

Понижение симметрии миллиметровых образцов SrTiO₃ в «кубической» фазе: ЭПР исследования

Р.В. Юсупов¹, Б.Ф. Габбасов¹, И.Н. Грачева¹, А.А. Родионов¹, С.И. Никитин¹, Д.Г. Зверев¹, А.Г. Киямов¹, А. Дейнека², В.А. Трепаков³

¹Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия
e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

²Институт физики АН Чехии, 182 21 Прага, Чехия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Титанат стронция SrTiO₃ (STO) является модельным представителем семейства высокополяризуемых ABO₃ перовскитоподобных окислов. При $T_c \sim 105$ К STO претерпевает $Rm3m \rightarrow I4/mcm$ фазовый переход из кубической в антиферродисторсную (АФД) тетрагональную фазу. В течение многих десятилетий титанат стронция служит предметом многочисленных академических исследований, проявляя большое число эффектов при разного рода внешних воздействиях, легировании, а также разнообразных применений, в частности являясь одной из наиболее популярных подложек эпитаксиальных тонких пленок и гетероструктур.

Представленная работа посвящена обнаружению и исследованию методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных ионов Mn⁴⁺ и Fe³⁺ неизвестного ранее явления понижения симметрии в области общепринятой кубической фазы STO, в образцах, изготовленных в стандартной для ЭПР исследований форме прямоугольных параллелепипедов миллиметровых размеров (0.1-5 мм) [1-4]. Учитывая неожиданность обнаруженного явления, необходимо отметить, что ЭПР спектроскопия является очень чувствительным экспериментальным методом, способным по структуре и ориентационным зависимостям спектров примесных центров-зондов детектировать и исследовать очень малые структурные искажения кристаллов-матриц. Так, именно по спектрам ЭПР примесных центров был впервые экспериментально обнаружен и исследован переход в АФД-фазу STO [1, 2] и определены характер и температурные зависимости структурных искажений в тетрагональной фазе и ее симметрия [3, 4].

Нами обнаружено, что уже при комнатной температуре кристаллическая структура ориентированных миллиметровых образцов определенной геометрии и соотношения размеров, имеющих форму прямоугольных призм (и, в частности, квадратных пластин с ориентацией (001) или (110) с толщиной ~ 0.5 мм), полученных из высококачественных монокристаллов (Furuuchi Chemical Corp., Токуо, Япон), понижается до тетрагональной, отличной по структуре от АФД-фазы, характерной для STO ниже 105 К. При этом, помимо зависимости от соотношения длины стороны основания a и высоты h образцов, на величину тетрагональной деформации так же оказывает влияние совершенство поверхностей образцов, морфология которых контролировалась методом атомно-силовой микроскопии и была представлена двумя величинами шероховатости: ~ 150 нм и ~ 2 нм.

При идентичном качестве обработки больших граней образцов STO:Fe³⁺ деформация структуры практически однородна по объему, за исключением, возможно, тонкой приповерхностной области, что однозначно следует из наблюдаемой малости неоднородной ширины компонент тонкой структуры спектра ЭПР и исследованных угловых зависимостей. При заданном идентичном качестве обработки оснований уменьшение толщины образцов приводит к увеличению наблюдаемой деформации, а аксиальное искажение оказывается пропорциональным величине $(1 - a/h)$ [5]. То есть для образцов в форме куба ($a = h$) с гранями, перпендикулярными направлениям $\langle 100 \rangle$, кубическая симметрия, характерная для STO при $T > 105$ К, сохраняется. Для образцов с ориентацией (001) и (110) структура является тетрагонально-искаженной, а для образцов {111} ориентации структура всегда остаётся кубической вне зависимости от состояния и шероховатости поверхностей. В ряде экспериментов, в ходе которых высота образцов h

изменялась, проявляется сосуществование кубической и тетрагональной фаз с переходом к доминированию последней по мере приближения образца к форме тонкой пластинки.

Установлено, что наблюдаемый эффект возникает не из-за остаточных напряжений, а, главным образом, от сочетания геометрии, ориентации и совершенства поверхности образцов. Предполагается, что наиболее вероятным источником наблюдаемого понижения симметрии является скрытая зависящая от геометрии структурная нестабильность миллиметровых образцов, обусловленная специфической податливостью STO к тетрагональной деформации с возможностью реализации соответствующей метастабильной фазы. При этом определённый вклад в эффект вносит взаимодействие с поверхностью. Электрополевой эффект в спектрах ЭПР ионов Mn^{4+} и Fe^{3+} имеет квадратичный характер [6], что свидетельствует о наличии центра инверсии обнаруженной тетрагональной структуры в миллиметровых образцах STO.

1. K.A. Müller, *Helv. Phys. Acta.* **31**, 173 (1958).
2. H. Unoki, T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**, 546 (1967).
3. K.A. Müller, W. Berlinger, F. Waldner, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 814 (1968).
4. K.A. Müller, W. Berlinger, M. Capizzi, H. Gränicher, *Solid State Commun.* **8**, 549 (1970).
5. B.F. Gabbasov, I.N. Gracheva, A.A. Rodionov, A.G. Khamov, S.I. Nikitin, D.G. Zverev, V.A. Trepakov, A. Dejneka, L. Jastrabik, R.V. Yusupov, *EPL* **133**, 37002 (2021).
6. Б.Ф. Габбасов, А.А. Родионов, С.И. Никитин, В.А. Трепаков, Р.В. Юсупов, *ФТТ* **63**, 224 (2020).