

©1994

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭПР Fe^{3+} И Mn^{2+} В $\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{TaO}_3$

И.Н.Гейфман, И.В.Козлова, Т.В.Сонько

Исследованы диэлектрические свойства и спектры ЭПР Fe^{3+} и Mn^{2+} в новом монокристаллическом соединении $\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{TaO}_3$ в интервале температур $T = 4.2 \div 300$ К. В области частот $\nu = 10^3 \div 1.4 \cdot 10^6$ Гц имеет место дисперсия в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$. Методом ЭПР обнаружены два типа структурно-неэквивалентных центров Fe^{3+} . Угловые зависимости резонансных полей описаны спин-гамильтонианом, соответствующим ромбической симметрии с параметрами: $g = 2.00 \pm 0.003$, $B_2^0 = 1.0 \pm 0.05$, $B_2^2 = 0.58 \pm 0.03 \text{ см}^{-1}$ для центров первого типа и $g = 2.00 \pm 0.003$, $B_2^0 = 0.917 \pm 0.015$, $B_2^2 = 0.583 \pm 0.003 \text{ см}^{-1}$ для центров второго типа. Для Mn^{2+} $g = 2.003 \pm 0.002$ и константа СТВ $A = (81 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Взаимное замещение ионов Li^+ и K^+ в кристалле приводит к уширению линий ЭПР и специфическим диэлектрическим свойствам, характерным для дипольных стекол.

1. Смешанный монокристалл

Известно, что небольшая добавка лития в монокристалл KTaO_3 приводит к изменению свойств кристалла: в температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ наблюдается особенность в виде максимума [1], возникает значительная дисперсия ϵ на низких частотах [2], появляется необычная зависимость поляризации (разворачивающаяся петля диэлектрического гистерезиса) [3,4]. Особые свойства этого объекта привели к дискуссии о том, является ли смешанный монокристалл $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ сегнетоэлектриком или дипольным стеклом.

Отмеченные выше особенности относятся к смешанным монокристаллам $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ с $x < 0.07$, имеющим структуру перовскита (x — концентрации лития в кристалле). Обсуждение вопроса о соотношении содержания лития в монокристаллах и шихте проведено ранее [4,5]. Введение значительных добавок лития приводит к появлению монокристалла, имеющего новую структуру. Данная работа посвящена изучению свойств нового монокристалла $\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{TaO}_3$ тетрагональной симметрии [6] по диэлектрическим характеристикам и спектрам ЭПР Fe^{3+} и Mn^{2+} в нем. Последние исследования позволили выяснить особенности структуры нового соединения. Суть этих особенностей состоит в возможности замещения компонентами стехиометрического состава монокристалла друг другом, т.е. ионы лития могут находиться в узлах ионов калия [6].

2. ЭПР Fe^{3+} в $\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{TaO}_3$

Исследован спектр ЭПР Fe^{3+} в 3-см и 8-мм диапазонах длин волн при температуре $T = 300$ К. Угловые зависимости резонансных магнитных полей $H_{\text{рез}}$ (рис. 1) изучены в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (001) (а), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$) (b). При вращении вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} в плоскостях (110) и ($\bar{1}\bar{1}0$) угловые зависимости одинаковы. В плоскости (001) минимальные магнитные поля для линий угловой зависимости наблюдались при ориентации вектора \mathbf{H} такой, что \mathbf{H} составлял углы $0, 32.5, 57.5, 90, 122.5, 147.5^\circ$ с кристаллографическим направлением [110]. При направлении вектора \mathbf{H} вдоль кристаллографического направления [001] видны две линии, имеющие $H_{\text{рез}} = 1750$ и 16110 Э.

Наблюдавшийся спектр интерпретируется как спектр от нескольких центров. Можно выделить центры типа 1, минимумы угловых зависимостей $H_{\text{рез}}$ которых наблюдались при $\beta = 0, 90^\circ$ (β — угол между \mathbf{H} и направлением [110]), и центры типа 2, минимумы в угловых зависимостях которых наблюдались при $\beta = 32.5, 57.5, 122.5, 147.5^\circ$. Интенсивность линий спектров типа 1 в четыре раза выше интенсивности линий спектров типа 2. Наблюдавшиеся линии существенно уширены ($\Delta H \sim 25 \div 150$ Э).

