительную и мнимую. Оценка диэлектрической проницаемости при этом, как правило, проводится одним из двух способов. Первый заключается в подгонке к экспериментальным данным модельного спектра отражения, рассчитанного на основе диэлектрической модели (например, факторизованная модель (1.2)). Недостатком этого метода является множественность вариантов описания одного и того же спектра. Второй способ основан на соотношениях Крамерса-Кронига [98], связывающих частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Подробно алгоритм вычисления описан в работе [98]. Для определения значений обеих компонент на некоторой частоте нужно вычислить интеграл от некоторой функции коэффициента отражения. Ключевой особенностью вычислений являются пределы интегрирования – от 0 до бесконечности. Поэтому главным источником погрешности этого способа является конечность частотного диапазона экспериментального спектра отражения. Также результаты существенно менее достоверны вблизи границ этого диапазона.

В данном исследовании для измерения спектра отражения кристаллов титаната стронция использовался инфракрасный Фурье-спектрометр Bruker Vertex 80v. Его принципиальная схема изображена на рисунке 2.5. Основным элементом Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона. Пучок света из источника, прошедший через фокусировочное зеркало и внутреннюю апертуру (APT), направляется на делитель (BMS). Часть излучения проходит сквозь делитель и отражается от неподвижного зеркала, а вторая – отражается от делителя и

попадает на подвижное зеркало. Далее результат интерференции этих двух лучей с помощью параболических зеркал направляется в камеру с образом, а оттуда на детектор, который регистрирует интенсивность падающего излучения как функцию разности хода между этими лучами. Зависимость интенсивности от разности хода называется интерферограммой. Чтобы получить из интерферограммы частотный спектр интенсивности излучения, необходимо произвести преобразование Фурье:

$$I(\Delta) = \int I(\Delta, k) dk = \int I(k)(1 + \cos(k\Delta)) dk \quad (2.1)$$

$$I(k) = (A) \int I(\Delta) \cos(k\Delta) d\Delta \quad (2.2)$$

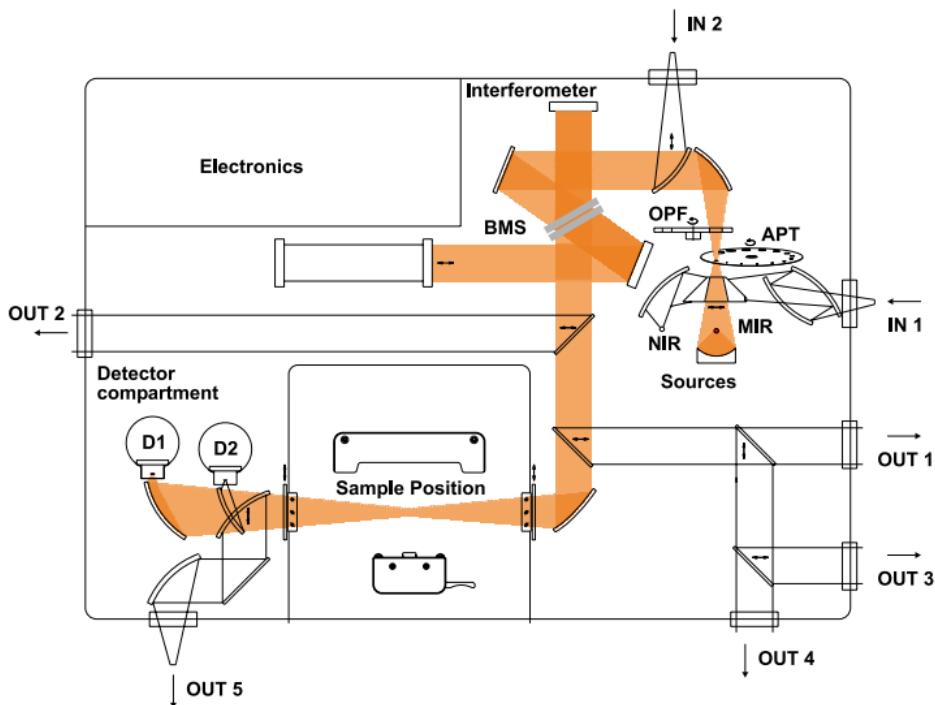


Рисунок 2.5. Схема Фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v.

Основной источник погрешности при таком подходе – ограниченный частотный диапазон работы элементов оптической схемы – источника, детектора и делителя пучка. В данном исследовании измерения проводились в дальнем инфракрасном диапазоне частот ($30 - 1000 \text{ см}^{-1}$), поэтому были использованы стержень из карбида кремния (GLOBAR) в качестве источника, полупроводниковый болометр в качестве детектора и пленка тонкого полиэтилентерефталата (майлара) в качестве делителя пучка.

Анализ спектров коэффициента отражения производился путем подгонки параметров факторизованной модели диэлектрической проницаемости (формула 1.2).

2.3 Терагерцевая спектроскопия с временным разрешением

Терагерцевый диапазон частот ($2 - 90 \text{ см}^{-1}$) является центральным в изучении механизмов формирования диэлектрического отклика титаната стронция, поскольку именно в этом диапазоне находится частота его сегнетоэлектрической мягкой моды. Импульсная терагерцевая спектроскопия с временным разрешением (THz-TDS) – уникальный квазиоптический метод, позволяющий непосредственно измерить не только спектр амплитуды электромагнитного сигнала, но и спектр его фазы. Это позволяет вычислить обе компоненты диэлектрической проницаемости (действительную и мнимую) не используя дополнительным приближений.

В данном диссертационном исследовании для измерения спектров в терагерцовом диапазоне частот был использован спектрометр TeraView TPS 3000 (рисунок 2.6). Главным элементом этого спектрометра является волоконный фемтосекундный эрбьевый лазер C-Fiber 780 производства компании Menlo. Рабочая длина волны лазера 1560 нм. Сгенерированные лазером импульсы проходят через удвоитель частоты, изменяющий их длину волны до 780 нм при длине импульса $<100 \text{ фс}$ и средней мощности 100 мВт. Далее импульсы делятся с помощью светоделительного куба на два пучка, один из которых проходит через медленную линию задержки, а другой через быструю линию задержки. Медленная линия позволяет изменять разность хода пучков на величину до 300 ps, однако делает это сравнительно медленно сравнительно медленно. Быстрая линия

задержки представляет собой вращающуюся с частотой 30 Гц призму, позволяющую изменять задержку быстро, но в пределах 50 ps. После прохождения линий задержки импульсы попадают на излучающую (PC emitter) и детектирующую (PC receiver) фотопроводящие антенны, находящиеся в камере с образцом. Обе антенны представляют собой подложки из арсенида галлия с напыленными на них, с одной стороны, металлическими электродами, между которыми есть зазор шириной в несколько микрометров.

Лазерный импульс, попадающий на излучающую antennу, забрасывает электроны GaAs в зону проводимости. В случае если к напыленным на подложку контактам подведено внешнее электрическое напряжение, электроны, ускоряясь, генерируют электромагнитный импульс. Длина импульса и, соответственно, диапазон частот в нем зависят от времени жизни зарядов. В использованном спектрометре материал фотопроводящей антенны и геометрические параметры электродов подобраны так, чтобы длина импульса была примерно равна 0.5 пс, а диапазон частот перекрывал терагерцовую область. Второй лазерный импульс попадает на детектирующую antennу, в которой так же появляются носители заряда с высокой подвижностью. Роль ускоряющего напряжения при этом выполняет электрическое поле терагерцевого импульса. Заряд, проходящий между контактами детектирующей antennы, в таком случае пропорционален напряженности поля терагерцевого импульса в момент прихода лазерного импульса. Таким образом, путем изменения разности хода между двумя фемтосекундными лазерными импульсами осуществляется сканирование временного профиля напряженности терагерцевого сигнала.

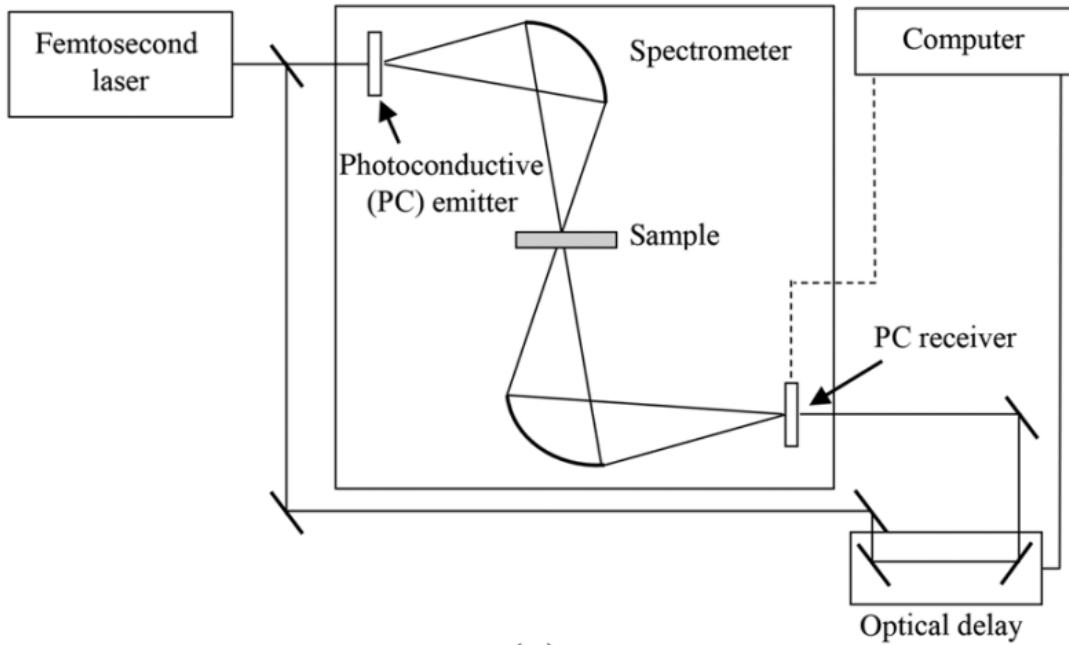


Рисунок 2.6. Принципиальная схема терагерцового спектрометра с временным разрешением Teraview TPS Spectra 3000.

Для получения частотного спектра излучения выполняют преобразование Фурье временного профиля импульса, прошедшего через образец. Комплексный коэффициент пропускания вычисляют с помощью деления:

$$E(\omega) = A(\omega)e^{i\varphi} = \frac{1}{2\pi} \int dt E(t)e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

$$Tr = \frac{E_{sample}(\omega)}{E_{reference}(\omega)} \quad (2.4)$$

Зависимость комплексного коэффициента пропускания образца от функции диэлектрического отклика материала определяется геометрией образца. Так, в простейшем случае плоскопараллельной пластинки, используя формулы Френеля для коэффициентов отражения и прохождения света сквозь границу раздела сред, можно получить следующее выражение:

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (2.5)$$

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (2.6)$$

$$\gamma_i = 2\pi n_i \cdot d_i / \lambda \quad (2.7)$$

$$Tr_1 = \frac{t_{01} \cdot t_{10} * e^{i\gamma_1}}{1 + r_{01} \cdot r_{10} * e^{i2\gamma_1}} \quad (2.8)$$

Здесь n_i и d_i – комплексный показатель преломления и толщина i -ой среды, а t_{ij} и r_{ij} – коэффициенты пропускания и отражения границы при переходе излучения из среды i в среду j . В выражении 2.8 для коэффициента пропускания среда 0 как правило вакуум или прозрачный газ, имеющий показатель преломления близкий к единице, среда 1 – исследуемый образец, а γ_i - набег фазы при прохождении сквозь образец.

Таким образом, численно решая уравнение 2.8 относительно n_1 при каждой частоте можно получить спектр показателя преломления материала. Диэлектрическая проницаемость немагнитных материалов равна квадрату показателя преломления:

$$\varepsilon = n^2 \quad (2.9)$$

Несколько сложнее представляется задача определения диэлектрических характеристик двусторонний образцов, например, тонкой пленки на прозрачной подложке. Следуя похожим рассуждениям (подробно описаны, например, в [99]), можно получить формулу для коэффициента пропускания:

$$Tr_2 = \frac{t_{01} \cdot t_{12} \cdot t_{20} \cdot e^{i\gamma_1} \cdot e^{i\gamma_2}}{(1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{i2\gamma_1}) + (r_{12} + r_{01} \cdot e^{i2\gamma_1}) \cdot r_{20} \cdot e^{i2\gamma_2}} \quad (2.10)$$

Здесь индекс 0 означает внешнюю среду, а индексы 1 и 2 – два слоя образца. Это выражение гораздо сложнее и требует некоторой аккуратности при математической обработке. В первую очередь, помимо неизвестного показателя преломления исследуемого материала, коэффициент пропускания теперь зависит еще и от свойств подложки. В дополнение к измерению спектров пленки на подложке необходимо измерить спектры диэлектрической проницаемости чистой подложки. Если спектр диэлектрической проницаемости подложки имеет особенности на тех же участках спектра, что и исследуемый материал, то разделить их будет практически невозможно. Поэтому в качестве подложки в данном исследовании использовались сапфир и оксид магния, имеющие незначительную

дисперсию в диапазоне $5 - 100 \text{ см}^{-1}$. Также, поскольку толщина подложки как правило много больше толщины пленки, даже небольшие расхождения в определении её характеристик, вызванные несовпадением геометрии или температуры измерения, оказывают большое влияние на результат решения уравнения 2.10. Поэтому измерения свойств подложек происходило в одном криостате вместе с пленками в одном цикле охлаждения.

Полученные спектры тонких пленок были промоделированы с помощью одиночного лоренциана для линий поглощения:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon\omega_0^2}{\omega_0^2 - i\omega\gamma - \omega^2} \quad (2.11)$$

Применимость модели обусловлена хорошим совпадением модельных спектров и эксперимента.

2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния кристаллических образцов были измерены с помощью конфокального рамановского микроскопа Horiba LabRAM HR Evolution (HORIBA Ltd., Киото, Япония) в геометрии обратного рассеяния с длиной волны возбуждения 532 нм. Плотность мощности возбуждения составляла $\sim 130 \text{ кВт/см}^2$ с площадью пятна примерно $1,8 \text{ мкм}^2$. Дифракционная решетка с частотой штрихов 600 ед./мм использовалась для измерения спектров в диапазоне частот от 50 до 1700 см^{-1} . Каждый спектр усреднялся по 10 повторениям с временем накопления сигнала 20 с. Образцы проверялись на однородность путем измерения

спектров в разных точках на поверхности, и разница спектров была незначительной. Низкотемпературные измерения проводились в азотном криостате Linkam FTIR600 с окнами из ZnSe и встроенной системой контроля температуры.

Глава 3. Влияние допирования переходными металлами на динамику мягкой моды в кристаллах титаната стронция

Установление внутренних механизмов формирования диэлектрических, механических и оптических свойств веществ невозможно без детального исследования их микроскопической структуры. Титанат стронция как правило используется в виде кристаллов, керамик, тонких пленок или наночастиц, однако не все эти формы позволяют изучить влияние химического замещения на кристаллическую структуру с достаточной точностью. Классическим методом, дающим наиболее общие сведения о кристаллической решетке вещества, является монокристальная рентгеновская дифракция.

3.1 Кристаллическая структура $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Fe}$)

На рисунке 3.1 изображены проекции обратного пространства и карты остаточной электронной плотности кристаллов SrTiO_3 , допированных 2 ат. % Mn, Fe и Ni. Соответствующие измерения были проведены при комнатной температуре. Следов примесных фаз, в том числе оксидов переходных металлов, нами не обнаружено. Все исследованные кристаллы имеют кубическую структуру перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Чистый титанат стронция имеет

постоянную решетки $a=3,90410(6)$ Å. Допиривание переходными металлами приводит к небольшому увеличению параметра решетки, причем наибольшие изменения ($\sim 0,14\%$) наблюдаются для кристаллов, легированных Ni и Fe (таблица 3.1). Уточнение заселенности катионных позиций в образцах подтверждает замещение $M \rightarrow Ti$ только в пределах В-подрешетки структуры перовскита, тогда как А-подрешетка, занятая стронцием, остается строго стехиометрической в пределах стандартного отклонения.

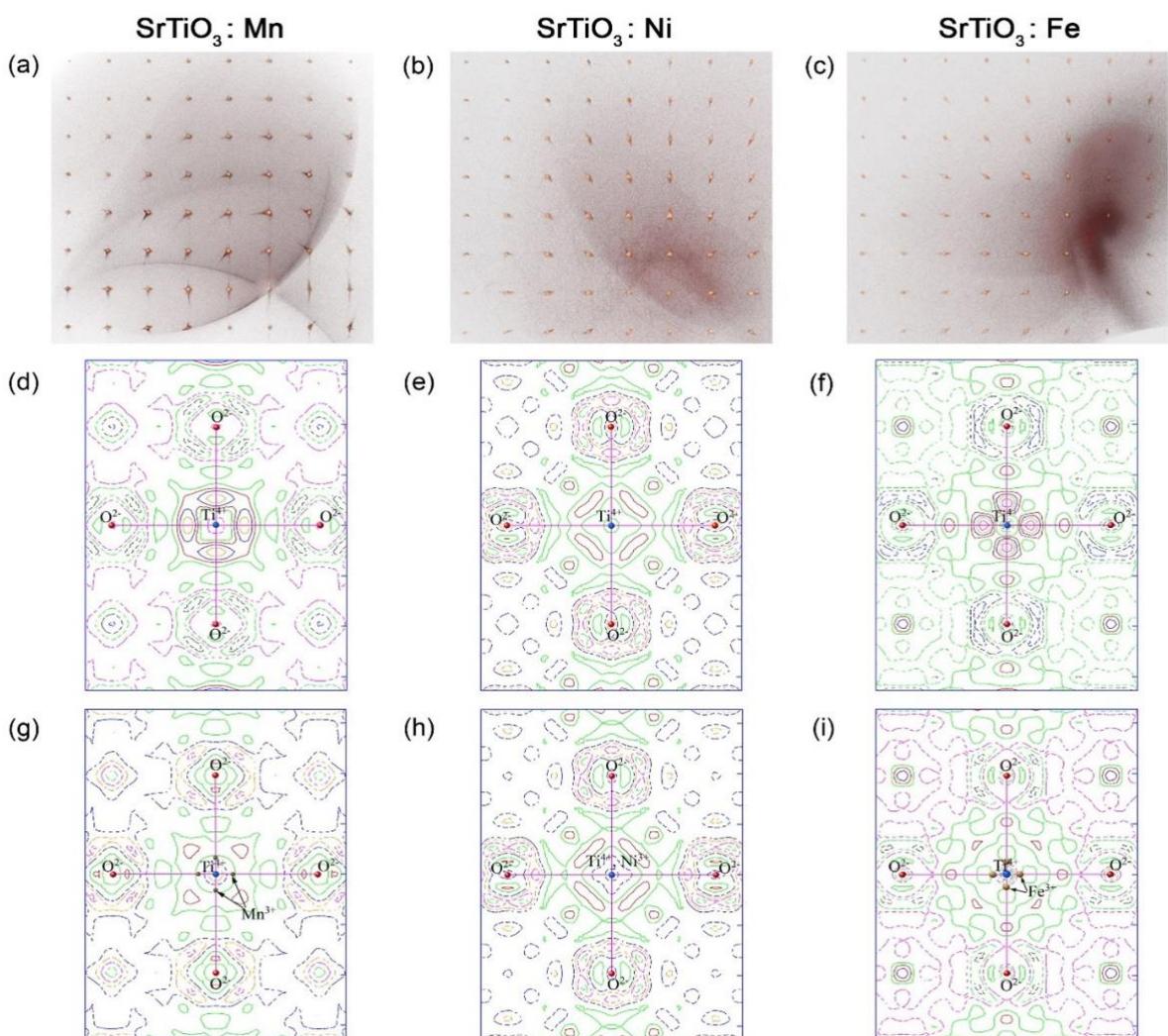


Рисунок 3.1. (a-c) Картинки дифракции, полученные преобразованием 1200 экспериментальных кадров, измеренных для монокристаллов STO:M ($M = Mn, Ni$ и Fe , 2 ат. %) при 293 К. (d-i). Карты распределения остаточной электронной плотности монокристаллов STO:Mn (d, g), STO:Ni (e, h) и STO:Fe (f, i) без (d-f) и с (g-i) катионами M в указанных позициях (нецентральные для Mn и Fe и центральные для Ni). На панелях d и f отчетливо видно наличие остаточной электронной плотности вне центра октаэдра, что указывает на нецентральное положение атомов Mn и Fe , в то время как для атомов Ni таких признаков нет. Отрицательные изолинии обозначены пунктирными линиями, положительные — сплошными линиями. Шаг изолиний составляет $0,1$ е/Å³.

