

УДК 539.196

©

## НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИНАМИКА ИОНОВ Nb В КРИСТАЛЛАХ KTN

*Т. В. Антимирова, М. Д. Глинчук, А. П. Печеньный, И. М. Смолянинов*

Исследована температурная зависимость ширины линии ЭПР «кубических» парамагнитных центров  $Fe^{3+}$  в кристалле  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ( $x=5$  ат.%) в интервале температур 77—300 К. Показано, что наблюдаемая температурная зависимость уширения линий ЭПР обусловлена реориентационным термоактивированным движением упругих моментов примесных ионов Nb. Частота указанного реориентационного движения ( $\sim 10^8$ — $10^9$  Гц при  $T \approx 100$  К) на несколько порядков ниже соответствующих частот реориентаций электрического дипольного момента Nb, связанного с его нецентральным смещением, что свидетельствует о различной природе упругого и электрического дипольного момента ионов Nb в кристаллах KTN. Сделана оценка величины активационного барьера  $U \approx 200$  К, а также величины дилатационной части упругого момента ионов Nb  $\Omega_1 = 1.6$  эВ.

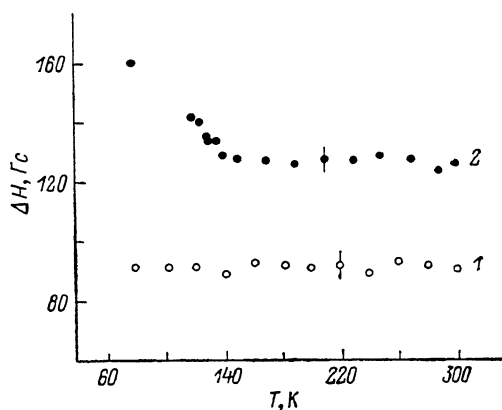
Смешанные кристаллы  $K_{1-x}Li_xTaO_3$  (KTL) и  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (KTN) в настоящее время можно считать модельными объектами для изучения фазовых переходов, индуцированных примесями в кристаллах с мягкими фононными модами. Природа и особенности фазовых переходов в этих кристаллах по сравнению с обычными структурными фазовыми переходами в значительной степени обусловлены характером индивидуальной и коллективной динамики примесных ионов. Многочисленные экспериментальные исследования кристаллов KTL и KTN [1-5] со всей очевидностью показали, что уже выше температуры индуцированного фазового перехода  $T_c$  примесные ионы  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$ , изоэлектронно замещающие в решетке виртуального сегнетоэлектрика  $KTaO_3$  ионы  $K^+$  и  $Ta^{5+}$ , занимают нецентральные положения вблизи катионного узла, обладая при этом электрическим и упругим дипольным моментом. Кубическая симметрия  $KTaO_3$  предполагает наличие нескольких эквивалентных положений смещения нецентрального иона, в результате чего связанный с ним электрический и упругий момент совершает термоактивированное реориентационное движение по эквивалентным потенциальным минимумам энергии. Динамика такого реориентационного движения для ионов Li и Nb существенно различна. Если частота реориентационного движения ионов Li в KTL в широком температурном интервале описывается законом Аррениуса  $\nu = \nu_0 \exp(-U/T)$  ( $\nu_0 = 2 \cdot 10^{12}$  Гц,  $U = 1000$  К) [1, 2], то реориентационная динамика ионов Nb подчиняется закону Фогеля—Фулчера с значительно более низким активационным барьером:  $\nu = \nu_0 \exp(-U/(T-T_0))$  ( $\nu_0 = 9 \times 10^{12}$  Гц,  $U = 70$  К,  $T_0 = 3$  К) [4, 6]. В результате частота реориентаций ионов Nb при  $T \approx 100$  К лежит в оптическом диапазоне ( $\sim 10^{12}$ — $10^{13}$  Гц), что на несколько порядков превышает соответствующие значения частоты для нецентральных ионов Li ( $10^7$ — $10^8$  Гц) при этих температурах.