Угловые зависимости $H_{\text{рез}}$ спектра ЭПР Fe^{3+} в 8-мм диапазоне длин волн аналогичны угловым зависимостям в 3-см диапазоне длин волн.

Угловые зависимости спектра для всех центров описываются спин-гамильтонианом ромбической симметрии

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\hat{S} + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 \quad (1)$$

с константами $g = 2.00 \pm 0.003$, $B_2^0 = 1.0 \pm 0.1$, $B_2^2 = 0.58 \pm 0.03$ см $^{-1}$ для центров типа 1. Константы спин-гамильтониана для центров типа 2 такие: $g = 2.00 \pm 0.003$, $B_2^0 = 0.917 \pm 0.015$, $B_2^2 = 0.58 \pm 0.03$ см $^{-1}$. Константы определены при $T = 300$ К.

Расчет уровней энергии по (1) с приведенными выше константами показал, что наблюдавшиеся линии ЭПР соответствуют переходам внутри крамеровских дублетов. Центры типа 1 и 2 являются структурно-неэквивалентными. Линии ЭПР, имеющие минимумы в угловых зависимостях при $\beta = 0$ и $\beta = 90^\circ$, относятся к магнитно-неэквивалентным центрам типа 1, а линии ЭПР, имеющие минимумы в угловых зависимостях при $\beta = 32.5, 57.5, 122.5, 147.5^\circ$, относятся к магнитно-неэквивалентным центрам типа 2.

Отметим, что понижение температуры от 300 до 4.2 К не привело к качественным изменениям спектра.

3. Положение иона Fe^{3+} в решетке $\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{TaO}_3$

Сравним величины ионных радиусов ионов Fe^{3+} (0.67 Å), Ta^{5+} (0.66 Å), K^+ (1.33 Å), Li^+ (0.68 Å). Видно, что ионный радиус Fe^{3+} близок к ионным радиусам Li^+ и Ta^{5+} , что соответствует возможности замещения ионов Fe^{3+} либо иона Li^+ , либо иона Ta^{5+} .

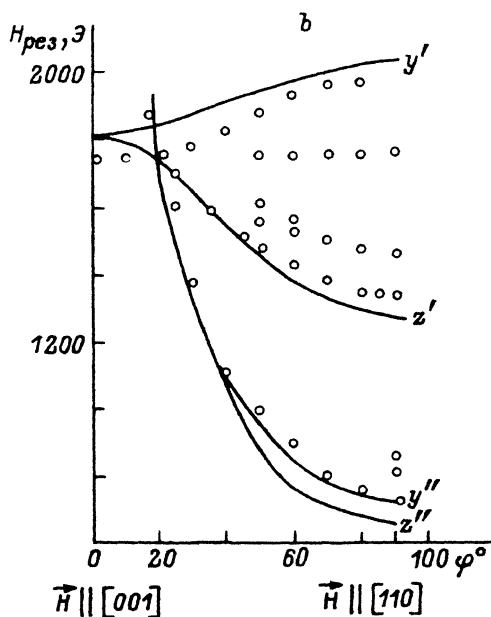
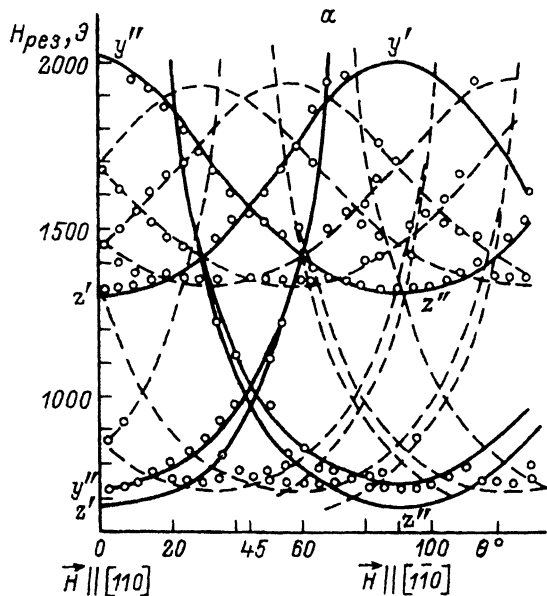
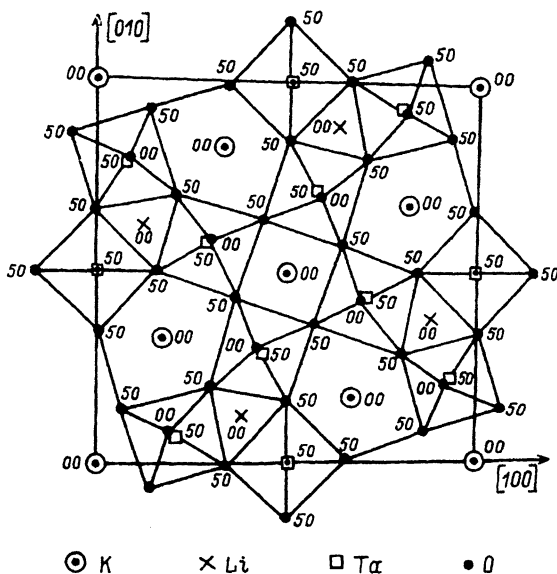


