

# Электрополевые эффекты в спектре ЭПР низкоспинового центра $Ni^{3+}$ в кристалле $KTaO_3$

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

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

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

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2007 г.)

Исследование электрополевых эффектов в спектре ЭПР низкоспинового ( $S = 1/2$ ) тетрагонального центра  $Ni^{3+}$  в монокристаллах  $KTaO_3$  позволило обнаружить как расщепление резонансных линий, так и ориентирование центров из-за взаимодействия внешнего поля с электрическим дипольным моментом центра. Определена величина дипольного момента:  $p = 100D = 21 e\text{Å}$ . Анализ совокупности полученных экспериментальных результатов дал возможность сделать обоснованный выбор микроскопических моделей для двух центров никеля в кристалле  $KTaO_3$  из ряда моделей, обсуждавшихся в литературе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-02-17274) и European Office of Aerospace Research and Development (CRDF grant RPO-1385-ST-03).

PACS: 76.30.Fc, 77.84.Dy

## 1. Введение

Многообразие структур примесных центров  $3d$ -ионов в  $KTaO_3$  обусловлено не только разнообразными дефектами в ближайшем окружении переходного иона, но и тем фактом, что эти ионы могут замещать как  $Ta^{5+}$ , так и  $K^+$ .

Еще в конце 60-х гг. в  $KTaO_3$  были обнаружены два центра  $Ni^{3+}$  тетрагональной симметрии [1]; недавно нами сообщалось об обнаружении центра никеля орторомбической симметрии [2]. В отличие от двух тетрагональных центров  $Fe^{3+}$  в  $KTaO_3$  [3] тетрагональные центры  $Ni^{3+}$  находятся в различных спиновых состояниях: низкоспиновом ( $S = 1/2$ ) и высокоспиновом ( $S = 3/2$ ). Этот факт прямо указывает на замещение ионами никеля двух типов катионных узлов, отличающихся своим окружением — шестью ближайшими ионами кислорода вокруг узла тантала или двенадцатью вокруг узла калия. Однако по вопросу о том, в каком именно узле находится, например, низкоспиновый ион никеля, высказывались разные точки зрения: в работах [1,4] предполагалось, что он замещает  $K^+$ , в то время как авторы более поздней работы [5] пришли к выводу о замещении им  $Ta^{5+}$ . Следует отметить, что использование одного лишь правила Хунда, по-видимому, не дает возможности решить этот вопрос, так как порядок заполнения спиновых уровней определяется также соотношением величин нескольких характерных энергий, точное значение которых в нашем случае неизвестно (расщепление  $10Dq$ -уровней кристаллическим полем, спин-орбитальное и обменное взаимодействия).

Относительно причины возникновения тетрагональной симметрии кристаллического поля, действующего на ионы никеля, также высказывался ряд предположений (эффект Яна–Теллера [1], вакансия кислорода [5] или калия [4], нецентральное смещение иона никеля [4]).

В настоящей работе исследовались электрополевые эффекты (ЭПЭ) в спектре ЭПР низкоспинового иона  $Ni^{3+}$  в  $KTaO_3$ . Анализ совокупности полученных экспериментальных результатов дал возможность сделать обоснованный выбор микроскопических моделей для двух тетрагональных центров никеля в этом кристалле.

## 2. Эксперимент

Кристаллы танталата калия, допированные никелем (5000 ppm), были выращены в Лаборатории роста кристаллов (University of Osnabrück, Germany).

Прямоугольные образцы с ребрами по  $\langle 100 \rangle$  и типовыми размерами  $6 \times 6 \times 1$  mm вырезались из монокристаллической були. Электроды из аквадага наносились на большие грани. Изолирующая паста, окружавшая образец, позволяла прикладывать к нему напряжение до 10 kV не только в жидком, но и в газообразном азоте.

Спектры ЭПР регистрировались в ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона с модуляцией магнитного поля (100 kHz).

Спектры обоих тетрагональных центров никеля возникали после облучения образца ультрафиолетовым светом и регистрировались в температурном диапазоне 78–150 K.

## 3. Линейная зависимость расщепления линии ЭПР от электрического поля

Электрическое поле величиной до 105 kV/cm прикладывалось при температуре жидкого азота вдоль одной из кубических осей образца. Для линии ЭПР от центра с тетрагональной осью вдоль  $x$  и  $E \parallel y$  (рис. 1) ЭПЭ

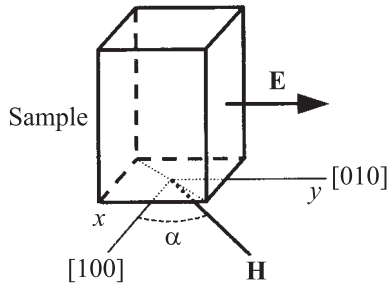


Рис. 1. Ориентация электрического и магнитного полей.