Замещение ионов титана на ионы марганца в кристаллической решетке SrTiO_3 приводит к образованию остаточных максимумов электронной плотности, смещенных относительно центра октаэдра (рисунок 3.1 d). Прецизионное уточнение структуры ($\text{GOF} = 1,193$) по модели со смещением катионов Mn по направлению к случайному соседнему атому кислорода показало, что позиция Вайкоффа Mn 6f смещена на $0,33(10)$ Å от позиции Вайкоффа 1b, занимаемой катионами Ti. В такой модели остаточные максимумы на картах электронной плотности отсутствуют, что свидетельствует о корректности её применения (рисунок 3.1 g). Заселенность позиции Mn составляет примерно 3%, тогда как заселенность позиций кислорода составляет 99,0%, что означает присутствие небольшого количества кислородных вакансий (VO).

Таблица 3.1. Параметры кристаллов STO с примесями Mn, Fe и Ni

Состав	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$	SrTiO_3
Молекулярная масса	183.64	183.70	183.38	183.48
Пространственная группа	$Pm\bar{3}m, 221$			
a (Å)	3.90957(3)	3.90961(3)	3.90663(3)	3.90410(6)
V (Å ³)	59.757(1)	59.759(1)	59.622(1)	59.506(3)
Размер образца (мм ³)	0.059×0.053×0.041	0.127×0.114×0.067	0.121×0.094×0.083	0.114×0.080×0.066

Замещение атомами Ni демонстрирует противоположную тенденцию, т. е. в модели, где все катионы В-подрешетки занимают центральное положение в кислородных октаэдрах, остаточных максимумов электронной плотности вне центральной позиции нет (рисунок 3.1 e). Помещение Ni в центр октаэдра не приводит к заметным изменениям в распределении электронной плотности. Это означает, что катионы Ni при замещении катионов титана остаются в центре октаэдров, заселяя позицию Вайкоффа 1b (рис. 3.1 h). Этот вывод согласуется с результатами EXAFS-исследования, проведенного Случинской и др. [100], которые обнаружили, что в твердых растворах $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ никель заселяет

центральную позицию, и его степень окисления близка к Ni^{4+} . Однако, результаты EXAFS и ЭПР для гидротермально синтезированных образцов [101] и монокристаллов [102,103] показывают, что степени окисления Ni^{3+} или Ni^{2+} также возможны. Стоит заметить, что любое зарядовое состояние, кроме Ni^{4+} , требует образования вакансий, компенсирующих заряд, например $\text{Ni}^{3+}-\text{VO}$, что приводит к значительному искажению со смещением Ni^{3+} от VO на $\sim 0,33 \text{ \AA}$ [103]. Это значение сопоставимо со смещением Mn, отчетливо детектируемым в измерениях монокристальной дифракции, однако никаких признаков смещенного положения для Ni, а также дефицита кислорода в исследованном монокристалле не наблюдается.

Замещение Ti на Fe в монокристаллах STO приводит к промежуточному результату между смещенным положением ионов Mn и центральным положением ионов Ni. С одной стороны, как и в случае с Mn, на карте остаточной электронной плотности в модели без ионов примеси имеются максимумы, смещенные на $\sim 0,25(5) \text{ \AA}$ от центра (рисунок 3.1 f). С другой стороны, размещение катионов Fe в максимумах ухудшает общее качество моделирования структуры (тепловые параметры колебаний становятся отрицательными), а учет Fe в центральном положении оставляет дополнительные максимумы остаточной электронной плотности практически неизменными. Поэтому уточнение структуры проводилось с ручным подбором весовой схемы. В результате пик электронной плотности исчез, что указывает на нецентральное положение Fe (рис. 3.1 i). Однако нельзя с уверенностью утверждать (как и в случае STO:Mn), смещена ли примесь Fe от центра или нет в пределах точности экспериментальной процедуры. Неоднозначная картина смещения Fe в кристалле $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}$ следует из выраженной тенденцией к существованию в твердых растворах $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ железа в разных валентных состояниях Fe^{3+} и Fe^{4+} . При этом доли Fe^{3+} и Fe^{4+} зависят от общей концентрации примеси x [104]. Локальные искажения вокруг Fe^{3+} в основном связаны со скомпенсированными кислородными вакансиями, количество которых увеличивающиеся с ростом x [105], в то время как замещение Ti^{4+} на Fe^{4+} ведет к ослаблению эффекта Яна-Теллера с ростом x [106].

3.2 Фононные моды в ИК и КР спектрах

Для выявления детальной картины динамики решетки в кристаллах с различными примесями использовались данные терагерцовой, инфракрасной спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. Колебательное представление кубического перовскита содержит три ИК-активных фона F_{1u} и один неактивный F_{2u}. Таким образом, в ИК-спектрах кубических кристаллов STO:M (M = Mn, Ni и Fe, 2 ат. %) могут проявляться только три трижды вырожденные полярные моды с симметрией F_{1u} (для каждой моды имеются поперечные (TO) и продольные (LO) фононы), в то время как все линии комбинационного рассеяния первого порядка запрещены по симметрии.

На рисунке 3.2 представлены объединенные ТГц-ИК спектры коэффициента отражения R для кристаллов STO:M (M = Mn, Ni и Fe, 2 ат. %), при комнатной температуре. Непосредственно измерены были спектры отражения в диапазоне частот дальнего ИК (70 – 1000 см⁻¹) и спектры пропускания в терагерцовом диапазоне частот (5 – 40 см⁻¹). После этого коэффициент отражения, действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости в терагерцовом диапазоне были напрямую вычислены из комплексного коэффициента пропускания. Спектр диэлектрической проницаемости в ИК-диапазоне был получен путем моделирования спектра отражения.

Прежде всего нужно отметить, что все спектры имеют типичные для кристаллов STO особенности и характеризуются наличием трех основных линий [36,46,85] с частотами: $\nu_{TO1} = 88 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{LO1} = 175 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{TO2} = 175 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{LO2} = 266 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{TO4} = 545 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{LO4} = 795 \text{ см}^{-1}$ для мод Слетера, Ласта и Акса, соответственно. Все спектры практически совпадают на частотах $\nu >$

150 cm^{-1} ; только в случае STO:Ni заметна тенденция к расщеплению пиков при $\nu \sim 275 - 480 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu \sim 525 - 790 \text{ cm}^{-1}$.

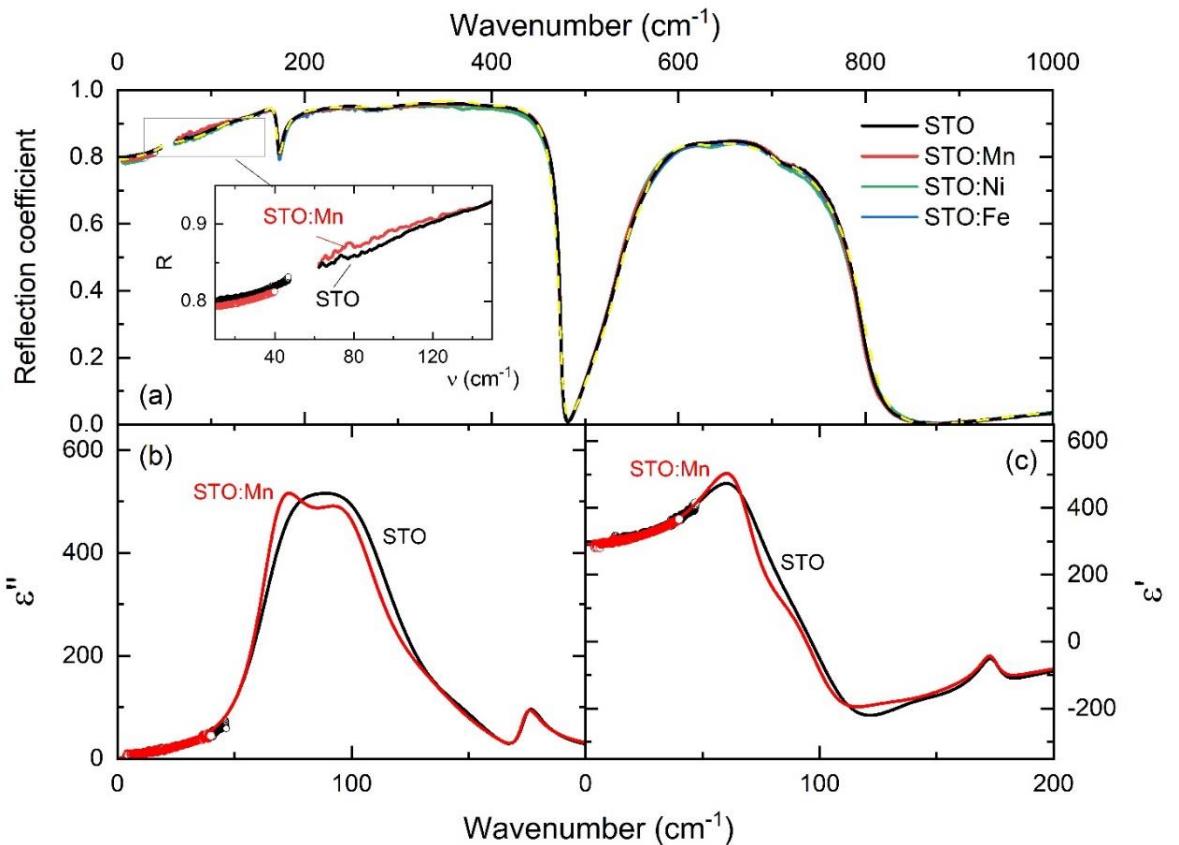


Рисунок 3.3. Спектры коэффициента отражения и действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости допированных кристаллов SrTiO_3 при комнатной температуре.

Как видно из рисунка 3.2, основная разница наблюдается в низкочастотной области спектра ($\nu < 150 \text{ cm}^{-1}$), где находится мягкая сегнетоэлектрическая мода (TO1) титаната стронция. Различия в поведении мягкой моды особенно важны, поскольку ее температурная динамика практически полностью определяет низкочастотный диэлектрический отклик кристаллов STO из-за их предельно низкой диэлектрической дисперсии в промежуточном микроволновом диапазоне частот [107]. Спектр коэффициента отражения $R(\nu)$ в области мягкой моды кристаллаированного Ni такой же, как и в чистом STO, тогда как спектр STO:Mn существенно отличается. Кристалл, дopedированный Fe, занимает промежуточное положение между двумя крайними случаями с небольшим (в пределах экспериментальной погрешности) увеличением значений $R(\nu)$ относительно спектра $R(\nu)$ чистого STO. Такое разделение по типу низкочастотной

части объединенных ТГц-ИК спектров коррелирует с результатами рентгеновской монокристальной дифракции, где атомы Ni занимают центр октаэдра, Mn сильно смещен, а смещения атомов Fe из центра октаэдров меньше по амплитуде и менее выражены. Поскольку значение коэффициента отражения сильно чувствительно к величинам диэлектрических параметров, наблюдаемое отклонение кривой $R(v)$ кристалла STO:Mn на низких частотах указывает на существенное влияние допирования на характеристики мягкой моды.

Нужно отметить, что связь мягкой моды с прыжковыми релаксационными процессами (hopping) типична для многих неупорядоченных систем [5,108,109] и приводит к изменению фононного вклада в диэлектрическую проницаемость, как в STO с замещением Mn^{2+} в A-подрешетке [110]. В исследуемом кристалле STO:Mn наблюдается очень похожее температурное поведение мягкой моды. При этом низкочастотный фонон приобретает более сложную двойную структуру с расщеплением частот и перераспределением интенсивности (рис. 2б), что наглядно свидетельствует об изменении внутреннего (фононного) диэлектрического отклика.

На рисунке 3.3 представлены спектры комбинационного рассеяния монокристаллов STO:M, измеренные при комнатной температуре, которые демонстрируют наличие полос рассеяния в четырех основных частотных диапазонах: $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, около 1000 cm^{-1} и около 1600 cm^{-1} . Спектральный отклик определяется многофононными процессами рассеяния второго и высшего порядков, и все самые интенсивные особенности характерны для хорошо известных спектров комбинационного рассеяния монокристалла STO [85,89]. Поэтому далее особое внимание будет уделено более слабым сигнатурам, присущим спектрам кристаллов с примесями. Спектры комбинационного рассеяния монокристалла STO, легированного Ni, характеризуются появлением пика на частоте $v = 666\text{ cm}^{-1}$. То, что появление этого пика связано с примесью и то, что он отсутствует в чистом STO и в других образцах подтверждается наличием в спектре STO:Ni пиков рассеяния с двукратной и трехкратной частотой

(рисунок 3.4). Даже если бы возбуждение с такой частотой присутствовало в других образцах, сливаясь с другими компонентами полосы рассеяния 600-800 cm^{-1} , то пики с кратными частотами все равно были бы заметны.

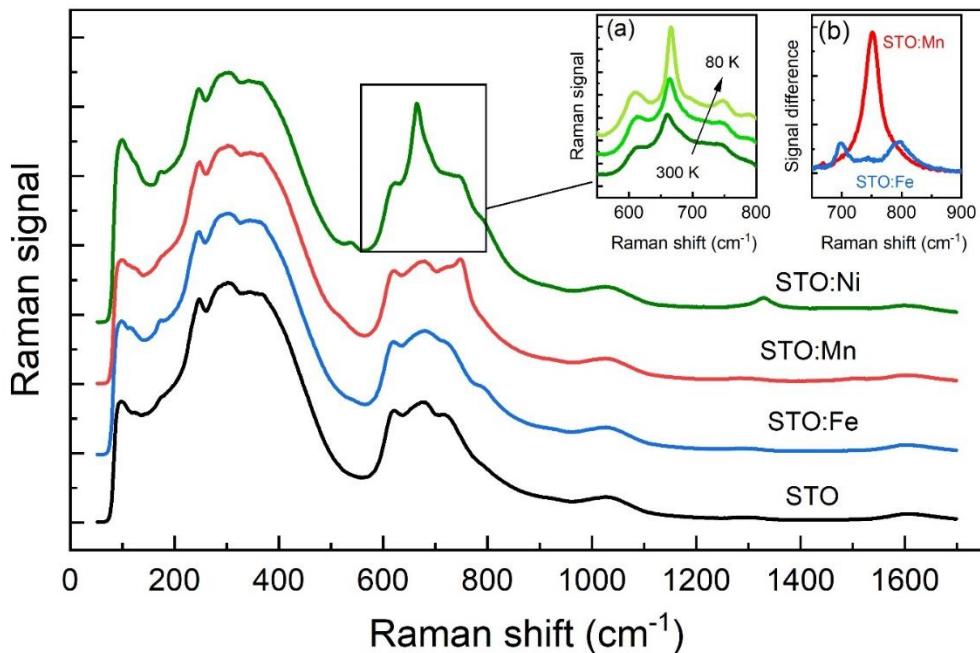


Рисунок 3.3. Спектры комбинационного рассеяния допированных кристаллов SrTiO_3 при комнатной температуре. Вставки показывают температурную зависимость формы характерной линии рассеяния STO:Ni и дополнительные примесные линии в спектрах рассеяния STO:Mn и STO:Fe.

Для кристаллов семейства перовскитов моды растяжения, в частности, искажения типа Яна-Теллера, доминируют в высокочастотной области спектра [111–113]. Этот тип локальных колебаний проявляется в спектрах КР во многих системах с электронно-вырожденными октаэдрическими комплексами, включая такие кристаллы, как LaMnO_3 [111], TbMnO_3 [114], LaCoO_3 [115], CaRuO_3 [116] и многие другие. Наиболее близким примером для сравнения является полностью окисленный $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (т.е. с ионами Fe^{4+}), демонстрирующий локальное Ян-Теллеровское искажение [106,117].

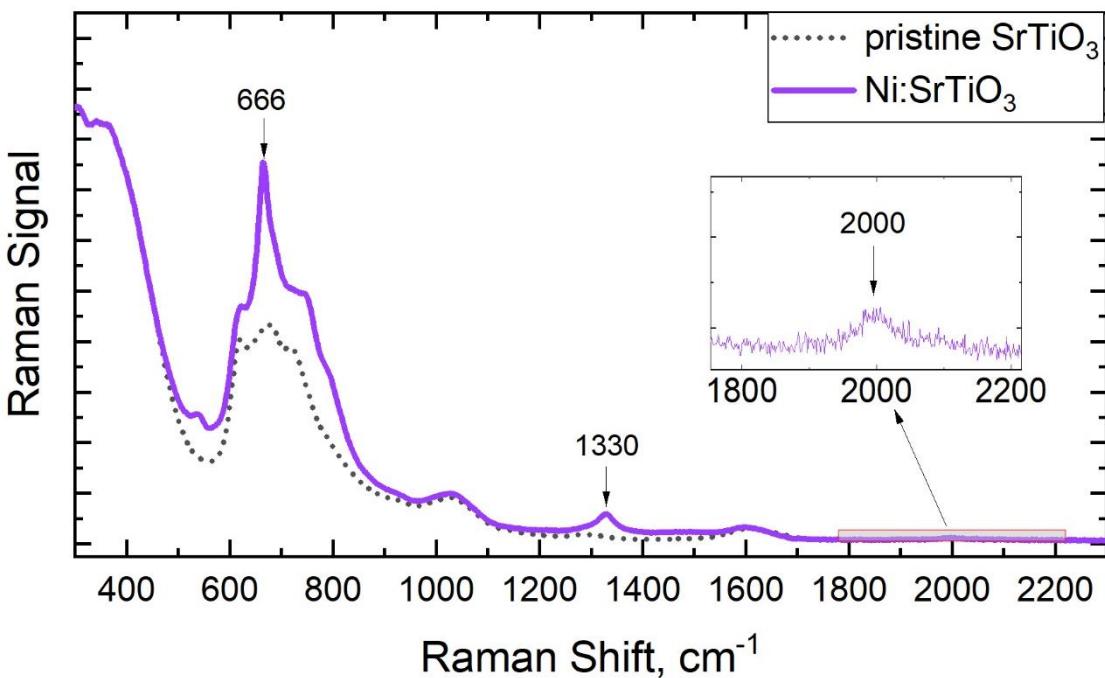


Рисунок 3.4. Сравнение спектров комбинационного рассеяния при комнатной температуре кристалла STO:Ni и чистого STO. Острый пик на 666 cm^{-1} сопровождается двумя слабыми пиками на 1330 cm^{-1} и 2000 cm^{-1} .