Рис. 1. Угловые зависимости $H_{рез}$, полученные при вращении вектора в плоскости (100) (а) и в плоскости (001) (б) при $T = 300$ К и в 3-см диапазоне длин волн. Сплошные линии — расчет по (1), точки — экспериментальный результат.

В элементарной ячейке $K_{0.6}Li_{0.4}TaO_3$ (рис. 2) имеются два типа структурно-неэквивалентных положений для ионов калия и ионов тантала и один тип для ионов лития. В эксперименте наблюдаются спектры от двух типов центров, что возможно, если ион Fe^{3+} замещает ион Ta^{5+} или ион K^+ . Наблюдение двух типов спектра, относящихся-



⊙ K × Li □ Ta • O

Рис. 2. Проекция элементарной ячейки на плоскость (001).

ся к двум структурно-неэквивалентным центрам, в случае замещения ионами Fe^{3+} ионов Li^+ маловероятно.

Сравним количество магнитно-неэквивалентных центров в элементарной ячейке с экспериментальными данными. Двум типам структурно-неэквивалентных центров в случае Ta^{5+} соответствует 10 ионов, из которых два ($\text{Ta}(1)$) магнитно-неэквивалентных центра могут относиться к первому типу и восемь ($\text{Ta}(2)$) ко второму типу центров, если ионы Fe^{3+} находятся в узлах ионов Ta^{5+} . Однако в этом случае трудно объяснить наблюдаемое на эксперименте соотношение интенсивностей линий ЭПР спектров (4:1), относящихся к центрам типа 1 и 2.

Двум типам структурно-неэквивалентных центров в случае K^+ соответствует шесть ионов, из которых в случае замещения ионами Fe^{3+} ионов K^+ четыре ($\text{K}(2)$) магнитно-неэквивалентных центра могут относиться к первому типу и два ($\text{K}(1)$) ко второму типу центров. В этом случае наблюдаемые на эксперименте интенсивности линий ЭПР согласуются с указанным выше числом магнитно-неэквивалентных центров.

Сравним симметрию ближайшего окружения положений возможного замещения ионов Fe^{3+} с симметрией, соответствующей спиновому гамильтониану. Ионы Ta^{5+} занимают восемь положений с локальной симметрией C_s ($\text{Ta}(1)$) и два с локальной симметрией D_{2h} ($\text{Ta}(2)$). Симметрия ближайшего окружения ионов Fe^{3+} , замещающих ионы Ta^{5+} , полностью соответствует орторомбической симметрии спинового гамильтониана. Атомы калия в ячейке занимают позиции с локальной симметрией C_{4h} ($\text{K}(1)$) и C_s ($\text{K}(2)$). Локальная симметрия окружения ионов Fe^{3+} , замещающего ионы $\text{K}(1)$, выше симметрии, соответствующей спиновому гамильтониану. Тем не менее это не является решаю-

