

На правах рукописи



Габбасов Булат Фаритович

**Структура и свойства примесных центров S-ионов в
кристаллах SrTiO_3 и SrY_2O_4 по данным спектроскопии ЭПР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Казань – 2021

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: **Юсупов Роман Валерьевич**
кандидат физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник Центра квантовых
технологий ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Важенин Владимир Александрович**
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, заведующий лабораторией
Научно-исследовательского института физики и
прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург

Уланов Владимир Андреевич
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры промышленной электроники и
светотехники ФГБОУ ВО «Казанский
государственный энергетический университет»,
г. Казань

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского", г. Нижний Новгород

Защита состоится 27 января 2022 года в 15 час. 40 мин. на заседании
диссертационного совета КФУ.01.03 при Казанском (Приволжском) федеральном
университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки
им. Н.И. Лобачевского при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный
университет» по адресу г. Казань, ул. Кремлевская, 35 и на сайте:
<https://kpfu.ru/validation/sobstvennye-sovety-kfu/obyavleniya-o-zaschitah-dissertacij>

Автореферат разослан «__»_____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



В. А. Попов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Сложные кристаллические оксиды – широко исследуемый в экспериментальной и теоретической физике класс веществ. Явления, присущие оксидам, охватывают, по сути, весь спектр эффектов, рассматриваемых в физике твердого тела. В зависимости от состава, оксиды могут быть диэлектриками, полупроводниками или металлами; могут являться диамагнетиками, парамагнетиками либо реализовывать любое из известных «простых» магнитоупорядоченных состояний [1]; могут проявлять сегнетоэлектричество [2], фотопроводимость [3-4], ферромагнетизм [5], резистивное переключение [6] и макроскопические квантовые состояния, такие как сверхпроводимость [7]. На сегодняшний день особой актуальностью характеризуются явления, возникающие в средах, находящихся в пределе стабильности по тем или иным параметрам или имеющих структуру, способствующую проявлению экзотических состояний.

Одним из подобных соединений является титанат стронция SrTiO_3 (STO), который имеет кубическую структуру перовскита и относится к классу сильнополяризуемых оксидов с общей химической формулой ABO_3 . Он также является представителем, так называемых виртуальных сегнетоэлектриков [8]. При температурах ниже 100 К у него наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости, как при приближении к фазовому переходу в сегнетоэлектрическое состояние [9]. Однако, до самых низких температур фазового перехода в чистом стехиометрическом STO не происходит. Вероятной причиной этого являются квантовые эффекты (нулевые флуктуации) в области низких и сверхнизких температур [10]. Следствием такой ситуации и одним из важных свойств титаната стронция является его чувствительность к внешним воздействиям. Например, переход в сегнетоэлектрическую фазу может произойти при таких возмущениях, как:

- одноосное давление [11];
- электрическое поле [12];
- легирование «нецентральными» примесями (Ca, Mg, Pb, Ba) [13].

Одной из интересных примесей, проявляющей многообразие форм внедрения (валентное состояние и замещаемая позиция), является марганец. При легировании ионами Mn^{2+} в керамиках STO:Mn наблюдаются одновременно признаки ферромагнетизма и сегнетоэлектричества. Такое состояние изначально приписывалось образующейся при легировании «фазе

магнитоэлектрического мультистекла» [14], и открытым являлся вопрос о природе наблюдаемых магнитных и диэлектрических аномалий.

При концентрациях парамагнитных примесей в диамагнитных матрицах не более нескольких процентов информативным методом исследования структуры и свойств образующихся примесных центров является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Часть объектов исследований была представлена ориентированными монокристаллами высокого качества, имевшими малые размеры и анизотропную форму, – как правило, тонких (менее миллиметра) квадратных либо прямоугольных пластинок. При их изучении было обнаружено, что структура спектров ЭПР примесных ионов Mn^{4+} не соответствовала кубической симметрии замещаемой ими позиции Ti^{4+} . Отметим, что температура, при которой проводились эксперименты, отвечала кубической фазе STO и была намного выше температуры хорошо исследованного структурного перехода в так называемую антиферродисторсную (АФД) фазу [15]. Подобное поведение весьма необычно и стало еще одним предметом исследований настоящей работы.

Ионы Mn^{4+} в октаэдрическом кислородном окружении имеют в основном состоянии орбитальный синглет (4A_2) и не проявляют эффекта Яна-Теллера, который мог бы привести к наблюдаемому понижению симметрии. Сходная ситуация имеет место и для ионов Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$). Структура спектров ЭПР таких примесных центров отражает структуру кристалла-матрицы, поэтому подобные центры относят к так называемым «парамагнитным зондам». Так, именно исследование структуры спектров ЭПР ионов Fe^{3+} и Gd^{3+} , являющихся S-ионами, впервые позволило определить структуру и симметрию АФД-фазы в STO.

Помимо необычных диэлектрических свойств, множество кислородных соединений имеют также и специфические магнитные характеристики. Одним из явлений, активно изучаемых сегодня в физике конденсированного состояния, является фрустрированный магнетизм. Оно характерно для концентрированных кристаллических магнетиков, в которых доминирующие парные межйонные взаимодействия в силу специфической структуры не могут удовлетворить минимуму энергии одновременно. Классической моделью фрустрированной системы является триада парамагнитных ионов, располагающихся в вершинах правильного треугольника, с антиферромагнитным характером обменного взаимодействия в каждой паре. Если магнитные моменты в одной паре будут направлены антипараллельно, то любое направление момента третьего (из вариантов параллельно/антипараллельно одному моменту из первых двух), во-первых,

не удовлетворит минимуму энергии и, во-вторых, при учете взаимодействий только с ближайшими соседями будет вырождено по энергии. Как следствие, минимум энергии будет определяться другими, как правило, имеющими низший порядок, вкладами. У макроскопических систем подобная ситуация отражается в заметно более низкой температуре установления магнитного упорядочения. Сама магнитная структура при этом может быть весьма нетривиальной. Структура классических фрустрированных магнетиков может быть квазидвумерной, основанной на треугольниках с общими сторонами, представлять решетки типа кагоме либо принадлежать к семействам пирохлора или шпинели.

Сравнительно недавно было обнаружено еще одно семейство соединений с общей химической формулой SrR_2O_4 (R – редкоземельный ион, иттрий либо лантан), кристаллизующихся в структуру феррита кальция [16] (пространственная группа $Pnam$), в которых также проявляются фрустрированные обменные взаимодействия [17]. В этих соединениях редкоземельные ионы R^{3+} формируют квазидномерные лестничные структуры с треугольным мотивом [18].

Ионы Gd^{3+} в ряду редкоземельных со степенью окисления 3+ занимают особое положение. Их 4f оболочка наполовину заполнена (электронная конфигурация $4f^7$), в результате основное состояние является орбитальным синглетом $^8S_{7/2}$, и их магнетизм имеет существенно спиновую природу. Для остальных редкоземельных ионов значимыми, если не определяющими, являются орбитальные вклады. Измерения магнитных свойств кристаллов и порошков SrGd_2O_4 показали наличие двух фазовых переходов при температурах 2.73 К и 0.48 К [19]. Фазовый переход при $T = 2.73$ К связывается с возникновением дальнего антиферромагнитного порядка.

Для описания магнитных свойств соединения SrGd_2O_4 необходимы сведения о структуре энергетических уровней в основном состоянии. Такую информацию можно получить, например, исследуя неупругое рассеяние нейтронов. Однако, в отношении соединения SrGd_2O_4 применения данного метода сильно осложнено, во-первых, очень сильным поглощением нейтронов гадолинием. Во-вторых, величина расщеплений оказывается весьма мала и может находиться за пределами спектрального разрешения имеющихся установок.