В спектрах комбинационного рассеяния этого соединения наблюдается появление и увеличение интенсивности линии 690 cm^{-1} с уменьшением концентрации примеси. Такое поведение объясняется тем, что при низких концентрациях Fe делокализация d-электронов не происходит, и эффект Ян-Теллера не подавляется. Однако в аналогичных восстановленных образцах $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$, где ионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} и сопряжены с кислородными вакансиями, эта специфическая линия не наблюдается [106]. Более того, температурное поведение этой линии, являющейся сигнатурой локального ян-теллеровского искажения в перовскитах, в нашем случае хорошо согласуется с ситуацией в рассмотренном примере: при охлаждении интенсивность линии заметно увеличивается, а ее ширина уменьшается (рис. 3.3, вставка а). Это указывает на возможную ян-теллеровскую природу локального искажения в монокристалле STO:Ni, т. е. подразумевается наличие ионов никеля Ni^{3+} . В то же время отсутствие явных признаков увеличения интенсивности этого колебания по сравнению с чистым STO свидетельствует об отсутствии ян-теллеровских

локальных искажений в монокристаллах STO:Mn и STO:Fe, что исключает значительное количество ионов Mn^{3+} и Fe^{4+} .

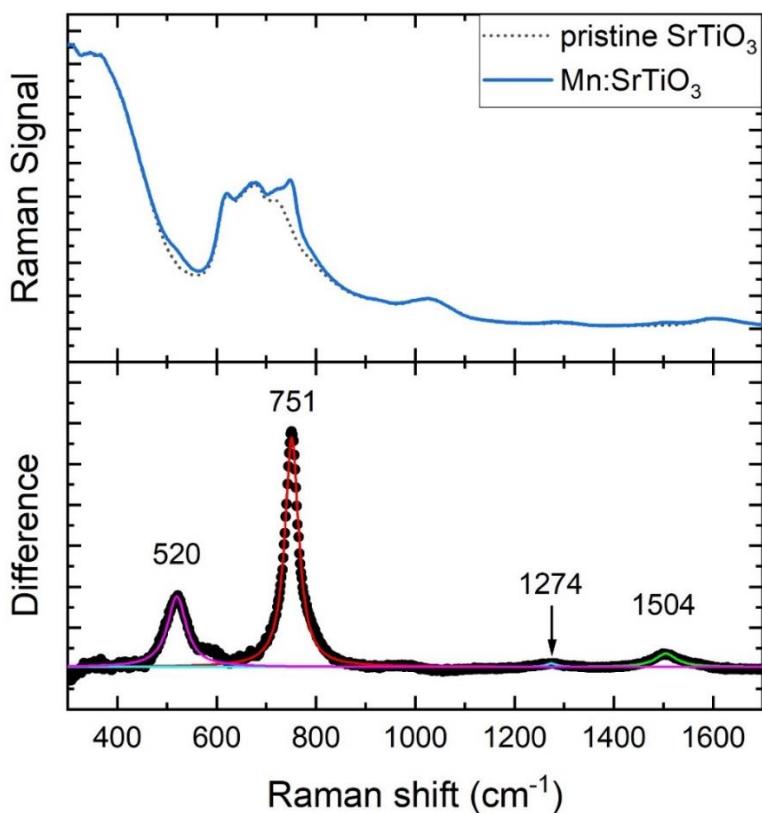


Рисунок 3.5. (сверху) Сравнение спектров комбинационного рассеяния при комнатной температуре кристалла STO:Mn и чистого STO. (внизу) Разница двух спектров, аппроксимированная четырьмя лоренцевыми пиками. Центральные частоты двух самых сильных линий составляют $\nu_1 = 520 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 751 \text{ см}^{-1}$, в то время как две другие составляют 1274 (близко к $\nu_1 + \nu_2$) и 1504 (близко к $2\nu_2$).

Отличительной особенностью спектров КР монокристалла STO:Mn является наличие дополнительных возбуждений на частотах 520 см^{-1} и 751 см^{-1} . Несмотря на их малую интенсивность, точность эксперимента позволила провести количественное сравнение спектров STO:Mn и чистого STO и определить параметры этих линий, такие как ширина и центральная частота. Симметричная лоренцева форма линий и наличие суммарных частот в разностном спектре подтверждают то, что это действительно примесные локальные колебательные моды (рисунок 3.5).

Этот тип колебаний наблюдается также в керамике $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-x}$ (интенсивность линии увеличивается с x) при замещении в В-подрешетке, но

отсутствует в твердых растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ с замещением в A-подрешетке [118]. Как ранее было показано Чжэном и др. [119], появление дополнительной линии при $750\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ в В-замещенных сложных перовскитах является обычным явлением и связано с локальным нарушением центральной симметрии, если, например, два разных катиона занимают соседние октаэдры. В нашем случае STO:Mn локальное нарушение симметрии кроме только различиями соседних катионов может быть также вызвано значительным смещением атомов Mn из центра кислородного октаэдра, которое было обнаружено методом монокристальной дифракции (рис. 3.1). Значительная величина смещения объясняет причину сравнительно высокой интенсивности дополнительной линии на частоте 750 см^{-1} .

Спектр монокристаллов STO:Fe характеризуется отсутствием этого возбуждения. Вместо этого наблюдаются несколько слабых линий на частотах 550, 700 и 800 см^{-1} (рисунок 3.6). Они гораздо слабее, чем примесные линии STO:Ni и STO:Mn, поэтому вычислить точные значения их параметров методом разностного анализа, как было сделано для STO:Mn, из приведенных данных не представляется возможным. Тем не менее, квантово-механические расчеты предсказывают появление возбуждений на похожих частотах, соответствующих вкладам различных комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{-VO}$ с небольшими смещениями железа ($\sim 0,1 \text{ \AA}$) [120].

Таким образом, смещение от центра атомов Mn и, в меньшей степени, Fe, обнаруженное методом рентгеновской дифракции монокристалла, а также центральное положение атомов Ni находят свои очевидные проявления в спектральном отклике. Такие различные тенденции примесей вызывать различные типы локальных искажений в структуре STO предопределяют разнообразие диэлектрических свойств, которые мы обсудим ниже.

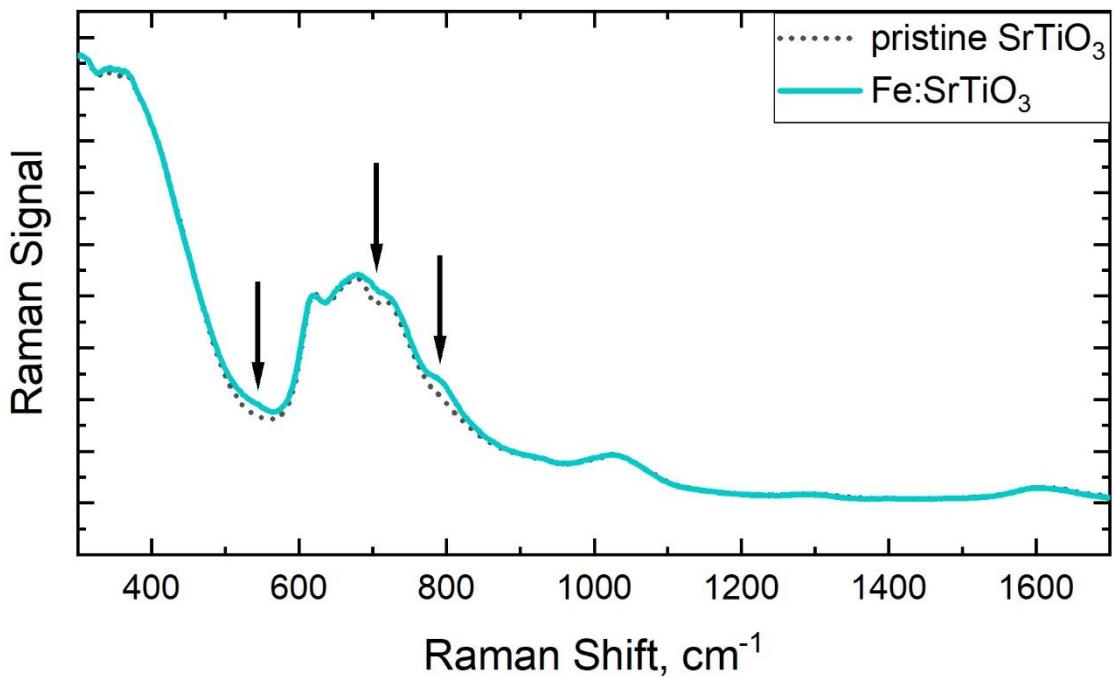


Рисунок 3.6. Сравнение спектров комбинационного рассеяния при комнатной температуре кристалла STO:Fe и чистого STO. Стрелки указывают на слабые примесные линии.

3.3 Примесные возбуждения в спектрах радиочастотного диапазона

Ключевой предпосылкой для формирования различных типов диполей в матрице кристаллической решетки STO являются обнаруженные методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии статические и динамические признаки локальных структурных искажений. Вследствие внедрения примесей в кристалл STO, на фоне частотно-независимой диэлектрической проницаемости, определяемой вкладом мягкой моды, ожидается появление низкочастотных релаксационных возбуждений. На рисунке 3.7 показаны температурные зависимости действительной части диэлектрической

проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\tan \delta$ монокристаллов STO:M (M = Mn, Ni и Fe, 2 ат. %) и чистого STO, измеренные на частоте 1 кГц при охлаждении.

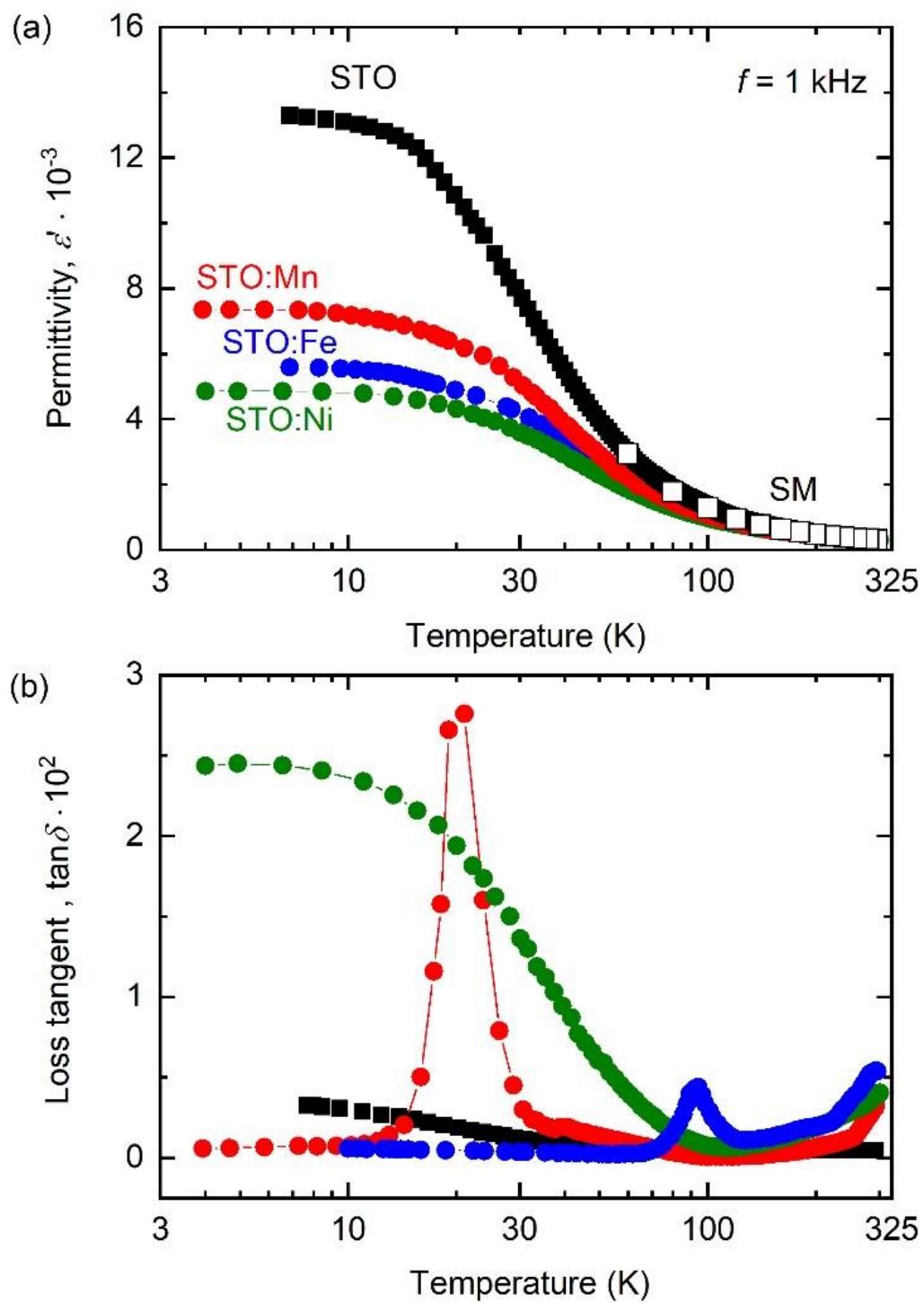


Рисунок 3.7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и тангенса угла потерь $\tan \delta$ (б) монокристаллов STO:M (M = Mn, Ni и Fe, 2 ат. %) и чистого STO, измеренные на частоте $f = 1 \text{ кГц}$. (а) Открытые точки соответствуют температурной зависимости диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$ терагерцовой мягкой моды.

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости всех монокристаллов имеют форму, типичную для чистого STO [121], включая отсутствие диэлектрической дисперсии и отчетливую ступенчатую аномалию при температурах ниже антиферродисторсионного перехода (~ 105 К для чистого STO), без каких-либо признаков сегнетоэлектрического фазового перехода. Допирение переходными металлами приводит к уменьшению предельного низкотемпературного значения ϵ' с 13000 для чистого STO до 7300, 5600 и 4800 для кристаллов, с примесями Mn, Fe и Ni, соответственно.

Более резкие различия в температурном поведении радиочастотных свойств монокристаллов STO:M наблюдаются в температурной зависимости тангенса потерь (рисунок 3.7). В то время как в кристалле чистого STO $\tan \delta(T)$ монотонно растет от $2.8 \cdot 10^{-4}$ при $T > 75$ К до $3.0 \cdot 10^{-3}$ при $T \approx 10$ К, температурные зависимости для допированных кристаллов имеют принципиально другой характер. У монокристалла STO:Mn наблюдается узкий пик диэлектрических потерь с высокой интенсивностью ($\tan \delta(T)$ увеличивается примерно в 50 раз по сравнению с фоновыми значениями) и малой шириной ($\text{FWHM} < 10$ К) при ~ 20 К. Температурная зависимость тангенса потерь монокристалла STO:Fe имеет значительно менее выраженный размытый максимум (он увеличивается примерно в 20 раз, $\text{FWHM} \approx 20$ К) при температурах, близких к температуре антиферродисторсионного фазового перехода. В то же время значения $\tan \delta$ монокристалла STO:Ni увеличиваются в 30 раз при охлаждении ниже 100 К, достигая насыщения при 10 К. В отличие от других кристаллов, температурная зависимость тангенса потерь STO:Ni не имеет максимума и больше похожа по форме на зависимость $\epsilon'(T)$. Все кристаллы с примесями имеют высокотемпературную аномалию при $T > 300$ К, которая обычно связывается с релаксацией кислородных вакансий. Важно отметить, что эта аномалия наиболее сильна в кристалле STO:Fe.

Для описания качественных и количественных различий в диэлектрических свойствах монокристаллов STO:M (M = Mn, Ni и Fe, 2 ат. %) был проведен

подробный сравнительный анализ результатов диэлектрических измерений (рисунок 3.8). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и диэлектрического вклада терагерцовой мягкой моды $\Delta\epsilon_{SM}(T)$ исследуемых кристаллов подобны друг другу. При высоких температурах они следуют поведению Кюри-Вейсса (формула 1.4). Дальнейшее охлаждение ниже 100 К приводит к отклонению зависимости $\frac{1}{\epsilon'(T)}$ от линейного закона Кюри-Вейсса, которое может объясняться квантовыми флюктуациями и связью с акустическими фононами [1,71,122,123]. Традиционно это квантово-параэлектрическое поведение описывается выражением Барретта [7] (формула 1.6). Во всех образцах параметры модели Барретта оказались очень близки друг к другу (рисунок 3.8), а также близкими к параметрам чистого STO с $T_1 = 80 \text{ K}$ и $T_C = 35,5 \text{ K}$ [1]. Разница $T_1 - 2T_C$ характеризует близость системы к формированию сегнетоэлектрической фазы. Если $T_1 > 2T_C$, то упорядоченная сегнетоэлектрическая фаза оказывается энергетически невыгодной при любой температуре, и, следовательно, фазовый переход не наблюдается. Если же наоборот, $T_1 < 2T_C$, то существуют положительные температуры, при которых возможна стабильное сегнетоэлектрическая фаза. Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение ионов переходных металлов приводит к увеличению величины $T_1 - 2T_C$, что означает повышение устойчивости параэлектрического состояния, особенно для STO:Ni и STO:Fe с $T_1 - 2T_C = 33 \text{ K}$ и 35 K , соответственно.

Наиболее значимые различия в диэлектрическом отклике исследованных кристаллов проявляются в температурных зависимостях диэлектрических потерь (рисунок 3.7 b). На рисунках 3.8 (b, d, f) сравниваются температурные зависимости $\tan \delta(T)$ монокристаллов STO:M ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, 2 \text{ ат. \%}$), измеренные на разных частотах. Кристаллы с Mn и Fe имеют релаксационные пики в разных температурных диапазонах (для $f = 1 \text{ кГц} - 100 \text{ кГц}$): 20-40 К и 70-95 К для STO:Mn (рис. 3.8 b) и STO:Fe (рис. 3.8 f), соответственно, в то время как кристалл STO:Ni имеет ярко выраженную низкотемпературную дисперсию $\tan \delta$ без смещения по частоте (рис. 3.8 d).

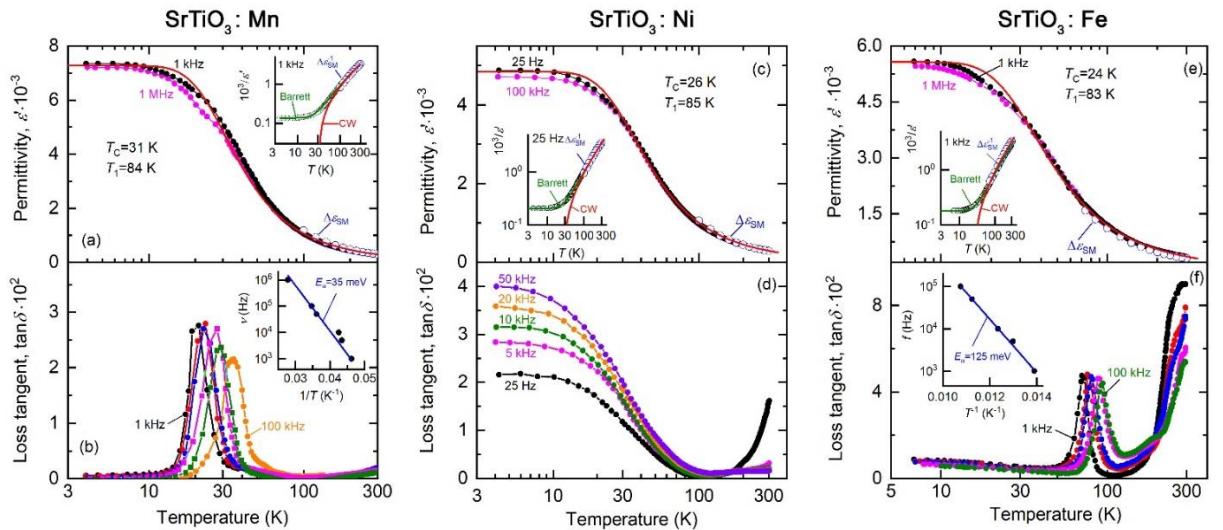


Рисунок 3.8. Температурные зависимости диэлектрических параметров и параметров мягкой моды монокристаллов STO, допированных 2 ат. % Mn (а, б) [54], Ni (с, д) и Fe (е, ф), измеренные на разных частотах в радиочастотном и терагерцовом диапазонах. (а, с, е) Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' измеренные на выбранных частотах. Открытые точки соответствуют температурной зависимости диэлектрического вклада терагерцовой мягкой моды. Вставки на панелях а, с, е показывают температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц (черные точки) и обратного диэлектрического вклада терагерцовой мягкой моды (синие точки). Сплошные линии показывают результаты подгонки методом наименьших квадратов с помощью выражений Барретта (зеленая линия) и Кюри-Вейсса (красная линия). (б, д, ф) Температурная зависимость тангенса угла потерь, измеренная на нескольких частотах. На вставках на панелях б, е показаны графики Аррениуса частоты диэлектрической релаксации.

