

Структура и динамика центров  $Mn^{2+}$  в кристалле  $SrTiO_3$  при низких температурах.

Р.Ф.Габидинова<sup>1,2</sup>, Р.В.Юсупов<sup>1</sup>, В.А.Лившиц<sup>2</sup>, Д.Г.Зверев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет (КФУ)

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН

Титанат стронция  $SrTiO_3$  – виртуальный сегнетоэлектрик: при понижении температуры он ведет себя словно при приближении к фазовому переходу, однако вплоть до 30 мК перехода в сегнетоэлектрическую фазу не происходит. При этом переход может быть индуцирован одноосным давлением, электрическим полем, а также легированием примесями, такими, как Ba, Ca, Mg, Pb.

В последнее время особое внимание привлекло легирование Mn. Это связано с наблюдением в керамиках  $SrTiO_3:Mn$  фазы так называемого магнитоэлектрического мультистекла [1].

Ионы марганца могут входить в кристалл в разных степенях окисления ( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) и замещать как позицию  $Sr^{2+}$  (А-позиция), так и  $Ti^{4+}$  (В-позиция). Недавно было обнаружено, что спектры ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  испытывают сильное уширение при понижении температуры от комнатной до 100 К, что было связано с замедлением внутренней динамики центра [2].

Выполненными в настоящей работе исследованиями показано, что при  $T < 10$  К в спектрах ЭПР проявляются низкосимметричные центры ионов  $Mn^{2+}$ : происходит переход от динамики к статике. Обнаружено, что при этом реализуется два типа низкосимметричных центров ионов  $Mn^{2+}$ : центр моноклинной симметрии с главным направлением, близким к оси  $C_4$  кристалла, и центр ромбической симметрии, главное направление которого совпадает с осью  $C_2$  кристалла. Соотношение интенсивностей спектров ЭПР этих центров зависит от образца.

Ионы  $Mn^{2+}$  имеют электронную конфигурацию  $3d^5$  и, соответственно, основное состояние – орбитальный синглет  ${}^6A_1$  ( $S = 5/2$ ). В этом случае проявляющаяся в температурных зависимостях динамика не может быть связана с эффектом Яна-Теллера. Практически единственным вариантом реализации наблюдаемой динамики могут быть перескоки иона  $Mn^{2+}$  между энергетически эквивалентными нецентральными положениями. Такая динамика, если учесть величины ионных радиусов, возможна лишь при вхождении ионов  $Mn^{2+}$  в «просторную» позицию  $Sr^{2+}$ .

Однако, при комнатной температуре в спектре ЭПР наблюдается лишь один тип центра  $Mn^{2+}$  кубической симметрии. Такая ситуация возможна при наличии в адиабатическом потенциале основного состояния двух типов минимумов, практически эквивалентных по энергии. Малые возмущения, связанные со случайными деформациями и электрическими полями, специфические для разных образцов, определяют в таком случае неодинаковые концентрации разных центров ионов  $Mn^{2+}$ .

Было также отмечено, что при повышении температуры в области низких температур дублет испытывает значительное уширение. Однако при температуре выше 120К наблюдается синглет, интенсивность которого возрастает, а ширина падает при дальнейшем повышении температуры. Мы предполагаем, что наличие дублета обусловлено уменьшением частоты «химического» обмена иона  $Mn^{2+}$  с неэквивалентными минимумами энергий. А переход дублета в синглет при температуре выше 120 К происходит за счет усреднения движения иона  $Mn^{2+}$  в позиции  $Sr^{2+}$ .

В рамках описанной выше модели с использованием уравнений Блоха, учитывающих «химический» обмен, были посчитаны частоты переходов  $Mn^{2+}$  между неэквивалентными минимумами энергий в области низких (4 - 10 К) и высоких (120 – 300 К) температур.

#### Литература

1. *Shvartsman V.V. [et al.]*, (Sr;Mn)TiO<sub>3</sub>: A Magnetoelectric Multiglass // Phys. Rev. Lett. - 2008. - Vol. 101. - P. 165704.
1. *Юсупов P.B. [и др.]*, Переход от динамики к статике в спектрах ЭПР примесных ионов  $Mn^{2+}$  в титанате стронция // Оптика и спектроскопия – 2014 – Т. 116, № 5 – С. 891-896.