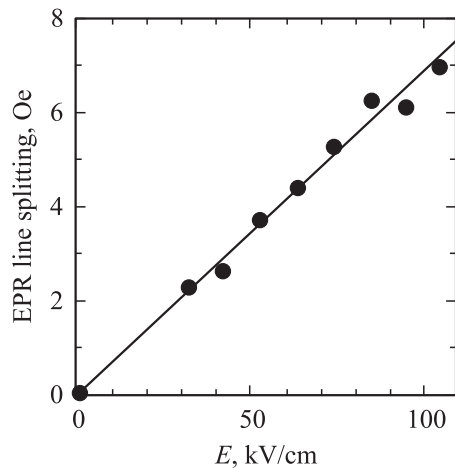


Рис. 2. Зависимость расщепления линии ЭПР низкоспинового центра от приложенного электрического поля. Точки — величины расщепления, извлеченные из эксперимента, линия — аппроксимация. Соответствующие центры ориентированы вдоль оси  $x$ .  $E \parallel y$ ,  $T = 78$  K,  $\nu = 9.4$  GHz.

состоял в частичном расщеплении линии. Расщепление возникало сразу же после приложения поля, причем в дальнейшем никаких изменений в форме или интенсивности линии не происходило.

При величинах приложенного поля, меньших 100 kV/cm, ЭПЭ проявлялся как уширение линии, исходная ширина которой составляла 6.5 Oe. Чтобы извлечь величину расщепления из регистрируемой уширенной линии, мы рассчитывали ее форму при различных величинах расщепления исходной линии. Рис. 2 демонстрирует найденную таким образом зависимость величины расщепления от величины приложенного поля. Нет сомнения, что эта зависимость является линейной.

#### 4. Ориентирование центров никеля электрическим полем

Обнаружение линейного ЭПЭ на линиях ЭПР исследуемого центра указывает на отсутствие инверсионной симметрии в соответствующем узле, т.е. на наличие связанного с центром электрического дипольного момента. Для того чтобы дипольные моменты центров

ориентировались внешним полем, необходима возможность их спонтанной (термической) реориентации при температуре эксперимента. Поскольку такие реориентации не наблюдались при  $T = 78$  K, была сделана попытка реализовать выстраивание дипольных моментов при более высоких температурах. Как оказалось, отчетливое выстраивание регистрируется в температурном интервале 120–130 K.

Указанный интервал был использован для определения величины дипольного момента  $p$  из соотношения интенсивностей линий, соответствующих центрам, ориентированным вдоль и перпендикулярно электрическому полю. Эксперимент проводился следующим образом.

а) Поле прикладывалось к образцу при температурах 120–130 K, при которых равновесное распределение диполей по разным ориентациям достигается достаточно быстро (за 2–3 min при  $T = 125$  K).

б) Затем температура быстро (за 5–10 s) понижалась до  $T = 100$  K (при которой время реориентации — многие часы), поле выключалось и производилась запись спектра. Регистрация спектра в нулевом поле позволяла избежать искажения линий внешним полем.

Предполагая болцмановское распределение исследуемых тетрагональных центров по осям  $\langle 100 \rangle$  во внешнем электрическом поле, получим, что при  $E \parallel y$  отношение центров, ориентированных вдоль осей  $y$  и  $x$ , равно

$$n_y/n_x = (e^\beta + e^{-\beta})/2 = \cosh \beta, \quad \beta = pE/kT.$$

Поэтому, откладывая полученные из эксперимента значения  $\operatorname{arcosh}(n_y/n_x)$  как функцию  $E/kT$ , мы должны получить прямую, наклон которой определяется величиной дипольного момента  $p$ . Как видно из рис. 3, действительно, все точки, отвечающие отношению интегральных интенсивностей линий, соответствующих цен-