Альтернативным подходом является изучение разбавленных изоструктурных соединений (например, SrY_2O_4), легированных ионами Gd^{3+} . Эффективным методом определения структуры спиновых подуровней является спектроскопия ЭПР. Спиновый характер магнетизма ионов Gd^{3+} существенно облегчает экспериментальные исследования, поскольку, в

отличие от других редкоземельных ионов, время спин-решеточной релаксации намного длиннее, и спектры могут изучаться при комнатной температуре. С другой стороны, большой спин $S = 7/2$, низкая (моноклинная C_s) точечная симметрия, наличие структурно- и магнитно-неэквивалентных центров при замещении позиций Y^{3+} в SrY_2O_4 обуславливают богатые спектры, анализ которых является непростой и интересной задачей.

Исходя из вышесказанного, **целью настоящей работы** явилось определение структуры и свойств примесных центров ионов с орбитальным синглетом в основном состоянии в кристаллах $SrTiO_3$ и SrY_2O_4 методами спектроскопии ЭПР.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

- 1) Исследовать обнаруженное экспериментально понижение симметрии центров Fe^{3+} и Mn^{4+} в тонких ориентированных монокристаллических пластинках $SrTiO_3$
- 2) Исследовать низкотемпературную структуру и свойства примесных центров ионов Mn^{2+} в кристаллах $SrTiO_3$ методами спектроскопии ЭПР
- 3) Определить характер электрополевого эффекта в спектрах ЭПР примесных центров Fe^{3+} , Mn^{4+} и Mn^{2+} в монокристаллических образцах $SrTiO_3$
- 4) Выполнить экспериментальные исследования и определить по данным ЭПР параметры спинового гамильтониана и расщепления основного состояния в нулевом магнитном поле примесных центров ионов Gd^{3+} в кристалле SrY_2O_4 .

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Впервые экспериментально исследовано понижение симметрии тонких монокристаллических ориентированных пластинок $SrTiO_3$.
2. Обнаружено, что понижение симметрии специфично для различного ориентированных по кристаллографическим направлениям пластинок.
3. Показано, что тетрагонально-искаженное состояние в тонких пластинках титаната стронция является неполярным.
4. Исследована и описана низкотемпературная структура статических примесных центров ионов Mn^{2+} в кристаллах $SrTiO_3$. Экспериментально показана их нецентральность и, соответственно, наличие ненулевого электрического дипольного момента.
5. Описана структура основного состояния и определены параметры спинового гамильтониана примесных центров ионов Gd^{3+} в кристалле SrY_2O_4

Научная и практическая значимость работы. Обнаружение понижения симметрии тонких монокристаллических ориентированных пластинок SrTiO_3 дает возможность произвести тонкую подстройку параметров решётки подложке STO для синтеза эпитаксиальных тонких пленок на них. Эффект понижения симметрии STO в области высоких температур должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных, полученных на монокристаллических образцах, имеющих форму тонких ориентированных пластинок. Также путём выбора ориентации пластинок предоставляется возможность получать образцы: с неискаженной кубической структурой в случае ориентации (111); тетрагонально-вытянутой для (110); тетрагонально-сжатой для (001). Определение структуры основного состояния и параметров спинового гамильтониана ионов Gd^{3+} в кристалле SrY_2O_4 создает основу для моделирования магнитных свойств концентрированных изоструктурных соединений SrGd_2O_4 .

Положения, выносимые на защиту, могут быть сформулированы следующим образом:

1. Анализ спектров ЭПР примесных центров ионов Mn^{4+} и Fe^{3+} в кристаллах SrTiO_3 показывает, что вблизи поверхности наблюдается понижение симметрии кристаллической структуры матрицы, распространяющееся в кристалл на макроскопическую глубину в десятки доли миллиметра при температурах, соответствующих кубической фазе кристалла ($T > 105 \text{ K}$). Тетрагонально-искаженное состояние в пластинках SrTiO_3 является неполярным;

2. Ниже температуры перехода от динамического режима с перескоками между энергетически эквивалентными минимумами, отвечающими нецентральной позициям, к статическому режиму обнаружены две конфигурации центров ионов Mn^{2+} , имеющие ромбическую C_2 и моноклинную C_s точечную симметрию. Определены параметры спинового гамильтониана и ориентация главных осей обоих типов центров. Расщепление линий ЭПР примесного центра Mn^{2+} ромбической симметрии во внешнем электрическом поле свидетельствует о наличии инверсионно-неэквивалентных конфигураций, что говорит о нецентральности данного центра и, следовательно, его дипольной природе;

3. Для примесных центров ионов Gd^{3+} в кристалле SrY_2O_4 , отвечающих замещению двух структурно-неэквивалентных позиций ионов Y^{3+} , определены величины и знаки параметров спин-гамильтониана, установлены картины расщеплений спиновых подуровней основного состояния.

Достоверность результатов подтверждается согласием экспериментальных результатов, полученных на многочисленных образцах, на разных коммерческих и лабораторных спектрометрах ЭПР, выбором принятых и многократно верифицированных моделей при анализе спектров ЭПР, согласием экспериментальных и расчётных спектров.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и школах: международная конференция «Modern Development of Magnetic Resonance – 2017» (Kazan, 2017), 13th European Meeting on Ferroelectricity (Porto, 2015), 7-я Летняя школа Европейской федерации ЭПР-групп по современным методикам ЭПР (Берлин, 2015), XVIII Международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений» (Казань, 2015), I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015), XVII Международная Молодежная Научная Школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений» (Казань, 2014), Международный семинар «Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides» (Казань, 2015), XXI Всероссийская конференция по сегнетоэлектричеству ВКС-XXI (Казань, 2017), Международный научный симпозиум «Moscow International Symposium on Magnetism» (Москва, 2017), XXII Всероссийская конференция по сегнетоэлектричеству ВКС-XXII (Екатеринбург, 2021), международная конференция «Modern Development of Magnetic Resonance – 2021» (Kazan, 2021).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 11 печатных работах, из которых 4 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых аналитическими базами данных Web of Science и Scopus [A1-A4], и 7 тезисов докладов [A5-A11].

Личный вклад автора состоял в участии в постановке задач и планировании экспериментов, интерпретации результатов и написании статей. Непосредственно автором осуществлена подготовка образцов, выполнена основная часть экспериментальных исследований методом стационарного ЭПР и анализ полученных данных. Автором была написана значительная часть программ для моделирования и аппроксимации спектров ЭПР.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, представлена на 113 страницах и включает в себя 45 рисунков, 2 таблицы и список цитированной литературы из 103 источников.

Во введении обосновывается актуальность работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе описаны кристаллические структуры и свойства образцов SrTiO_3 и SrY_2O_4 . Представлены обзор диэлектрических свойств STO, модификация свойств SrTiO_3 при легировании марганцем, известные литературные данные по исследованиям методом ЭПР-спектроскопии кристаллов $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$, предсказания расчетов из первых принципов и анализ структуры возможных полярных центров, ассоциированных с марганцем, в титанате стронция. Проведен обзор по известным результатам исследований примесных центров ионов марганца в кристаллах и керамиках SrTiO_3 .

Во второй главе описаны исследуемые в работе образцы, а также использованные в работе методы стандартной стационарной спектроскопии ЭПР. Рассмотрены подходы и особенности анализа экспериментальных угловых зависимостей спектров ЭПР для ионов с большим спином в низкосимметричном окружении.