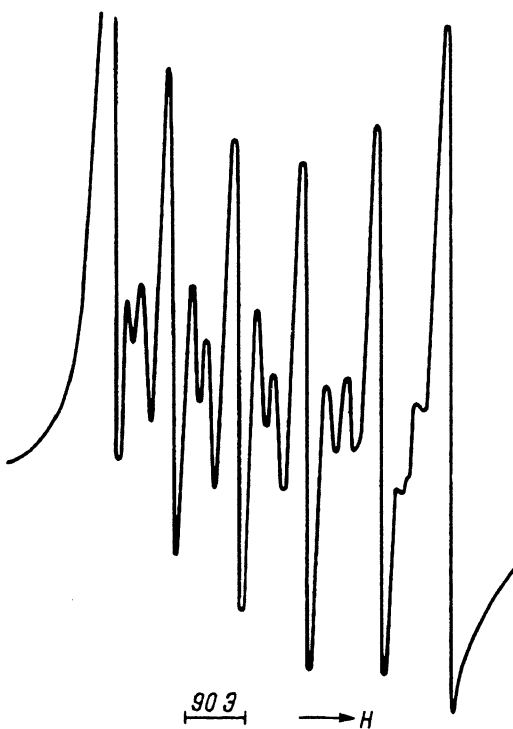


Рис. 3. Спектр ЭПР Mn^{2+} при $\theta = 85^\circ$ (θ — угол между направлением H и кристаллографическим направлением $[100]$). H вращается в плоскости (001) .

шим аргументом, чтобы не учитывать возможности замещения ионами Fe^{3+} ионов K^+ из-за возможного наличия компенсатора в ближайшем окружении парамагнитного иона, понижающего симметрию. В пользу наличия компенсатора в ближайшем окружении парамагнитного иона свидетельствуют величины констант спинового гамильтониана, близкие по порядку величины к константам для аксиальных центров Fe^{3+} в $KTaO_3$ [7], когда наличие компенсатора доказано. Возможность наличия компенсатора в ближайшем окружении может объяснить и отсутствие существенных изменений в спектрах ЭПР при понижении температуры до 4.2 К, несмотря на наличие диэлектрических аномалий (см. раздел 5) при $T = 50 \div 60$ К.

Авторы склоняются в пользу следующей модели парамагнитного центра: ионы Fe^{3+} замещают ионы K^+ , а в ближайшем их окружении располагаются компенсаторы. В [6] установлен статистический характер замещения ионов Li^+ ионами K^- , и наоборот. Создаются, таким образом, случайные электрические поля, которые могут приводить к уширению линий ЭПР, в действительности наблюдавшемуся в эксперименте.

Наличие компенсатора в ближайшем окружении иона Fe^{3+} может затруднить выяснение особенностей структуры матрицы, так как парамагнитный ион находится в сильном поле компенсатора. Поэтому для дальнейшего выяснения особенностей нового соединения в монокристалл был введен ион с меньшим зарядовым числом Mn^{2+} .

4. ЭПР Mn^{2+} в $K_{0.6}Li_{0.4}TaO_3$

В области температур $T = 4.2 \div 300$ К исследован ЭПР Mn^{2+} в $K_{0.6}Li_{0.4}TaO_3$. Спектр состоит из шести интенсивных линий, представляющих собой сверхтонкую структуру, и не изменяется в исследованном интервале температур. Спектр описывается константой $g = 2.003 \pm 0.002$ и изотропной СТС константой $A = (81 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Между линиями сверхтонкой структуры при некоторых ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических осей имеются пары малоинтенсивных линий (рис. 3), обладающие слабой угловой зависимостью. Наилучшее разрешение спектра при $\theta = 85^\circ$ (θ — угол между направлением H и кристаллографическим направлением $[001]$).

