

## ПОТЕРЯ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ МИЛЛИМЕТРОВЫМИ КРИСТАЛЛАМИ SrTiO<sub>3</sub>: ПРОЯВЛЕНИЯ В СПЕКТРАХ ЭПР

© 2023 г. Б. Ф. Габбасов<sup>1,\*</sup>, И. Н. Грачева<sup>1</sup>, С. И. Никитин<sup>1</sup>, В. А. Трепаков<sup>2</sup>, Р. В. Юсупов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: BFGabbasov@kpfu.ru

Поступила в редакцию 31.12.2022 г.

После доработки 22.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Обсуждается обнаруженное явление понижения симметрии кристаллической структуры тонких, менее миллиметра, пластинок и брусков монокристаллов титаната стронция SrTiO<sub>3</sub>, проявляющееся в спектрах электронного парамагнитного резонанса примесных центров ионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>, использованных в качестве парамагнитных зондов. Показано, что понижение симметрии наблюдается при температурах  $T > 105$  К, обычно отвечающих кубической фазе SrTiO<sub>3</sub>, и приводит к формированию тетрагональной неполярной структуры, отличной от антиферродисторсной фазы  $D_{4h}^{18}$ , характерной для титаната стронция при  $T < 105$  К и не наблюдавшейся ранее в SrTiO<sub>3</sub>. Установлено, что факторами, определяющими величину искажения, являются геометрия и соотношение размеров образцов, качество обработки поверхностей и кристаллографическая ориентация пластинок.

DOI: 10.31857/S0023476123600556, EDN: DOJDMV

### ВВЕДЕНИЕ

Модельный представитель семейства ABO<sub>3</sub> перовскитоподобных оксидов квантовый параэлектрик титанат стронция (SrTiO<sub>3</sub>, STO), синтезированный в 1953 г. Л. Меркером в США, является синтетическим аналогом таусонита – минерала группы перовскита, обнаруженного в 1981 г. (Южная Якутия) и названного в честь выдающегося советского геохимика и петролога, академика Л.В. Таусона. Примечательно, что таусонит является единственным минералом отмеченного семейства, кристаллизующимся в идеальной кубической структуре типа перовскита, сохраняя ее вплоть до температуры  $T_{\text{АФД}} = 105$  К, отвечающей антиферродисторсному (АФД) структурному фазовому переходу из кубической фазы  $O_h^1$  в тетрагональную  $D_{4h}^{18}$  со смягчением низкочастотной трехкратно вырожденной мягкой моды  $R_{25}$  [111] на границе зоны Бриллюэна.

Благодаря удивительному богатству интереснейших физических свойств от высокополяризуемого диэлектрика, квантового параэлектрика, сегнетоэлектрика с фазовыми переходами и мягкими фононными модами, полупроводника, материала с электронной и ионной проводимостью,

металла, в том числе демонстрирующего фермижидкостное электронное поведение, сверхпроводника (одна из самых разбавленных сверхпроводящих систем, первый пример сверхпроводника, не вписывающегося в стандарт парадигмы БКШ), магнетика и многое другое, титанат стронция является объектом повышенного интереса академической физики. Это многообразие и относительная простота структуры обуславливают широчайшую область применений STO и его модификаций в самых разнообразных областях современной оксидной электроники, линейной и нелинейной оптики – от создания сенсоров, варисторов, фотоэлектродов, эффективных электромеханических, пьезоэлектрических, электрокалорических, фотовольтаических, электрооптических устройств, мемристоров, в качестве подложек эпитаксиального выращивания высокотемпературных сверхпроводников и разнообразных оксидных тонких пленок, гетероструктур, материала, содержащего стронций-90 в радиоизотопных термоэлектрических генераторах, в твердооксидных топливных элементах, до ювелирного имитатора алмаза (наиболее часто встречающегося под названием “фабулит”).

При этом, несмотря на колоссальное число работ и, казалось бы, всестороннюю изученность,

исследования титаната стронция обнаруживают новые интересные свойства этого материала, такие как возникновение сверхпроводимости за счет двухфононного обмена мягкими поперечными оптическими фононами в слаболегированном STO [1, 2], возникновение индуцированного кислородными вакансиями и *p*-примесями магнетизма STO ([3] и ссылки в ней), а также обнаруженное недавно неизвестное ранее явление понижения симметрии в области считающейся кубической фазы в миллиметровых образцах STO [4, 5].

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является информативным экспериментальным методом исследования кристаллической структуры диамагнитных материалов по свойствам примесных парамагнитных ионов-зондов. Интересно, что истинная кристаллическая структура и симметрия низкотемпературной АФД-фазы титаната стронция впервые были установлены именно по спектрам ЭПР примесных ионов железа и гадолиния [6, 7].

В настоящей работе обобщаются недавно полученные нами и представлены новые данные исследований потери кубической симметрии в параэлектрической фазе миллиметровых образцов SrTiO<sub>3</sub>.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения спектров ЭПР проводили на серийном спектрометре X-диапазона (9.4 ГГц) марки ESP300 производства компании Bruker.

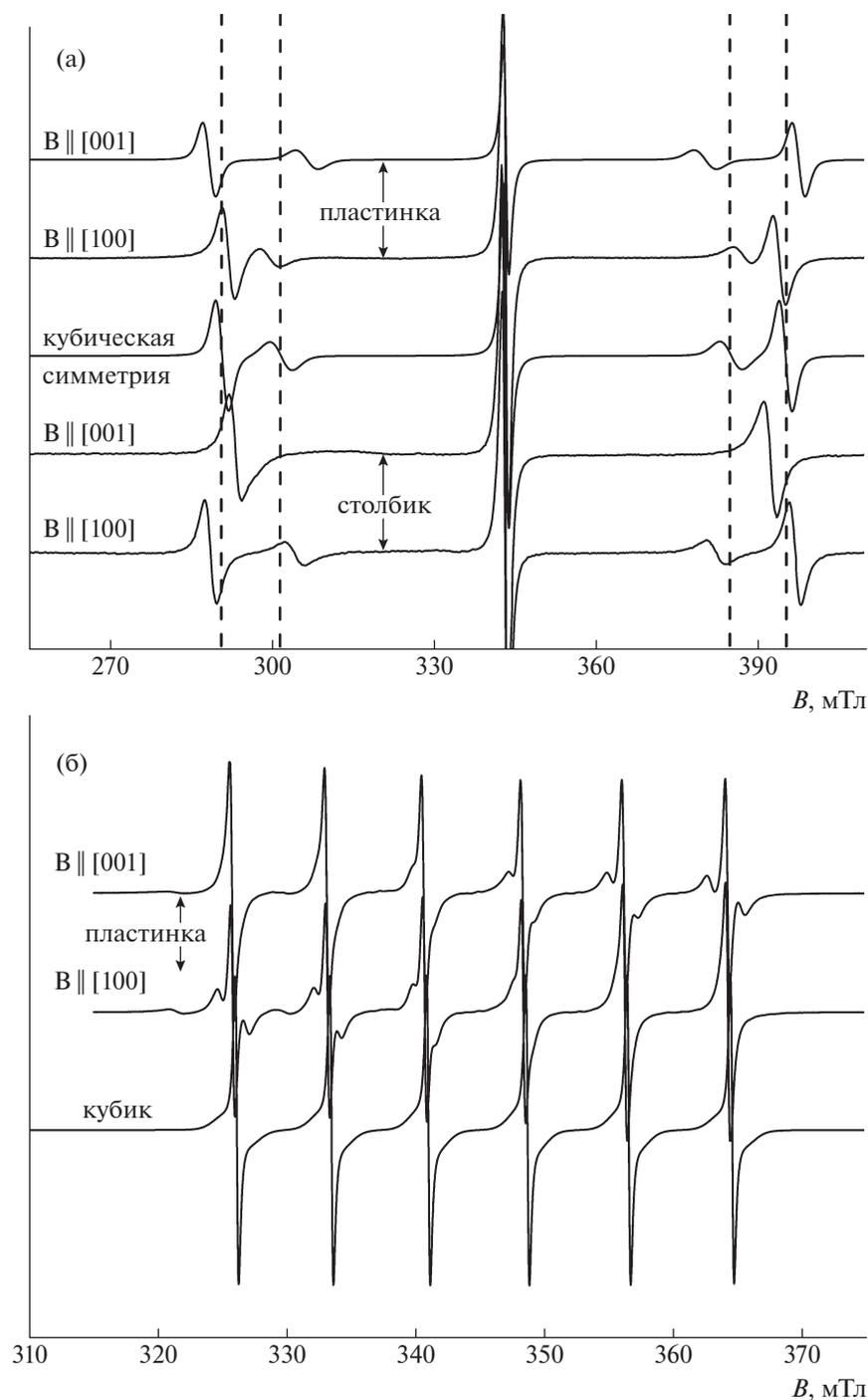
В работе использовали монокристаллы SrTiO<sub>3</sub> высокого качества, выращенные методом Вернейля с использованием исходных компонентов чистоты не ниже 99.999%. Монокристаллы SrTiO<sub>3</sub>: Mn синтезированы в компании Fujiuchi Chemical Corporation (Токио, Япония). Образцы SrTiO<sub>3</sub>: Fe были предоставлены профессором Каппханом (Университет Оснабрюка, Германия). Экспериментальные образцы изготавливались в виде ориентированных по основным кристаллографическим осям прямоугольных параллелепипедов (пластинок и брусков). Ориентация определялась на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенный столиком Эйлера, с точностью  $\pm 2^\circ$ . Образцы имели форму прямоугольных призм в двух вариациях. Первый вид образцов представлял собой квадратные пластинки с соотношением размеров  $a \gg h$ , где  $a$  – сторона основания,  $h$  – толщина пластинки. Второй вид – бруски с  $a \ll h$ . Качество обработки поверхностей определялось из ширины гауссова распределения высот, измеренных методом атомно-силовой микроскопии на приборе Bruker Dimension Fastscan в Междисциплинарном центре аналитической микроскопии Казанского федерального университета.