Однако выполненные нами в [7] исследования флуктуаций локальных деформационных полей, создаваемых ионами Nb в KTN, на основании изучения характера уширения линии ЭПР аксиальных парамагнитных центров (ПЦ)  $Fe^{3+}$  в этих кристаллах выявили низкочастотную динамику реориентационного движения ионов Nb с частотами  $\sim 10^7$ — $10^8$  Гц при  $T \approx 100$  К. В [7] было высказано предположение, что наблюдавшаяся низкочастотная динамика ионов Nb обусловлена реориентационным движе-

нием упругих либо квадрупольных моментов Nb, связанных не с их непцентральным смещением, а с искажением ниобием ближайшего окружения, возможно, из-за особенностей его электронной структуры. (В частности, как показано в [8], именно анизотропия электронной поляризуемости Nb приводит к изменению констант ангармонизма кристалла KTN и смятению мягкой моды решетки). В то же время малость величины статического уширения линии ЭПР аксиальных ПЦ Fe<sup>3+</sup> не позволила определить ни параметры реориентационного движения Nb, ни величину упругого момента, низкочастотная динамика которого проявилась в эксперименте. Оценка этих величин может быть проведена на основании изучения значительно большего уширения линии ЭПР «кубических» ПЦ Fe<sup>3+</sup> в кристаллах KTN ионами Nb, что и явилось предметом настоящей работы.

Исследовавшиеся монокристаллы KTN выращивались методом Чохральского и содержали примесь Nb в шихте в количестве 5 ат.%. Примесь железа вводилась в шихту в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ко-

Температурная зависимость ширины линии ЭПР (переход 3/2 ↔ 1/2) «кубического» ПЦ Fe<sup>3+</sup> в кристаллах KTaO<sub>3</sub> (1) и KTN (2) при направлении магнитного поля H вдоль кубической оси кристалла.



личестве 0.3 ат.%. Измерения спектров ЭПР «кубических» ПЦ Fe<sup>3+</sup> (без зарядовой компенсации в ближайшем окружении), замещающих в решетке KTaO<sub>3</sub> ионы Ta<sup>5+</sup>, проводились на радиоспектрометре 3-см диапазона SE/X-2544 в интервале температур 77—300 К. Спектр ЭПР указанных ПЦ хорошо изучен [9] и описывается спиновым гамильтонианом кубической симметрии вида

$$\mathcal{H} = g\beta H\hat{S} + \frac{1}{6} a \left[ \hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} \hat{S}(\hat{S} + 1)(3\hat{S} + 3\hat{S} - 1) \right] \quad (1)$$

со значениями  $g=1.995$ ,  $a=320$  Гс.

Анализируемая линия ЭПР, соответствующая переходу 3/2 ↔ 1/2, в номинально «чистом» KTaO<sub>3</sub> имеет гауссову форму и характеризуется отсутствием температурной зависимости ширины в исследованном диапазоне температур [10].

Введение в кристалл ионов Nb приводит к уширению линий ЭПР «кубических» ПЦ Fe<sup>3+</sup>. На рисунке приведена температурная зависимость ширины линий перехода 3/2 ↔ 1/2 в номинально «чистом» KTaO<sub>3</sub> и в кристалле KTN. Как видно из этого рисунка, изменение ширины в кристалле KTN наблюдается в интервале температур 77—140 К, тогда как при более высоких температурах температурная зависимость уширения отсутствует. Такое поведение ширины линии ЭПР можно объяснить, если предположить, что наблюдаемое уширение обусловлено деформационными полями, создаваемыми упругими диполями Nb, участвующими в реориентационном движении.

