

04,08

Электрополевой эффект в спектрах ЭПР центров Fe^{3+} и Mn^{4+} в тонких пластинках SrTiO_3

© Б.Ф. Габбасов¹, А.А. Родионов¹, С.И. Никитин¹, В.А. Трепаков², Р.В. Юсупов¹

¹ Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2020 г.

В окончательной редакции 20 октября 2020 г.

Принята к публикации 20 октября 2020 г.

Приводятся результаты исследования электрополевого эффекта в спектрах электронного парамагнитного резонанса примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} в тонких ориентированных монокристаллических пластинках титаната стронция, кристаллическая структура которых при $T > 105$ К оказалась тетрагональной, отличной как от кубической, так и от антиферродисторсной тетрагональной, присущей SrTiO_3 при $T < 105$ К. Показано, что для исследованных центров, электрополевой эффект квадратичен по приложенному полю и имеет одинаковый знак и порядок величины свидетельствуя о неполярном характере наблюдаемого высоко-температурного тетрагонального состояния. Анализ зависимостей величины аксиальности от приложенного поля свидетельствует, что электрополевой эффект не связан с электрострикцией и обусловлен модификацией волновой функции основного состояния примесных центров.

Ключевые слова: титанат стронция, электронный парамагнитный резонанс, электрополевой эффект.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50467.223

1. Введение

Благодаря богатству и разнообразию свойств, а также относительной простоте структуры квантовый параэлектрик титанат стронция (SrTiO_3 , STO) является объектом повышенного интереса академических и прикладных исследований как модельный представитель семейства ABO_3 перовскитоподобных сегнетоэлектрических оксидов. Вследствие многообразия новых полезных свойств и эффектов, возникающих при легировании, когда STO приобретает характеристики магнетика [1], сегнетоэлектрика [2], проводника [3], сверхпроводника [4,5], проявляет мемристорный эффект [6,7] и т.д., титанат стронция является популярным материалом для широкого спектра практических применений. Отдельно следует упомянуть, что STO активно используется в качестве материала подложек для тонких пленок и тонкопленочных гетероструктур, лежащих в основе бурно развивающейся оксидной электроники.

Углубление знаний о свойствах и механизмах примесно-решеточного взаимодействия в STO, улучшение его практических характеристик требуют дальнейших исследований структуры образуемых дефектов и их влияния на макроскопические свойства материала.

Недавно [8,9] нами был обнаружен эффект понижения симметрии примесных центров Mn^{4+} и Fe^{3+} в кристаллических пластинках STO миллиметрового масштаба, проявляющийся в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при температурах существенно выше $T_c = 105$ К, отвечающей $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$ антиферродис-

торскому (АФД) фазовому переходу в низкотемпературную тетрагональную фазу. При этом было обнаружено, что наблюдаемое тетрагональное искажение не отвечает параметру порядка АФД-перехода и систематически изменяется при варьировании соотношения размеров пластин с толщинами менее миллиметра и качества обработки их поверхностей. Наблюдение эффекта на двух переходных ионах с различными электронными конфигурациями ($3d^3$ для Mn^{4+} и $3d^5$ для Fe^{3+}), замещающих ионы Ti^{4+} в октаэдрически-координированной В-позиции, интерпретировано как свидетельство глобального понижения симметрии кристалла-матрицы [8].

Поскольку титанат стронция является высокополяризуемым оксидом, важным вопросом, на который стандартная спектроскопия ЭПР не дает ответа, является вопрос о полярном либо неполярном характере индуцируемой тетрагональной фазы. Полученная в работе [8] 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, а исследования электрополевого эффекта в спектрах ЭПР примесных центров позволяют однозначно установить полярность или отсутствие таковой у обнаруженного тетрагонально-искаженного состояния (см., например, [10,11]). Исходя из этого, основной целью настоящей работы являлся ответ на вопрос является обнаруженное тетрагональное состояние полярным или нет.

Электрополевые эффекты значительной амплитуды, проявляющиеся в сдвигах и/или расщеплениях линий ЭПР, как правило, носят линейный по полю характер и наблюдаются в полярной фазе и 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 и, в частности, STO наблюдаемым в структуре спектров оказывается и квадратичный по электрическому полю эффект [12].