Отсутствие явной дисперсии действительной части диэлектрической проницаемости во всех образцах и крайне низкие значения диэлектрических потерь указывают на пренебрежимо малую роль возможных внешних (extrinsic) вкладов, таких как вклад релаксации Максвелла-Вагнера. Наблюдаемые релаксационные процессы хорошо описываются законом Аррениуса (рис. 3.8 б, ф, вставка): $f \sim f_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$; где k_B , E_a и f_0 — постоянная Больцмана, энергия активации и предэкспоненциальный множитель, соответственно. Следование закону Аррениуса указывает на отсутствие значимой корреляции между ориентацией различных диполей, вносящих вклад в процесс диэлектрической релаксации, что обусловлено малой концентрацией примесей в кристаллической решетке. В случае кристаллов STO:Mn наблюдаемые два релаксационных процесса (главный пик и диффузное плечо) имеют очень близкие значения энергии активации $E_a = 35$ мэВ (43 мэВ) и $f_0 = 1 \cdot 10^{10}$ ($1.6 \cdot 10^{10}$) Гц. Два отдельных пика в диэлектрических потерях с

практически одинаковыми параметрами релаксации были обнаружены в кристаллах STO:Mn с более низкой концентрацией донанта 1 ат. % [124]. Появление этой диэлектрической релаксации может быть связано с прыжками (хоппингом) ионов марганца между эквивалентными нецентральными кристаллографическими позициями, которые были описаны выше при обсуждении результатов прецизионной монокристаллической рентгеновской дифракции (рисунок 3.1). Более того, как было показано ранее [125], вблизи температуры антиферродисторсионного перехода шесть эквивалентных смещенных позиций Mn расщепляются на две группы неэквивалентных позиций, что может приводить к возникновению не одного, а нескольких релаксационных процессов с близкими характеристиками.

Принципиально иной тип релаксационного процесса с размытыми максимумами на зависимости $\tan \delta(T)$ и с $E_a = 125$ мэВ происходит в кристаллах STO:Fe при температурах, близких к температуре антиферродисторсионного перехода (рис. 3.8 f). Относительно высокие значения E_a и установленное нецентральное положение Fe (рис. 3.1 i) указывают на переориентацию дефектно-комплексного состояния как на возможную причину возникновения этой диэлектрической релаксации. Подобные явления наблюдались в других перовскитах, в частности, Новик и др. [126] и Быков и др. [127] выявили этот тип релаксационного процесса для легированных Mn^{2+} кристаллов $KTaO_3$ по результатам диэлектрических измерений в разных атмосферах и ЭПР-спектроскопии. Это также согласуется с выводами Зигеля и Мюллера, которые предположили существование смещения ионов переходных металлов на расстояние 0,2 Å в направлении компенсированной кислородной вакансии VO в кристаллах $SrTiO_3$, легированных Mn^{2+} и Fe^{3+} [128]. Похожий релаксационный процесс с $E_a = 120$ мэВ наблюдается в чистом STO вблизи антиферродисторсионного перехода, который обычно связывают с динамикой сегнетоэластичных доменных стенок [129,130].

В отличие от образцов с примесями Fe и Mn, ионы которых заселяют нецентральное положение, в кристаллы STO:Ni не наблюдается никаких пиков диэлектрических потерь в исследуемом диапазоне температур 4–300 К (рис. 3.8 d). Вместо этого наблюдается неожиданно сильный рост $\tan \delta$ при охлаждении, сопровождающийся появлением значительной частотной дисперсии. Рост диэлектрических потерь с частотой и отсутствие пиков диэлектрических потерь означают, что возможный релаксационный процесс имеет более высокие значения средней частоты релаксации (оценивается как 100 кГц при 5 К). Этот процесс также отличается от низкотемпературного неаррениусовского поведения с низкими значениями $E_a = 5,7$ мэВ, присущего чистым кристаллам STO [129] и связанного с механизмом прыжков поляронов [131]. Такое температурно-частотное поведение требует дальнейшего изучения.

3.4 Типы дефектов в рамках модели вибронного взаимодействия

Приведенные экспериментальные результаты наглядно демонстрируют, что добавление даже небольших количеств примесей переходных металлов способно вызвать появление локальных структурных искажений, влияющих на диэлектрические свойства материала в терагерцовом и радиочастотном диапазонах. Для возникновения диэлектрической релаксации в радиочастотном диапазоне необходимым условием является образование диполей, переориентация которых вносит вклад в диэлектрический отклик на частотах сигнала ниже собственной релаксационной частоты соответствующего процесса. Результаты прецизионной рентгеновской дифракции монокристаллов показывают, что ионы Ni

замещают Ti в центре кислородного октаэдра, а ионы Mn и Fe оказываются смещены в сторону одного из соседних анионов. Кроме того, в спектрах комбинационного рассеяния и ТГц-ИК спектрах обнаружены признаки специфических искажений, которые хорошо согласуются с выводами рентгеновской дифракции. Таким образом, ключевым вопросом являются причины смещения ионов примеси из центра октаэдра и схема атомного замещения (связанная с типом диполя), которые приводят к наблюдаемому разнообразию поведения диэлектрического отклика. Дополнительную сложность представляет переменная валентность переходных металлов и возможность существования ионов разных валентностей в одном образце.

Для математического объяснения наблюдаемых эффектов мы будем использовать самое общее выражение электронного гамильтониана псевдоэффекта Яна-Теллера в терминах теории вибронного взаимодействия [132–139]. Отметим также, что адекватное применение теории функционала плотности (DFT) для систем с низкой концентрацией примесей достаточно проблематично, так как влечет необходимость проведения вычислений для большого количества элементарных ячеек. Поэтому в данном диссертационном исследовании было отдано предпочтение более строгим рассуждениям, основанным на принципах симметрии. Принимая во внимание симметрийные ограничения для основных и возбужденных состояний, этот подход исследует возможность спонтанных смещений произвольного атома из центра анионного полиздра. Изменение энергии в электронном гамильтониане H_0 высокосимметричной материнской фазы в результате малых смещений Q можно записать в рамках теории возмущений второго порядка [132,133]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \mathbf{H}^{(1)}\mathbf{Q} + 1/2\mathbf{H}^{(2)}\mathbf{Q}^2 \quad (3.1)$$

Здесь $\mathbf{H}^{(1)} \equiv d\mathbf{H}/d\mathbf{Q}$ и $\mathbf{H}^{(2)} \equiv d^2\mathbf{H}/d\mathbf{Q}^2$

В таких обозначениях полную энергию системы можно выразить как:

$$\mathbf{E} = E_0 + \langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(1)} | \mathbf{0} \rangle Q + 1/2 * \left[\langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(2)} | \mathbf{0} \rangle - 2 \sum_n \left(|\langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(1)} | \mathbf{n} \rangle|^2 \right) / (E_n - E_0) \right] Q^2 (2) \quad (3.2)$$

Здесь E_0 и E_n — энергии основного $|0\rangle$ и возбужденного $|n\rangle$ состояний, соответственно. Член первого порядка $\langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(1)} | \mathbf{0} \rangle Q$ всегда положителен для невырожденных основных электронных состояний (теорема о нестабильности [134]), тогда как для вырожденных электронных состояний он описывается согласно теореме Яна-Теллера первого порядка. Эффект Яна-Теллера первого порядка может приводить только к центросимметричному искажению (для d-орбиталей и центросимметричной материнской фазы) анионного полиэдра из-за смещений атомов лиганда. Направление структурной нестабильности, существующее в невырожденной системе, определяется членами второго порядка. Член $\langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(2)} | \mathbf{0} \rangle$ отвечает за короткодействующие отталкивающие силы и всегда положителен, поэтому его наличие увеличивает энергию системы с увеличением искажения. Другой член второго порядка $-2 \sum_n \left(|\langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(1)} | \mathbf{n} \rangle|^2 \right) / (E_n - E_0)$ описывает прирост энергии за счет образования ковалентных связей. Он всегда отрицателен и способствует смещению иона металла из центра. Конкуренция этих двух сил определяет возможность возникновения искажения за счет эффекта Яна-Теллера второго порядка (псевдоэффекта Яна-Теллера). Условиями для спонтанного локального нарушения симметрии посредством псевдоэффекта Яна-Теллера являются малый энергетический зазор $E_n - E_0$ в знаменателе и ненулевые значения матричных элементов в числителе. Последнее условие выполняется только в том случае, если прямое произведение неприводимого представления (НП) для основного Γ_0 и возбужденного Γ_n состояний охватывает Q (Q и $\mathbf{H}^{(1)}$ преобразуются одним и тем же НП).

Далее, следуя подходу Берсукера [135], рассмотрим кластер MO_6^{8-} в исходной структуре перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ с точки зрения разрешенной симметрией возможности сегнетоэлектрической структурной

нестабильности (смещения атома М), описываемой $\Gamma_{4-}(t_{1u})$ (а). Для этого необходимо проанализировать пары Γ_n и Γ_0 для всех возможных зарядовых состояний атома М в монокристалле SrTiO₃:М. Для перовскитов с электронной конфигурацией d^0 валентная зона (высшая занятая молекулярная орбиталь, HOMO) в основном состоит из 2p-состояний кислорода, а дно зоны проводимости (низшая вакантная молекулярная орбиталь, LUMO) из 3d-состояний переходных металлов, которые преобразуются в соответствии с различными НП $\Gamma_{4-}(t_{1u})$ и $\Gamma_{5+}(t_{2g})$, соответственно. Таким образом, перекрытие орбиталей оказывается нулевым. Однако смещение катиона М посредством полярного искажения $\Gamma_{4-}(t_{1u})$ приводит к понижению симметрии до пространственной группы $P4mm$ и связанному с этим расщеплению электронных состояний: $\Gamma_{4-}(t_{1u}) \rightarrow \Gamma_{1+}(a_{1g}) + \Gamma_{5+}(t_{2g})$ и $\Gamma_{5+}(t_{2g}) \rightarrow \Gamma_{3+}(e_g) + \Gamma_{5+}(t_{2g})$. В результате состояния HOMO и LUMO (2/3) преобразуются по одному и тому же НП $\Gamma_{5+}(t_{2g})$, снимая симметрийные ограничения на перекрытие орбиталей, что является необходимым, но не достаточным условием возникновения псевдоэффекта Яна-Теллера. Этот механизм локального искажения хорошо известен для сегнетоэлектрических фазовых переходов во многих d^0 перовскитах, например, BaTiO₃. Обобщение этого подхода позволяет перечислить другие возможные электронные конфигурации переходного металла, для которых проявление эффекта не запрещено симметрией [135].

В случае достаточно большого расщепления $e_g - t_{2g}$ (сильное октаэдрическое поле лиганда) электронные конфигурации d_3 , d_4 и d_5 (как для сильного, так и для слабого расщепления) делают возможным возникновение псевдоэффекта Яна-Теллера и сегнетоэлектрической неустойчивости, тогда как для состояний d_6 и d_7 такая возможность запрещена симметрией [135]. Это означает, что в случае иона марганца в центре октаэдра симметрия позволяет проявиться псевдоэффекту Яна-Теллера, приводящему к наблюдаемому нецентрированному положению для всех возможных состояний Mn⁴⁺, Mn³⁺ и Mn²⁺ (рисунок 3.9). Однако наши экспериментальные результаты указывают на отсутствие

значительного количества кислородных вакансий в структуре монокристалла STO:Mn, что подразумевает валентность IV для ионов Mn. Аргументами в пользу этого являются неизменность параметров моды Акса по сравнению с параметрами в чистом STO, слабая высокотемпературная аномалия $\tan \delta$ (рисунок 3.8) и уменьшение T_a на ~ 20 К [141]. Похожие механизмы возникновения сегнетоэлектрического и мультиферроичности наблюдались в других d^3 перовскитах, включая CaMnO_3 при отрицательном давлении [142], твердые растворы $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ [143] и $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ [144] и предсказанную фазу *Amm2* в BaMnO_3 [139].

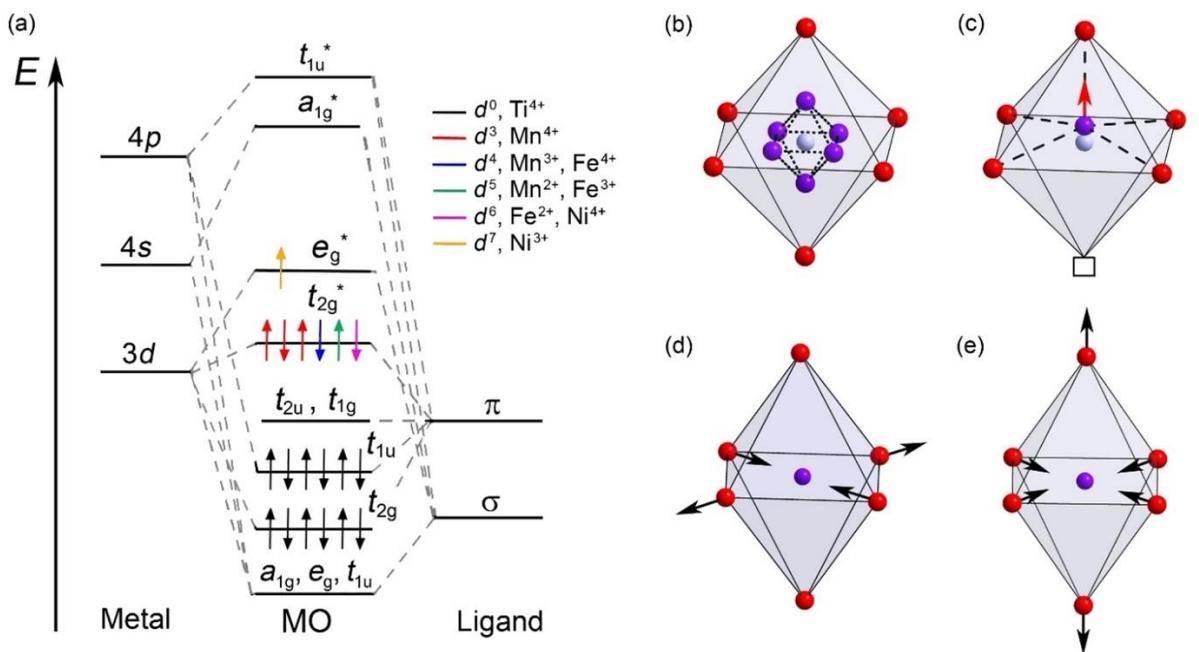


Рисунок 3.9. (а) Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей (МО) в октаэдрическом кластере MO_6 [140] с наиболее вероятными электронными конфигурациями для В-замещенного $\text{SrTiO}_3:\text{M}$ (Mn, Fe, Ni). Электроны на самых низких энергетических уровнях (a_{1g} , e_g и t_{1u}), а также электроны на уровнях, происходящих преимущественно от лигантов (t_{2u} и t_{1g}), не показаны. (б–е) Структурные механизмы локальных искажений. (б) Смещение катиона (фиолетовый шар) в центральной ячейке. Вероятные пути прыжков показаны пунктирными линиями. (в) Искажение, вызванное вакансиями: катион (или Ti) смещается в сторону противоположного кислорода. Смещения атомов кислорода не показаны. (д, е) Искажение типа Яна-Теллера: нормальные моды Q_2 и Q_3 . Атомы кислорода показаны красным цветом, катионы — фиолетовым, а вакансия кислорода — квадратом.

Внедренные в решетку STO без воздействия восстановительной атмосферы ионы марганца имеют преимущественную валентность IV [145], тогда как ионы железа могут находиться в состояниях с валентностью III или со смешанной

валентностью III/IV [104–106]. Оба варианта неизбежно влекут за собой образование компенсирующих дефектов — кислородных вакансий [72]. В то время как симметрия обоих электронных состояний железа d^5 и d^4 разрешает псевдоэффект Яна-Теллера и смещение атома из центра, электронная конфигурация d^4 вырождена, что также может привести к проявлению эффекта Яна-Теллера первого порядка. Стоит отметить, что искажение Яна-Теллера обычно не приводит к сегнетоэлектрической нестабильности в отличие от псевдоэффекта Яна-Теллера, обусловленного балансом энергии. В спектрах комбинационного рассеяния отсутствуют дополнительные линии, характерные для Fe^{4+} (рисунок 3.6) [106,117,120], а низкочастотные особенности диэлектрического отклика, связанные с кислородными вакансиями, наиболее сильны по сравнению с другими примесями кристаллами (рисунок 3.8). Результаты Мессбауэровской спектроскопии, проведенных для образца STO:Fe, показывают, что железо входит в решетку титаната стронция со степенью окисления 3+ [146]. Это свидетельствует о существовании в структуре монокристаллов STO:Fe дефектных комплексов, в частности, $\text{Fe}^{3+}\text{--VO}$. Фактически наличие кислородных вакансий может приводить к искажению локального окружения атомов железа даже без эффекта Яна-Теллера (рисунок 3.9). Например, согласно первопринципным расчетам, при возникновении кислородной вакансии в кристалле чистого STO ионы Ti смещаются от VO на 0,11 Å вдоль направления (100) [120]. Обнаруженное нами смещение атомов железа вдвое больше, но разделить вклад локального искажения из-за наличия кислородных вакансий и вклад псевдоэффекта Яна-Теллера на основании проведенных измерений невозможно. Однако, отсутствие диэлектрической релаксации в STO:Ni, похожей на релаксацию, обнаруженную в STO:Fe, указывает на преимущественную роль дефектных комплексов в формировании свойств STO:Fe. Кроме того, энергия переориентации таких комплексов должна быть существенно выше, чем энергия одноатомных прыжков, что проявляется как почти четырехкратная разница в значениях E_a для релаксаций в STO:Fe (120 мэВ) и STO:Mn (35 мэВ).

