

# Низкосимметричный парамагнитный центр в кристалле $\text{KTaO}_3:\text{Ni}$

© Л.С. Сочава, С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, В.С. Вихнин, А.Г. Раздобарин, D.R. Evans\*, S.E. Kapghan\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate, Wright-Patterson Air Force Base,  
45433 Ohio, USA

\*\* FB Physik, Universität Osnabrück,  
49069 Osnabrück, Germany

E-mail: Lev.Sochava@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2006 г.)

В кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Ni}$  обнаружен новый парамагнитный центр орторомбической симметрии со спином  $S = 1/2$ . Хорошо разрешенная суперсверхтонкая структура линий ЭПР, состоящая из пятнадцати компонент, указывает на преимущественное взаимодействие центра с двумя ядрами тантала ( $^{181}\text{Ta}$ ,  $I = 7/2$ ). Обнаруженный центр не разрушается и не меняет своей ориентации вплоть до комнатной температуры. Обсуждаются возможные модели центра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-17274, 05-02-17766a) и European Office of Aerospace Research and Development (грант CRDF RPO-1385-ST-03).

PACS: 61.72.Ji, 76.30.Fc

Среди разнообразных парамагнитных дефектов, обнаруженных к настоящему времени в кристаллах  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$ , подавляющее большинство является примесными  $3d$ -ионами в различных зарядовых состояниях, замещающими ионы как одного, так и другого катиона решетки. Имеется лишь несколько работ, принадлежащих исследовательским группам О.Ф. Ширмер и М.Д. Глинчук, в которых обнаруженные ЭПР сигналы были интерпретированы как обусловленные поляронами, стабилизированными эффектом Яна-Теллера или компенсирующими дефектами (электронные поляроны и биполяроны в  $\text{BaTiO}_3$  [1], дырочные поляроны в  $\text{BaTiO}_3$  [2] и  $\text{KTaO}_3$  [3,4]).

В настоящей работе сообщается об обнаружении в кристалле  $\text{KTaO}_3$  парамагнитного центра нового типа, имеющего необычную суперсверхтонкую структуру и отличающегося от большинства известных центров низкой (орторомбической) симметрией.

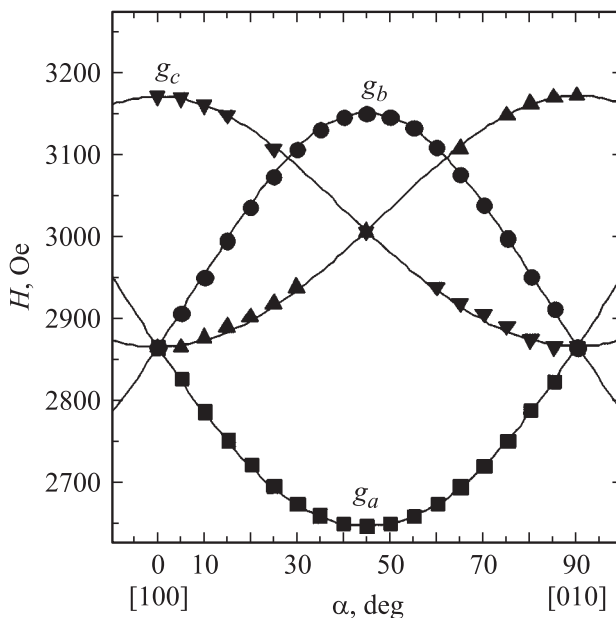
## 1. Экспериментальные результаты

**1.1.** Кристаллы танталата калия, допированные никелем (5000 ppm), были выращены в Лаборатории роста кристаллов (Universität Osnabrück, Deutschland).