Исследование электрополевого эффекта в спектрах ЭПР, выполненное в данной работе, проводилось на ориентированных монокристаллических образцах STO, легированных ионами Mn^{4+} или Fe^{3+} . Основное состояние этих ионов в октаэдрической координации имеет электронные конфигурации d^3 ($t_{2g}^3, ^4A_2; S = 3/2$) и d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2, ^6A_1 S = 5/2$) [13]: оба иона характеризуются орбитальным синглетом в основном состоянии. Такая конфигурация исключает эффект Яна-Теллера как источник понижения локальной симметрии примесных центров, что делает эти ионы хорошими парамагнитными зондами.

Вследствие малости отклонения от кубической симметрии анализ экспериментальных данных для обоих типов примесных центров осуществлялся с использованием спинового гамильтониана [8,14]:

$$\hat{H} = g\beta\hat{B}\hat{S} + A\hat{S}\hat{I} + B_4(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0, \quad (1)$$

где первый член описывает эффект Зеемана, второй соответствует сверхтонкому взаимодействию, остальные описывают „тонкую“ структуру спектров из-за анизотропии кристаллического поля (третье слагаемое представляет поле кубической симметрии, четвертое и пятое — тетрагональной); g — g -фактор Ланде, β — магнетон Бора, \hat{O}_k^q — эквивалентные операторы Стивенса. Для иона Mn^{4+} (электронный спин $S = 3/2$, ядерный спин $I = 5/2$) отсутствуют слагаемые, содержащие операторы с $k = 4$, а для иона Fe^{3+} ($S = 5/2, I = 0$) сверхтонкое взаимодействие отсутствует. Ранее было выяснено [8], что параметр B_4^0 в пределах погрешности аппроксимации имел нулевую величину, и в окончательных процедурах анализа также не учитывался.

В общем случае, электрическое поле приводит к модификации величины любого из параметров спин-гамильтониана [10,11]. В настоящей работе в экспериментах наблюдалось значимое изменение только параметра тонкой структуры B_2^0 , поэтому было достаточно ввести зависящую от приложенного поля поправку $B_2^0(E)$ к исходной $B_2^0(CF)$, определяемой структурой ближайшего окружения

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

2. Образцы и методика эксперимента

Экспериментальные образцы изготавливались из монокристаллов STO высокого качества, выращенных методом Вернейля из исходных продуктов высокой степени

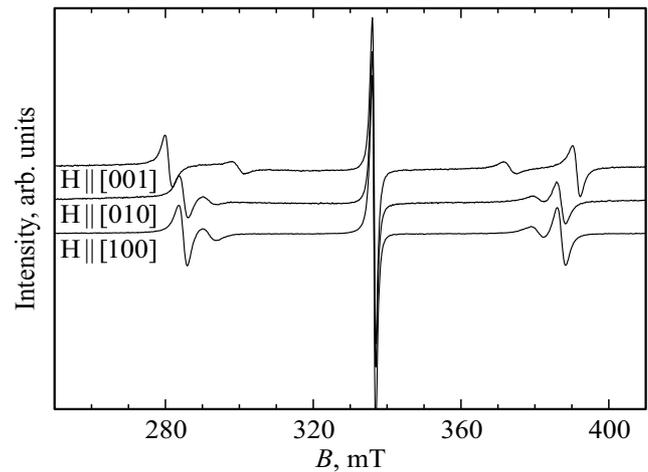


Рис. 1. Спектры ЭПР (001)-ориентированной прямоугольной пластинки $SrTiO_3:Fe^{3+}$ при $T = 300$ К.

чистоты¹ и представляли собой (001)-ориентированные пластинки толщиной 0.3 mm. Концентрация примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} не превышала 0.1 mol.%. Ориентирование кристаллов осуществлялось на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Шероховатость больших граней пластинок определялась по данным атомно-силовой микроскопии (Bruker Dimension Fastscan) как ширина гауссова распределения высот около среднего значения и составляла ~ 150 nm. На большие грани пластинок наносились электроды из золота. В качестве источника электрического поля использовался стабилизированный источник питания В1-2 с выходным напряжением до 1.5 kV.