Согласно результатам рентгеновской дифракции монокристалла STO:Ni, атомы никеля замещают атомы титана в центре кислородного октаэдра. Это указывает на то, что в случае примеси никеля псевдоэффект Яна-Теллера запрещен по симметрии [135]. Среди возможных электронных конфигураций никеля Ni^{3+} и Ni^{4+} наименее склонны к локальному смещению из центра кислородного октаэдра. Хотя для конфигураций с высоким спином эта гипотетическая возможность остается, для систем с электронным вырождением доминирует член возмущения первого порядка $\langle \mathbf{0} | \mathbf{H}^{(1)} | \mathbf{0} \rangle \mathbf{Q}$, что приводит ян-теллеровскому искажению кислородного октаэдра. Однако эффект Яна-Теллера первого порядка требует сохранения центральной симметрии в этой системе, поэтому на возникающие смещения накладываются симметрийные ограничения. Например, катион всегда остается в центре октаэдра. Монокристальная рентгеновская дифракция слабо чувствительна к расположению атомов кислорода, поэтому в картинах электронной плотности нет отчетливых следов искажения комплекса NiO_6 . Тем не менее, остаточная электронная плотность вокруг ионов кислорода в STO:Ni все же наблюдается и имеет заметно большую величину, чем в других исследованных составах (рисунок 3.1). В этом случае спектроскопия комбинационного рассеяния более чувствительна к локальным искажениям. Возбуждение на частотах 666 см^{-1} , обнаруженное в спектрах STO:Ni, характерно для STO с примесью ян-теллеровского иона Fe^{4+} (рисунок 3.4) [106]. Это также согласуется с температурным поведением параметров возбуждения (частоты, интенсивности и ширины) при охлаждении. Они ведут себя очень похоже на поведение мод растяжения связей B-O в известных ян-теллеровских системах [111,112,114,115,147]. Появление локального искажения Яна-Теллера в структуре кристаллов STO:Ni может быть источником поляронов Яна-Теллера и сопутствующего им вклада в проводимость и необычное диэлектрическое поведение (рисунок 3.8) [148,149]. Отметим, что при низких концентрациях примесей влияние эффектов ковалентности и делокализации электронов не столь сильно, что способствует проявлению эффекта Яна-Теллера на изолированных

никелевых центрах. В случае кристаллов STO с Fe^{4+} ян-теллеровское искажение было наиболее выражено при низкой концентрации $x = 0,03$.

Таким образом, на основе принципиальной возможности локального смещения центра примесных ионов в октаэдрическом окружении были выявлены и описаны основные механизмы формирования структурных искажений, приводящих к изменению макроскопического отклика кристаллов STO. В исследуемых образцах были обнаружены примесные возбуждения, частоты и тип которых указывают на разные механизмы их возникновения. В кристалле $\text{SrTi}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ наиболее вероятной причиной являются Ян-Теллеровские колебания кислородных октаэдров, в кристалле $\text{SrTi}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ – псевдоэффект Яна-Теллера, а в кристалле $\text{SrTi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ – кислородные вакансии.

Глава 4. Влияние допирования переходными металлами на динамику мягкой моды в тонких пленках титаната стронция

Объемные кристаллы и керамики из материалов на основе титаната стронция зачастую имеют весьма ограниченный диапазон приложений. В современных устройствах востребованы материалы, совместимые с планарной технологией производства. Тонкие пленки титаната стронция находят применение при изготовлении конденсаторов, мемристоров, микроволновых фазовращателей и актуаторов [14,150,151]. В этой главе представлены результаты исследования диэлектрических свойств тонких пленок титаната стронция с 2% примесями Mn, Fe, Ni и Co.

4.1 Признаки формирования полярных нанообластей

На рисунке 4.1 изображены спектры комбинационного рассеяния допированных пленок STO на сапфировых подложках, измеренные при комнатной температуре. Кроме особенностей, связанных с подложкой, на спектрах всех пленок четко видны два дополнительных пика, частоты которых совпадают с известными ТО2 и LO4 модами STO. Симметрия этих мод такова, что в чистом кристалле титаната стронция они разрешены в ИК-спектрах, но запрещены в

спектрах комбинационного рассеяния. Однако они могут появляться в поликристаллических образцах, где локальная симметрия нарушается из-за границ зерен, химических дефектов, градиентов механических напряжений или возникновения полярных нанообластей [85–87, 152–155]. Высокая интенсивность ТО₂ моды по сравнению с данными, приведенными в литературе для объемных образцов керамики и тонких пленок STO, и малый размер зерна (50-80 нм по сравнению с литературными величинами 100 нм и 1-2 мкм) в исследуемых пленках указывают на повышение доли границ зерен в образце как на вероятную причину нарушения симметрии. Это также косвенно подтверждается тем, что интенсивность моды ТО₂ и её частота практически не зависят от типа допанта, поскольку морфология всех пленок практически одинакова. Тем не менее, нельзя полностью исключать влияние химического замещения на структурный беспорядок и формирование локальных дефектов, приводящих к появлению полярных нанообластей.

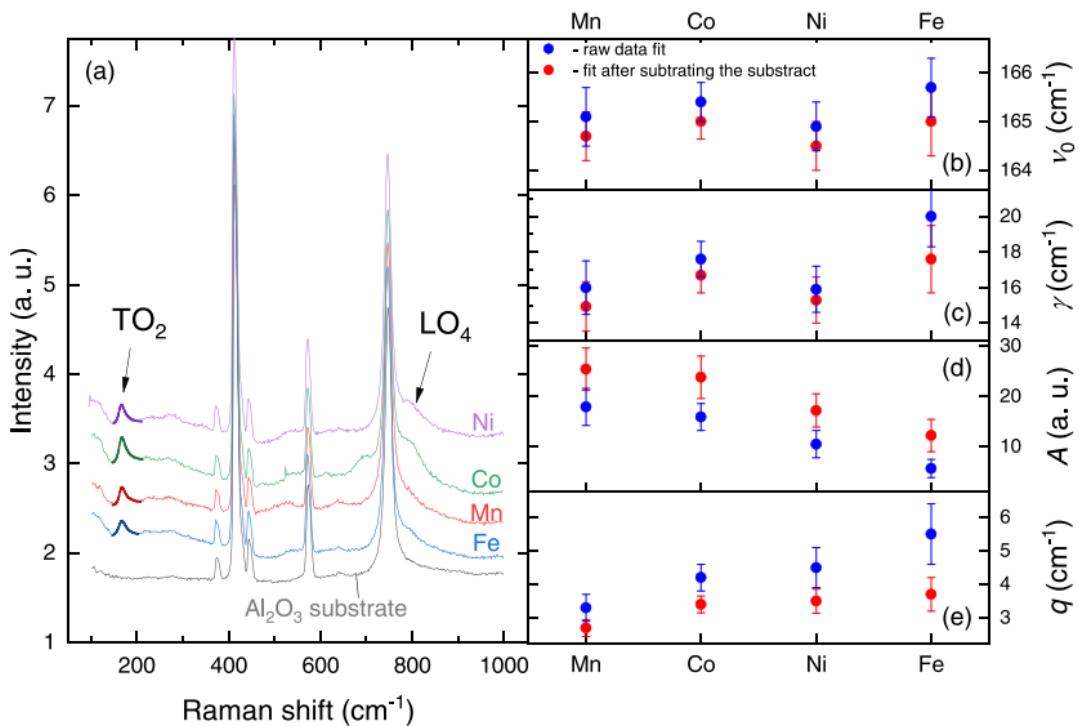


Рисунок 4.1. (а) Спектры комбинационного рассеяния подложки Al_2O_3 и пленок STO:М (М = Ni, Mn, Co, Fe), нанесенных на подложки Al_2O_3 . Сплошные жирные линии показывают результаты обработки моды ТО₂ с помощью выражения Фано (4.1). Панели (б), (с), (д), (е) показывают параметры для моды ТО₂, полученные путем обработки спектров пленок с помощью выражения Фано (4.1)

Дополнительным свидетельством существования полярных нанообластей в тонких пленках может служить асимметричный Фано-профиль симметрийно-запрещенных ИК-активных мод в спектрах комбинационного рассеяния [152,153]. Асимметричная форма линии возникает из-за взаимодействия возбуждений дискретного энергетического спектра с возбуждением непрерывного спектра (континуума) [92]. В конкретном случае STO роль возбуждения с дискретным спектром выполняет фононная мода ТО2, а роль континуума могут играть флюктуации поляризации полярных нанообластей [152]. Для вычисления параметров ТО2 моды была использована формула Фано:

$$I(\nu) = A \frac{(q\gamma + 2(\nu - \nu_0))^2}{\gamma^2 + 4(\nu - \nu_0)^2} \quad (4.1)$$

Здесь ν_0 – собственная частота фона, γ – ширина на полувысоте линии фона, а q – параметр асимметрии, обратно пропорциональный плотности состояний континуума. Результаты моделирования показаны на рисунке 4.1: жирной линией на рисунке выделены полученные профили ТО2 моды. На рисунке показаны также зависимости параметров модели от типа донора. В то время как ν_0 и γ для всех доноров одинаковы в пределах экспериментальной погрешности, A и q существенно различаются. Параметр асимметрии q показывает силу взаимодействия между фононной модой и континуумом (флюктуациями поляризации). Кроме того, его можно считать локальным параметром порядка, коррелирующим с диэлектрическими свойствами в релаксорах и близких к ним материалах [90,156,157]. Таким образом, различие в параметрах Фано-резонанса свидетельствует о сильном влиянии типа замещающего иона на локальную структуру пленок STO. Другими признаками локальных искажений кристаллической структуры являются LO4 мода, интенсивность которой сильно зависит от атома донора, и линия на 692 см^{-1} в спектре пленки с STO:Co. Её возникновение в дopedированных наночастицах STO [158] и твердых растворах [106] связывают с локальными колебаниями.

4.2 Температурная зависимость параметров мягкой моды

На рисунке 4.2 изображены спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также спектры оптической проводимости при различных температурах пленки STO, допированной марганцем. Конечное положительное значение действительной части диэлектрической проницаемости и нулевая проводимость на низких частотах означают отсутствие свободных зарядов в образце. В спектрах видна одна резонансная мода, центральная частота которой уменьшается при понижении температуры. Как будет показано ниже, температурные зависимости параметров моды хорошо описываются законами Кюри-Вейсса, Барретта и Кохрана (формулы 1.4 - 1.7), которые широко применяются при анализе поведения сегнетоэлектрической мягкой моды в сегнетоэлектриках. Похожие резонансные возмущения наблюдались неоднократно в кристаллах, керамиках и тонких пленках STO [2,36,85,109]. Таким образом, дисперсия диэлектрических параметров пленки STO:Mn, представленная на рисунке 4.2, связана с сегнетоэлектрической мягкой модой.

Качественно похожие зависимости были получены для пленок со всеми типами доноров на сапфировых и MgO подложках. Однако при обсуждении результатов основной акцент будет сделан на образцы на сапфировых подложках, поскольку на терагерцовых частотах в кристаллах MgO есть ИК-активный фонон, который перекрывает с мягкой модой STO и увеличивает погрешность определения её параметров .

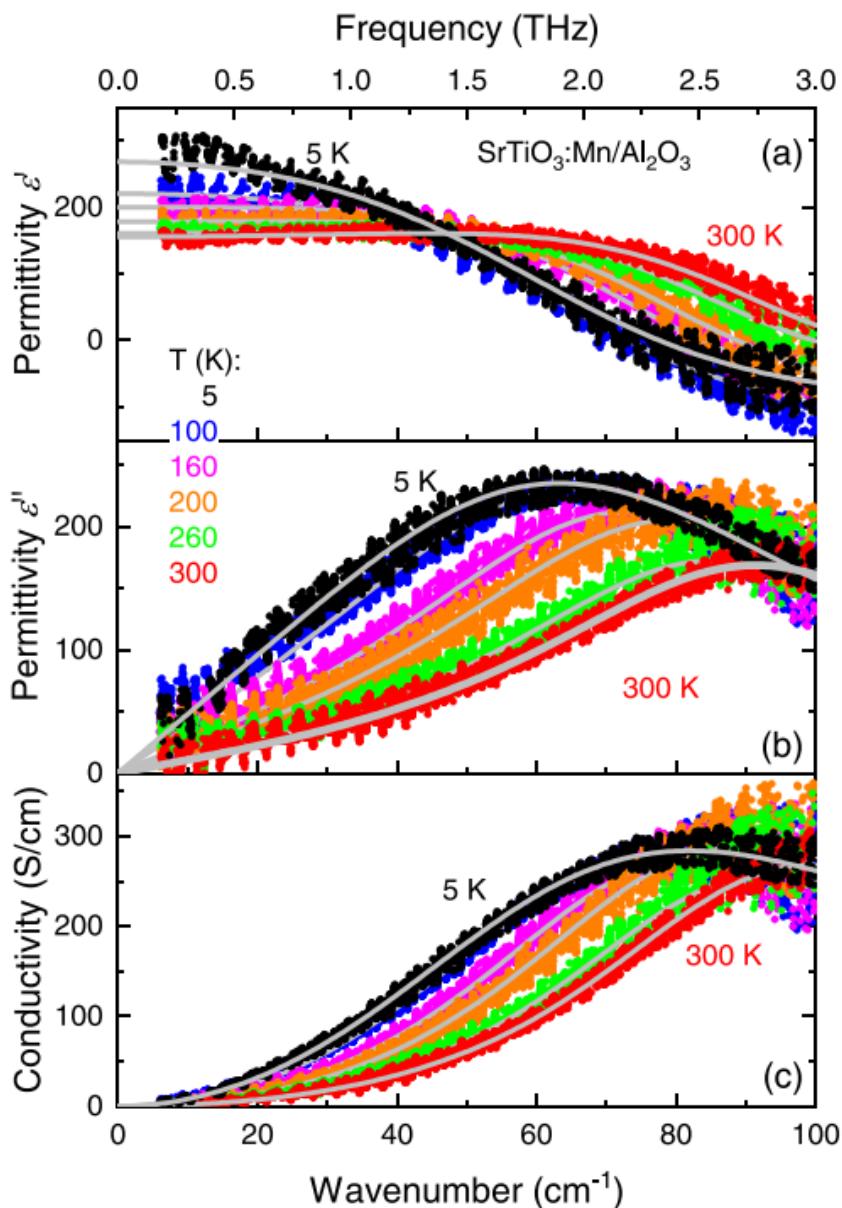


Рисунок 4.2 (а) Сегнетоэлектрическая мягкая мода в терагерцовых спектрах действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости и оптической проводимости (с), измеренных для пленки $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ (2 ат.%), выращенной на подложке Al_2O_3 . Спектры получены при нескольких температурах, как указано. Точки - эксперимент, линии - результаты подгонки методом наименьших квадратов с выражением Лоренца, моделирующим отклик мягкой моды.

На рисунке 4.3 показаны температурные зависимости параметров мягкой моды пленок на сапфировых подложках, полученные моделированием диэлектрического отклика в рамках модели Лоренца по методу наименьших квадратов. Диэлектрический вклад и частота мягкой моды также вынесены для сравнения в таблицу 4.1. Сразу отметим, что величины $\Delta\epsilon_{SM}$ во всех образцах на порядок ниже, чем в кристалле STO (10^4 при гелиевой температуре), а величины

ν_{SM} – выше. Поведение затухания γ_{SM} также отличается: при охлаждении в пленках оно растет, а в кристалле уменьшается. Эти наблюдения полностью согласуются с данными по пленкам чистого STO, представленными в литературе [88,159,160]. Обычно природа подобных эффектов связывается с низкопроводящими слоями на границах зерен и кристаллитов, их нестехиометрическим составом и пористостью образцов. Кроме этого, в соответствии с результатами анализа спектров комбинационного рассеяния, представленных ранее, возникновение полярных нанообластей также может играть существенную роль.

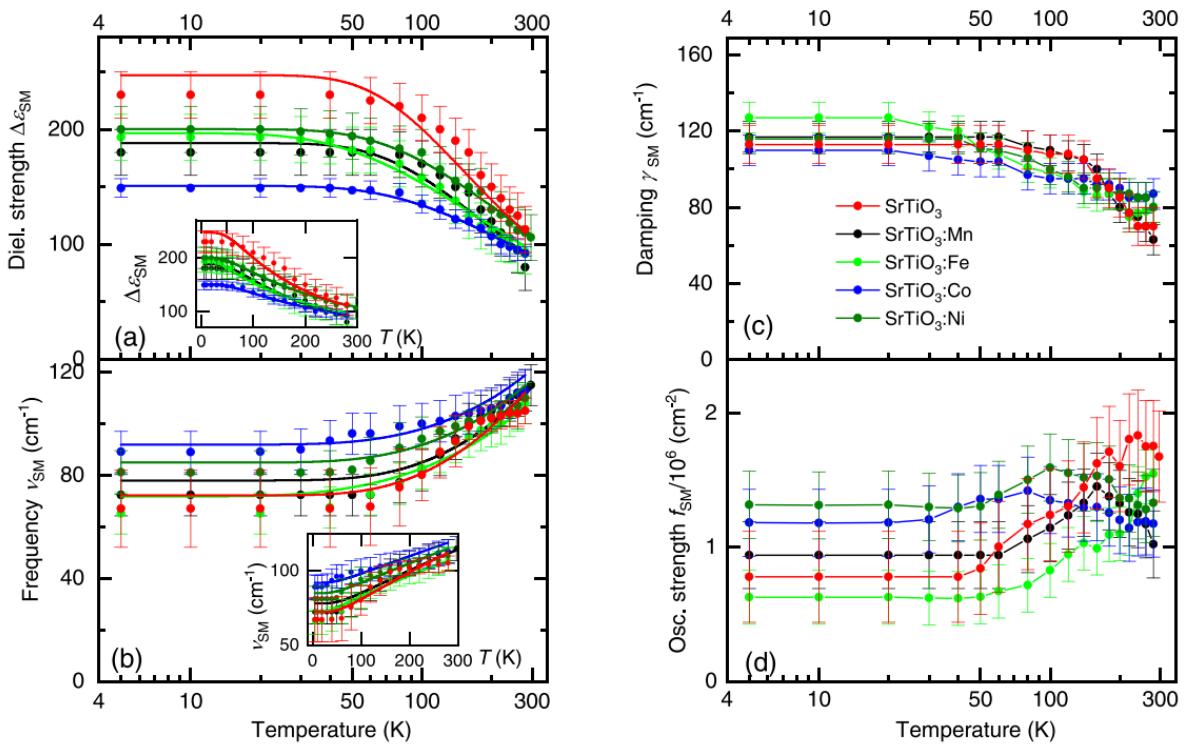


Рисунок 4.3 Температурные зависимости параметров мягкой моды для пленок SrTiO₃:M (2 ат.%) (M = Mn, Ni, Fe, Co), выращенных на подложках Al₂O₃: диэлектрическая прочность $\Delta\epsilon_{SM}$ (а), частота ν_{SM} (б), затухание γ_{SM} (с) и сила осциллятора f_{SM} (д). Линии на панелях (а) и (б) представляют собой результаты подгонки методом наименьших квадратов с помощью выражений Барретта (формулы 1.6 и 1.7).

Несмотря на то, что численные значения $\Delta\epsilon_{SM}$ и ν_{SM} в тонких пленках существенно отличаются от значений в кристалле, их температурное поведение качественно совпадает. По мере охлаждения от комнатной температуры до ≈ 100 К $\Delta\epsilon_{SM}$ растет, а ν_{SM} – падает. После этого значения параметров остаются постоянными вплоть до температуры 5 К. В монокристалле STO подобные зависимости объясняются квантовыми флюктуациями, подавляющими

возникновение сегнетоэлектрической фазы. Для численного описания такого поведения используется модель Барретта.