Исследования титаната стронция, представленные в настоящей работе, для достижения необходимой достоверности выполнялись на более чем 10 различных образцах. При этом образцы, использованные в различных экспериментах, существенно различались по размерам, форме, ориентации и качеству обработки поверхности. В частности, ряд образцов представлял собой ориентированные монокристаллические пластинки толщиной в десятые доли миллиметра. Именно для таких образцов было замечено, что структура спектров ЭПР центров Mn<sup>4+</sup> при температурах значительно выше 105 К не отвечала высокой кубической симметрии.

Отметим, что сходное понижение симметрии отмечалось в 1959 г. Мюллером [8], связавшим это наблюдение с возможной нецентральностью иона Mn<sup>4+</sup>. Однако в дальнейшем это предположение не подтвердилось. Поскольку кристалл при  $T > 105$  К находится в кубической фазе, возник вопрос о природе наблюдающегося понижения симметрии. Учитывая, что отмеченное понижение симметрии может носить как локальный (являясь свойством конкретного примесного центра), так и глобальный (быть обусловленным структурой кристалла-матрицы) характер, для исследования эффекта использовали два сорта примесных *d*-ионов-зондов с орбитальным синглетом в основном состоянии, а именно Mn<sup>4+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Ионы Fe<sup>3+</sup> замещают позицию Ti<sup>4+</sup> в решетке, имеют спин  $S = 5/2$  и орбитальный синглет  ${}^6A_1$  в основном состоянии. Кроме того, известна чувствительность этих ионов к различного рода искажениям ближайшего окружения [9]. Все это делает их хорошим парамагнитным зондом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ЭПР номинально кубических центров примесных ионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> в монокристаллических образцах STO, имеющих форму квадратных пластинок размером  $2 \times 2 \times 0.5$  мм<sup>3</sup> с плоскостью пластинки (001) и боковыми гранями (100) и (010), представляющими собой шлифованные поверхности. Для кристалла STO: Fe<sup>3+</sup> приведены также спектры ЭПР образца в форме столбика размером  $0.4 \times 0.4 \times 5.0$  мм<sup>3</sup> с основанием (001) и боковыми гранями (100) и (010). Спектры измерены при температурах, соответствующих кубической фазе STO и значительно превосходящих  $T_c$ . Хорошо видно, что для ионов как Fe<sup>3+</sup>, так и Mn<sup>4+</sup> спектры, измеренные в кристаллографически эквивалентных ориентациях [001] и [100], различаются, а спектр в направлении [010] идентичен последнему.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР (001)-ориентированных монокристаллических образцов, имеющих форму столбика и пластинки для SrTiO<sub>3</sub>: Fe<sup>3+</sup> при T = 300 К (а), пластинки и кубика – для SrTiO<sub>3</sub>: Mn<sup>4+</sup> при T = 150 К (б); ориентации, в которых записаны спектры, обозначены на рисунке.

На рис. 1б показаны спектры ЭПР пластинки STO: Mn<sup>4+</sup> размером 2.4 × 2.4 × 0.6 мм<sup>3</sup> для ориентаций магнитного поля **B** || [001] (перпендикулярно пластинке, верхний спектр) и **B** || [100] (в плоскости пластинки, нижний спектр). Спектр, измеренный в направлении **B** || [010], идентичен спектру с **B** || [100]. Для того чтобы на качествен-

ном уровне воспроизвести картину расщеплений для столбика размером 0.6 × 0.6 × 3.4 мм<sup>3</sup>, два спектра для пластинки на рис. 1б следует поменять местами.

Заметно, что спектры образцов в форме пластинок (столбиков), измеренные с магнитным полем, приложенным вдоль номинально эквива-

лентных в кубической фазе направлений [001] и [100], не идентичны. Более того, оба спектра отличаются от спектра образца, имеющего форму кубика (рис. 1б). Ясно, что анизотропия проявляется в спектрах всего ансамбля примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и эта анизотропия как-то связана с формой макроскопического кристаллического образца. Сходная анизотропия была обнаружена для кристаллических образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  [8] и  $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$  [9] в исследованиях Мюллера, однако никакой информации о форме использовавшихся им образцов в работах не содержалось. Фактически мы столкнулись с такой анизотропией в каждом образце, представлявшем собой (001)-ориентированную тонкую, менее 1 мм, пластинку (или брусок) кристаллов  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  или  $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}$ . В последнем случае эффект хорошо наблюдается при комнатной температуре.

Следовательно, как расщепления каждой из сверхтонких компонент спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , так и тонкая структура спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  изменяются количественно и качественно, если изменяется форма образца. Эффект особенно велик, если образец имеет форму прямоугольной призмы квадратного сечения с размерами  $a \times a \times h$  и гранями, перпендикулярными направлениям  $\langle 100 \rangle$ . Были изучены два типа призм: пластинка ( $h \ll a$ ) и брусок ( $h \gg a$ ).

