

ЭПР некрамерсова иона железа в KTaO_3

© Д.В. Азамат, С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава, Н. Hesse*, S. Karphan*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия*FB Physik, Universität Osnabrück,
49069 Osnabrück, Germany

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

(Поступила в Редакцию 12 марта 1999 г.)

Обнаружен и исследован спектр ЭПР некрамерсова иона Fe^{4+} ($S = 2$) в кристалле $\text{KTaO}_3:\text{Fe}$, возникающий после облучения образца видимым светом. Из-за большого начального расщепления ($|D| = 4.15 \text{ cm}^{-1}$) в эксперименте проявляются только переходы внутри дублетов $|\pm 1\rangle$, $|\pm 2\rangle$. Впервые в спектре некрамерсова иона в перовскитах зарегистрирована суперсверхтонкая структура.

Предложена структура центра, ответственного за новый спектр ЭПР: комплекс из иона Fe^{4+} , замещающего Ta, и вакансии кислорода в ближайшем анионном узле.

При исследовании процессов фотоиндуцированного переноса заряда между дефектными центрами и кристаллической решеткой метод ЭПР используется весьма широко. Информативность этого метода существенно повышается в том случае, когда имеется возможность регистрировать спектр ЭПР перезаряжаемого центра не в одном, а в обоих его зарядовых состояниях, т.е. в состояниях как с полужелым, так и с целым значением спина.

Настоящая работа посвящена исследованию спектра ЭПР нового тетрагонального центра железа со спином $S = 2$ в кубическом кристалле виртуального сегнетоэлектрика KTaO_3 (краткое сообщение об этом центре содержится в [1]). Центр фоточувствителен, и анализ его наличия или отсутствия до и после освещения в образцах с разным положением уровня Ферми позволил нам сделать заключение о его микроскопической структуре.

Наш интерес к этим центрам связан, помимо прочего, с обнаружением их выстраивания под действием поляризованного света, что является предметом отдельной статьи [2].

1. Спектр ЭПР некрамерсова иона железа

Исследовались монокристаллы $\text{KTaO}_3:\text{Fe}$, выращенные на Физическом факультете Университета г. Оснабрюка, Германия, с содержанием железа в шихте 2000–10 000 ppm. Рост кристаллов проводился на воздухе с использованием затравки, при избытке K_2O . Прямоугольные образцы с типичными размерами $1.5 \times 2 \times 4 \text{ mm}$ вырезались из монокристаллической булы и исследовались в основном "as-grown". Несколько