В третьей главе представлены результаты исследования обнаруженного понижения симметрии тонких монокристаллических пластинок SrTiO_3 по данным ЭПР примесных ионов Mn^{4+} и Fe^{3+} .

Исследования титаната стронция, описываемые в диссертации, выполнялись на совокупности из более 10 образцов высокого качества, полученных из разных источников. Образцы, подготовленные для разных экспериментов, имели сильно различающиеся размеры, форму, ориентацию, качество обработки поверхности. В частности, ряд образцов представлял собой ориентированные монокристаллические пластинки толщиной в десятые доли миллиметра. И именно для таких образцов было замечено, что структура спектров ЭПР центров Mn^{4+} и Fe^{3+} при температурах значительно выше 105 К не отвечала высокой кубической симметрии.

Таким образом, для двух типов ионов с разной электронной оболочкой, но с орбитальным синглетом в основном состоянии, наблюдается понижение симметрии примесных зондовых центров до тетрагональной. Это однозначно указывает на анизотропию кристаллического поля в позиции ионов 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 $[001]$, с одной стороны, и $[010]$ и $[100]$, с другой. Примесные центры ионов Fe^{3+} характеризуются заметно большей чувствительностью к изменениям кристаллического поля, чем Mn^{4+} , поэтому все дальнейшие результаты были получены на кристаллах STO:Fe (рисунок 1).

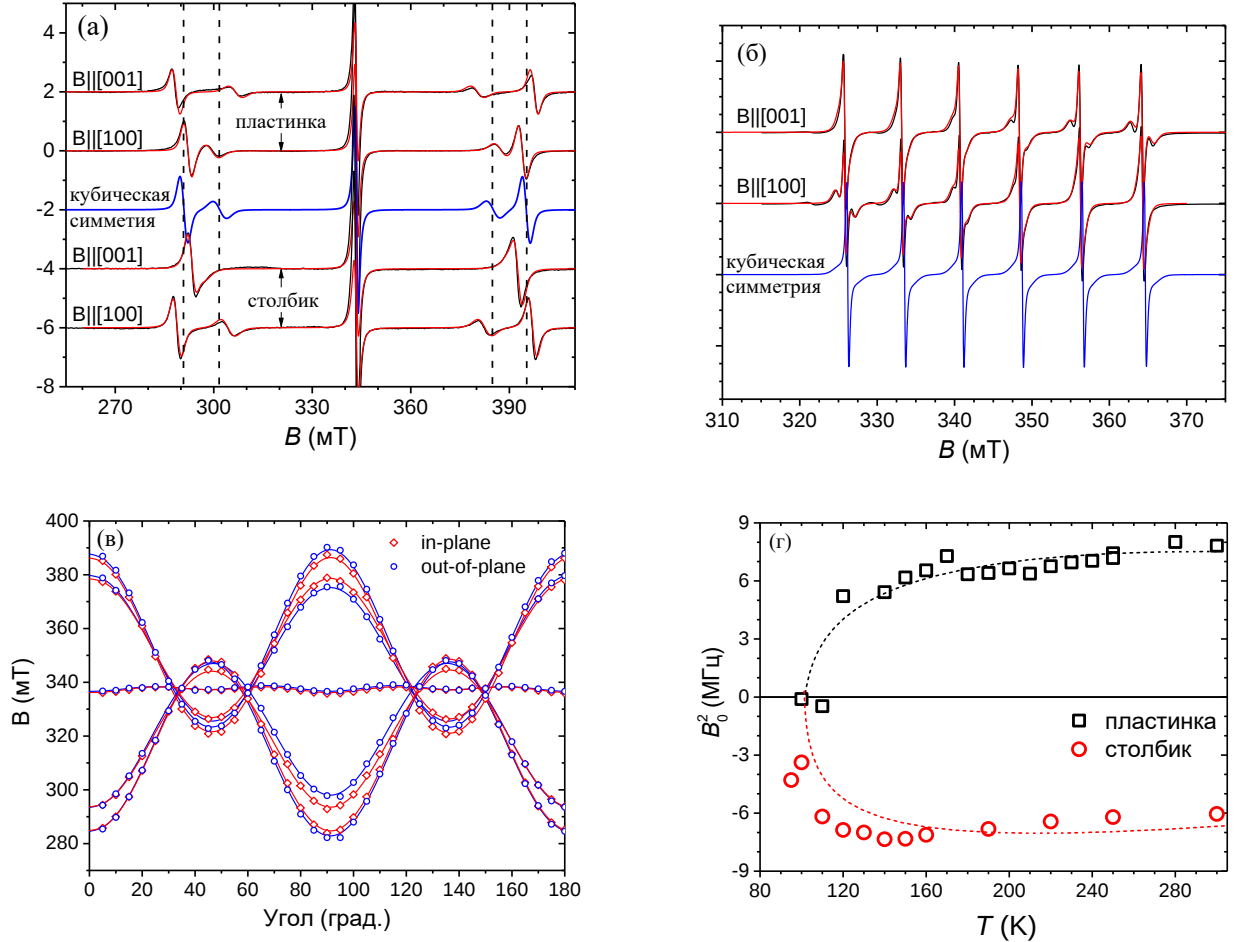


Рисунок 1 – Спектры ЭПР (001)-ориентированных монокристаллических образцов, имеющих форму столбика и пластинки для STO:Fe^{3+} при $T = 300$ К (а), пластинки – для STO:Mn^{4+} при $T = 150$ К (б); ориентации, в которых записаны спектры, обозначены на рисунке. Черные линии – измеренные спектры, красные – результат подгонки модельных спектров к экспериментальным, синими линиями показаны модельные спектры кубических центров. Ориентационная зависимость резонансных полей центров Fe^{3+} в (001)-пластинке STO:Fe^3 (в) при вращении магнитного поля в плоскостях (001) и (100) (кружки и квадраты, соответственно); ее аппроксимация показана сплошными линиями. Температурная зависимость параметра B_0^2 , описывающего аксиальную компоненту кристаллического поля в позиции ионов Fe^{3+} (г).

На следующем шаге изучалась зависимость величины эффекта от качества обработки поверхности на тонкой (001)-ориентированной пластинке кристалла STO:Fe^{3+} . Для этого сравнивались спектры ЭПР образцов с различным качеством обработки граней, измеренные с $B_0 \parallel [001]$. Результаты показаны на рисунке 2. Исходно, обе больших грани пластинки имели шероховатость ~ 150 нм. Далее была тщательно отполирована одна из

больших граней (шероховатость ~ 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).

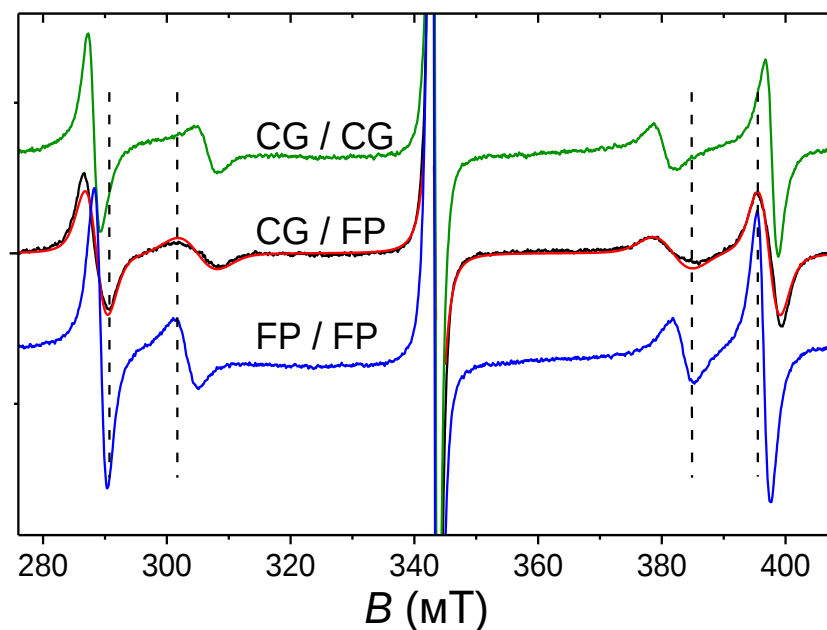


Рисунок 2 –Спектры ЭПР пластинки STO:Fe с разными комбинациями обработки больших граней: обе стороны шлифованные (зеленый цвет, CG/CG), одна шлифованная и одна полированная (черный, CG/FP) и обе стороны полированные (синий, FP/FP); красной линией показан результат симуляции спектра в предположении линейного распределения величины тетрагонального искажения по толщине пластинки (см. текст). Пунктирные линии соответствуют положению резонансных линий при кубической симметрии центра.