Для описания структуры спектров ЭПР использовали спиновый гамильтониан вида

$$H = H_{Ze} + H_{hf} + H_{ZFS} + H_{Zn}, \quad (1)$$

где  $H_{Ze}$  и  $H_{Zn}$  – слагаемые, описывающие электронный и ядерный эффекты Зеемана соответственно,  $H_{hf}$  отвечает сверхтонкому взаимодействию,  $H_{ZFS}$  описывает расщепления спиновых подуровней кристаллическим полем. Последний вклад в общем случае может быть представлен как

$$H_{ZFS} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q(S), \quad (2)$$

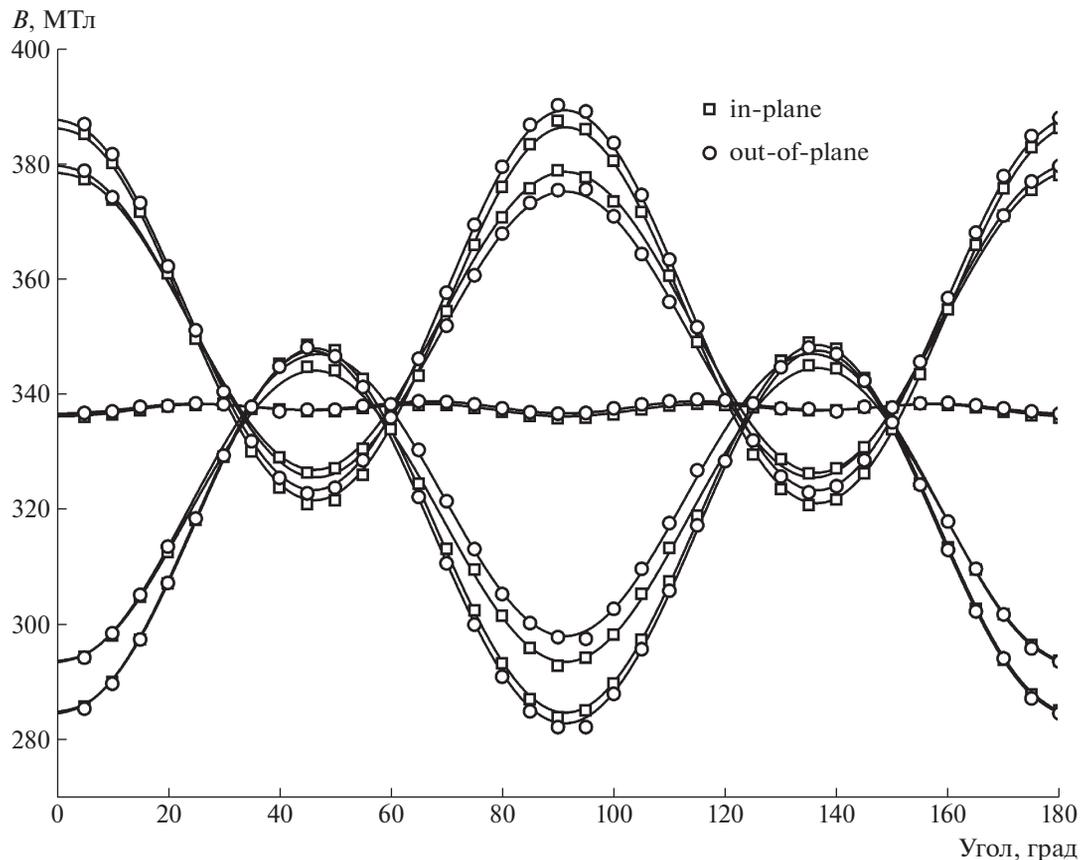
где  $\hat{O}_k^q$  – операторы Стивенса [10], а коэффициенты  $B_k^q$  – параметры, определяющие расщепления спиновых подуровней в нулевом магнитном поле. Максимальное значение  $k$  определяется величиной спина: для спина  $S \geq 1$  учитываются слагаемые с  $k = 2$ , для  $S \geq 2$  – с  $k = 2, 4$ , для  $S \geq 3$  – с  $k = 2, 4, 6$  и т.д. Понижение симметрии парамагнитного центра отражается в увеличении числа ненулевых параметров  $B_k^q$ . Параметром спинового гамильтониана, описывающим в рассматриваемых случаях отклонение симметрии от кубической (величину тетрагонального искажения), является  $B_2^0$ .

Полученное значение параметра  $B_2^0$  для пластинки  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  составило  $B_2^0 = -3.3 \pm 0.7$  МГц, ширина Гауссова распределения параметра  $B_2^0$  –  $w = 29 \pm 3$  МГц. Для образца в виде столбика  $B_2^0 = 4.0 \pm 0.7$  МГц,  $w = 10.3 \pm 1.2$  МГц. Следовательно, параметр  $B_2^0$  для образцов, изготовленных в форме пластинки и столбика, имеет хорошо определенное ненулевое значение. Более того, знак параметра  $B_2^0$  изменяется при переходе от (001)-ориентированной пластинки к столбику. Таким образом, спектр всего ансамбля ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в высококачественных (001)-ориентированных монокристаллах  $\text{SrTiO}_3$  обнаруживает понижение симметрии от кубической до тетрагональной при изменении формы макроскопического образца от кубика к пластинке или столбику. Кроме того, структура спектров показывает, что весь ансамбль примесных центров  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  обнаруживает одинаковое расщепление. Подобное может иметь место, только если анизотропное искажение происходит от кристалла-матрицы. Сопоставление экспериментальных и смоделированных спектров представлено в [11].

Параметры, использованные при описании спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в пластинке и столбике  $\text{SrTiO}_3$ , также различались величиной и знаком константы  $B_2^0$ :  $-11$  МГц и  $+14$  МГц соответственно [5]. Отметим, что представленные величины параметра  $B_2^0$  имеют тот же порядок величины, что и в АФД-фазе титаната стронция, где  $|1 - c/a| \sim 10^{-4}$ .

Ориентационная зависимость резонансных полей для компонент тонкой структуры для пластинки  $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$  при вращении постоянного магнитного поля в плоскости (001) и перпендикулярной ей плоскости (100), а также результаты их аппроксимации с использованием спин-гамильтониана (1) показаны на рис. 2. Видно, что угловая зависимость в двух плоскостях различается: если в плоскости (001) проявляется периодичность в  $90^\circ$ , то в плоскости (100) –  $180^\circ$ . Это однозначно подтверждает тетрагональную симметрию центров  $\text{Fe}^{3+}$ .

На следующем шаге исследовали температурные зависимости расщепления компонент спектра ЭПР для ориентированных по (001) пластинок и столбиков кристаллов  $\text{STO}:\text{Fe}(\text{Mn})$ , описанных выше. Зависимость от температуры значения параметра  $B_2^0$  спинового гамильтониана (1) показана на рис. 3. Высокотемпературный предел в 170 К для ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (рис. 3б) определяется возможностью спектрально разрешать тонкие компоненты спектра ЭПР, обусловленной его релаксационным уширением при повышении



**Рис. 2.** Ориентационная зависимость резонансных полей центров  $\text{Fe}^{3+}$  в (001)-ориентированной пластинке  $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$  при вращении магнитного поля в плоскостях (001) и (100) (кружки и квадраты соответственно); ее аппроксимация с использованием гамильтониана (1) показана сплошными линиями.