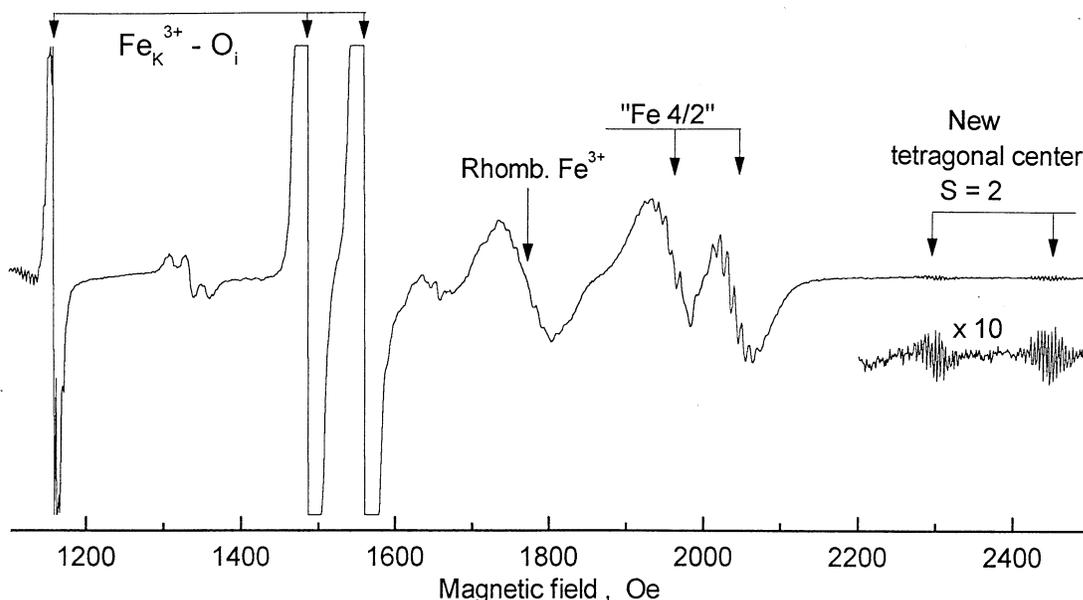


Рис. 1. Типичный спектр ЭПР образца $\text{KTaO}_3:\text{Fe}$ (10 000 ppm), облученного синим светом. $T = 78 \text{ K}$. 9.34 GHz. \mathbf{H} вблизи $[110]$ ($\theta = 43^\circ$).

образцов были подвергнуты окислительному или восстановительному отжигу.

Спектры ЭПР регистрировались на стандартном спектрометре 3-см диапазона SE/X 2544 фирмы Radiopan.

При азотной температуре спектры ЭПР исследованных образцов состоят из большого числа линий, наиболее интенсивные из которых соответствуют известным центрам железа в KTaO_3 : ромбическому Fe^{3+} [3] и двум тетрагональным — $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ [4] и так называемому "Fe 4/2" [5] (обозначения и дискуссию см. далее). Освещение "as-grown" образцов при $T = 78$ К видимым светом приводит к появлению нового спектра, гораздо более слабого по интенсивности, чем три упомянутых, и имеющего отчетливо разрешенную суперсверхтонкую структуру (лигандную сверхтонкую структуру) (см. рис. 1).

1.1. Угловая зависимость линий тонкой структуры. Угловые зависимости положения линий тонкой структуры (рис. 2) свидетельствуют о тетрагональной симметрии центра и имеют вид, характерный для центра со спином $S = 2$ и большим начальным расщеплением $|D| \gg g\beta H$ [6]. Именно большая величина $|D|$ приводит к тому, что в спектре присутствуют только

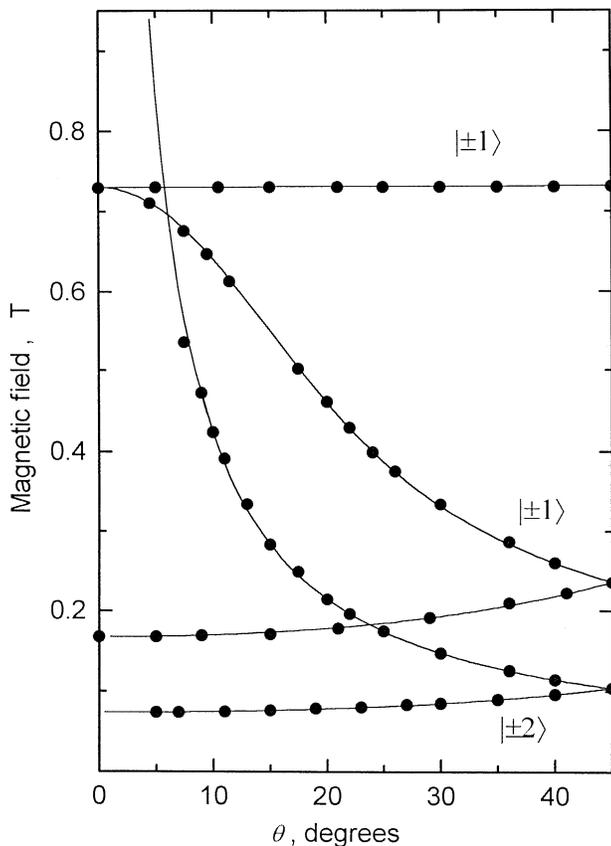


Рис. 2. Угловые зависимости линий ЭПР (без ССТС) в плоскости (100) для тетрагонального центра железа с $S = 2$ в $\text{KTaO}_3:\text{Fe}$. θ — угол между направлением $\langle 100 \rangle$ и направлением магнитного поля, $\nu = 9.29$ GHz, $T = 78$ К. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