Если предположить, что эти пары линий относятся к запрещенным переходам, то должны существовать и достаточно сильные кристаллические поля. Отсутствие линий ЭПР, соответствующих переходам $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, может быть связано либо с малыми константами тонкого расщепления, либо с уширением линий ЭПР. Наличие запрещенных переходов является аргументом в пользу уширения линий ЭПР, соответствующих переходам с $M \neq 1/2$. Такое уширение может быть обусловлено замещением ионов Li^+ ионами K^+ в каналах треугольного сечения [6] как при стехиометрическом составе, так и в случае нестехиометричности кристалла. Степень нестехиометричности может быть достаточно высокой. Так, например, в [6] исследованный монокристалл имел состав $K_{0.73}Li_{0.27}TaO_3$. Возникающее случайное распределение ионов Li^+ и K^+ в каналах треугольного сечения приводит к хаотическим электрическим полям, уширяющим линии ЭПР. При таком распределении компонентов в твердых растворах (например, $Pb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [7]) возможно образование фазы дипольного стекла, приводящего к специфическим особенностям в диэлектрических свойствах.

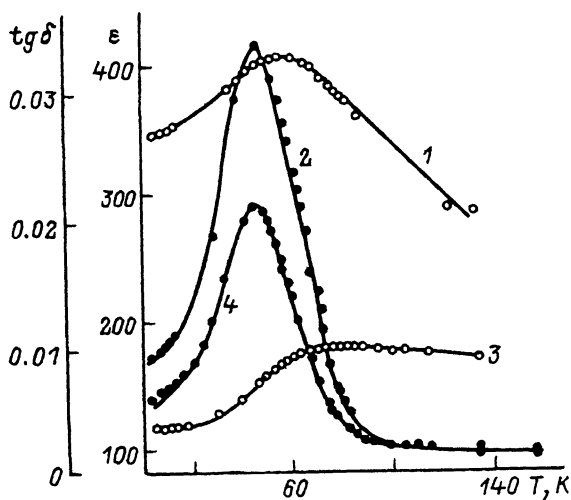


Рис. 4. Температурные зависимости $\epsilon(T)$ (1,3) и $tg \delta(T)$ (2,4) при ориентации поля $E \sim \parallel C$ (1,2) и $E \sim \perp c$ (3,4).

5. Диэлектрические свойства

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в интервале температур $T = 4.2 \div 300$ К на частоте 10^3 Гц. В этих зависимостях имеются следующие аномалии: наблюдаются максимумы ϵ (при $T = 58$ К) и $\text{tg } \delta$ (при $T = 49$ К), когда измерительное электрическое поле $\mathbf{E} \sim \parallel c$ (c — оптическая ось кристалла, совпадающая с кристаллографическим направлением [001]). При направлении измерительного поля $\mathbf{E} \sim \perp c$ аномалии в зависимостях $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ наблюдаются при тех же температурах, но в зависимости $\epsilon(T)$ аномалия проявляется слабее (рис. 4).

В зависимости $\epsilon(T)$ можно выделить две характерные температуры: температуру T_g , при которой наблюдается максимум ϵ ($T_g = 58$ К) при $\nu = 10^3$ Гц, и температуру, выше которой зависимость $\epsilon(T)$ описывается законом Кюри-Вейса $T_m = 73$ К ($\epsilon = \epsilon^0 + C_{\text{КВ}} / (T - T_c)$ с параметрами $\epsilon^0 = 115$, $C_{\text{КВ}} = 2.9 \cdot 10^4$ К, $T_c = 6$ К).

В области частот $10 - 1.4 \cdot 10^6$ Гц обнаружена и исследована дисперсия ϵ и $\text{tg } \delta$, причем температура максимума диэлектрической проницаемости смещается от $T_1 = 59$ К при $\nu_1 = 10^3$ Гц до $T_2 = 72$ К при $\nu_2 = 1.4 \cdot 10^6$ Гц.

Наличие аномалий в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры свидетельствует о фазовом переходе. Из анализа температурной зависимости $\epsilon(T)$ можно сделать вывод, что имеет место фазовый переход второго рода (отсутствие гистерезиса).