Таблица 4.1. Параметры сегнетоэлектрической мягкой моды, полученные для пленки чистого SrTiO₃, для монокристалла SrTiO₃ и для пленок с примесью (2 ат.%) Mn, Ni, Fe и Co: диэлектрический вклад $\Delta\epsilon_{SM}$ и частота ν_{SM} . Приведены также температура Кюри T_C и квантовая температура T_1 , полученные путем формальной подгонки методом наименьших квадратов температурных зависимостей $\Delta\epsilon_{SM}(T)$ и частоты $\nu_{SM}(T)$ с помощью выражений Барретта (1.6 и 1.7) соответственно, как описано в тексте. Также представлены значения константы Кюри и константы Кохрана.

	$\Delta\epsilon_{SM}$	$\nu_{SM} (cm^{-1})$	$T_C (K)$
<i>SrTiO₃</i>	210 (100 K), 230 (5 K)	80 (100 K), 68 (5 K)	- 50
<i>SrTiO₃: Mn</i>	170 (100 K), 180 (5 K)	82 (100 K), 73 (5 K)	- 100
<i>SrTiO₃: Ni</i>	180 (100 K), 200 (5 K)	94 (100 K), 80 (5 K)	- 180
<i>SrTiO₃: Fe</i>	160 (100 K), 195 (5 K)	83 (100 K), 65 (5 K)	- 160
<i>SrTiO₃: Co</i>	135 (100 K), 150 (5 K)	100 (100 K), 90 (5 K)	- 240
<i>SrTiO₃ crystal</i>	1280 (100 K)	43 (100 K)	35
	$T_1(K)$	C (K)	D
<i>SrTiO₃</i>	180	37,240	35
<i>SrTiO₃: Mn</i>	180	35,726	32
<i>SrTiO₃: Ni</i>	150	49,324	28
<i>SrTiO₃: Fe</i>	85	36,766	26
<i>SrTiO₃: Co</i>	155	45,970	27
<i>SrTiO₃ crystal</i>	50	82,540	30

Параметры, полученные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 4.1. Соответствующие им температурные зависимости изображены на рисунках 4.3 и 4.4 непрерывными линиями. Заметим, что значения температуры Кюри, полученные из модели Барретта, совпадают со значениями, полученными экстраполяцией линейных участков зависимостей в соответствии с моделями Кюри-Вейсса и Кохрана.

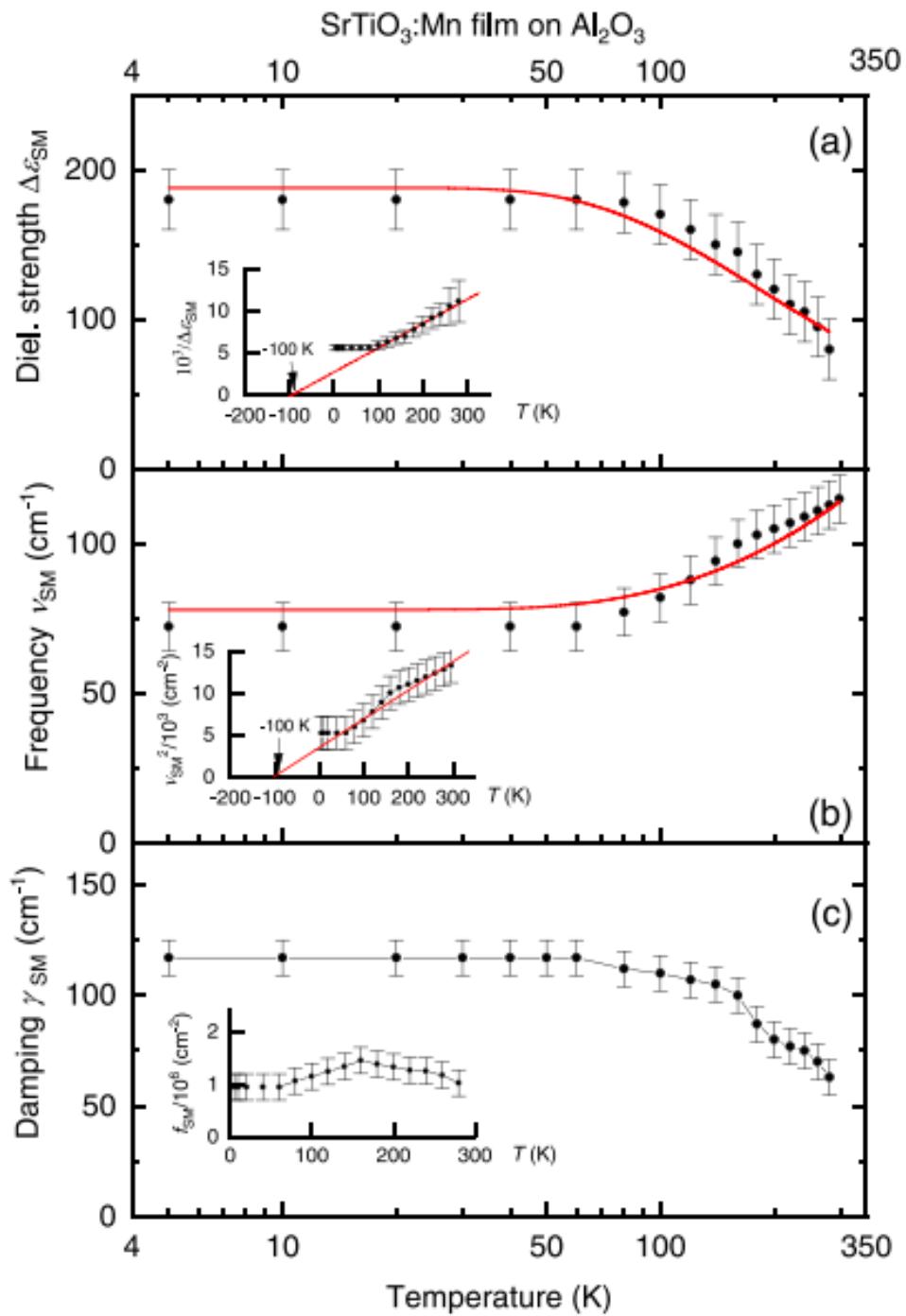


Рисунок 4.4. Температурные зависимости параметров мягкой моды для пленки $\text{SrTiO}_3\text{:Mn}$ (2 ат.%), выращенной на подложке Al_2O_3 - диэлектрический вклад $\Delta\epsilon_{SM}$ (а), частота ν_{SM} (б), затухание γ_{SM} (с) и сила осциллятора f_{SM} . Линии на панелях (а) и (б) представляют собой результаты подгонки методом наименьших квадратов с помощью выражений Барретта (1.6 и 1.7), соответственно, полученных при температуре Кюри $T_C = -100 \text{ K}$ и температуре Барретта $T_1 = 180 \text{ K}$. Вставка на панели (а): температурная зависимость обратной величины диэлектрического вклада мягкой моды, показывающая поведение Кюри-Вейсса (уравнение (1.4)) выше T_1 (прямая линия) и указывающая температуру Кюри $T_C = -100 \text{ K}$. Вставка на панели (б): температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды, показывающая поведение Кохрана (уравнение (1.5)) выше $T_1 = 180 \text{ K}$ (прямая линия) и определяющая температуру Кюри-Вейсса $T_C = -100 \text{ K}$

Как уже отмечалось, природа наблюдаемого поведения мягкой моды в STO является предметом подробного анализа. Кроме влияния квантовых флюктуаций в литературе обсуждалась роль антиферродисторсионного перехода и взаимодействия с акустическими фононами. По этой причине параметры модели Барретта должны пониматься скорее как мера нестабильности упорядоченного состояния, нежели как характеристика квантового поведения ионов Ti. К примеру, рассматривать T_1 как температуру, при которой начинают доминировать квантовые флюктуации, может быть не совсем корректно.

4.3 Параметры Барретта T_1 и T_C

Приведенные в таблице 4.1 абсолютные значения квантовой температуры и температуры Кюри довольно высоки. Они достигают, например, $T_1 = 180$ К для образца STO:Mn и $T_C = -240$ К для образца STO:Сo; причем температуры Кюри отрицательны для всех пленок. Эти значения сильно расходятся с данными для кристаллов STO, приведенными в литературе $T_1 = 80\text{--}84$ К и $T_C = 36\text{--}38$ К [1,23], и с данными, полученными в ходе настоящего диссертационного исследования: $T_C = 30$ К, $T_1 = 80$ К. Тенденция T_1 достигать больших положительных значений, а T_C достигать больших отрицательных значений была обнаружена ранее при исследовании таблеток, приготовленных из частиц STO нанометрового размера [161]. При уменьшении размеров частиц от 800 нм до 12 нм квантовая температура возрастала от $T_1 = 91$ К до $T_1 = 136$ К, а температура Кюри снижалась от $T_C = -71$ К до $T_C = -209$ К. Рост квантовой температуры T_1 до $T_1 \approx 100$ К ($M = Fe, Co, Ni$) и $T_1 \approx 200$ К ($M = Mn$) также был

задокументирован Гаргом и др. для поликристаллических образцов STO:M (M = Mn, Ni, Fe, Co), [162]. Положительные температуры Кюри, полученные в [162], в отличие от больших отрицательных значений T_C в работах Куна и Сонга [161], вероятно, можно объяснить более крупными размерами кристаллитов (от 1 до 10 мкм). Анализируя приведенные в таблице 4.1 результаты совместно с данными этих двух работ, представляется вероятным, что температуры Кюри начинают приобретать отрицательные значения, когда размер частиц становится меньше ≈ 1 мкм (≈ 1000 нм), и уменьшаются далее по мере уменьшения размера частиц.

Несмотря на то, что тонкопленочные образцы STO и STO:M (M = Mn, Ni, Fe, Co) сохраняют квантово-параэлектрические свойства, как видно из температурно-зависимых параметров мягкой моды типа Барретта, следует быть осторожным при приписывании определенного физического смысла соответствующим температурам T_1 и T_C . В таких объектах, наряду с квантовыми флуктуациями ионов кристаллической решетки вклад в динамику мягкой моды и в дестабилизацию сегнетоэлектрического состояния могут вносить и другие явления. В случае пленок, исследованных в настоящей работе, причиной дополнительного ужесточения мягкой моды и снижения диэлектрической проницаемости титаната стронция могут быть наноразмерные кристаллиты и сопутствующий эффект мертвых слоев (dead layers), неоднородные деформации в пленке, а также локальные флуктуации поляризации в полярных нанообластях. В связи с этим интересно отметить (рис. 4.1) неожиданную корреляцию между параметром T_1 и параметром асимметрии q (из уравнения (1.20)), которая указывает на существенную роль полярных флуктуаций. Хотя не представляется возможным разделить вклады отдельных эффектов, которые способствуют барретовскому диэлектрическому поведению (и ужесточению мягкой моды), а также возникновению асимметричного профиля типа Фано моды ТО2, наличие такой качественной связи указывает на их общую природу. Также стоит отметить, что сравнительно небольшое внешнее воздействие (с учетом низкого уровня допирования, использованного в настоящей работе) приводят к значительным изменениям локальной структуры (полярные флуктуации) и макроскопического

отклика. В то время как внедрение примеси Mn приводит к высокой асимметрии Фано (низкому q) и высокой величине «квантовой» температуры $T_1 = 180$ К, пленки с примесью Fe демонстрируют более высокую симметрию - большее q ($q \rightarrow \infty$ соответствует симметричной лоренцевской форме линии) и значения T_1 , сравнимые со значениями, полученными для монокристаллов STO. Между тем, очевидной корреляции между параметрами Фано, в частности, параметром асимметрии линий q и размером частиц обнаружено не было. Это подчеркивает сложную природу возникновения полярных нанообластей.

4.4 Зависимость свойств пленок допированного SrTiO₃ от материала подложки

В этой части будут описаны свойства пленок титаната стронция с теми же примесями (2 ат. % переходных металлов Mn, Fe, Ni, Co), выращенных на подложке из кристаллов MgO. Температурные зависимости параметров мягкой моды для пяти исследованных пленок представлены на рис. 4.5. Диэлектрический вклад $\Delta\epsilon_{SM}$ в пленках на два порядка ниже, чем в недопированных кристаллах STO, в то время как частота мягкой моды ν_{SM} выше, чем в кристаллах STO при всех температурах. Температурное смягчение моды в тонких пленках выражено слабее, чем в кристаллах, где значение ν_{SM} изменяется примерно в 10 раз между 300 К и 5 К [1]. Так же, как и в пленках, выращенных на подложке из сапфира, диэлектрический вклад мягкой моды растет с охлаждением и выходит на насыщение ниже 60 К, а её частота уменьшается и выходит на насыщение ниже ≈ 100 см⁻¹ (80 см⁻¹ для STO:Co). Анализ полученных зависимостей проведен в формализме Барретта, как

и для остальных образцов, соответствующие результаты одновременной обработки по методу наименьших квадратов зависимостей $\Delta\epsilon_{SM}(T)$ и $\nu_{SM}(T)$ представлены на рис. 4.5 сплошными линиями.

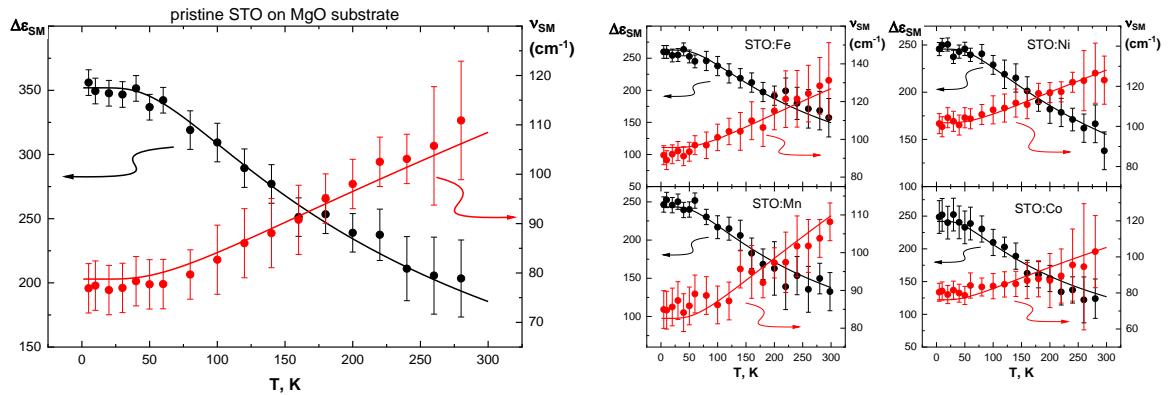


Рисунок 4.5. Температурно-зависимые частота мягкой моды ν_{SM} и диэлектрический вклад $\Delta\epsilon_{SM}$ чистых и легированных тонких пленок STO:M (M = Fe, Ni, Mn, Co) на подложках MgO. Точки представляют экспериментальные данные. Сплошные линии представляют результаты, полученные обработкой методом наименьших квадратов измеренных спектров ϵ'' , с применением выражений Барретта.

Таблица 4.2. Параметры мягкой моды тонких пленок STO:M на подложках MgO, полученные обработкой методом наименьших квадратов экспериментальных зависимостей $\Delta\epsilon_{SM}(T)$ и $\nu_{SM}(T)$ с помощью выражений Барретта.

	T_1 , K	T_c , K	$C * 10^{-3}$, K	D , $\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$
STO	190 ± 20	-150 ± 50	85 ± 5	26 ± 3
STO:Fe	225 ± 20	-150 ± 60	70 ± 7	34 ± 3
STO:Ni	200 ± 30	-260 ± 80	89 ± 7	28 ± 3
STO:Mn	200 ± 20	-150 ± 60	66 ± 5	25 ± 3
STO:Co	150 ± 20	-180 ± 80	62 ± 5	23 ± 3

Видно, что все допированные пленки в пределах экспериментальной погрешности имеют одинаковые значения низкотемпературного диэлектрического вклада мягкой моды, $\Delta\epsilon_{SM} = 250 \pm 10$ независимо от примесного иона. Чистая пленка STO, однако, имеет заметно более высокое $\Delta\epsilon_{SM} = 350 \pm 10$, что близко к значениям, полученным для чистых пленок STO, нанесенных на (001) MgO в несколько иных условиях с использованием той же технологии [163]. По

сравнению с аналогично выращенными поликристаллическими пленками STO на сапфировых подложках с ориентацией (0001), диэлектрический вклад мягкой моды которых был несколько меньше и варьировался от 150 для STO:Co до 200 для STO:Ni, пленки на MgO имеют более высокие значения диэлектрической проницаемости для всех составов и при всех температурах. Однако на обеих подложках, Al₂O₃ и MgO, внедрение примеси привело к снижению максимальной диэлектрической проницаемости и заметному ужесточению мягкой моды. Различия в микроструктуре и локальных деформациях являются основными факторами, которые могут приводить к наблюдаемому различию диэлектрических свойств. Например, меньший размер зерна приводит к образованию полярных нанообластей и большей роли мертвых слоев (dead layers) [86]. Выбор подложки может влиять на оба эти фактора. С одной стороны, из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения подложек ($7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для сапфира, $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для MgO) и STO ($10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в пленках при охлаждении от высокой температуры 973 К, при которой проводилось осаждение, накапливаются термические деформации. Эти деформации являются растягивающими в STO на сапфире и сжимающими в STO на MgO. С другой стороны, микроструктура пленок также зависит от подложки. На рис. 4.6 показаны АСМ-изображения, полученные нами для пленок STO на MgO, легированных Mn и Fe. Средний размер зерен в этих образцах меньше (Mn – 50 нм, Fe – 35 нм), чем в образцах на сапфире (Mn – 75 нм, Fe – 50 нм), но относительный разброс размеров примерно в 3,5 раза больше.

В таблице 4.2 приведены параметры Барретта, полученные для всех исследованных пленок. Константы Кюри почти в два раза больше в пленках на MgO, чем в пленках на сапфире, и приближаются к значению монокристаллического STO. Температура Кюри изменяется от -150 К (STO:Fe, STO:Mn) до -260 К (STO:Ni), в то время как квантовая температура T₁ изменяется от 150 К (STO:Co) до 225 К (STO:Fe). Видимой корреляции со значениями, полученными для пленок STO:М на сапфировых подложках, не наблюдается. Еще раз отметим, что параметры T₁ и T_C в поликристаллических образцах не имеют того же физического смысла, что и в монокристаллах. В тонких пленках и керамике T₁

имеет тенденцию принимать большие положительные значения, в то время как T_C становится отрицательной [161,162]. Существуют и другие механизмы, помимо квантовых флюктуаций, способствующие дестабилизации сегнетоэлектрического упорядочения в поликристаллическом STO. В случае пленок STO:M, исследованных в настоящей работе, они могут включать мертвые слои (dead layers), неоднородные деформации, локальные флюктуации поляризации и дефекты, вызванные химическим замещением. Разделить вклады каждого из упомянутых факторов сложно. Однако, если в кристаллах условием образования сегнетоэлектрической фазы является соотношение $T_1 < 2T_C$, то значение разности $2T_C - T_1$ можно использовать для оценки совокупного влияния дестабилизирующих факторов. Сравнение данных, полученных для тонких пленок, со значениями, полученными для кристаллических STO ($T_1 = 35$ K, $T_C = 80$ K) показывает, что наши пленки STO находятся дальше от фазового перехода. Использование MgO вместо сапфира в качестве подложки для поликристаллических пленок STO увеличивает диэлектрический вклад мягкой моды, что может быть полезно для применений в электронных и микроволновых устройствах.