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 $B_0 \parallel [100]$ испытывает значительно меньшую модификацию в результате полировки. Это наблюдение однозначно отражает наличие распределения величины аксиальной деформации в направлении нормали к плоскости пластинки. На рисунке 2 представлен также результат моделирования спектра ЭПР центров Fe^{3+} с линейным 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 рисунке 2, приходим к

заключению, что качество обработки грани является фактором, определяющим величину аксиальной деформации в приповерхностной области.

Далее исследовалась зависимость величины аксиальных искажений и характер их распределения от толщины исследуемых образцов. Для изучения были выбраны два образца с грубо шлифованными гранями: изначально тонкая пластинка (сторона $a = 3.0$ мм) и призма с квадратом в основании ($a = 1.0$ мм). В процессе исследования толщина образцов вдоль оси $[001]$ уменьшалась. Результаты для пластинки приведены на рисунке 3. На вкладке показана зависимость 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 распределение аксиальной деформации по объему образца близко к однородному.

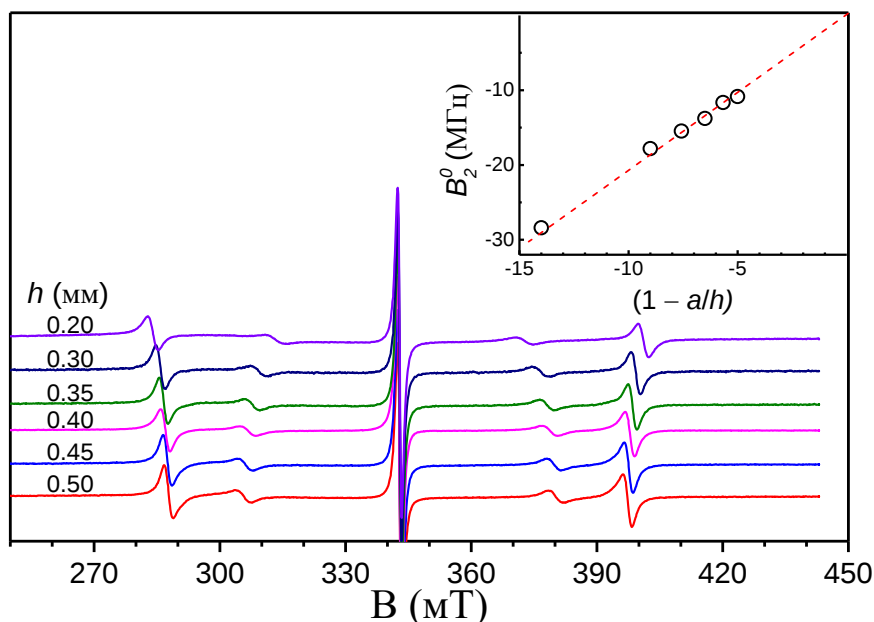


Рисунок 3 – Зависимость спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в ориентированной исходно тонкой монокристаллической (001)-ориентированной пластинке STO при изменении ее толщины.

Тонкая пластинка, согласно нашим данным, переходит в однородно-деформированное состояние, которое оказывается метастабильным. Уменьшая толщину при заданном качестве обработки, мы 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, на наш взгляд, свидетельствует об определяющей роли

качества поверхности в наблюдаемом эффекте и вторичной – толщины образца.

В третьем параграфе третьей главы описаны исследования электрополевого эффекта в спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} в (001)-ориентированных пластинках STO, имеющих тетрагональную структуру.

На правой панели рисунка 4 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 рисунке (б) сплошной линией. Таким образом, зависимый от поля вклад в параметр B_2^0 описывается выражением

$$B_2^0(E) = B_2^0(CF) + \alpha \cdot E^2. \quad (1)$$

Величина параметра α для центра Fe^{3+} в SrTiO_3 при $T = 150 \text{ K}$ составила - $7.2 \cdot 10^{-9} \text{ МГц} \cdot \text{см}^2/\text{В}^2$.

Параметр α для центра Mn^{4+} в STO составил - $5.8 \cdot 10^{-9} \text{ МГц} \cdot \text{см}^2/\text{В}^2$.

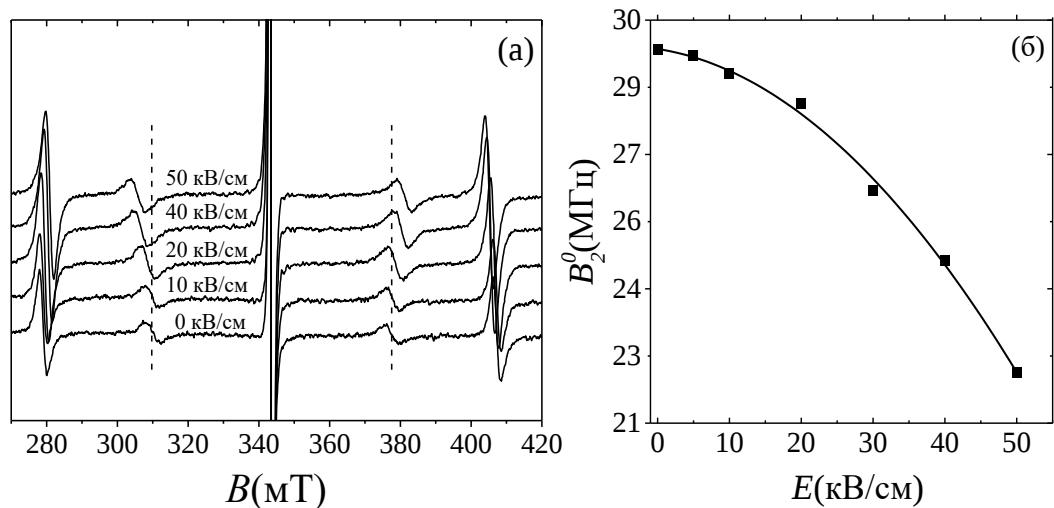


Рисунок 4 – Зависимости от напряженности приложенного электрического поля: (а) – спектров ЭПР центров Fe^{3+} в ориентированной пластинке SrTiO_3 и (б) – величины параметра B_2^0 (см. текст); $T = 150 \text{ K}$.

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.

В четвертой главе представлены оригинальные результаты исследования необычной температурной трансформации спектров ЭПР

примесных центров ионов Mn^{2+} в кристаллах STO, а также определение симметрии и структуры центров Mn^{2+} при низкой температуре.