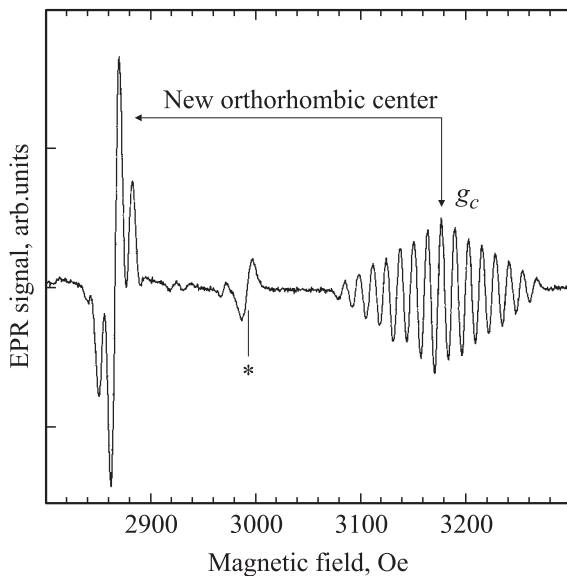
Спектры ЭПР регистрировались на модифицированном спектрометре трехсантиметрового диапазона SE/X2544 фирмы Radioran в температурном интервале 78–300 К.

Источниками света служили светодиоды на разные длины волн в диапазоне 450–850 nm, а также ртутная лампа (100 W) и вольфрамовая галогенная лампа накаливания (70 W) с набором широкополосных и интерференционных светофильтров.

**1.2.** В образцах  $\text{KTaO}_3:\text{Ni}$  при температуре жидкого азота помимо двух известных тетрагональных спектров  $\text{Ni}^{3+}$  [5,6] (в низкоспиновом,  $S = 1/2$ , и высокоспиновом,  $S = 3/2$ , состояниях) был обнаружен спектр, угловая зависимость которого в плоскости (001) показана на рис. 1. Как видно из этого рисунка, соответствующий центр имеет спин  $S = 1/2$  и орторомбическую симметрию  $D_{2h}$  (либо  $C_{2v}$ ). Главные значения  $g$ -фактора существенно отличаются от чисто спинового



**Рис. 1.** Угловая зависимость линий ЭПР орторомбического центра в кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Ni}$ .  $\mathbf{H}$  в плоскости (001),  $T = 78$  К,  $f = 9.3$  GHz. Точки — эксперимент, кривые — расчет с использованием значений  $g$  из (1).



**Рис. 2.** Спектр орторомбического центра в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$ . Здесь и на рис. 3 звездочкой отмечена линия тетрагонального центра  $\text{Ni}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ).  $T = 78 \text{ K}$ ,  $f = 9.3 \text{ GHz}$ .

значения:

$$\begin{aligned} g_a &= 2.516 \pm 0.001, \\ g_b &= 2.102 \pm 0.001, \\ g_c &= 2.088 \pm 0.001, \end{aligned} \quad (1)$$

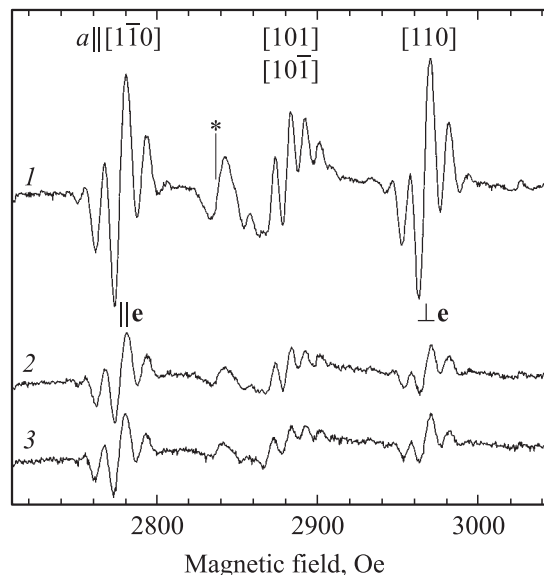
главные оси  $a$  и  $b$  тензора  $g$  ориентированы вдоль кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$ , а ось  $c$  — вдоль  $\langle 001 \rangle$  для всех шести (или двенадцати) эквивалентных типов центров, различающихся ориентацией.