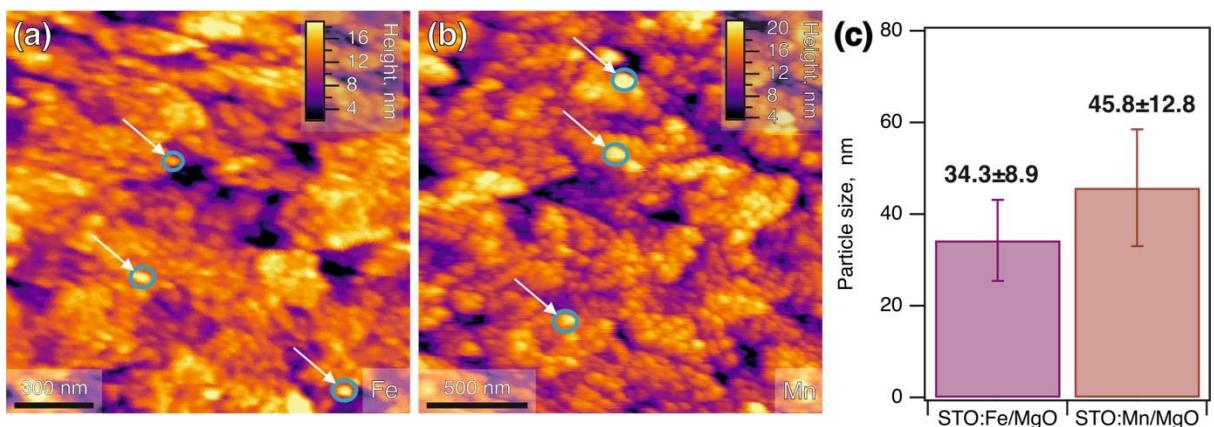


Рисунок 4.6 ACM изображения пленок STO:Fe (а) и STO:Mn (б) на подложках MgO. На рисунке (с) показаны средние размеры зерен в этих пленках, а также их разброс.

Таким образом, с помощью терагерцовой спектроскопии во временной области определены спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости чистых STO и слабодопированных поликристаллических STO:M (M = Fe, Ni, Mn, Co) тонких пленок на подложках MgO и Al₂O₃. Во всех пленках была обнаружена сегнетоэлектрическая мягкая мода и определены её параметры в

интервале температур от 4 К до 300 К. Показано, что частота и диэлектрический вклад мягкой моды сохраняют поведение, подобное барреттовскому и типичное для квантовых паразелектриков, таких как кристаллические SrTiO₃ или KTaO₃. Большая разница между температурой Кюри T_C и температурой Барретта T₁ указывает на то, что тонкие пленки находятся дальше от сегнетоэлектрического фазового перехода, чем кристаллы. Показано, что додирование дополнительно подавляет мягкую моду в STO, снижая её низкотемпературный диэлектрический вклад с 350 ± 10 в чистой пленке до $\approx 250 \pm 10$ в додированных пленках на MgO. В пленках на сапфире низкотемпературная диэлектрическая проницаемость зависит от типа доданта и имеет максимальное значение $\approx 230 \pm 10$ в пленке чистого STO и минимальное $\approx 150 \pm 10$ – в пленке STO:Co.

Заключение

В заключение сформулируем основные результаты и выводы, полученные в данной работе:

1. На основе данных монокристальной дифракции установлено, что при замещении 2 ат. % ионов титана в В-подрешетке структуры перовскита $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni}$) ионы никеля заселяют кристаллографическую позицию в центре кислородного октаэдра, а ионы марганца и железа занимают смещенные из центра позиции, что приводит к локальному нарушению центральной симметрии кристаллической решетки.
2. С помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопии и радиочастотной импеданс-спектроскопии кристаллов $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni}$) обнаружены характерные особенности, указывающие на различные типы локальных структурных искажений, возникающих при химическом замещении:
 - при $\text{M} = \text{Mn}$ наблюдается расщепление сегнетоэлектрической мягкой моды на 2 компоненты, появление в спектрах КР моды, характерной для перовскитов с замещением в В-подрешетке, а также проявление температурно-активированного релаксационного процесса с энергией активации порядка 35 мэВ, что является признаками локальной нецентросимметричности ионов марганца;
 - при $\text{M} = \text{Fe}$ обнаружено значительное (в сравнении с $\text{M} = \text{Mn}$) повышение энергии активации радиочастотного релаксационного процесса до 125 мэВ, что наряду с данными Мёссбауэрской спектроскопии указывает на формирование дефектных комплексов, образованных ионами железа и кислородными вакансиями;

- при $M = Ni$ в спектрах КР проявляется дополнительное возбуждение на частоте 666 cm^{-1} , которое связано с Ян-Теллеровским искажением кристаллической решетки.
3. В рамках теории вибронного взаимодействия построена модель, позволяющая определить симметрийные ограничения, которые накладываются электронной конфигурацией примесного атома на тип локального искажения, которое он может вызывать. На основании модельного анализа наиболее вероятных электронных конфигураций примесных ионов и массива экспериментальных данных монокристальной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопии и радиочастотной импеданс-спектроскопии кристаллов $SrTi_{0.98}M_{0.02}O_3$ ($M = Mn, Fe, Ni$) предложены основные механизмы локальных структурных искажений, вызванных химическим замещением. В кристалле $SrTi_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ наиболее вероятный механизм связан с Ян-Теллеровскими колебаниями кислородных октаэдров, в кристалле $SrTi_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ – с псевдоэффектом Яна-Теллера, а в кристалле $SrTi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ – с псевдоэффектом Яна-Теллера и кислородными вакансиями.
4. На основании данных терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (частоты $5 - 100 \text{ cm}^{-1}$, температуры $5 - 300 \text{ K}$) определены температурные зависимости частоты, диэлектрического вклада и затухания сегнетоэлектрической мягкой моды тонких (150 нм) пленок титаната стронция, dopированного 2 ат. % Mn, Ni, Fe, Co на подложках (0001) α - Al_2O_3 и (100) MgO.
5. Установлено, что пленки как чистого, так dopированного 2 ат. % Mn, Ni, Fe, Co титаната стронция остаются в параэлектрической фазе в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Показано, что температурное поведение сегнетоэлектрической мягкой моды пленок на подложках α - Al_2O_3 и MgO хорошо описывается в формализме Барретта с существенно большими по сравнению с кристаллом $SrTiO_3$ значениями квантовой температуры T_1 и отрицательными значениями критической температуры T_c .

6. Обнаружено, что химическое допирование 2 ат. % Mn, Ni, Fe, Co пленок SrTiO₃ приводит к снижению диэлектрического вклада сегнетоэлектрической мягкой моды. Показано, что это снижение зависит от типа переходного металла для пленок на подложке α -Al₂O₃ и не зависит для пленок на подложке MgO, а именно:

- в пленках на подложке α -Al₂O₃ низкотемпературный диэлектрический вклад мягкой моды имеет максимальное значение $\approx 230 \pm 10$ в пленке чистого STO и минимальное – в пленке STO:Co, равное $\approx 150 \pm 10$;
- в пленках на подложке MgO низкотемпературный диэлектрический вклад мягкой моды имеет максимальное значение $\approx 350 \pm 10$ в пленке чистого STO и $\approx 250 \pm 10$ в дopedированных пленках.

Благодарности

В первую очередь хочу поблагодарить моего научного руководителя – Михаила Валерьевича Таланова – за постановку интересной задачи, грамотное научное руководство и неоценимую помощь на всех этапах подготовки настоящей работы. Кроме того, благодарю весь коллектив лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ за многочисленные плодотворные обсуждения промежуточных результатов работы, поддержку любых научных идей и начинаний, а также за конструктивную критику. Отдельно хочу выразить благодарность заведующему лабораторией Борису Петровичу Горшунову за организацию продуктивного научного процесса и помочь в подготовке текста диссертации.

Список сокращений и условных обозначений

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

STO – SrTiO₃, титанат стронция

EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

EXAFS - extended X-ray absorption fine structure

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

Список литературы

1. Müller K.A., Burkard H. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1979. Vol. 19, № 7. P. 3593–3602.
2. Barker A.S., Tinkham M. Far-Infrared Ferroelectric Vibration Mode in SrTiO₃ // Phys. Rev. American Physical Society, 1962. Vol. 125, № 5. P. 1527.
3. Cowley R.A., Buyers W.J.L., Dolling G. Relationship of normal modes of vibration of strontium titanate and its antiferroelectric phase transition at 110°K // Solid State Commun. 1969. Vol. 7, № 1. P. 181–184.
4. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // Adv. Phys. Taylor & Francis Group, 1960. Vol. 9, № 36. P. 387–423.
5. Kamba S. Soft-mode spectroscopy of ferroelectrics and multiferroics: A review // APL Mater. 2021. Vol. 9, № 2. P. 020704.
6. Scott J.F. Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions // Rev. Mod. Phys. American Physical Society, 1974. Vol. 46, № 1. P. 83–128.
7. Barrett J.H. Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals // Phys. Rev. American Physical Society, 1952. Vol. 86, № 1. P. 118–120.
8. Vendik O. MODEL OF FERROELECTRIC MODE // Fiz. Tverd. TELA. MEZHDUNARODNAYA KNIGA 39 DIMITROVA UL., 113095 MOSCOW, RUSSIA, 1972. Vol. 14, № 4. P. 989.
9. DE K., Shneerson V. Low-temperature displacement-type phase transition in crystals // Sov. Phys. Solid State USSR. 1971. Vol. 13, № 3. P. 687-+.
10. Yamanaka A. et al. Evidence for competing orderings in strontium titanate from hyper-Raman scattering spectroscopy // Europhys. Lett. IOP Publishing, 2000. Vol. 50, № 5. P. 688.

11. Aschauer U., Spaldin N.A. Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO_3 // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2014. Vol. 26, № 12. P. 122203.
12. Wang Y. et al. Colossal Permittivity Materials as Superior Dielectrics for Diverse Applications // Adv. Funct. Mater. 2019. Vol. 29, № 27. P. 1808118.
13. Sebald J. et al. Colossal dielectric constants: A common phenomenon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ related materials // Solid State Commun. 2010. Vol. 150, № 17. P. 857–860.
14. Tagantsev A.K. et al. Ferroelectric materials for microwave tunable applications // J. Electroceramics. Springer Netherlands, 2003. Vol. 11, № 1–2. P. 5–66.
15. Chandra P. et al. Prospects and applications near ferroelectric quantum phase transitions: a key issues review // Rep. Prog. Phys. 2017. Vol. 80, № 11. P. 112502.
16. Fuchs D. et al. High dielectric constant and tunability of epitaxial SrTiO_3 thin film capacitors // J. Appl. Phys. AIP Publishing, 1999. Vol. 85, № 10. P. 7362–7369.
17. Uwe H., Sakudo T. Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO_3 // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1976. Vol. 13, № 1. P. 271–286.
18. Fleury P.A., Worlock J.M. Electric-Field-Induced Raman Scattering in SrTiO_3 and KTaO_3 .
19. Li X. et al. Terahertz field–induced ferroelectricity in quantum paraelectric SrTiO_3 // Science. 2019. Vol. 364, № 6445. P. 1079–1082.
20. Bednorz J.G., Müller K.A. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52, № 25. P. 2289–2292.
21. Shirokov V.B. et al. Concentration phase diagram of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ solid solutions // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 10. P. 104116.
22. Bianchi U. et al. Cluster and domain-state dynamics of ferroelectric $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.007$) // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, № 14. P. 8737–8746.
23. Lemanov V.V. Phase transitions in SrTiO_3 quantum paraelectric with impurities // Ferroelectrics. Taylor & Francis, 1999. Vol. 226, № 1. P. 133–146.
24. Itoh M. et al. Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 17. P. 3540–3543.

25. Itoh M., Wang R. Universal Relation between Oxygen Mass and T_c in SrTiO_3 // J. Phys. Soc. Jpn. 2003. Vol. 72, № 5. P. 1310–1311.
26. Klyukin K., Alexandrov V. Effect of intrinsic point defects on ferroelectric polarization behavior of SrTiO_3 // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95, № 3. P. 035301.
27. Haeni J.H. et al. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO_3 // Nat. 2004 4307001. Nature Publishing Group, 2004. Vol. 430, № 7001. P. 758–761.
28. Tkach A. et al. Broad-band dielectric spectroscopy analysis of relaxational dynamics in Mn-doped SrTiO_3 ceramics // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 10. P. 104113.
29. Shvartsman V.V. et al. $(\text{Sr},\text{Mn})\text{TiO}_3$: A Magnetoelectric Multiglass // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, № 16. P. 165704.
30. Schooley J.F., Hosler W.R., Cohen M.L. Superconductivity in Semiconducting SrTiO_3 // Phys. Rev. Lett. 1964. Vol. 12, № 17. P. 474–475.
31. Narayan A. et al. Multiferroic quantum criticality // Nat. Mater. 2019. Vol. 18, № 3. P. 223–228.
32. Weaver H.E. Dielectric properties of single crystals of SrTiO_3 at low temperatures // J. Phys. Chem. Solids. 1959. Vol. 11, № 3. P. 274–277.
33. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // Acta Crystallogr. B. International Union of Crystallography, 1972. Vol. 28, № 11. P. 3384–3392.
34. Unoki H., Sakudo T. Electron Spin Resonance of Fe^{3+} in SrTiO_3 with Special Reference to the 110°K Phase Transition // J. Phys. Soc. Jpn. 1967. Vol. 23, № 3. P. 546–552.
35. Ranjan R., Pandey D., Lalla N.P. Novel Features of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Phase Diagram: Evidence for Competing Antiferroelectric and Ferroelectric Interactions // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2000. Vol. 84, № 16. P. 3726–3729.
36. Vogt H., Rossbroich G. Accurate determination of the far-infrared dispersion in SrTiO_3 by hyper-Raman spectroscopy // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1981. Vol. 24, № 6. P. 3086–3091.
37. Hlinka J. et al. Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics // Phase Transit. Taylor & Francis, 2006. Vol. 79, № 1–2. P. 41–78.

38. Shirane G., Yamada Y. Lattice-Dynamical Study of the 110 K Phase Transition in SrTiO₃ // Phys. Rev. American Physical Society, 1969. Vol. 177, № 2. P. 858–863.
39. Shigenari T. et al. Raman spectra of the ferroelectric phase of SrTi¹⁸O₃: Symmetry and domains below T_c and the origin of the phase transition // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2006. Vol. 74, № 17. P. 174121.
40. Servoin J.L., Luspin Y., Gervais F. Infrared dispersion in SrTiO₃ at high temperature // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1980. Vol. 22, № 11. P. 5501–5506.
41. Cochran W., Cowley R.A. Dielectric constants and lattice vibrations // J. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23, № 5. P. 447–450.
42. Kamarás K. et al. The low-temperature infrared optical functions of SrTiO₃ determined by reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78, № 2. P. 1235–1240.
43. Nishi S., Kawamura H., Murase K. Study of Lattice Instability by mm-Wave Magnetoplasma Reflection in PbTe□SnTe Compound Semiconductors // Phys. Status Solidi B. 1980. Vol. 97, № 2. P. 581–590.
44. Vendik O.G., Zubko S.P. Modeling the dielectric response of incipient ferroelectrics // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82, № 9. P. 4475–4483.
45. Maletić S. et al. Dielectric and infrared properties of SrTiO₃ single crystal doped by 3d (V, Mn, Fe, Ni) and 4f (Nd, Sm, Er) ions // Chin. Phys. B. 2014. Vol. 23, № 2. P. 026102.
46. Galzerani J.C., Katiyar R.S. The infrared reflectivity in SrTiO₃ and the antidistortive transition // Solid State Commun. 1982. Vol. 41, № 7. P. 515–519.
47. Rubano A. et al. Mid-infrared time-domain ellipsometry: Application to Nb-doped SrTiO₃ // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101, № 8. P. 081103.
48. Kanehara K. et al. Measurement of ionic polarization of SrTiO₃ single crystal by far-infrared spectroscopic ellipsometry // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105, № 4. P. 042901.
49. Jana D. et al. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes // Prog. Mater. Sci. 2013. Vol. 58, № 5. P. 565–635.

50. Liu H., Liu Y., Zhu D. Chemical doping of graphene // J Mater Chem. 2011. Vol. 21, № 10. P. 3335–3345.
51. Xu G. et al. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 19. P. 12234–12327.
52. Taylor N.T. et al. The Fundamental Mechanism Behind Colossal Permittivity in Oxides // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 51. P. 1904746.
53. Hu W. et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials // Nat. Mater. 2013. Vol. 12, № 9. P. 821–826.
54. Leret P. et al. Nonlinear I–V electrical behaviour of doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27, № 13–15. P. 3901–3905.
55. Chiadelli G. et al. Electric and dielectric properties of pure and doped CaCu₃Ti₄O₁₂ perovskite materials // Solid State Commun. 2004. Vol. 132, № 3–4. P. 241–246.
56. West A.R. et al. Novel high capacitance materials:- BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂ // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24, № 6. P. 1439–1448.
57. Kishi H., Mizuno Y., Chazono H. Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. Vol. 42, № Part 1, No. 1. P. 1–15.
58. Fallah V. et al. Cluster evolution mechanisms during aging in Al–Mg–Si alloys // Acta Mater. 2016. Vol. 103. P. 290–300.
59. Wu J. et al. Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89, № 21. P. 217601.
60. Phelan D. et al. Role of random electric fields in relaxors // Proc. Natl. Acad. Sci. 2014. Vol. 111, № 5. P. 1754–1759.
61. Westphal V., Kleemann W., Glinchuk M.D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the ““relaxor”” ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, № 6. P. 847–850.
62. Arce-Gamboa J.R., Guzmán-Verri G.G. Random electric field instabilities of relaxor ferroelectrics // Npj Quantum Mater. 2017. Vol. 2, № 1. P. 28.
63. Pirc R., Blinc R. Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, № 19. P. 13470–13478.

64. Talanov M.V., Bokov A.A., Marakhovsky M.A. Effects of crystal chemistry and local random fields on relaxor and piezoelectric behavior of lead-oxide perovskites // *Acta Mater.* 2020. Vol. 193. P. 40–50.
65. Vugmeister B.E., Glinchuk M.D. Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems // *Rev. Mod. Phys.* 1990. Vol. 62, № 4. P. 993–1026.
66. Li F. et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals // *Science*. 2019. Vol. 364, № 6437. P. 264–268.
67. Li F. et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design // *Nat. Mater.* 2018. Vol. 17, № 4. P. 349–354.
68. Feng Y. et al. Defects and Aliovalent Doping Engineering in Electroceramics // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120, № 3. P. 1710–1787.
69. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics // *Rep. Prog. Phys.* 1998. Vol. 61, № 9. P. 1267–1324.
70. Maier R.A. et al. Substitutional Mechanisms and Structural Relaxations for Manganese in SrTiO_3 : Bridging the Concentration Gap for Point-Defect Metrology // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 11. P. 4651–4662.
71. Rowley S.E. et al. Ferroelectric quantum criticality // *Nat. Phys.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 10, № 5. P. 367–372.
72. Merkle R., Maier J. How Is Oxygen Incorporated into Oxides? A Comprehensive Kinetic Study of a Simple Solid-State Reaction with SrTiO_3 as a Model Material // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47, № 21. P. 3874–3894.
73. Steinsvik S. et al. THE DEFECT STRUCTURE OF $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x = 0\text{--}0.8$) INVESTIGATED BY ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS AND ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY (EELS) // *J. Phys. Chem. Solids.* 1997. Vol. 58, № 6. P. 969–976.
74. Yuan X. et al. Deep Insight into the Mechanism of Catalytic Combustion of CO and CH_4 over $\text{SrTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($B = \text{Co, Fe, Mn, Ni, and Cu}$) Perovskite via Flame Spray Pyrolysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 13, № 44. P. 52571–52587.
75. Yoshiyama Y. et al. Oxygen Storage Capacity of Co-Doped SrTiO_3 with High Redox Performance // *J. Phys. Chem. C*. 2022. Vol. 126, № 9. P. 4415–4422.