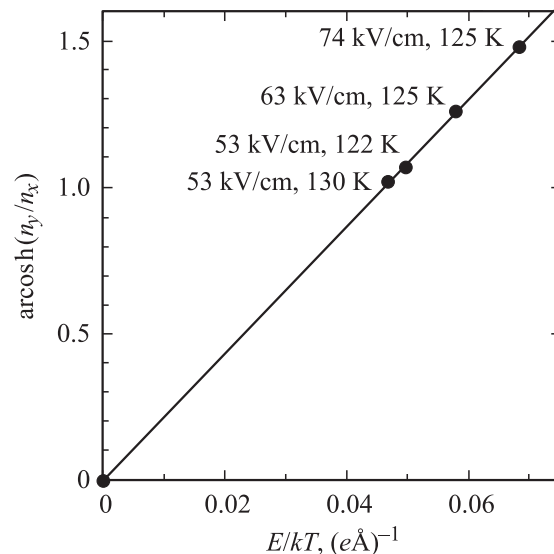


Рис. 3. Отношение числа центров, ориентированных вдоль осей  $x$  и  $y$ , при различных значениях внешнего поля и температуры.

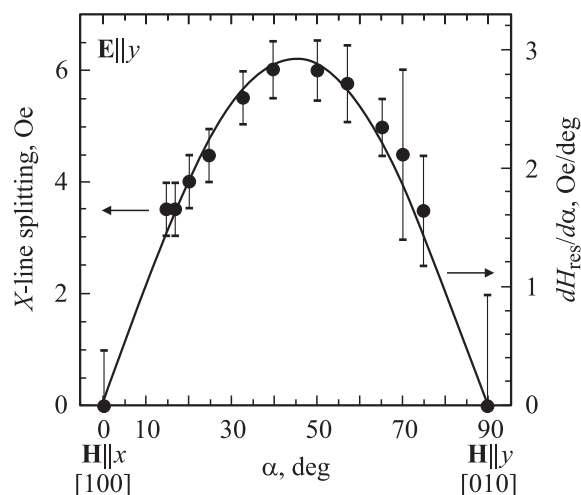
трам  $Y$  и  $X$ , и полученные в использованных интервалах полей ( $0-74$  kV/cm) и температур ( $122-130$  K), хорошо ложатся на прямую линию. Наклон этой прямой дает величину связанного с центром дипольного момента  $p$ :

$$p = (21 \pm 2.0)e\text{\AA} = (100 \pm 10)D.$$

## 5. Зависимость величины расщепления резонансных линий от ориентации электрического и магнитного полей

На рис. 4 показана угловая зависимость расщепления резонансной линии от центра, ориентированного вдоль оси  $x$ , когда электрическое поле ( $E \parallel y$ ) перпендикулярно оси центра, а магнитное поле вращается в плоскости ( $xy$ ) (рис. 1). Расщепление равно нулю при  $H \parallel x$ ,  $H \parallel y$  (и  $H \parallel z$ ). Оно максимально, когда  $H$  лежит в плоскости ( $xy$ ) под углом  $\sim 45^\circ$  к оси центра.

Насколько нам известно, подобное проявление ЭПЭ в ЭПР наблюдалось лишь в работе [6] на одном из тетрагональных центров железа в том же кристалле  $KTaO_3$ . Оно было объяснено следующим образом. В электрическом поле, перпендикулярном оси центра, дипольный центр слегка поворачивается, вследствие чего изменяется угол между осью центра и  $H$ . При геометрии, показанной на рис. 1, для центра с дипольным моментом вдоль  $+x$  этот угол несколько уменьшается, а для центра с моментом вдоль  $-x$  — увеличивается. В результате линия расщепляется, причем величина расщепления должна быть пропорциональна производной резонансного поля по углу. Как видно из рис. 4, такая пропорциональность действительно имеет место в нашем случае.



**Рис. 4.** Корреляция между угловой зависимостью расщепления линии в электрическом поле и производной резонансного магнитного поля по углу. Точки — расщепление в электрическом поле (левая шкала), кривая — первая производная резонансного магнитного поля (правая шкала). Центры ориентированы вдоль оси  $x$ .  $E = 105$  kV/cm,  $T = 78$  K.

В отличие от результатов работы [6] эффект расщепления линий в поле (меньший по величине, чем описанный выше) был обнаружен также на центрах с осью, параллельной внешнему полю  $E$ . К сожалению, мы не имели возможности в этой геометрии надежно измерить угловую зависимость  $\delta H(\alpha)$ , однако факт наличия небольшого расщепления линии центра, ориентированного вдоль электрического поля, не вызывает сомнений.

В отличие от низкоспинового центра, в спектре ЭПР высокоспинового центра  $Ni^{3+}$  не наблюдалось ни расщепления, ни сколько-нибудь заметного изменения формы линий во внешних электрических полях до  $1 \cdot 10^5$  V/cm.