В ранее выполненных исследованиях [20] сообщалось о необычном температурном поведении спектров ЭПР кубического центра Mn^{2+} в STO. При понижении температуры от комнатной линии спектра падают по амплитуде и становятся практически ненаблюдаемыми при температурах ниже 100 К. Рисунок 5 (левая панель) иллюстрирует температурную эволюцию спектра ЭПР в одном из наших образцов. Подобно спектрам ЭПР керамических образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ [21], компоненты спектра кубического центра Mn^{2+} в кристаллах испытывают значительное уширение при понижении температуры. В керамиках авторы [22] связывали аналогичное наблюдение с внутренней динамикой, обусловленной перескоками иона Mn^{2+} между энергетически-эквивалентными нецентральными положениями и с проявлением известного эффекта сужения спектра за счет движения. В рамках такой модели, минимумы энергии отделены друг от друга энергетическими барьерами, а динамика носит активационный характер. Частота перескоков увеличивается при повышении температуры, и линии спектра сужаются вследствие усреднения анизотропных вкладов.

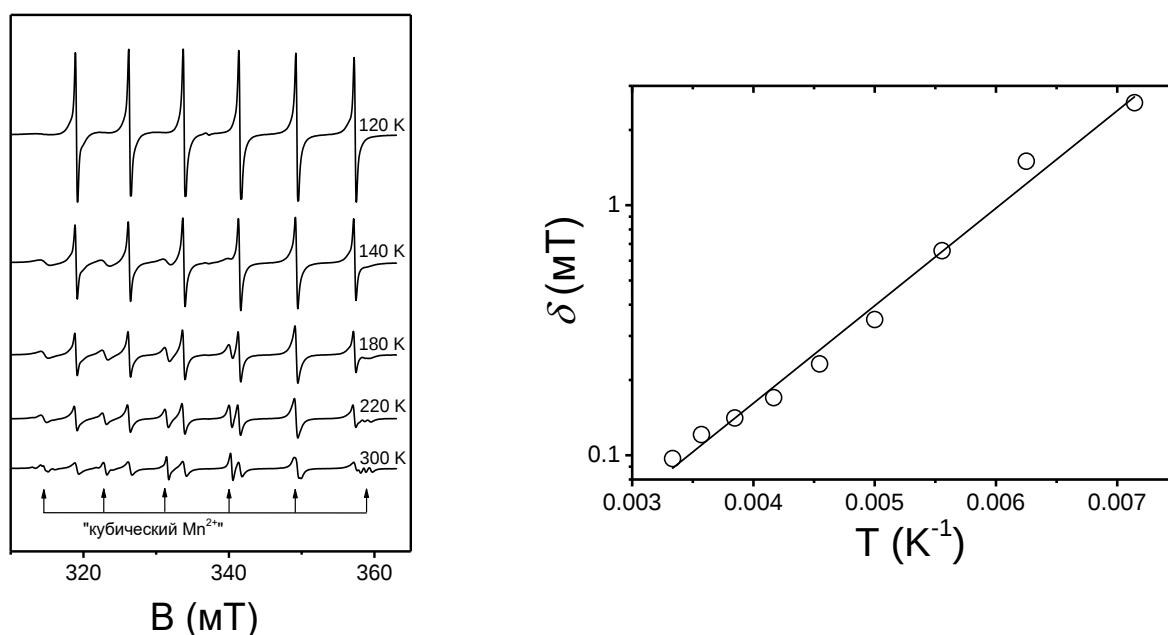


Рисунок 5 – Температурная зависимость спектра ЭПР кристалла $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ (левая панель) и зависящего от температуры вклада в ширину сверхтонкой компоненты с резонансным полем 331 мТ.

В работе [22] при анализе температурной зависимости ширины линий ЭПР спектра Mn^{2+} кубической симметрии, выделялись не зависящий δ_0 и зависящий от температуры $\delta_{dyn}(T)$ вклады:

$$\delta(T) = \delta_0 + \delta_{dyn}(T). \quad (2)$$

В данной главе было проведено уточнение этой зависимости. Зависимость δ_{dyn} от температуры в полулогарифмическом масштабе для сверхтонкой компоненты с резонансным полем 331 мТ показана на правой панели рисунка 5. Данный вклад в ширину линии обусловлен надбарьерными перескоками центра Mn^{2+} между энергетически-эквивалентными позициями, и его температурная зависимость описывается выражением:

$$\delta_{dyn} \propto \tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где E_a – энергия активации, отвечающая высоте барьеров. Из рисунка видно, что температурная зависимость δ_{dyn} хорошо описывается в рамках активационной модели. При этом аппроксимация экспериментальных данных дает значение $E_a = 77.2 \pm 1.3$ мэВ. Полученная величина согласуется с энергией активации $E_a = 68$ мэВ, определенной из исследований диэлектрической восприимчивости STO:Mn , что указывает на тесную взаимосвязь диэлектрических свойств легированного марганцем STO и механизма уширения спектра ЭПР ионов Mn^{2+} с понижением температуры.

При понижении температуры образца ниже 70-80 К уширение становится столь большим, что спектр ЭПР центров Mn^{2+} перестает наблюдаться. Однако, при дальнейшем понижении температуры до $T < 10$ К в спектрах ЭПР образцов STO:Mn , содержащих ионы Mn^{2+} , в произвольной ориентации проявляется сигнал, состоящий из большого числа узких линий с сильной ориентационной зависимостью. При этом в точной ориентации $V||[001]$ в спектре оказывается четко выражена структура, природа которой однозначно может быть отнесена к центру/центрам с электронным спином $S = 5/2$, ядерным спином $I = 5/2$ и точечной симметрией не выше аксиальной. В общем случае низкотемпературный спектр таких центров представлен двумя сигналами, которые будут обсуждаться ниже.

Во втором параграфе четвертой главы представлены результаты исследования низкотемпературной структуры центров Mn^{2+} .

На рисунке 6 представлены спектры ЭПР трех разных образцов кристаллов SrTiO_3 при $T = 4.2$ К, записанные с полем V , направленным вдоль квазикубического направления $[001]$. Видно отсутствие идентичности спектров: в спектре (а) доминирует по интенсивности сигнал с одной структурой, в спектре (в) – с другой. Спектр (б) представлен суперпозицией

этих двух типов структур. При этом спектры обоих типов обусловлены примесными центрами ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$, $I = 5/2$).

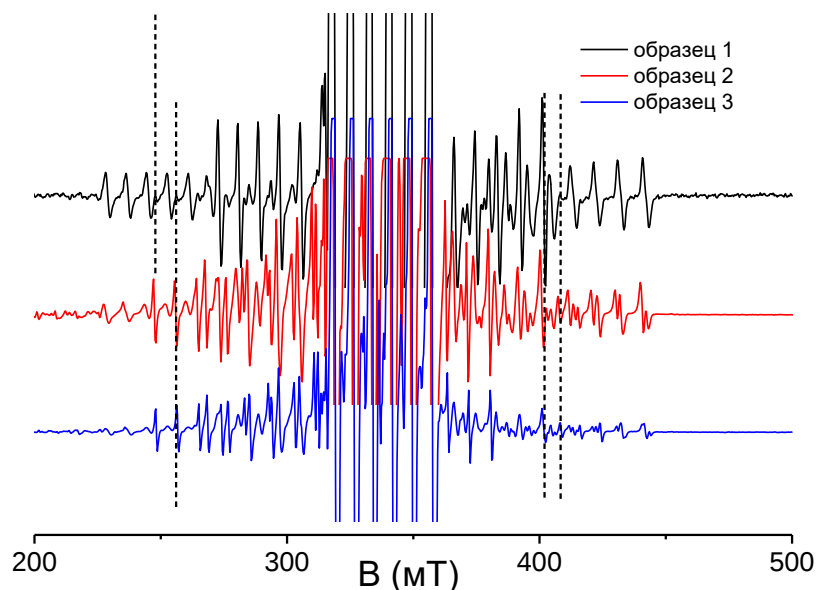


Рисунок 6 – Спектры ЭПР трех разных образцов кристаллов $\text{SrTiO}_3\text{:Mn}$ (а – в), записанные с ориентацией магнитного поля $B \parallel [001]$ при температуре $T = 4.2$ К.