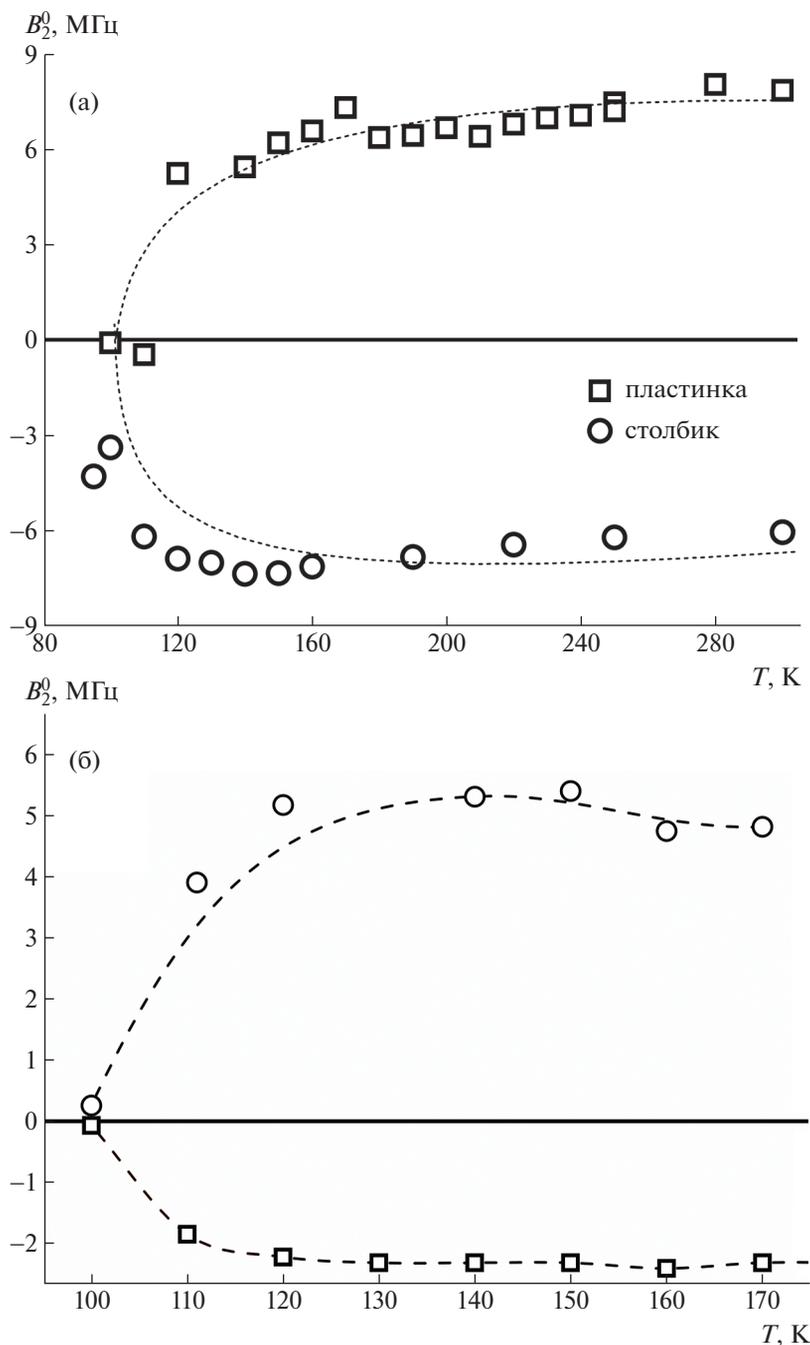
температуры. Замечено, что значение параметра  $B_2^0$  для обоих образцов почти не зависит от температуры выше 120 К, начинает уменьшаться при приближении к температуре структурного фазового перехода  $T_{\text{АФД}}$  и при 100 К оказывается нулевым в пределах экспериментальной погрешности. Это указывает на специфичность наблюдаемого явления для кубической фазы титаната стронция.

Далее исследовали зависимость величины аксиального искажения от толщины исследуемых образцов. Для изучения были выбраны два образца – пластинки  $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  с грубо шлифованными гранями. В процессе исследования толщина образцов вдоль направления [001] уменьшалась. Результаты приведены на рис. 4, на вставках показаны зависимости параметра  $B_2^0$  от толщины. Видно, что с уменьшением толщины пластинки величина аксиального искажения увеличивается пропорционально параметру  $(1 - a/h)$ . Малая ширина линий в спектре указывает на то, что в тонких пластинках аксиальная деформация существенно однородна по объему образца.

Относительно возможной природы наблюдаемого явления следует отметить, что отсутствие орбитального вырождения основного состояния иона  $\text{Mn}^{4+}$  исключает эффект Яна–Теллера [12]. Другим возможным источником является остаточное напряжение. Обычно это происходит из-за пластических деформаций, возникающих во время шлифования/полировки образца. Пластические деформации реализуются путем генерации и накопления дислокаций. Для того чтобы создать квазиоднородное искажение решетки образца, дислокации должны возникать однородно по всему объему образца.

Заметим, что искажение, обнаруженное в спектрах ЭПР примесных ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , в хорошо полированной пластинке  $\text{SrTiO}_3$  уменьшилось примерно на 20% после отжига при температуре 1100°C в течение 12 ч на воздухе. Однако наблюдаемое уменьшение эффекта может быть связано либо с восстановлением кристаллической структуры в объеме образца, либо с восстановлением поверхности.

Таким образом, для двух типов ионов с разной электронной оболочкой, но с орбитальным син-

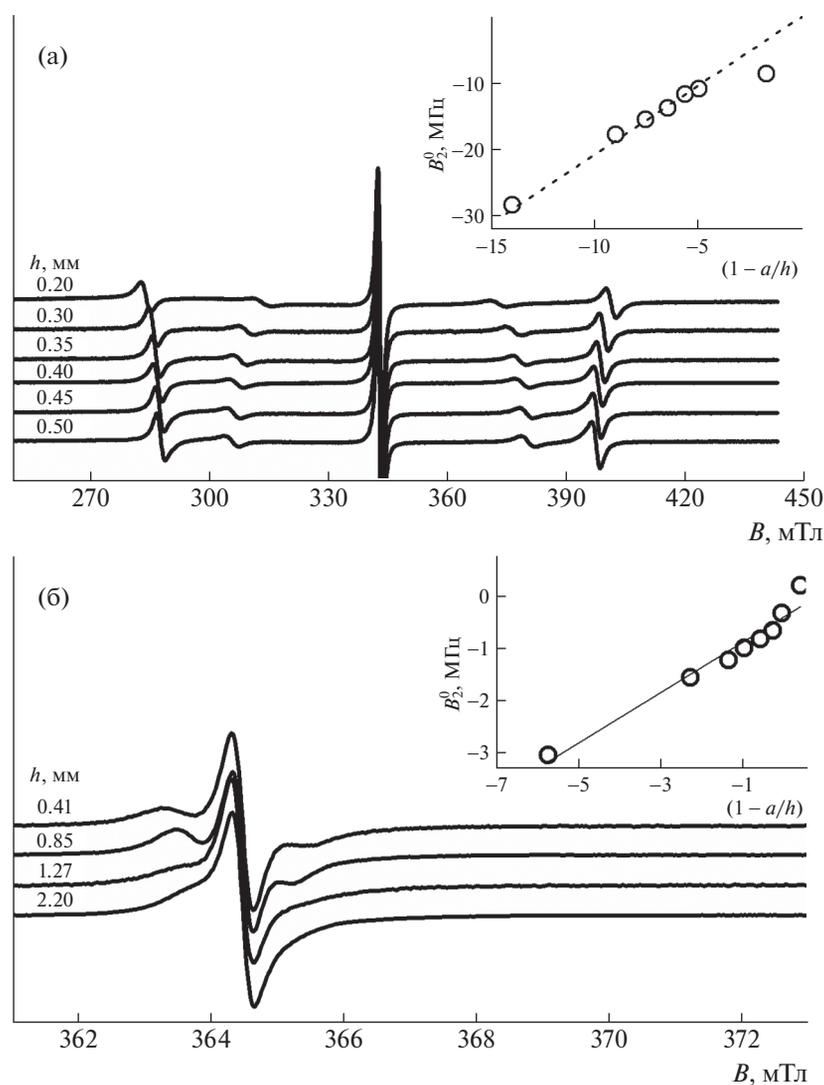


**Рис. 3.** Температурные зависимости параметра тонкой структуры  $B_2^0$  спин-гамильтониана (1) столбика ( $h \gg a$ , круги) и пластинки ( $h \ll a$ , квадраты) для кристаллов  $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$  (а) и  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  (б).

глетом в основном состоянии наблюдается понижение симметрии примесных зондовых центров до тетрагональной. Это однозначно указывает на анизотропию кристаллического поля в позиции ионов  $\text{Ti}^{4+}$ , которая определяется симметрией кристалла-матрицы и не связана со свойствами самих примесных центров. Единственным источником анизотропии для исследованных образцов была их форма, а именно разница в размерах

вдоль направления  $[001]$ , с одной стороны, и  $[010]$  и  $[100]$  — с другой.