Спектры измерялись на спектрометре ЭПР Bruker ESP300 с частотой СВЧ ~ 9.6 GHz в прямоугольном резонаторе с рабочей модой TE_{102} . Требуемая температура образца, поддерживалась при помощи продувной азотной системы Bruker ER-V1111 VT. Измерения проводились при температурах 300 и 150 К. Последняя была выбрана из соображений увеличения спектрального разрешения благодаря уменьшению релаксационного вклада в ширину компонент спектра ЭПР (в первую очередь, для ионов Mn^{4+}), а также для достижения больших величин локального электрического поля вследствие роста диэлектрической восприимчивости STO при понижении температуры.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ЭПР образца $STO:Fe$ в виде тонкой квадратной (001)-ориентированной пластинки размерами $2.5 \times 2.5 \times 0.3$ mm³, измеренные при

¹ Кристаллы $SrTiO_3:Mn$ были выращены в компании Fujiuchi Chemical Corp (Токио, Япония), кристаллы $SrTiO_3:Fe$ были предоставлены профессором З. Каппханом (S. Kapphan), Университет Оснабрюка (Германия).

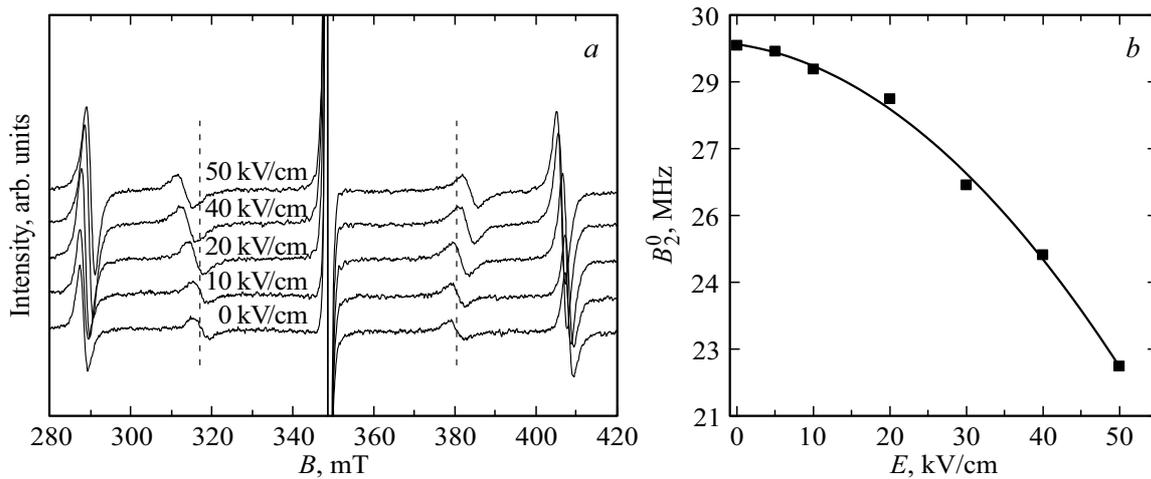


Рис. 2. Зависимости от напряженности приложенного электрического поля: (а) — спектров ЭПР центров Fe^{3+} в ориентированной пластинке SrTiO_3 и (б) — величины параметра B_2^0 (см. текст); $T = 150$ К.