На основании полученных из эксперимента ориентационных зависимостей спектров ЭПР образцов STO:Mn с доминирующими по концентрации спектрами центров Mn первого и второго типов были выделены зависимости резонансных полей для каждого типа центра.

Было обнаружено, что первый тип низкосимметричного центра иона Mn^{2+} имеет ромбическую локальную симметрию, главные направления центров этого типа совпадают с осями второго порядка кристалла. Центр второго типа характеризуется моноклинной точечной симметрией; главные направления этих центров близки к осям четвертого порядка кристалла, но отклонены от них на углы в примерно 10° в направлениях ближайших осей второго порядка (рисунок 7).

В третьем параграфе четвертой главы представлены результаты исследований электрополевого эффекта в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} в STO с целью проверки гипотезы об их нецентросимметричном положении.

Наблюдение расщепления на высокополевых компонентах спектра позволяет говорить о том, что в эксперименте проявляются инверсионно-неэквивалентные центры ионов Mn^{2+} ромбической симметрии. Это, в свою очередь, дает основания однозначно утверждать о нецентральной позиции иона Mn^{2+} в структуре ромбического C_2 -центра. Соответственно, такие центры обладают ненулевым электрическим дипольным моментом и, с

большой вероятностью, именно они индуцируют вокруг себя локальный переход титаната стронция в полярную фазу, чем обуславливают низкотемпературные диэлектрические петли гистерезиса в легированном марганцем титанате стронция.

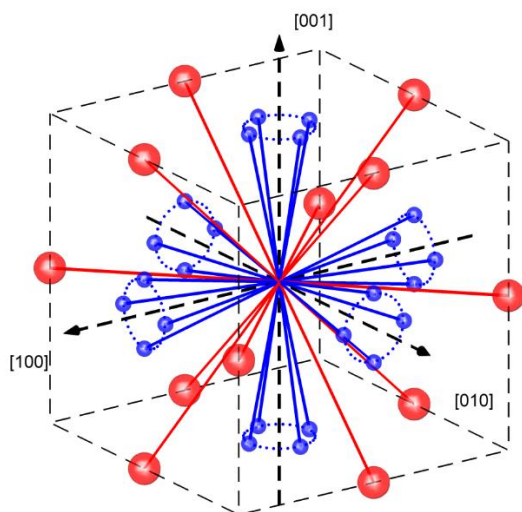


Рисунок 7 – Направления главных осей примесных центров ионов Mn^{2+} моноклинной (синие отрезки) и ромбической (красные отрезки) симметрии.

В пятой главе описываются исследования кристалла $SrY_2O_4:Gd^{3+}$ методом спектроскопии ЭПР. Представлены и изучены угловые зависимости спектров, определены величины и знаки параметров спин-гамильтониана для двух структурно-неэквивалентных центров, а также значения энергий уровней в основном состоянии в нулевом поле.

Симметрия кристалла SrY_2O_4 – ромбическая, пространственная группа $R\bar{3}m$. Обе кристаллографические позиции ионов Y^{3+} характеризуются моноклинной симметрией, точечная группа C_2 . Единственный элемент симметрии – плоскость отражения σ – совпадает с плоскостью (ab) кристалла. Соответственно, в кристалле имеется четыре магнитно-неэквивалентных центра редкоземельных ионов, замещающих позиции Y^{3+} , по два на каждую из структурно-неэквивалентных позиций. В низкосимметричном кристаллическом поле для ионов Gd^{3+} ($S = 7/2$) наблюдается семь наиболее интенсивных линий тонкой структуры для каждого из центров. Кроме того, в спектрах наблюдается большое количество линий меньшей интенсивности, проявляющихся вследствие «перемешивания» состояний с разными проекциями спина M_S .

В исследованиях спектров ЭПР были использованы кристаллы SrY_2O_4 с концентрацией ионов Gd^{3+} 0.5 ат. % по шихте, измерения проводились при комнатной температуре. Для анализа спектров ЭПР были измерены ориентационные зависимости спектров в двух кристаллографических плоскостях (ab) и (ac) . Результаты исследований представлены на рисунке 8:

точками показаны экспериментальные значения резонансных полей наиболее интенсивных линий спектра, линии – результат аппроксимации в модели парамагнитных центров моноклинной симметрии.

Известно, что из анализа ориентационных зависимостей резонансных полей линий в спектрах ЭПР можно оценить величины и относительные знаки параметров, определяющих расщепления в основном состоянии центров. Истинные знаки параметров можно определить, изучая изменения интенсивностей компонент в спектрах ЭПР, которые связаны с населенностями соответствующих спиновых подуровней. При этом изменения станут заметны, когда тепловая энергия kT станет сопоставимой с расщеплениями в основном состоянии. Знаки параметров B_k^q были найдены из сопоставления спектров ЭПР, измеренных при температурах 4.2 К и 20 К.

Величины значимых параметров спин-гамильтониана для двух структурно-неэквивалентных центров Gd1 и Gd2 показаны в таблице 1 (первые два столбца). Знаки « $\pm$ » и « $\mp$ » отвечают двум магнитно-неэквивалентным центрам для каждой из позиций. В третьем и четвертом столбцах таблицы показаны наборы параметров в собственных осях центров, а в подписи к таблице – ориентации главных направлений.

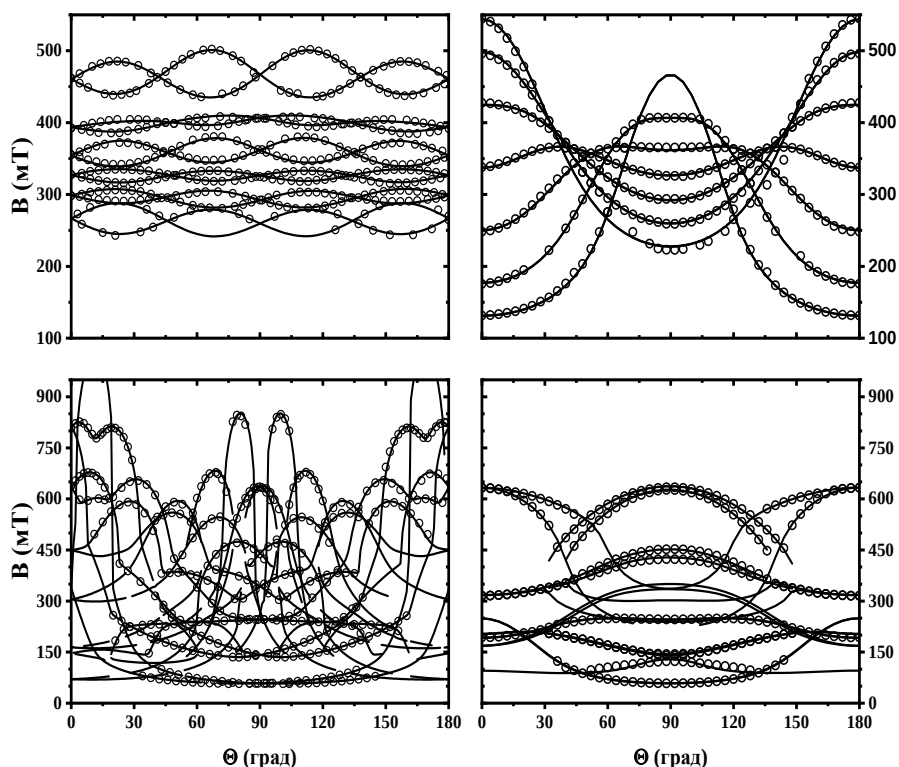


Рисунок 8 – Угловая зависимость резонансных полей спектра ЭПР X-диапазона ионов Gd^{3+} в кристалле SrY_2O_4 при $T = 300$ К; верхний ряд – центры Gd1, нижний Gd2; левый столбец - в плоскости (ab), правый столбец в плоскости (ac). Круги показывают экспериментальные точки, линии - результаты аппроксимации с параметрами из Таблицы 1.