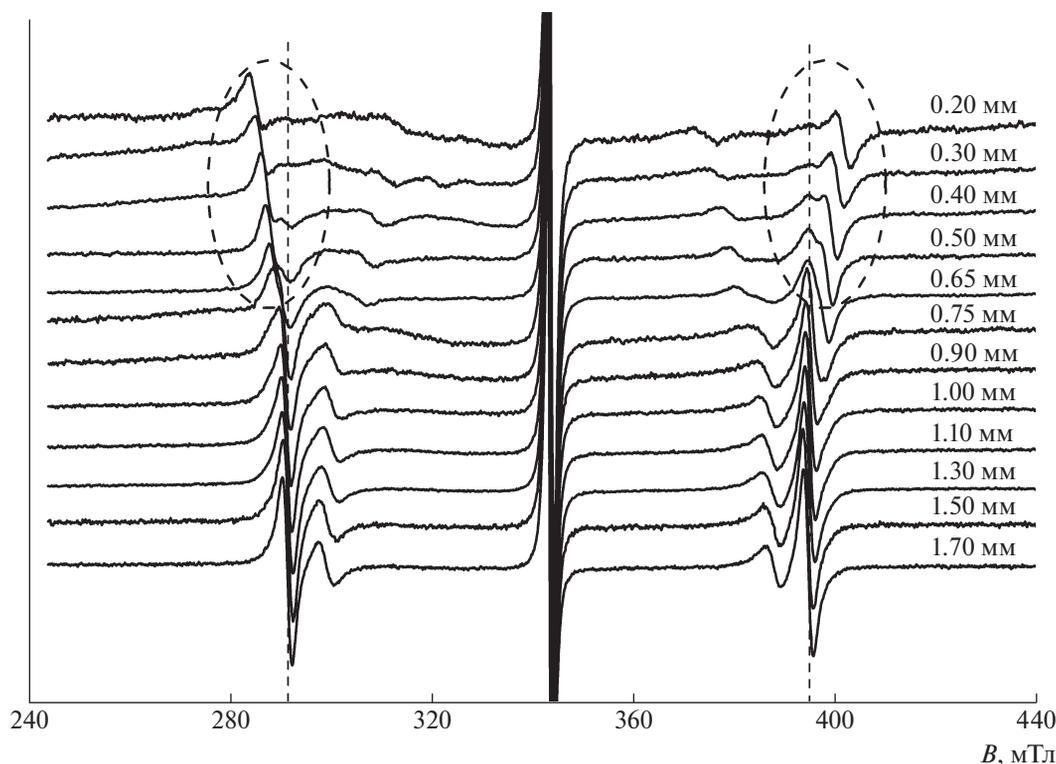
На рис. 5 приведены результаты исследования изменения симметрии образцов, исходно не являвшихся тонкой пластинкой. Здесь зависимость структуры спектров ЭПР от высоты призмы с квадратом в основании ( $a = 1.0$  мм) качественно иная. При больших значениях высоты ( $h > 0.7$  мм) наблюдается спектр ЭПР, характерный для цен-



**Рис. 4.** Зависимость спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (а) и  $\text{Mn}^{4+}$  (б) в исходно тонкой (001)-ориентированной пластинке монокристаллического STO при изменении ее толщины.

тров  $\text{Fe}^{3+}$  с близкой к нулевой величиной аксиальной деформации, аналогичный по свойствам описанному в литературе спектру примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кубической фазе STO. При  $h < 0.7$  мм в спектре ЭПР можно выделить сигналы от двух ансамблей парамагнитных центров  $\text{Fe}^{3+}$  с различной симметрией ближайшего окружения. Один из них — это упоминавшийся выше центр с симметрией, близкой к кубической, и второй — центр с аксиальной симметрией, при этом величина параметра  $B_2^0$  и относительная интенсивность сигналов от второго центра растут с уменьшением высоты призмы. При толщине  $h < 0.3$  мм в спектре доминирует составляющая, обусловленная сильно искаженными центрами  $\text{Fe}^{3+}$ . Рассмотрение центров  $\text{Fe}^{3+}$  в качестве парамагнитных зондов приводит к выводу, что исходно подавляю-

щая часть объема образца имела высокую, кубическую симметрию. При уменьшении высоты образца часть кристалла, имеющая аксиальную симметрию, сначала стала заметной и экспериментально детектируемой, а в дальнейшем заняла весь объем образца. Важно, что в наблюдаемом спектре четко проявляются сигналы от двух определенных по величине искажений центров, а не некий усредненный сигнал между двумя крайними случаями. Такая совокупность экспериментальных фактов указывает на формирование в достаточно толстых (сотни микрометров) приповерхностных областях призмы низкосимметричной (аксиальной) фазы с малой по объему/толщине переходной областью (доменной стенкой) между ней и областью с высокосимметричной (кубической) фазой.



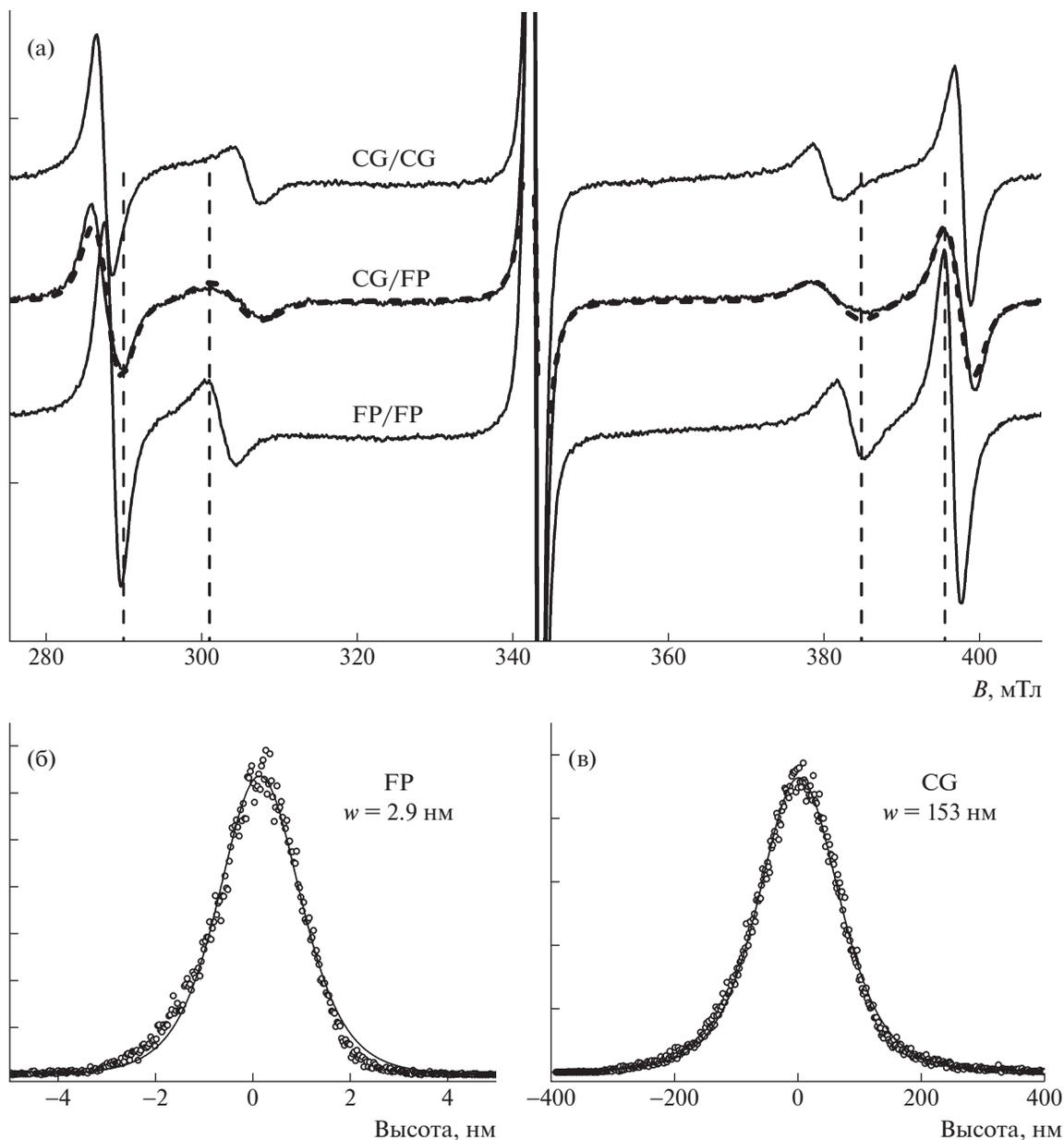
**Рис. 5.** Зависимость спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ориентированных монокристаллах STO в образце с формой прямоугольной призмы с квадратом в основании и высотой исходно большей стороны основания (спектры нормированы на интенсивность центральной линии).