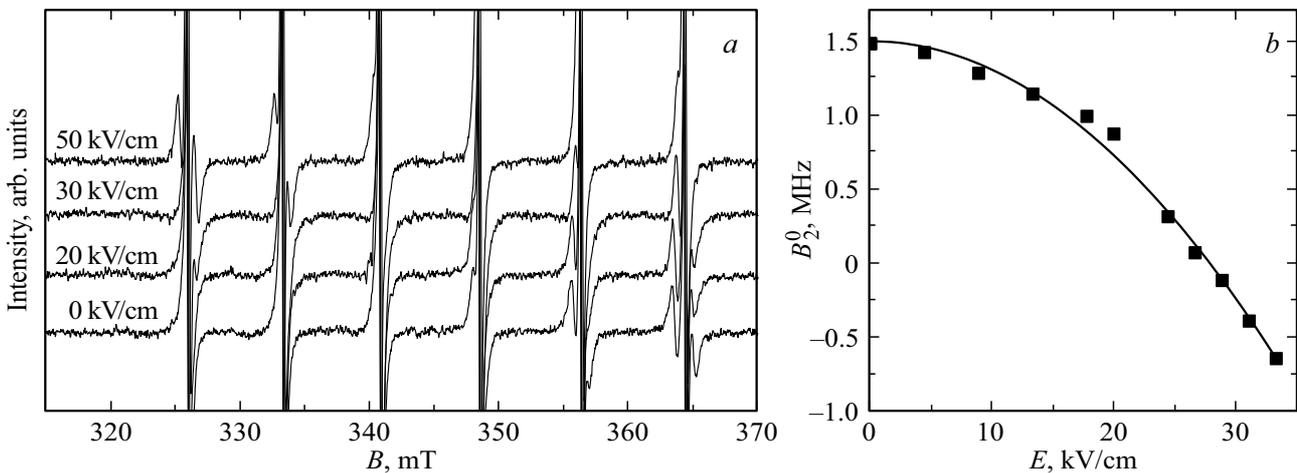


Рис. 3. Зависимости от напряженности приложенного электрического поля: (а) — спектров ЭПР примесных центров Mn^{4+} в ориентированной пластинке SrTiO_3 и (б) — величины параметра B_2^0 (см. текст); $T = 150$ К.

$T = 300$ К. Видно, что, несмотря на температуру образца, общепринято отвечающую высокосимметричной кубической фазе титаната стронция, в эксперименте наблюдается неэквивалентность направлений, отвечающих осям четвертого порядка, лежащим в плоскости пластинки и перпендикулярно ей.

Моделирование спектров в приближении тетрагональной симметрии центра с осью $c \parallel [001]$ позволило оценить значения параметров спин-гамильтониана $g = 2.004$, $B_4 = 27.5$ МГц, $B_2^0 = 1.7$ МГц. Факт тетрагональной симметрии центра был установлен в [8] из анализа ориентационной зависимости резонансных полей.

Далее образец охлаждался до $T = 150$ К, и исследовалось воздействие постоянного электрического поля на спектры ЭПР. Результат этих измерений представлен на рис. 2. Видно, что при приложении электрического поля наблюдается изменение тонкой структуры спектра

ЭПР центра Fe^{3+} . 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 правой панели рис. 2 показана зависимость величины параметра B_2^0 от приложенного электрического поля. Ее нелинейный характер очевиден, поэтому аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась квадратичной функцией, а ее результат показан на рис. 2, б сплошной линией. Таким образом, зависимый от поля вклад в параметр B_2^0 описывается выражением

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

Величина параметра α для центра Fe^{3+} в SrTiO_3 при $T = 150$ К составила — $7.2 \cdot 10^{-9}$ МГц \cdot см²/В².

Результаты исследования электрополевого эффекта в спектрах ЭПР иона Mn^{4+} представлены на рис. 3. Видно, что для спектра иона Mn^{4+} также наблюдается

перестройка триплета тонкой структуры для каждой сверхтонкой компоненты. На рис. 3, *b* 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 α для центра Mn^{4+} в STO составил $5.8 \cdot 10^{-9} \text{ MHz} \cdot \text{cm}^2/\text{V}^2$.

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

Наблюдение квадратичного электростатического эффекта в спектрах ЭПР примесных центров как Fe^{3+} , так и Mn^{4+} в монокристаллических пластинках однозначно свидетельствует о наличии центра инверсии и неполярности их структуры.

Отметим, что слабая тетрагональность примесных центров ионов Mn^{4+} , замещающих в решетке ионы Ti^{4+} , в кубической фазе монокристаллического STO наблюдалась К.-А. Мюллером уже в самых ранних исследованиях [15]. Автор связывал данное наблюдение с возможным выходом иона Mn^{4+} из центральной позиции. Никакой связи наличия и величины тетрагональной деформации с формой и качеством обработки поверхностей образца при этом не изучалось. Результат наших экспериментов показывает, что группа симметрии примесных центров Mn^{4+} и Fe^{3+} в титанате стронция содержит центр инверсии, что не согласуется с гипотезой, высказанной Мюллером.

Одной из вероятных причин аксиальности центров, проявляющейся в спектрах ЭПР тонких ориентированных пластинок STO, может быть стабилизация „скрытой“ низкосимметричной фазы, реализующейся из-за влияния поверхности при определенных величинах и соотношении размеров образцов [8,9]. Таким образом, представленные выше результаты исследования электростатического эффекта в спектрах ЭПР центров Mn^{4+} и Fe^{3+} в пластинках STO показывают, что структура их тетрагонального состояния имеет центр инверсии. Соответственно это состояние, наблюдаемое нами при $T > T_c$ в тонких ориентированных пластинках STO, является неполярным и, по данным [8,9], не отвечает симметрии параметра порядка антиферродисторсного фазового перехода.