	$Gd^{3+}(7/2) g=1.994$			
	СК(1)		Gd1	Gd2
	Gd1	Gd2	СК(2)	СК(3)
B_2^0	-351.1	327.7	351.4	-1069.7
B_2^2	-18.4	1684.8	23.4	-414.3
B_2^{-2}	14.5	∓ 665.7	0	0
B_4^0	0.5	0.4	-0.5	-0.1
B_4^2	-0.5	1.4	0.0	-1.9
B_4^{-2}	∓ 0.8	± 3.4	0.8	0
B_4^4	0.0	1.7	-4.7	1.6
B_4^{-4}	∓ 1.5	± 4.6	1.5	0
B_4^{-1}	0	0	0	-2.7
B_4^{-3}	0	0	0	-17.3

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана для центров иона Gd^{3+} в кристалле SrY_2O_4 ($T = 300$ K). Параметры B_k^q даны в МГц. Три группы параметров B_k^q отвечают трем видам прямоугольных систем координат (СК): СК(1) соответствует осям кристалла, X||a, Y||b, Z||c; СК(2) – ось Z1 ориентирована вдоль главной оси центра Gd1, Y1||-c, Z1 повернут на 10.8 градуса от оси a к оси b; СК(3) – ось Z2 ориентирована вдоль главной оси центра Gd2, Z2||c, X2 повернут на 19.1 градуса оси a к оси b.

Основные результаты и выводы

1. Исследованиями спектров ЭПР примесных центров ионов Mn^{4+} и Fe^{3+} показано, что в монокристаллических пластинках титаната стронция с ориентациями (001) и (110) при температурах, соответствующих кубической фазе ($T > 105$ K), в спектрах ЭПР примесных ионов Mn^{4+} и Fe^{3+} проявляется понижение симметрии кристаллической структуры матрицы до тетрагональной, отличной от низкотемпературной антиферродисторсной фазы. Показано, что данный эффект не связан с остаточными напряжениями, а величина и знак тетрагонального искажения зависят от ориентации пластинки, ее толщины и качества поверхности. В пластинках с ориентацией (111) тетрагонального искажения не наблюдается.
2. Обнаружено, что электрополевой эффект в спектрах ЭПР примесных центров ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} в тонких (001)-ориентированных пластинках титаната стронция является квадратичным, что свидетельствует о неполярном характере тетрагонально-искаженного состояния.
3. Исследованиями температурных зависимостей спектров ЭПР кристаллов $SrTiO_3:Mn$ подтверждено наблюдение перехода примесных центров ионов Mn^{2+} от динамического режима к статическому. Определены величины энергетического барьера между минимумами и средней энергии случайных деформаций и полей, обуславливающих замораживание внутрицентровой динамики. Показано, что центры ионов Mn^{2+} стабилизируются в двух конфигурациях, имеющих ромбическую C_2 и моноклинную C_s точечную симметрию. Определены параметры спинового гамильтониана и ориентация главных осей обоих типов центров.
4. Обнаружено, что в образцах, представляющих собой тонкие ориентированные монокристаллические пластинки $SrTiO_3:Mn$, наблюдалась

медленная, на масштабе недель, трансформация низкотемпературных спектров центров Mn^{2+} от доминирующих по интенсивности сигналов моноклинных центров к доминирующим ромбическим. Это связывается с медленной релаксацией образцов из метастабильной фазы в равновесную. Имеющиеся наблюдения показывают, что адиабатический потенциал центров Mn^{2+} имеет два типа минимумов с близкой энергией, которые в ходе релаксации кристалла-матрицы сменяют друг друга в качестве основных.

5. Обнаружено, что при приложении внешнего электрического поля вдоль направления [001] наблюдается расщепление линий спектра ромбического C_2 -центра иона Mn^{2+} . Этот факт говорит о наличии инверсионно-неэквивалентных позиций ромбического центра Mn^{2+} , что свидетельствует о нецентральности данного центра и, следовательно, его дипольной природе. Данное наблюдение позволяет выдвинуть гипотезу о том, что природа низкотемпературных диэлектрических аномалий в титанате стронция, содержащем примесь ионов Mn^{2+} , связана с локальным полярным упорядочением в областях, окружающих полярные центры ионов Mn^{2+} .

6. Исследованиями спектров ЭПР синтезированных автором монокристаллических образцов соединения $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Gd}$ определена структура спиновых подуровней ионов Gd^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} в двух кристаллографически-неэквивалентных позициях Y(1) и Y(2). Определены параметры спин-гамильтониана, описывающие магнитную анизотропию одиночных центров ионов Gd^{3+} . Полученные результаты могут быть использованы для моделирования магнитных свойств низкотемпературного фрустрированного антиферромагнетика SrGd_2O_4 .

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

A1. **Gabbasov, B. F.** Spin-Hamiltonian parameters and zero-field splitting of impurity Gd^{3+} ions in SrY_2O_4 crystal / **B. F. Gabbasov**, D. G. Zverev, I. F. Gilmutdinov, R. G. Batulin, A. G. Kiiamov, S. I. Nikitin, R. V. Yusupov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 469. – P. 638-642.

A2. **Габбасов, Б. Ф.** Электрополевой эффект в спектрах ЭПР центров Fe^{3+} и Mn^{4+} в тонких пластинках SrTiO_3 / **Б. Ф. Габбасов**, А. А. Родионов, С. И. Никитин, В. А. Трепаков, Р. В. Юсупов // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63 (2). – С. 224-228.

A3. **Gabbasov, B. F.** Experimental evidences of the shape-induced structural distortion of SrTiO_3 single crystals from impurity Mn^{4+} ions electron paramagnetic resonance / **B. F. Gabbasov**, I. N. Gracheva, S. I. Nikitin, D. G. Zverev,

A. Dejneka, V. A. Trepakov, R. V. Yusupov // Magnetic Resonance in Solids. – 2018. – V. 20 (2). – Art. 18201 (9 pages).

A4. **Gabbasov, B. F.** Symmetry breaking in single-crystal SrTiO₃ plates: EPR manifestations / **B. F. Gabbasov**, I. N. Gracheva, A. A. Rodionov, A. G. Kiiamov, S. I. Nikitin, D. G. Zverev, V. A. Trepakov, A. Dejneka, L. Jastrabik, R. V. Yusupov // Europhysics Letters. – 2021. – V. 133 (3). – Art. 37002 (10 pages).