Интересным и важным в этой ситуации является вопрос о зависимости величины эффекта от качества обработки поверхностей тонкой (001)-ориентированной пластинки  $\text{SrTiO}_3$ . Для ответа на него сравнивали спектры ЭПР образцов  $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$  с различным качеством обработки граней, измеренные при поле  $\mathbf{B} \parallel [001]$ . Результаты показаны на рис. 6. Исходно обе большие грани пластинки имели шероховатость  $\sim 150$  нм. Далее была тщательно отполирована одна из больших граней (шероховатость  $\sim 3$  нм) и измерен спектр ЭПР. Третий спектр был измерен после полировки второй большой грани пластинки. Отметим, что в ходе полировки толщина пластинки уменьшилась менее чем на 2% от исходной (400 мкм).

Сравним сначала спектры пластинки при одинаковом качестве обработки больших граней (шлифованные и полированные). Во-первых, ширина компонент тонкой структуры для этих двух случаев примерно идентична. Это говорит о высокой степени однородности основного объема образца. Во-вторых, полировка обеих больших граней пластинки привела к заметному уменьшению анизотропии: тонкая структура спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  стала ближе к структуре кубического центра (пунктирные линии на рис. 6).

Таким образом, один из важных источников наблюдаемого эффекта, несомненно, связан с качеством обработки поверхности: при худшем качестве обработки величина анизотропии больше. Второе заключение состоит в том, что эффект не связан с остаточными деформациями, накопленными при обработке образца. Даже тонкая полировка является достаточно грубым воздействием, сопровождающимся механическим разрушением поверхностных неровностей, и в результате такой обработки остаточные деформации могли только вырасти [13].

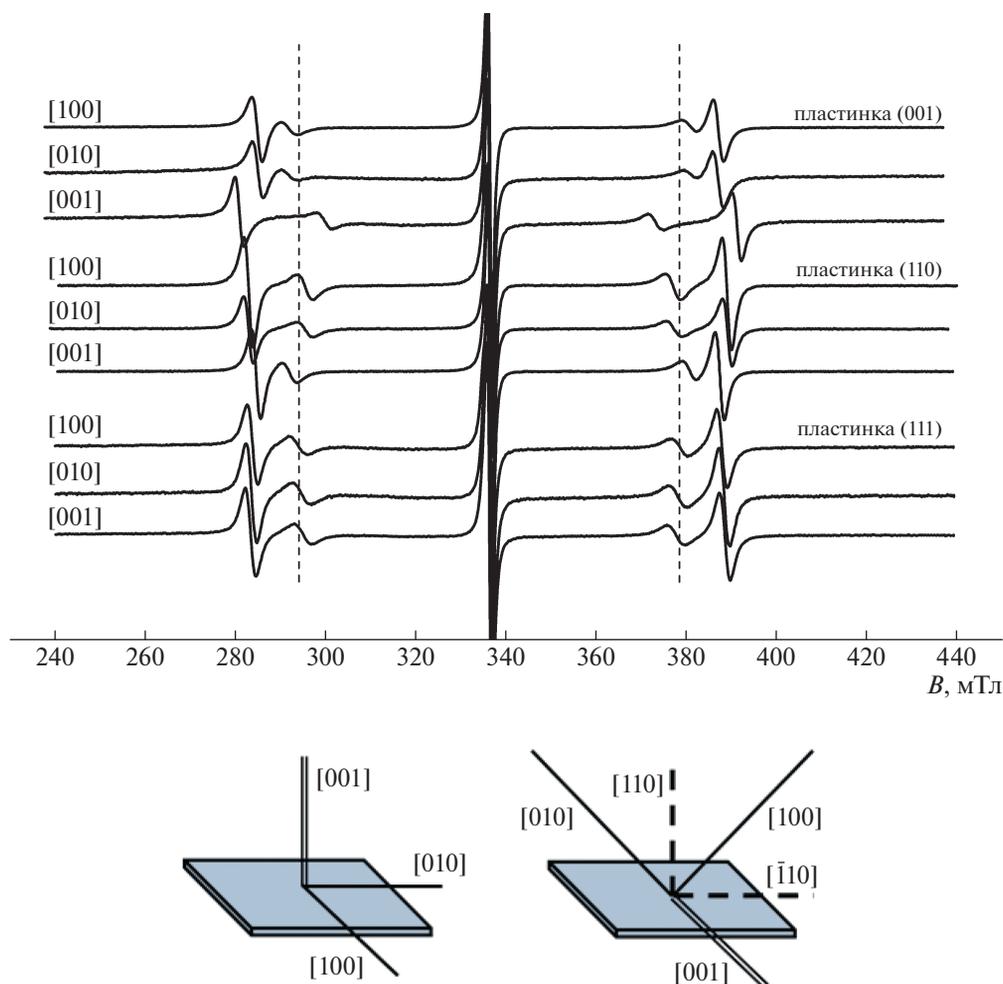
В спектре ЭПР пластинки с разным качеством обработки больших граней наблюдается значительное уширение тонких компонент. Резонансные поля для компонент  $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 5/2\rangle$ , наиболее чувствительных к деформациям, в первом приближении распределены между значениями для пластинок с обеими шлифованными и обеими полированными большими гранями. Ширина тех же компонент при  $\mathbf{B} \parallel [100]$  испытывает значительно меньшую модификацию в результате полировки. Это наблюдение однозначно отражает наличие распределения величины аксиальной деформации в направлении нормали к плоскости пластинки. На рис. 6 также представлен результат моделирования спектра ЭПР центров  $\text{Fe}^{3+}$  с ли-



**Рис. 6.** Спектры ЭПР пластинки  $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$  с разными комбинациями обработки больших граней (а): обе стороны шлифованные (CG/CG), одна шлифованная и одна полированная (CG/FP) и обе стороны полированные (FP/FP); прерывистая линия – результат симуляции спектра в предположении линейного распределения величины тетрагонального искажения по толщине пластинки, пунктирная – положения резонансных линий в кубическом кристалле; распределения высот по данным атомно-силовой микроскопии для грубо шлифованной (б) и тонко полированной (в) поверхностей (001)-ориентированной пластинки  $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$ .

нейным распределением величины аксиальной деформации между значениями, характерными для пластинки со шлифованными и полированными гранями. Видно, что такое приближение позволяет неплохо описать структуру спектра и форму его компонент. Обобщая результаты, показанные на рис. 6, приходим к заключению, что качество обработки больших граней пластинки является фактором, определяющим наряду с ее толщиной величину аксиальной деформации.