Действительно, если при низких температурах (по-видимому, ниже 77 К) частота переориентаций упругих моментов, связанных с ионами Nb, меньше создаваемого ими деформационного уширения  $\Delta\nu_{ст}$  (в частотных единицах), то имеет место режим статического уширения [11]. При повышении температуры частота реориентаций упругого момента увеличивается, что приводит к нарушению критерия статического режима уширения  $\nu \ll \Delta\nu_{ст}$  и переходу к режиму динамического сужения (область 77—140 К). При более высоких температурах  $T > 140$  К ниобий «теряет»

дипольные свойства, становясь эффективно центральным ионом замещения. При этом создаваемые деформационные поля имеют дилатационную природу, что позволяет предположить, что наблюдаемое при этих температурах уширение связано с уширением ионами Nb как центрами дилатации.

Следует отметить, что наличие у нецентрального иона Nb электрического дипольного момента может привести к электродипольному уширению линии из-за наличия у рассматриваемого ПЦ квадратичного электрополевого эффекта [12]. Учитывая, что частота переориентаций электрического дипольного момента Nb, связанного с его нецентральным смещением, как указывалось выше, лежит в оптическом диапазоне ( $\sim 10^{12}$  Гц) уже при 77 К, режим динамического сужения по отношению к указанному электродипольному уширению должен иметь место во всем исследованном интервале температур. Однако такой электродипольный вклад должен иметь температурную зависимость, определяемую зависимостью  $\epsilon^2(T)$ , ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла) [12], что не наблюдается в эксперименте. Последнее указывает на то, что динамически суженный электродипольный вклад существенно меньше деформационного вклада в уширение линии ЭПР и не проявился в эксперименте.

В [13] на основании исследования влияния одноосного давления на спектр ЭПР «кубических» ПЦ  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$  были получены величины спинфонных коэффициентов указанных ПЦ ( $G_{11}=10.3$ ,  $G_{44}=0.6$  см $^{-1}$ ), определяющих их чувствительность к деформационным полям. Знание этих коэффициентов позволяет провести оценку величины дилатационной части тензора деформаций упругих моментов Nb по величине наблюдаемого дилатационного уширения линии ЭПР при высоких температурах. Расчет уширения линии ЭПР центрами дилатации, проведенный в [14], показал, что форма линии дилатационного уширения имеет лоренцев вид с пиковой шириной

$$\Delta H_g^{pp} = 0.7n(G_{11}/c_{11})\Omega_1 \quad (2)$$

при ориентации магнитного поля вдоль одной из кубических осей кристалла. Здесь  $\Omega_1$  — дилатационная часть тензора деформаций  $\Omega_1 = \Omega_{11} + 2\Omega_{22}$ ;  $n$  — концентрация дилатационных центров;  $c_{11}$  — упругий модуль кристалла. Подставляя в (2) величину дилатационного уширения при 300 К  $\Delta H_g^{pp} = 40$  Гс (величина  $\Delta H_g^{pp}$  определялась с учетом формы линии дилатационного уширения и линии в «чистом»  $\text{KTaO}_3$ ), получаем  $\Omega_1 = 1.6$  эВ.

Как указывалось выше, при  $T < 140$  К имеет место режим динамического сужения упругого уширения линии ЭПР. В этом режиме ширина суженной линии  $\delta_{\text{дин}}$  (в частотных единицах) связана с соответствующей шириной статического контура  $\delta_{\text{ст}}$  соотношением [11]

$$\delta_{\text{дин}} \sim \delta_{\text{ст}}^2/\nu, \quad (3)$$

где  $\nu$  — характерная частота переориентаций упругих дипольных моментов. Предполагая, что реориентационное движение упругих дипольных моментов Nb связано с термоактивированными прыжками через барьер и подчиняется закону Аррениуса  $\nu = \nu_0 \exp(-U/T)$ , из экспериментальных результатов можно оценить величину барьера  $U$ . Она оказалась равной  $U \approx 200$  К. Оценим частоты переориентаций упругих дипольных моментов Nb.