## 6. Микроскопическая структура тетрагональных центров $Ni^{3+}$ в $KTaO_3$

**6.1** Как отмечалось во Введении, в кристаллах  $KTaO_3:Ni$  наблюдаются два тетрагональных спектра ЭПР  $Ni^{3+}$ , соответствующие двум спиновым состояниям иона никеля. Выяснению вопроса о соответствии спиновых состояний и двух типов катионов в решетке танталата калия может, по-видимому, помочь сопоставление результатов исследования ЭПЭ в спектрах ЭПР ионов  $Ni^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в кристалле  $KTaO_3$ . Как уже отмечалось, основные особенности ЭПЭ в ЭПР ионов  $Ni^{3+}$ , проявляющиеся на „перпендикулярных“ центрах, аналогичны обнаруженным в работе [6] для тетрагонального центра железа в  $KTaO_3$ . Последний представляет собой комплекс  $Fe_K^{3+}-O_i$  из  $Fe^{3+}$  в калиевом узле решетки и компенсирующего избыточный заряд иона кислорода в ближайшем междоузлии по направлению  $\langle 100 \rangle$ .

Мы считаем, что в обоих случаях (центров никеля и железа) поворот диполя происходит в основном за счет смещения примесного иона, ионный радиус которого приблизительно вдвое меньше радиуса  $K^+$  ( $\sim 1.3$  \AA). Это облегчает поворот центра в перпендикулярном электрическом поле, т.е. реализацию предложенного в [6] механизма электрополевого эффекта. Изложенное является, по нашему мнению, существенным аргументом в пользу того, что низкоспиновый ион никеля находится в узле калия, а высокоспиновый — в узле тантала.

Дополнительным подтверждением этому служит как упомянутое выше отсутствие ЭПЭ для  $Ni^{3+}$  ( $S = 3/2$ ), так и его отсутствие для центра  $Fe_{Ta}^{3+}-V_O$  [7]. И в том и в другом случае примесный ион замещает  $Ta^{5+}$ , ионный радиус которого весьма близок к радиусу  $Ni^{3+}$ .

**6.2.** Вторым нерешенным до настоящего времени вопросом микроскопической структуры центров никеля являлся вопрос о природе тетрагонального искажения кристаллического поля. Обнаруженная в настоящей работе линейная зависимость величины расщепления линий ЭПР от внешнего электрического поля позволяет отбросить предположение [1] об эффекте Яна–Теллера как причине тетрагональной симметрии низкоспинового центра никеля.

Далее, найденная нами величина эффективного дипольного момента ( $p = 21 e\text{\AA}$ ), связанного с низкоспиновым центром  $\text{Ni}^{3+}$ , всего на 30% отличается от полученной нами ранее [8] величины дипольного момента для центра  $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$  в  $\text{KTaO}_3$ , структура которого была надежно установлена методом ДЭЯР [9]. Поэтому вывод об аналогичной структуре низкоспинового центра никеля — комплексе из иона  $\text{Ni}^{3+}$  в калиевом узле и междоузельного иона кислорода ( $\text{Ni}_K^{3+}-\text{O}_i$ ) — представляется нам достаточно обоснованным.

Авторы благодарят Dr. H. Hesse и Prof. S.E. Karphan за предоставление высококачественных кристаллов  $\text{KTaO}_3:\text{Ni}$ , проф. В.С. Вихнина за плодотворные дискуссии и проф. А.А. Каплянского за интерес к работе и поддержку.

## Список литературы

- [1] D.M. Hannon. Phys. Rev. **164**, 366 (1967).
- [2] Л.С. Сочава, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин, С.А. Басун, D.R. Evans, S.E. Karphan. ФТТ **49**, 443 (2007).
- [3] И.П. Быков, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, В.В. Лагута. ФТТ **25**, 3586 (1983).
- [4] Y. Akichige, K. Ohi. Jap. J. Appl. Phys. **19**, 1633 (1980).
- [5] M.M. Abraham, L.A. Boather, D.N. Olson, U.T. Höchli. J. Chem. Phys. **61**, 2528 (1984).
- [6] И.Н. Гейфман, М.Д. Глинчук, Б.К. Круликовский. ЖЭТФ **75**, 1468 (1978).
- [7] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, И.П. Быков. ФТТ **27**, 162 (1985).
- [8] Л.С. Сочава, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин. ФТТ **42**, 1595 (2000).
- [9] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, А.А. Кармазин, В.Г. Грачев, В.В. Троицкий. ФТТ **29**, 1422 (1987).