Тезисы докладов на научных конференциях:

A5. **Gabbasov, B. F.** Electron paramagnetic resonance of the SrTiO₃:Mn crystals // **B. F. Gabbasov**, D. G. Zverev, R. V. Yusupov, A. A. Rodionov, V. A. Trepakov // Actual problems of magnetic resonance and its application: program lecture notes proceedings of the XVII International Youth Scientific School (Kazan, 22–27 June 2014) / edited by M.S. Tagirov (Kazan Federal University), V.A. Zhikharev (Kazan State Technological University). – Kazan: Kazan University, 2014. – P. 20-23.

A6. **Gabbasov, B. F.** Electric field effect in electron paramagnetic resonance of the SrTiO₃:Mn crystals / **B. F. Gabbasov**, D. G. Zverev, A. A. Rodionov, E. Yu. Pokryshkina, R. V. Yusupov // Actual problems of magnetic resonance and its application: program lecture notes proceedings of the XVIII International Youth Scientific School (Kazan, 26–30 October 2015) / edited by M.S. Tagirov, V.A. Zhikharev. – Kazan: Kazan University Press, 2015. – P. 131-134.

A7. **Gabbasov, B. F.** Dynamic to static transition and microstructure of the Mn²⁺ centers in SrTiO₃ / **B.F. Gabbasov**, D.G. Zverev, R.V. Yusupov, A.A. Rodionov, V.A. Trepakov // The 7th EFEPR School on Advanced Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Book of Abstracts. – Berlin, 2015. – P. 20.

A8. **Gabbasov, B. F.** Mn⁴⁺ impurity centers symmetry lowering in thin plates of SrTiO₃ / **B. F. Gabbasov**, D. G. Zverev, R. V. Yusupov, A. A. Rodionov, A. Dejneka, V. A. Trepakov // 13th European Meeting on Ferroelectricity: Book of Abstracts (Porto, June 28 – July 3 2015). – Porto, 2015. – P. 35.

A9. **Gabbasov, B. F.** EPR spectroscopy of the Gd³⁺ ions in SrY₂O₄ crystal / **B. F. Gabbasov**, D. G. Zverev, S. I. Nikitin, I. F. Gilmutdinov, R. G. Batulin, A. G. Kiiamov, R. V. Yusupov // Modern Development of Magnetic Resonance 2017: Book of Abstracts of the International Conference, Kazan, September 25-29, 2017. – Kazan, 2017. – P. 127-128.

A10. Юсупов, Р. В. Понижение симметрии миллиметровых образцов SrTiO₃ в «кубической» фазе: ЭПР исследования / Р. В. Юсупов, **Б. Ф. Габбасов**, И. Н. Грачева, А. А. Родионов, С. И. Никитин, Д. Г. Зверев, А. Г. Киямов, А. Дейнека, В. А. Трепачков // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 25-28 августа 2021 г.). - Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2021. – С.12-13.

A11. Yusupov R. V. EPR Studies of the Symmetry Lowering in the Cubic Phase of Strontium Titanate / R. V. Yusupov, **B. F. Gabbasov**, I. N. Gracheva, A. A. Rodionov, S. I. Nikitin, D.G. Zverev, A.G. Kiiamov, D.G. Zverev, A. Dejneka, V.A. Trepakov / Modern Development of Magnetic Resonance 2021: Book of Abstracts of the International Conference, Kazan, November 1–5, 2021. – Kazan, 2021. – P. 112-113.

Список цитируемой литературы

1. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics / Hoboken: Wiley, 2004. – 704 p.
2. Müller, K. A. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K / K. A. Müller, H. Burkard // Physical Review B. – 1979. – V. 19. – P. 3593–3602.
3. Tarun, M. C. Persistent Photoconductivity in Strontium Titanate / M. C. Tarun, F. A. Selim, M. D. McCluskey // Physical Review Letters. – 2013. – V. 3. – P. 187403.
4. Шаблаев, С. И. Эффект светоиндуцированного падения сопротивления в объемных кристаллах SrTiO₃ / С. И. Шаблаев, А. И. Грачев // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – С. 655.
5. Oja, R. d⁰ Ferromagnetic Interface between Nonmagnetic Perovskites / R. Oja, M. Tyunina, L. Yao [et al.] // Physical Review Letters. – 2012. – V. 109. – P. 127207.
6. Szot, K. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃ / K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer [et al.] // Nature Materials. – 2006. – V. 5. – P. 312–320.
7. Bednorz, J. G. Perovskite-type oxides — The new approach to high-T_c superconductivity / J. G. Bednorz, K. A. Müller. // Reviews of Modern Physics. – 1988. – V. 60. – P. 585–600.
8. Lemanov, V. V. Phase Transitions in Incipient Ferroelectrics of Perovskite Structure with Impurities / V. V. Lemanov // Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites. The Netherlands: Springer, 2000. – P. 329–340.
9. Weaver, H. E. Dielectric properties of single crystals of SrTiO₃ at low temperatures / H. E. Weaver // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – V. 11. – P. 274–277.
10. Квятковский, О. Е. Квантовые эффекты в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках / О. Е. Квятковский // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – С. 1345.
11. Burke, W. J. Stress induced ferroelectricity in SrTiO₃ / W. J. Burke, R. J. Pressley // Solid State Communications. – 1971. – V. 9. – P. 191–195.
12. Sawaguchi, E. Dielectric Constant of Strontium Titanate at Low Temperatures / E. Sawaguchi, A. Kikuchi, Y. Kodera // Journal of the Physical Society of Japan. – 1962. – V. 17. – P. 1666–1667.
13. Prosandeev, S. Low temperature behaviour of quantum paraelectric SrTiO₃ weakly doped with Ca²⁺ impurities / S. Prosandeev, W. Kleemann // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – P. 5957.

14. Shvartsman, V. V. (Sr,Mn)TiO₃: A Magnetoelectric Multiglass / V. V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov [et al.] // Physical Review Letters. – 2008. – V. 101. – P. 165704.
15. Unoki, H. Electron Spin Resonance of Fe³⁺ in SrTiO₃ with Special Reference to the 110 K Phase Transition / H. Unoki, T. Sakudo // Journal of the Physical Society of Japan. – 1967. – V. 23. – P. 546-552.
16. Decker, B. F. The structure of calcium ferrite / B. F. Decker, J. S. Kasper // Acta Crystallographica. – 1957. – V. 10. – P. 332–337.
17. Taibi, M. Spectroscopic properties of SrRe₂O₄:Eu³⁺ (RE identical to Eu, Gd, Y and In): crystal-field analysis and paramagnetic susceptibility measurements / M. Taibi, E. Antic-Fidancev, J. Aride [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1993. – V. 5. – P. 5201-5208.
18. Okumura, S. Novel Spin-Liquid States in the Frustrated Heisenberg Antiferromagnet on the Honeycomb Lattice / S. Okumura, H. Kawamura, T. Okubo [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. – 2010. – V. 79. – P. 114705.
19. Young, O. Magnetic properties of geometrically frustrated SrGd₂O₄ / O. Young, G. Balakrishnan, M. R. Lees [et al.] // Physical Review B. – 2014. – V. 90. – P. 094421.
20. Kutty, T. R. N. The change in oxidation state of Mn ions in semiconducting BaTiO₃ and SrTiO₃ around the phase transition temperatures / T. R. N. Kutty, L. G. Devi, P. Murugaraj // Materials Research Bulletin. – 1986. – V. 21. – P. 1093–1102.
21. Laguta, V. V. Electron spin resonance investigation of Mn²⁺ ions and their dynamics in Mn-doped SrTiO₃ / V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – P. 054104.
22. Зверев, Д. Г. Переход от динамики к статике в спектрах ЭПР примесных ионов Mn²⁺ в титанате стронция / Д. Г. Зверев, Р. В. Юсупов, А. А. Родионов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – С. 891–896.