Весьма информативной особенностью обсуждаемого спектра является наличие хорошо разрешенной суперсверхтонкой структуры линий, которая наиболее полно регистрируется только в ориентации  $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$  на линии  $g_c$  (рис. 2). Эта линия распадается на пятнадцать компонент с величиной расщепления  $A = 12.8 \pm 0.1 \text{ Oe}$  (рис. 2). Присутствие в кристалле ядер  $^{181}\text{Ta}$  (содержание изотопа 100%) со спином  $I = 7/2$  указывает на преимущественное взаимодействие парамагнитного центра с двумя такими ядрами. Дополнительным указанием на взаимодействие электрона с двумя ядрами является характерная „треугольная“ форма огибающей всей суперсверхтонкой структуры, присущая взаимодействию электрона с двумя ядрами. Следует также отметить, что амплитуда крайних — самых слабых линий — значительно превосходит уровень шума, не оставляя сомнений в правильности определения общего числа компонент.

**1.3.** Обсуждаемый центр фоточувствителен. В частности, приведенный выше спектр получен в результате освещения образца ультрафиолетовым светом при комнатной температуре и последующего охлаждения до  $78 \text{ K}$ .

Заметим, что если образец освещается коротковолновым светом при низкой температуре, то, как и в [6], возникает сигнал тетрагонального центра  $\text{Ni}$  со спином  $S = 1/2$ , а орторомбический центр, напротив, перестает проявляться в спектре ЭПР. Более детально результаты, касающиеся фотоперезарядки обсуждаемых центров никеля, их оптического выстраивания и положения соответствующих уровней в запрещенной зоне будут представлены в отдельной работе. Здесь же мы хотим привести лишь результаты, представляющиеся крайне важными для последующей дискуссии о микроскопической структуре орторомбического центра.

Использование при освещении образца поляризованного света приводит к нарушению равновероятности распределения осей орторомбического центра по эквивалентным кристаллографическим направлениям, т. е. происходит оптическое выстраивание центров. На рис. 3 показаны результаты эксперимента, выполненного при  $\alpha = 11^\circ$  на трех линиях, на которые расщепляется линия  $2860 \text{ Oe}$  при отклонении  $\mathbf{H}$  от направления  $[100]$ . Две крайние из этих трех линий соответствуют двум группам центров с взаимно перпендикулярными осями  $a$ . Электрический вектор поляризованного света был параллелен оси  $a$  одной группы центров и перпендикулярен оси  $a$  другой группы. Как видно из рис. 3 (спектр 2), освещение поляризованным светом приводит помимо уменьшения интенсивности всех трех линий к значительному изменению (в 1.8 раза) отношения амплитуд левой и правой линий, т. е. к оптическому выстраиванию исследуемых центров.



**Рис. 3.** Оптическое выстраивание орторомбического центра поляризованным светом и его сохранение. Запись 1 — исходный спектр ЭПР при  $\alpha = 11^\circ$ ; 2 — после освещения поляризованным светом,  $\lambda = 579 \text{ nm}$ ,  $e \parallel [110]$ ; 3 — после временного (на 4 h) повышения температуры до комнатной. Все записи сделаны в темноте при  $T = 78 \text{ K}$ . Сверху указаны направления осей  $a$  центров, вносящих вклад в соответствующие линии.

Поскольку процесс выстраивания идет параллельно с перезарядкой орторомбических центров, мы полагаем, что эффект выстраивания обусловлен ориентационно-чувствительной фотоперезарядкой центров (как и в случае ряда других парамагнитных центров в  $\text{KTaO}_3$ , исследованных нами ранее [7–9]).

Весьма существенной особенностью орторомбического центра является его стабильность при комнатной температуре: выдержка образца в течение суток в темноте не меняет интенсивности его спектра. Более того, при комнатной температуре в течение многих часов сохраняется и „выстроенное“ состояние обсуждаемого центра. Как видно из рис. 3 (спектр 3), выдержка образца в течение 4 h при комнатной температуре не изменила степени выстраивания центров

$$\eta = (n_{\parallel} - n_{\perp}) / (n_{\parallel} + n_{\perp}) = 0.29 \pm 0.02$$

( $n_{\parallel}$ ,  $n_{\perp}$  — концентрации центров с ориентацией главной оси вдоль и поперек электрического вектора света соответственно).

Таким образом, обсуждаемый центр не испытывает реориентаций вплоть до комнатной температуры.