Наблюдаемая склонность кристаллических пластинок STO к понижению симметрии характеризуется выраженной избирательностью. Так, для квадратных (001)-ориентированных пластинок структура спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  различна при  $\mathbf{B} \parallel [001]$  и  $\mathbf{B} \parallel [100]$ , а при  $\mathbf{B} \parallel [100]$  и  $\mathbf{B} \parallel [010]$  спектры одинаковы. Соответственно, в таких образцах направления  $[001]$  и  $[100]$  неэквивалентны, а направления  $[100]$  и  $[010]$ , лежащие в плоскости, эквивалентны (рис. 7). То есть кристалли-



**Рис. 7.** Спектры ЭПР примесных центров  $\text{Fe}^{3+}$  в кристалле STO, измеренные в направлениях трех осей четвертого порядка для различно ориентированных пластинок (вверху). Кристаллографические направления в (001)- и (110)-ориентированных пластинках титаната стронция (внизу). Сплошные линии – структурно-эквивалентные направления в кубической фазе  $\text{SrTiO}_3$ ; одиночные и двойные – направления в пластинках  $\text{SrTiO}_3$ , оказывающиеся структурно-неэквивалентными по спектрам примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

ческая структура матрицы STO имеет аксиальную (тетрагональную) симметрию с осью  $c$ , параллельной нормали к плоскости. Аналогичное сравнение спектров ЭПР пластинки с ориентацией (110) показывает, что кристаллографически эквивалентные направления вдоль нормали к плоскости и в плоскости –  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$  соответственно – остаются эквивалентными. При этом лежащее в плоскости направление  $[001]$ , с одной стороны, и составляющие угол  $45^\circ$  с плоскостью направления  $[100]$  и  $[010]$  – с другой, оказываются структурно неэквивалентными, а  $[100]$  и  $[010]$  – эквивалентными (рис. 7). Это возможно для пластинки с тетрагональной кристаллической структурой с осью  $c$ , направленной вдоль  $[001]$ , лежащей в ее плоскости. Для (111)-ориентированной пластинки STO, в которой направления  $\langle 100 \rangle$  эквивалентны относительно плоскости образца, а направления  $\langle 111 \rangle$  неэквивалентны, все направления  $\langle 100 \rangle$

и  $\langle 111 \rangle$  по спектрам ЭПР центров  $\text{Fe}^{3+}$  оказываются структурно эквивалентными в пределах каждого типа. Таким образом, понижение симметрии проявляется в образцах (пластинках), у которых кубические оси четвертого порядка оказываются неэквивалентными по отношению к граням с несовершенной поверхностью. При этом симметрия понижается до тетрагональной. Пластинка  $\text{SrTiO}_3$  с плоскостью, перпендикулярной оси  $\langle 111 \rangle$ , сохраняет кубическую симметрию. Сохранение эквивалентности осей вдоль нормали и структурно эквивалентных им в кубической фазе для (110)- и (111)-ориентированных пластинок однозначно свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект не связан с остаточными деформациями, накопленными при обработке поверхности.

Набор описанных экспериментальных наблюдений однозначно указывает на проявление в

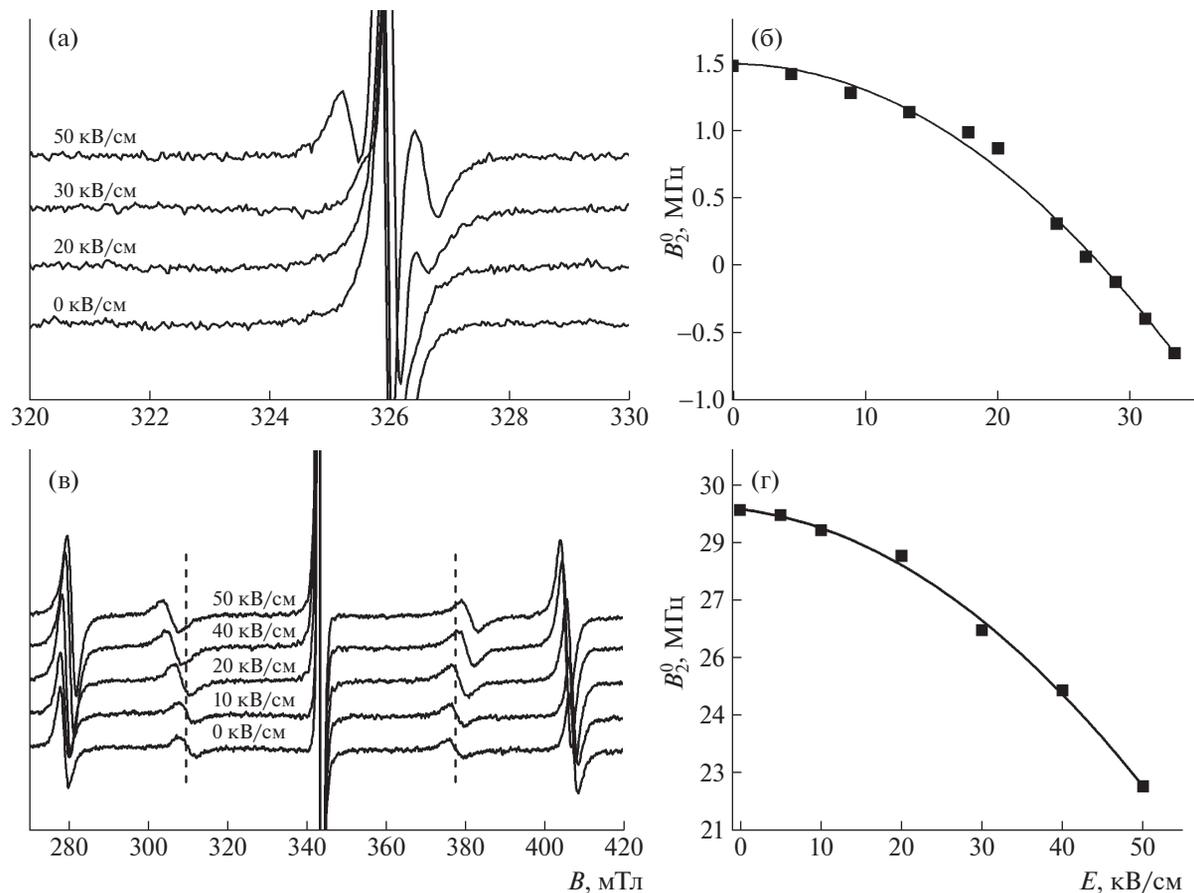


Рис. 8. Зависимости от напряженности приложенного электрического поля: а, в – спектров ЭПР центров Mn<sup>4+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в ориентированной пластинке SrTiO<sub>3</sub>, б, г – величины параметра  $B_2^0$ ;  $T = 150$  К.

ориентированных монокристаллических образцах STO структурной неустойчивости по отношению к понижению симметрии до тетрагональной – в фазу, структура которой отлична от АФД, стабилизируемой ниже  $T_{\text{АФД}} \sim 105$  К. Эта неустойчивость присуща кубической фазе, а переход в низкосимметричное состояние индуцируется поверхностью, геометрией, величиной и соотношением размеров образцов. При этом факторами, определяющими степень искажения, являются качество поверхности и толщина пластинки.

Титанат стронция является высокополяризуемым оксидом, полярное состояние которого может быть индуцировано многими способами. Поэтому важным вопросом, следующим за установлением понижения симметрии в тонких пластинках STO, является вопрос о полярном либо неполярном характере индуцируемой тетрагональной фазы. Определенная в [5] величина тетрагонального искажения в пластинках STO весьма мала:  $|1 - c/a| \sim 10^{-4}$ . В такой ситуации спектроскопия ЭПР является одним из немногих экспериментальных методов, обладающих необходимой чувствительностью и информативностью. Классиче-

ские методы спектроскопии ЭПР не позволяют исследовать состояние кристалла-матрицы STO на предмет наличия спонтанной поляризации. Вместе с тем изучение электрополевых эффектов в спектрах ЭПР примесных центров позволяет однозначно установить полярность или отсутствие таковой у обнаруженного тетрагональноискаженного состояния [14, 15]. Электрополевые эффекты значительной амплитуды, проявляющиеся в сдвигах и/или расщеплениях линий ЭПР, как правило, носят линейный по полю характер и наблюдаются в полярной фазе или при отсутствии центра инверсии в группе симметрии парамагнитного центра. Эффекты более высоких порядков обычно трудно наблюдаемы ввиду их малости. Однако для высокополяризуемых оксидов со структурой перовскита, в частности STO, наблюдаемым в структуре спектров оказывается и квадратичный по электрическому полю эффект (Глинчук, Грачёв, Дейген, Ройцин, Суслин, 1981).