76. Zhong F. et al. Cation-deficient perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ anodes with in-situ exsolution of Ni nanoparticles for direct ammonia solid oxide fuel cells // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 471. P. 144650.
77. Tyunina M. et al. Perovskite ferroelectric tuned by thermal strain // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 3677.
78. Pertsev N.A., Tagantsev A.K., Setter N. Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO_3 epitaxial thin films // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 2. P. R825–R829.
79. Li Y.L. et al. Phase transitions and domain structures in strained pseudocubic (100) SrTiO_3 thin films // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73, № 18. P. 184112.
80. Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted SrTiO_3 thin films // *Appl. Surf. Sci.* North-Holland, 2009. Vol. 255, № 10. P. 5252–5255.
81. Breckenfeld E. et al. Effect of Growth Induced (Non)Stoichiometry on the Structure, Dielectric Response, and Thermal Conductivity of SrTiO_3 Thin Films // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2012. Vol. 24, № 2. P. 331–337.
82. Liu G.Z., Lei Q.Y., Xi X.X. Stoichiometry of SrTiO_3 films grown by pulsed laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100, № 20. P. 202902.
83. Lee C.-H. et al. Effect of stoichiometry on the dielectric properties and soft mode behavior of strained epitaxial SrTiO_3 thin films on DyScO_3 substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102, № 8. P. 082905.
84. Raab N., Bäumer C., Dittmann R. Impact of the cation-stoichiometry on the resistive switching and data retention of SrTiO_3 thin films // *AIP Adv.* 2015. Vol. 5, № 4. P. 047150.
85. Petzelt J. et al. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO_3 ceramics: Evidence of polar grain boundaries // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2001. Vol. 64, № 18. P. 184111.
86. Petzelt J. et al. Infrared and Raman studies of the dead grain-boundary layers in SrTiO_3 fine-grain ceramics // *J. Phys. Condens. Matter.* IOP Publishing, 2007. Vol. 19, № 19. P. 196222.

87. Petzelt J. et al. Grain Boundary and Size Effect on the Dielectric, Infrared and Raman Response of SrTiO₃ Nanograins Ceramics // Ferroelectrics. 2008. Vol. 363, № 1. P. 227–244.
88. Sirenko A.A. Lattice dynamical properties of SrTiO₃ thin films // AIP Conference Proceedings. Aspen, Colorado (USA): AIP, 2000. Vol. 535. P. 201–217.
89. Nilsen W.G., Skinner J.G. Raman Spectrum of Strontium Titanate // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, № 5. P. 2240–2248.
90. Dwij V. et al. Fano resonance and relaxor behavior in Pr doped SrTiO₃: A Raman spectroscopic investigation // Phys. B Condens. Matter. 2021. Vol. 620. P. 413265.
91. Nakano T. et al. Raman Spectroscopic Study of Ferroelectric Sn-Doped SrTiO₃ // Ferroelectrics. 2014. Vol. 464, № 1. P. 72–79.
92. Fano U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts // Phys. Rev. 1961. Vol. 124, № 6. P. 1866–1878.
93. Manlief S.K., Fan H.Y. Raman Spectrum of KTa_{0.64}Nb_{0.36}O₃ // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, № 10. P. 4046–4060.
94. De Araujo C.P., Scott J.F., Taylor G.W. Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties. Taylor & Francis US, 1996. Vol. 10.
95. Uwe H., Yamaguchi H., Sakudo T. Ferroelectric microregion in KTa_{1-x}Nb_xO₃ and SrTiO₃ // Ferroelectrics. 1989. Vol. 96, № 1. P. 123–126.
96. Balbashov A.M., Egorov S.K. Apparatus for growth of single crystals of oxide compounds by floating zone melting with radiation heating // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 52. P. 498–504.
97. Tyunina M. et al. In-situ nitrided pulsed-laser-deposited SrTiO₃ films // Mater. 2023. Vol. 1, № 1. P. 100003.
98. Grosse P., Offermann V. Analysis of reflectance data using the Kramers-Kronig Relations // Appl. Phys. Solids Surf. 1991. Vol. 52, № 2. P. 138–144.
99. Landry J.P. Optical oblique-incidence reflectivity difference microscopy: application to label-free detection of reactions in biomolecular microarrays. University of California, Davis, 2008.

- 100.Sluchinskaya I.A., Lebedev A.I., Erko A. Structural position and charge state of nickel in SrTiO_3 // Phys. Solid State. 2014. Vol. 56, № 3. P. 449–455.
- 101.Beale A.M. et al. Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 19, № 25. P. 4391–4400.
- 102.Müller K.A., Berlinger W., Rubins R.S. Observation of Two Charged States of a Nickel-Oxygen Vacancy Pair in SrTiO_3 by Paramagnetic Resonance // Phys. Rev. American Physical Society, 1969. Vol. 186, № 2. P. 361–371.
- 103.Wu S.-Y. et al. Investigations on the impurity displacements and the g factors of the two tetragonal Ni^{3+} centres in SrTiO_3 // Phys. Scr. 2007. Vol. 75, № 2. P. 147.
- 104.da Silva L.F. et al. Ozone and nitrogen dioxide gas sensor based on a nanostructured $\text{SrTi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ thin film // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 638. P. 374–379.
- 105.Rothschild A. et al. Electronic Structure, Defect Chemistry, and Transport Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ Solid Solutions // Chem. Mater. American Chemical Society, 2006. Vol. 18, № 16. P. 3651–3659.
- 106.Vračar M. et al. Jahn-Teller distortion around Fe^{4+} in $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ from x-ray absorption spectroscopy, x-ray diffraction, and vibrational spectroscopy // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2007. Vol. 76, № 17. P. 174107.
- 107.Rupprecht G., Bell R.O. Microwave Losses in Strontium Titanate above the Phase Transition // Phys. Rev. American Physical Society, 1962. Vol. 125, № 6. P. 1915–1920.
- 108.Petzelt J., Kozlov G.V., Volkov A.A. Dielectric spectroscopy of paraelectric soft modes // Ferroelectrics. Taylor & Francis, 1987. Vol. 73, № 1. P. 101–123.
- 109.Kamba S. et al. Ferroelectric Soft Modes and Dynamic Central Modes Near Some Phase Transitions // Ferroelectrics. Taylor & Francis, 2002. Vol. 268, № 1. P. 163–168.
- 110.Tkach A. et al. Sr- and Ti-site substitution, lattice dynamics, and octahedral tilt transition relationship in $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ ceramics // Acta Mater. 2010. Vol. 58, № 2. P. 577–582.

- 111.Iliev M.N., Abrashev M.V. Raman phonons and Raman Jahn-Teller bands in perovskite-like manganites // *J. Raman Spectrosc.* 2001. Vol. 32, № 10. P. 805–811.
- 112.Abrashev M.V. et al. Raman spectroscopy of CaMnO_3 Mode assignment and relationship between Raman line intensities and structural distortions // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2002. Vol. 65, № 18. P. 184301.
- 113.Iliev M.N. et al. Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in RMnO_3 perovskites ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2006. Vol. 73, № 6. P. 064302.
- 114.Vilarinho R. et al. Suppression of the cooperative Jahn-Teller distortion and its effect on the Raman octahedra-rotation modes of $\text{TbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2018. Vol. 97, № 14. P. 144110.
- 115.Orlovskaia N. et al. Detection of temperature- and stress-induced modifications of LaCoO_3 by micro-Raman spectroscopy // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2005. Vol. 72, № 1. P. 014122.
- 116.Kolev N. et al. Raman spectroscopy of CaRuO_3 // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2002. Vol. 66, № 1. P. 014101.
- 117.Alexandrov V.E., Maier J., Evarestov R.A. Ab initio study of SrTiO_3 : Jahn-Teller distortion and electronic structure // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2008. Vol. 77, № 7. P. 075111.
- 118.Tkach A. et al. Lattice dynamics and dielectric response of Mg-doped SrTiO_3 ceramics in a wide frequency range // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, № 4. P. 044104.
- 119.Zheng H. et al. Raman spectroscopy of CaTiO_3 -based perovskite solid solutions // *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19, № 2. P. 488–495.
- 120.Blokhin E. et al. Theoretical modeling of the complexes of iron impurities and oxygen vacancies in SrTiO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102, № 11. P. 112913.
- 121.Ang C. et al. Dielectric and ultrasonic anomalies at 16, 37, and 65 K in SrTiO_3 // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1999. Vol. 59, № 10. P. 6661–6664.
- 122.Kvyatkovskii O.E. Quantum effects in incipient and low-temperature ferroelectrics (a review) // *Phys. Solid State*. 2001. Vol. 43, № 8. P. 1401–1419.

- 123.Pálová L., Chandra P., Coleman P. Quantum critical paraelectrics and the Casimir effect in time // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2009. Vol. 79, № 7. P. 075101.
- 124.Savinov M. et al. Dielectric properties of Mn doped SrTiO₃ // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 9. P. 095221.
- 125.Talanov M.V. et al. Octahedra-Tilted Control of Displacement Disorder and Dielectric Relaxation in Mn-Doped SrTiO₃ Single Crystals // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2022. Vol. 13, № 50. P. 11720–11728.
- 126.Nowick A.S. et al. Dielectric relaxation of paired defects in perovskite-type oxides // Mater. Sci. Eng. B. 1994. Vol. 23, № 1. P. 19–24.
- 127.Bykov I. et al. Electron-paramagnetic-res study of Mn²⁺-vacancy dipole reorientation in KTaO₃ // Trans Sov Phys Solid State. 1980. Vol. 22. P. 1248.
- 128.Siegel E., Müller K.A. Structure of transition-metal---oxygen-vacancy pair centers // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1979. Vol. 19, № 1. P. 109–120.
- 129.Viana R. et al. Dielectric spectroscopy in SrTiO₃ // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1994. Vol. 50, № 1. P. 601–604.
- 130.Tagantsev A.K., Courtens E., Arzel L. Prediction of a low-temperature ferroelectric instability in antiphase domain boundaries of strontium titanate // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2001. Vol. 64, № 22. P. 224107.
- 131.Bidault O. et al. Polaronic relaxation in perovskites // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1995. Vol. 52, № 6. P. 4191–4197.
- 132.Burdett J.K. Use of the Jahn-Teller theorem in inorganic chemistry // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, № 7. P. 1959–1962.
- 133.Pearson R.G. The second-order Jahn-Teller effect // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1983. Vol. 103. P. 25–34.
- 134.Bersuker I.B. Jahn–Teller and Pseudo-Jahn–Teller Effects: From Particular Features to General Tools in Exploring Molecular and Solid State Properties // Chem. Rev. American Chemical Society, 2021. Vol. 121, № 3. P. 1463–1512.

135. Bersuker I.B. Pseudo Jahn-Teller Origin of Perovskite Multiferroics, Magnetic-Ferroelectric Crossover, and Magnetoelectric Effects: The d^0 - d^{10} Problem // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2012. Vol. 108, № 13. P. 137202.
136. García-Fernández P. et al. A Practical Computational Approach to Study Molecular Instability Using the Pseudo-Jahn–Teller Effect // J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society, 2014. Vol. 10, № 4. P. 1824–1833.
137. Azumi T., Matsuzaki K. WHAT DOES THE TERM “VIBRONIC COUPLING” MEAN? // Photochem. Photobiol. 1977. Vol. 25, № 3. P. 315–326.
138. Yoshida S., Akamatsu H., Hayashi K. Electronic Origin of Non-Zone-Center Phonon Condensation: Octahedral Rotation as a Case Study // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2021. Vol. 127, № 21. P. 215701.
139. Rondinelli J.M., Eidelson A.S., Spaldin N.A. Non- d^0 Mn-driven ferroelectricity in antiferromagnetic BaMnO_3 // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2009. Vol. 79, № 20. P. 205119.
140. Gray H.B. Molecular orbital theory for transition metal complexes [Electronic resource]: research-article // ACS Publications. Division of Chemical Education, 1964. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed041p2> (accessed: 28.11.2024).
141. Talanov M.V. et al. Nature of Dielectric Relaxation in $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ Single Crystals // JETP Lett. Pleiades Publishing, 2023. Vol. 118, № 9. P. 684–692.
142. Barone P. et al. Mechanism of ferroelectricity in d^3 perovskites: A model study // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2011. Vol. 84, № 13. P. 134101.
143. Bhattacharjee S., Bousquet E., Ghosez P. Engineering Multiferroism in CaMnO_3 // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2009. Vol. 102, № 11. P. 117602.
144. Sakai H. et al. Displacement-Type Ferroelectricity with Off-Center Magnetic Ions in Perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2011. Vol. 107, № 13. P. 137601.
145. Tkach A., Vilarinho P.M., Khoklin A.L. Dependence of dielectric properties of manganese-doped strontium titanate ceramics on sintering atmosphere // Acta Mater. 2006. Vol. 54, № 20. P. 5385–5391.

- 146.Talanov M.V. et al. Transition metal-doped SrTiO₃: when does a tiny chemical impact have such a great structural response? // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2024. Vol. 12, № 22. P. 8105–8118.
- 147.Martín-Carrón L., de Andrés A. Melting of the cooperative Jahn-Teller distortion in LaMnO₃ single crystal studied by Raman spectroscopy // Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst. 2001. Vol. 22, № 1. P. 11–16.
- 148.Muller K.A. Large, Small, and Especially Jahn–Teller Polarons // J. Supercond. 1999. Vol. 12, № 1. P. 3–7.
- 149.Medarde M. et al. Giant ¹⁶O-¹⁸O Isotope Effect on the Metal-Insulator Transition of RNiO₃ Perovskites (R = Rare Earth) // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1998. Vol. 80, № 11. P. 2397–2400.
- 150.Shen Z.-H. et al. Application of artificial synapse based on Al-doped SrTiO₃ thin film in neuromorphic computing // Vacuum. 2023. Vol. 217. P. 112568.
- 151.Tumarkin A. et al. SrTiO₃ Thin Films on Dielectric Substrates for Microwave Applications // Coat. 2024 Vol 14 Page 3. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 14, № 1. P. 3.
- 152.Sirenko A.A. et al. Observation of the First-Order Raman Scattering in SrTiO₃ Thin Films // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 22. P. 4500–4503.
- 153.Du Y.L., Chen G., Zhang M.S. Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO₃ thin films by Raman spectroscopy // Solid State Commun. 2004. Vol. 130, № 9. P. 577–580.
- 154.Tenne D.A. et al. Raman study of oxygen reduced and re-oxidized strontium titanate // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, № 2. P. 024303.
- 155.Kiat J.M. et al. Structural investigation of strontium titanate nanoparticles and the core-shell model // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87, № 2. P. 024106.
- 156.Rahaman M.M. et al. Fano resonance of Li-doped KTa_{1-x}Nb_xO₃ single crystals studied by Raman scattering // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, № 1. P. 23898.
- 157.Wang D. et al. Fano resonance and dipolar relaxation in lead-free relaxors // Nat. Commun. 2014. Vol. 5, № 1. P. 5100.

- 158.Yao D., Zhou X., Ge S. Raman scattering and room temperature ferromagnetism in Co-doped SrTiO₃ particles // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257, № 22. P. 9233–9236.
- 159.Ostapchuk T. et al. Origin of soft-mode stiffening and reduced dielectric response in SrTiO₃ thin films // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 23. P. 235406.
- 160.Petzelt J., Kamba S. Far infrared and terahertz spectroscopy of ferroelectric soft modes in thin films: A review // Ferroelectrics. Taylor & Francis, 2016. Vol. 503, № 1. P. 19–44.
- 161.Kwun S.I., Song T.K. Nano-size effects on the quantum paraelectric SrTiO₃ fine particles // Ferroelectrics. Taylor & Francis Group, 1997. Vol. 197, № 1–4. P. 125–130.
- 162.Garg C., Kumar J., Nair S. Absence of a multiglass state in some transition metal doped quantum paraelectrics // Phys. Rev. Mater. American Physical Society, 2018. Vol. 2, № 9. P. 094409.
- 163.Katayama I. et al. Hardening of the ferroelectric soft mode in SrTiO₃ thin films // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93, № 13. P. 132903.

Список публикаций автора

Публикации в рецензируемых журналах:

1. Zhukova E.S., Nekrasov B.M., Tyunina M., Vetokhina V., Kocourek T., de Prado E., Stolyarov V.S., Frolov A.S., **Melentev A.V.**, Savinov M., Bush A.A., Kozlov V.I., Talanov M.V., Gorshunov B.P. “Terahertz ferroelectric soft mode in weakly doped SrTiO₃: M thin films (M=Mn, Ni, Fe, Co)”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 976, 2024, 173255, DOI:10.1016/j.jallcom.2023.173255
2. Talanov M.V., Stash A.I., Ivanov S.A., Zhukova E.S., Gorshunov B.P., Nekrasov B.M., **Melentev A.V.**, Kozlov V.I., Cherepanov V.M., Gavrilkin S.Yu., Tsvetkov A.Yu., Zavidovskiy I.A., Tatmyshevskiy M.K., Savinov M., Talanov V.M., Bush A.A., “Transition metal-doped SrTiO₃: when does a tiny chemical impact have such a great structural response?”, *Journal of Materials Chemistry C*, 12, 2024, 8105, DOI:10.1039/D4TC00180J
3. **Melentev A.V.**, Zhukova E.S., Nekrasov B.M., Stolyarov V.S., Frolov A.S., Savinov M., Bush A.A., Kozlov V.I., Gorshunov B.P., Talanov M.V., “Soft mode behavior in transition metal doped SrTiO₃ thin films on MgO substrates”, *JETP Letters*, 120, 2024, 943, DOI:10.1134/S0021364024604561

Опубликованные тезисы конференций:

1. **Мелентьев А.В.**, Таланов М.В., Сташ А.И., Иванов С.А., Жукова Е.С., Горшунов Б.П., Некрасов Б.М., Козлов В.И., Гаврилкин С.Ю., Цветков А.Ю., Савинов М., Таланов В.М., Буш А.А., “СТРУКТУРНЫЕ ИСКАЖЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ SR₂TIO₃, ДОПИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ”, Тезисы докладов XI Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка, 2024. С. 214-215.

Доклады на конференциях:

1. **А. В. Мелентьев**, Е. С. Жукова, Б. М. Некрасов, М. Тюнина, В. Ветохина, Т. Kocourek, E. de Prado, B. C. Столяров, A. C. Фролов, M. Савинов, A. A. Буш, B. И. Козлов, M. B. Таланов, B. P. Горшунов, “Сегнетоэлектрическая мягкая мода в тонких пленках допированного SrTiO₃:M (M=Mn, Ni, Fe, Co)”, симпозиум АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, 29 февраля - 1 марта 2024, МИРЭА, Москва
2. **Melentev A.V.**, Dvortsova P.A., Suturin S.M., Levin A.A., Gorshunov B.P., Sokolov N.S., Talanov M.V., “Terahertz spectroscopy of SrTiO₃/AlFeO₃ multilayer heterostructure”, The 8th International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials, 26–30 августа 2024, Сколтех, Москва
3. **Melentev A.V.**, “Controlling the dielectric response of SrTiO₃”, Advanced Functional Materials for Digital and Quantum Electronics 2024, 18-21 июля 2024, МФТИ, Долгопрудный
4. **А.В. Мелентьев**, Е.С.Жукова, Б.М.Некрасов, М.В.Таланов, Б.П.Горшунов, “Терагерцевая сегнетоэлектрическая мягкая мода в тонких пленках слабодопированного SrTiO₃”, 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ, 1-6 апреля 2024, МФТИ, Долгопрудный