## 2. Возможные модели парамагнитного центра

Переходя к дискуссии о микроскопической структуре нового центра, следует отметить, что сочетание орторомбической симметрии, характерной суперсверхтонкой структуры и сохранения ориентированного состояния центра при высокой температуре приводит к значительным трудностям при поиске подходящей модели центра.

Наиболее простым вариантом интерпретации наблюдаемой структуры из пятнадцати компонент представляется автолокализованная дырка на ионе кислорода. Очевидно, неспаренный электрон иона  $\text{O}^-$  должен взаимодействовать более сильно с ядрами двух ближайших ионов Ta, расстояние до которых в 2.2 раза меньше, чем до восьми ионов Ta следующей сферы. Однако кислородный узел в решетке  $\text{KTaO}_3$  имеет симметрию  $D_{4h}$ . Понижение симметрии центра может происходить либо вследствие эффекта Яна–Теллера (псевдоэффекта Яна–Теллера), либо из-за присутствия дополнительного дефекта вблизи парамагнитной дырки (например, вакансии в ближайшем к  $\text{O}^-$  узле калия). Однако остается неясной роль, которую играет допирование никелем. Кроме того, в обоих случаях следует ожидать достаточно быстрых реориентаций центра при комнатной температуре, что не согласуется с экспериментом по сохранению выстроенного состояния центров при этой температуре.

В связи с этим противоречием была рассмотрена более сложная модель: комплекс из иона  $\text{Ni}^{4+}$  ( $S = 0$ ), замещающего  $\text{Ta}^{5+}$ , и дырки, распределенной на двух ионах кислорода, направления на которые от иона никеля образуют прямой угол. Из-за малого радиуса  $\text{Ni}^{4+}$

(0.48 Å), заметно меньшего, чем радиус  $\text{Ta}^{5+}$  (0.64 Å), можно предположить нецентральное смещение иона никеля вдоль направления  $(110)$ . Такое смещение, вероятно, приведет к существенной вибронной редуции скорости реориентаций дырки вокруг  $\text{Ni}^{4+}$ , которая может оказаться достаточной для объяснения эксперимента по сохранению выстроенного состояния обсуждаемых центров при комнатной температуре.

С другой стороны, парамагнетизм обнаруженного центра может быть обусловлен не ионом  $\text{O}^-$ , а ионом никеля. Примером модели такого типа может служить комплекс из иона  $\text{Ni}^{2+}$  в узле тантала и двух ближайших вакансий кислорода — аналог модели ромбического центра  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$ , предложенной в работе [10]. Реориентация такого комплекса, обусловленная прыжками вакансий, очевидно, существенно затруднена по сравнению с реориентацией комплекса, происходящей за счет прыжков электронного дефекта.

Авторы благодарят П.Г. Баранова за плодотворное обсуждение результатов и А.А. Каплинского за интерес к работе и поддержку.

## Список литературы

- [1] S. Lenjer, O.F. Schirmer, H. Hesse, T.W. Kool. *Phys. Rev. B* **66**, 165 106 (2002).
- [2] T. Varnhorst, O.F. Schirmer, H. Krose, R. Scharfschwerdt. *Phys. Rev. B* **53**, 116 (1996).
- [3] M. Maiwald, O.F. Schirmer. *Europhys. Lett.* **64**, 776 (2003).
- [4] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, A. Cremona, P. Galinetto, E. Giulotto, L. Jastrabik, J. Rosa. *J. Appl. Phys.* **93**, 6056 (2003).
- [5] D.M. Hannon. *Phys. Rev.* **164**, 366 (1967).
- [6] Y. Akishige, K. Ohi. *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, 1633 (1980).
- [7] S.A. Basun, L.S. Sochava, V.E. Bursian, H. Hesse, S. Kapphan, V.S. Vikhnin. *Proc. of the XIII Int. Conf. on Defects in Insulating Materials. Wake Forest University, USA* (1996). In: *Mater. Sci. Forum (Switzerland)* **239–241**, 345 (1997).
- [8] С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава. *ФТТ* **43**, 1025 (2001).
- [9] С.А. Басун, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава, D.R. Evans. *ФТТ* **46**, 253 (2004).
- [10] В.В. Лагута. *ФТТ* **40**, 2193 (1998).