Для выяснения природы фазового перехода изучалась зависимость остаточной поляризации от температуры и поляризующего поля (рис. 5). Эксперимент проводили следующим образом: образец охлаждался в электрическом поле от комнатной температуры до $T = 4.2$ К, затем поле выключалось, образец закорачивался в течение 1 мин, после чего образец медленно нагревался. При этом электрометром измерялся освобождающийся заряд. Если в процессе нагревания образец

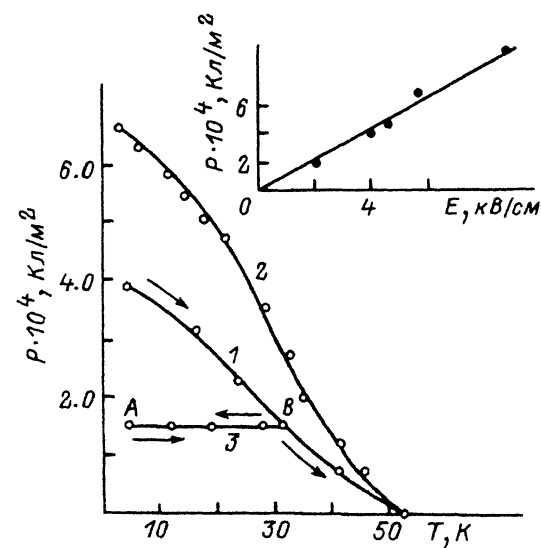


Рис. 5. Температурная зависимость остаточной поляризации $P(T)$ при $T = 4.2$ К и значениях поляризующего поля 4.8 (1), 3 (2), 2 кВ/см (3).

На вставке — зависимость $P(E)$ при $T = 4.2$ К.

опять охладить от $T < 60$ К (участок AB), то поляризация не изменяется. Зависимость остаточной поляризации от поляризующего поля $P(E)$ при температуре 4.2 К имеет линейный характер до значения поляризующего поля 10 кВ/см (вставка на рис. 5). Приложить большие электрические поля не удалось из-за электрической непрочности образца.

Аналогичное поведение диэлектрических свойств (наличие дисперсии и двух характерных температур T_g и T_m в зависимости $\varepsilon(T)$, малая величина поляризации и ее независимость от температуры) наблюдалось в смешанном монокристалле $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [8,9], который является структурным стеклом [8]. Возможно, что к таким свойствам, аналогичным структурным стеклам, приводит статическое распределение ионов Li^+ и K^+ в каналах треугольного сечения в кристалле $K_{0.6}Li_{0.4}TaO_3$, как обнаружено в [6].

Таким образом, совместные исследования спектров ЭПР и диэлектрические измерения позволяют выявить особенности, которые могут быть связаны с наличием неупорядоченности в структуре нового соединения $K_{0.6}Li_{0.4}TaO_3$, обусловленной замещением ионов Li^+ ионами K^+ , и наоборот.

Авторы выражают благодарность В.М.Максименко и Н.Г.Фурмановой за помощь в проведении экспериментов, А.Б.Ройцину за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Гейфман И.Н., Сытиков А.А., Коломыцев В.И., Круликовский Б.К. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 6. С. 2317-2323.
- [2] Höchli U.T. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. N 21. P. 1494-1497.
- [3] Гейфман И.Н. // Деп. ред. УФЖ. 1863-В1987.
- [4] Гейфман И.Н., Свечников С.В., Самойлова И.А., Хоруженко В.Ю., Сонько Т.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2824-2828.
- [5] Van der Klink J.J., Rytz D., Borsa F., Höchli U.T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 1. P. 89-101.
- [6] Гейфман И.Н., Козлова И.В., Коновалов В.И., Сонько Т.В., Фурманова Н.Г. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 3. С. 732-738.
- [7] Быков И.П., Глинчук М.Д., Кармазин А.А., Лагута В.В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3586-3590.
- [8] Courtens E. // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. P. 705-720.
- [9] Гейфман И.Н., Козлова И.В., Федосюк Р.М., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 104-107.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
29 мая 1992 г.
В окончательной редакции
29 июня 1993 г.