При  $T = 77$  К величина квадрупольного уширения (определяемая полным упругим уширением при этой температуре за вычетом высокотемпературного дилатационного уширения) составляет  $\Delta H_{\text{кв}} \approx 35$  Гс ( $\sim 10^8$  Гц в единицах частоты). Режим динамического сужения эффективен при выполнении критерия  $\nu \geq \Delta \nu_{\text{кв}}$ , что приводит к оценке частот реориентационного движения  $\nu$  (77 К)  $\approx 10^8 - 10^9$  Гц. Принимая  $\nu$  (77 К)  $= 5 \cdot 10^8$  Гц, имеем  $\nu_0 \approx 7 \cdot 10^9$  Гц. Таким образом, сделанная оценка показывает, что наблюдаемая в эксперименте динамика упругих моментов ниобия имеет частоты на несколько порядков ниже, чем частоты переориентаций электрического дипольного момента Nb, связанного с его нецентральным смещением

( $10^{12}$ — $10^{13}$  Гц при этих температурах). Аналогичную низкочастотную динамику мы наблюдали и при изучении изменения характера уширения линии ЭПР аксиальных ПЦ  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$  при введении в него примесных ионов Nb [7].

Следует отметить, что совпадение значений частот переориентаций литевых диполей в кристалле KTL, полученных в диэлектрических измерениях, по квадрупольному расщеплению спектра ЯМР  ${}^7\text{Li}$  [1] и по деформационному уширению линии ЭПР [2] указывает на единую природу электрического и упругого момента ионов Li — их нецентральное смещение. Однако оценка частоты реориентаций ионов Nb в KTN из экспериментов по квадрупольному расщеплению их спектра ЯМР при  $T=15$  К [15] приводит к значению частоты ( $\sim 10^4$  Гц), намного меньшему, чем полученное в диэлектрических измерениях при этой температуре ( $\sim 10^{10}$  Гц) [3, 4]. Оценка частоты реориентаций упругих моментов Nb при  $T=15$  К с использованием параметров реориентационного движения, полученных в настоящей работе, также приводит к значениям частот  $\sim 10^4$  Гц.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что наблюдаемая в эксперименте низкочастотная динамика обусловлена реориентационным движением упругих моментов Nb, не связанных с его нецентральным смещением. Достаточно большая величина дилатационной части упругого момента Nb ( $\Omega_1^{\text{Nb}}=1.6$  эВ) сравнима с соответствующим значением для ионов Li ( $\Omega_1^{\text{Li}}=1.4$  эВ) [14], нецентральное смещение которых на 2—3 порядка больше, чем у ионов Nb в кристалле  $\text{KTaO}_3$ , что предполагает наличие значительного деформационного искажения решетки вблизи примесного иона Nb, по-видимому, из-за особенностей его электронной структуры.

#### Список литературы

- [1] Van der Klink J. J., Rytz D. D., Borsa F. Höchli U. T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 1. P. 89—101.
- [2] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 11. С. 3389—3396.
- [3] Samara G. A. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N 3. P. 298—301.
- [4] Lyons K. B., Fleury P. A., Rytz D. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 17. P. 2207—2210.
- [5] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 158—161.
- [6] Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Смолянинов И. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1699—1700.
- [7] Печеный А. П., Антимирова Т. В., Глинчук М. Д., Вугмейстер Б. Е. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3286—3293.
- [8] Kugel G. E., Fontana M. B., Kress W. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 2. P. 813—818.
- [9] Hannon D. M. // Phys. Rev. 1967. V. 164. N 2. P. 336—337.
- [10] Лагута В. В., Кармазин А. А., Глинчук М. Д., Быков И. П. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1218—1220.
- [11] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. Гл. 10.
- [12] Вугмейстер Б. Е., Лагута В. В., Быков И. П., Кондакова И. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2449—2453.
- [13] Печеный А. П., Глинчук М. Д., Антимирова Т. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1307—1311.
- [14] Печеный А. П., Антимирова Т. В., Глинчук М. Д., Смолянинов И. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 301—304.
- [15] Van der Klink J. J., Rod S., Châtelian A. // Phys. Rev. 1986. V. 33. N 3. P. 2084—2087.

Институт проблем материаловедения АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
11 августа 1989 г.