В проведенных электрополевых ЭПР-экспериментах исследуемые образцы охлаждали до  $T = 150$  К, после чего подвергали воздействию постоянного электрического поля. Полученные результаты представлены на рис. 8. Видно, что при-

ложение электрического поля сопровождается изменением тонкой структуры спектра ЭПР как для центра иона  $Mn^{4+}$  (рис. 8а), так и центра иона  $Fe^{3+}$  (рис. 8в). При анализе структуры спектров в модели тетрагонального центра были получены значения параметра  $B_2^0$  спинового гамильтониана (1) для разных значений напряженности электрического поля  $E$ .

На рис. 8б, 8г показаны зависимости величины параметра  $B_2^0$  от приложенного электрического поля. Их нелинейный характер очевиден, поэтому аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась квадратичной функцией, а ее результат показан на рис. 8 сплошной линией. Зависимость параметра  $B_2^0$  от приложенного электрического поля описывается выражением

$$B_2^0(E) = B_2^0(CF) + \alpha E^2. \quad (3)$$

Величина параметра  $\alpha$  для центра  $Fe^{3+}$  в  $SrTiO_3$  при  $T = 150$  К составила  $-7.2 \times 10^{-9}$  МГц·см<sup>2</sup>/В<sup>2</sup>.

Для спектра иона  $Mn^{4+}$  также наблюдается перестройка триплета тонкой структуры для каждой сверхтонкой компоненты. На рис. 8б точками представлена зависимость величины параметра  $B_2^0$  от приложенного электрического поля, полученная из анализа структуры спектров ЭПР в модели центра тетрагональной симметрии. Линией показана аппроксимация данной зависимости квадратичной функцией. Параметр  $\alpha$  для центра  $Mn^{4+}$  в  $STO$  составил  $-5.8 \times 10^{-9}$  МГц см<sup>2</sup>/В<sup>2</sup>.

Величины параметра  $B_2^0 = B_2^0(CF)$  для центров  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в исследованных образцах были равны 29.3 и 1.5 МГц соответственно.

Наблюдение квадратичного электрополевого эффекта в спектрах ЭПР примесных центров как  $Fe^{3+}$ , так и  $Mn^{4+}$  в монокристаллических пластинках однозначно свидетельствует о наличии центра инверсии в группе симметрии центров и неполярности кристалла-матрицы.

Естественным предположением, объясняющим обнаруженное понижение симметрии кристаллической структуры монокристаллов титаната стронция, является наличие метастабильного минимума свободной энергии, отвечающего тетрагональной фазе, в то время как глобальным при  $T > T_{АФД}$  является минимум, отвечающий кубической фазе. Энергия локального минимума должна быть немного выше энергии глобального, а сам он отделен от глобального энергетическим барьером. Поверхность, геометрия, форма, размеры и их соотношение для исследованных образцов являются факторами, приводящими к тому, что низкосимметричное состояние оказывается основным [16–20]. Эволюция системы в

этом случае сходна с наблюдаемой при фазовых переходах первого рода и хорошо иллюстрируется рис. 5: наблюдается сосуществование высоко- и низкосимметричной фаз, проявляющееся в спектрах при толщине образца 0.50–0.30 мм, и постепенное уменьшение доли высокосимметричной фазы при уменьшении толщины образца. При этом следует учесть, что величина влияния со стороны поверхности, видимо, распределена по толщине пластинки неоднородно.

Тонкая пластинка, согласно полученным данным, с течением времени переходит в однородно-деформированное состояние. Уменьшая толщину при заданном качестве обработки, увеличиваем искажение. Полировка поверхностей при заданной толщине уменьшает величину искажения, но не сводит его на нет. Интересно, что тонкая полировка одной из граней тонкой пластинки при грубо шлифованной второй приводит к существенно неоднородному распределению деформации по толщине, что, вероятно, свидетельствует о ведущей роли качества поверхности в величине наблюдаемого эффекта наряду с толщиной образца и остальными отмеченными выше факторами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект, описанный в работе, с одной стороны, носит фундаментальный, качественный характер: в небольших, менее миллиметра, макроскопических образцах, имеющих форму ориентированных пластин или брусков с несовершенными поверхностями, наблюдается понижение симметрии кристаллической структуры до тетрагональной. Величина искажения в этой новой тетрагональной фазе имеет тот же порядок, что и в АФД-фазе. Эффект может играть значимую роль в некоторых явлениях, наблюдаемых в титанате стронция, и должен приниматься во внимание при интерпретации экспериментальных наблюдений. Он может также вызвать зависимость от конкретного образца определенных эффектов в  $SrTiO_3$ . В то же время описываемое понижение симметрии может стать технологически значимой степенью свободы, пригодной для тонкой настройки структуры подложек  $STO$  для синтеза на них эпитаксиальных тонких пленок: (1) (001)-пластины с несовершенными гранями сжимаются вдоль направления [001], (110)-пластины вытянуты вдоль [001]; (2) шероховатость поверхности и толщина пластины определяют величину искажения. Важно отметить, что ориентированная по плоскостям {111} пластина  $STO$  обладает кубической симметрией независимо от шероховатости поверхности.

Авторы выражают благодарность профессору В. Яновцу за интерес к работе, полезные дискуссии и замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-72-00132.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gastiasoro M.N., Rouhman J., Fernandes R.M.* // *Ann. Phys.* 2020. V. 417. P. 168107.  
<https://doi.org/10.1016/j.aop.2020.168107>
2. *Kiselov D.E., Feigelman M.V.* // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 104. P. 220506.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.L220506>
3. *Makarova M.V., Prokhorov A., Stupakov A. et al.* // *Crystals.* 2022. V. 12. P. 1275.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12091275>
4. *Габбасов Б.Ф., Родионов А.А., Никитин С.И. и др.* // *ФТТ.* 2021. Т. 63. С. 2.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.02.50467.223>
5. *Gabbasov B.F., Gracheva I.N., Rodionov A.A. et al.* // *Europhys. Lett.* 2021. V. 133. P. 37002.  
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/133/37002>
6. *Unoki H., Sakudo T.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1967. V. 23. P. 546.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.23.546>
7. *Rimai L., DeMars G.* // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. P. 702.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.702>
8. *Müller K.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. P. 341.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.341>
9. *Müller K.A.* “Paramagnetische Resonanz von Fe<sup>3+</sup> in SrTiO<sub>3</sub> Einkristallen” Ph.D. dissertation. Basel, 1958.  
<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000104546>
10. *Abragam A.* *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.* Oxford: Oxford Univ. Press, 2012. 911 p.
11. *Gabbasov B.F., Gracheva I.N., Nikitin S.I. et al.* // *Magn. Reson. Solids.* 2018. V. 20 (2). Art. 18201.
12. *Ham F.S.* // *Phys. Rev.* 1965. V. 138. P. 1727.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A1727>
13. *Aso K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 15 1976. P. 1243.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.15.1243>
14. *Глинчук М.Д.* *Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Электронный парамагнитный, двойной электронно-ядерный и параэлектрический резонансы.* М.: Наука, 1981. 336 с.
15. *Mims W.B.* *The Linear Electric Field Effect in Paramagnetic Resonance.* Oxford: Clarendon Press, 1976. 339 p.
16. *Каганов М.И., Омелянчук А.Н.* // *ЖЭТФ.* 1971. Т. 61. С. 1679.
17. *Zhou Y., Rabe K.M., Vanderbilt D.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. Art. 041102.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.041102>
18. *Vanderbilt D.* // *Surf. Rev. Lett.* 1997. V. 4. P. 811.  
<https://doi.org/10.1142/S0218625X9700081X>
19. *Okazaki A., Ohama N., Muller K.A.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. V. 19. P. 5019.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/25/019>
20. *Höchli U.T., Rohrer H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48. P. 188.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.188>