При рассмотрении взаимодействия внешнего электрического поля с парамагнитным центром в случае систем с центром инверсии природа электростатического эффекта может быть обусловлена двумя механизмами: 1) модификацией волновой функции основного состояния вследствие примешивания за счет взаимодействия с электрическим полем нечетных возбужденных состояний парамагнитного иона и/или изменения перекрытия (гибридизации) с *p*-орбиталями ближайших ионов O^{2-} ; 2) деформацией кристаллической структуры вследствие квадратичной по полю электрострикции.

Рассмотрим зависимости параметра B_2^0 , характеризующего величину тетрагональности центров Fe^{3+} и Mn^{4+} ,

от приложенного электрического поля. Во-первых, отметим, что параметр α для обоих центров отрицателен и имеет один и тот же порядок величины. Однако, если для центра Mn^{4+} приложение внешнего электрического поля к образцу приводит к изменению знака параметра тонкой структуры B_2^0 , то для центра Fe^{3+} знак параметра B_2^0 сохраняется. Это наблюдение однозначно говорит о том, что наблюдаемый электростатический эффект связан не с деформацией структуры вследствие электрострикции, а с модификацией волновой функции его основного состояния. Действительно, если бы изменение структуры спектров двух образцов STO было связано только с деформацией решетки, то на качественном уровне характер зависимости был бы аналогичен, пусть и различался по величине. Однако, в эксперименте наблюдается существенное качественное различие. Отметим, что вывод, сформулированный выше, находится в полном согласии с заключением о пренебрежимо малом вкладе электрострикции для ионов Fe^{3+} в STO [12], достигнутым на основании количественного сопоставления ожидаемой ее величины с амплитудой расщеплений, проявляющейся в экспериментах.

4. Заключение

Выполненные исследования электростатического эффекта в спектрах ЭПР примесных центров ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} в тонких ориентированных монокристаллических пластинках титаната стронция свидетельствуют, что проявляющееся при $T > 105 \text{ K}$ тетрагональное состояние является неполярным, а сам эффект обусловлен модификацией волновой функции основного состояния парамагнитных центров вследствие их взаимодействия с приложенным полем.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0050.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Taniuchi, Y. Motoyui, K. Morozumi, T. Rödel, F. Fortuna, A. Santander-Syro, S. Shin. *Nature Commun.* **7**, 1 (2016).
- [2] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, E.A. Tarakanov. *Ferroelectrics Lett. Sec.* **22**, 69 (1997).
- [3] O.N. Tufté, P.W. Chapman. *Phys. Rev.* **155**, 796 (1967).
- [4] J. Schooley, W. Hosler, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474 (1964).
- [5] J. Schooley, W. Hosler, E. Ambler, J. Becker, M.L. Cohen, C. Koonce. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 305 (1965).

- [6] S. Karg, G. Meijer, D. Widmer, J. Bednorz. Appl. Phys. Lett. **89**, 072106 (2006).
- [7] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser. Nature Mater. **5**, 312 (2006).
- [8] B.F. Gabbasov, I.N. Gracheva, A.A. Rodionov, S.I. Nikitin, D.G. Zverev, V.A. Trepakov, A. Dejneka, L. Jastrabik, R.V. Yusupov. arXiv preprint arXiv:2008.01460 (2020).
- [9] B.F. Gabbasov, I.N. Gracheva, S.I. Nikitin, D.G. Zverev, A. Dejneka, V.A. Trepakov, R.V. Yusupov. Magn. Res. Solids **20**, 2, 18201 (2018).
- [10] W.B. Mims. The linear electric field effect in paramagnetic resonance. Clarendon Press, Oxford (1976). 339 p.
- [11] М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, С.Б. Ройцин, Л.А. Сислин. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Наука, М. (1981). 336 с.
- [12] H. Unoki, T. Sakudo. J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 3, 546 (1967).
- [13] Y. Tanabe, S. Sugano. J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 5, 766 (1954).
- [14] A. Abraham, B. Bleaney. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Clarendon Press, Oxford (1970). 911 p.
- [15] K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **2**, 8, 341 (1959).

Редактор К.В. Емцев