линии, соответствующие запрещенным по ΔM переходам $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$. Спин-гамильтониан (без учета суперсверхтонкой структуры) [7]

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{S} + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + 1/48a(S_+^4 + S_-^4) \quad (1)$$

с найденными нами параметрами

$$S = 2;$$

$$g = 1.982 \pm 0.005;$$

$$|D| = (4.15 \pm 0.02) \text{ cm}^{-1};$$

$$a = (0.147 \pm 0.002) \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

позволяет вполне точно описать угловые зависимости резонансных полей всех линий спектра (рис. 2). Расчеты были выполнены с помощью программы, разработанной Грачевым [8].

Все основные измерения были выполнены при $T = 78$ К. При этом наиболее интенсивная линия спектра (переход $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, $\theta = 90^\circ$) хорошо видна и при комнатной температуре, при которой ее ширина (около 30 Oe), определяемая суперсверхтонким взаимодействием, а также положение изменяются незначительно.

Отметим, что в недавней работе [9] методом ОДМР в KTaO_3 был обнаружен тетрагональный центр железа с $S = 2$, $g = 2.02$, интерпретированный как $\text{Fe}_K^{4+}-\text{O}_i$. При этом наблюдался лишь переход $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ в диапазоне углов $\theta = 0-64^\circ$, что не позволило определить значения остальных параметров спектра (были лишь оценены верхние границы D и a : $D < -5$, $a < 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Хотя различие g -факторов, найденных в [9] и в настоящей работе, довольно значительно, однако одинаковое исходное (окисленное) состояние образцов и сходный способ генерации центров в обеих работах делают, на наш взгляд, предположение об идентичности обнаруженных центров весьма вероятным. Тем не менее, для наблюдаемого нами центра мы предлагаем другую интерпретацию (см. далее).

1.2. Суперсверхтонкая структура. На всех линиях обсуждаемого спектра наблюдается отчетливо разрешенная суперсверхтонкая структура (ССТС), в которой надежно регистрируется более 30 компонент (рис. 3, b). Столь большое число компонент указывает на то, что эта структура создается, скорее всего, не ядрами калия (8 ядер К дали бы только 25 компонент), а ядрами тантала ^{181}Ta (100%, $I = 7/2$).

Расщепление ССТС при $\theta = 0^\circ$ составляет $A = (3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Для линии перехода $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ величина A резко возрастает при приближении \mathbf{H} к перпендикулярной ориентации (рис. 4). Для перехода $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ угловая зависимость A — значительно более плавная. При этом экспериментальные угловые зависимости $A(\theta)$ для линий обоих переходов хорошо описываются расчетными кривыми, полученными с использованием параметров (2) и в предположении изотропного суперсверхтонкого взаимодействия (рис. 4).

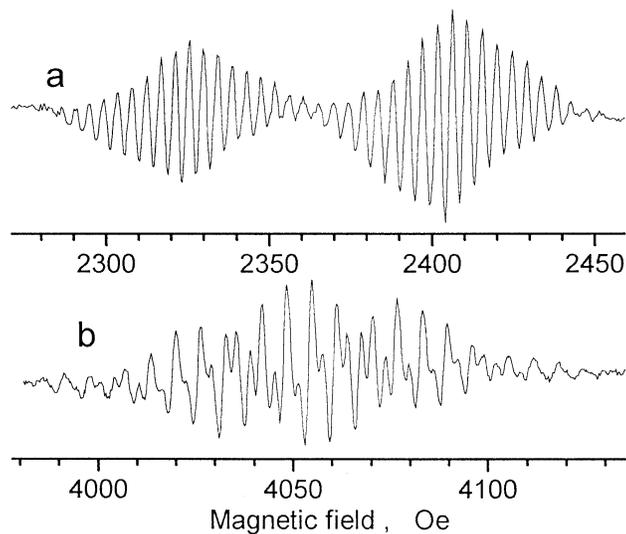


Рис. 3. Суперсверхтонкая структура в спектре тетрагонального центра, переход $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$. $T = 78$ К. *a* — $\theta = 44^\circ$, *b* — $\theta = 23.5^\circ$.

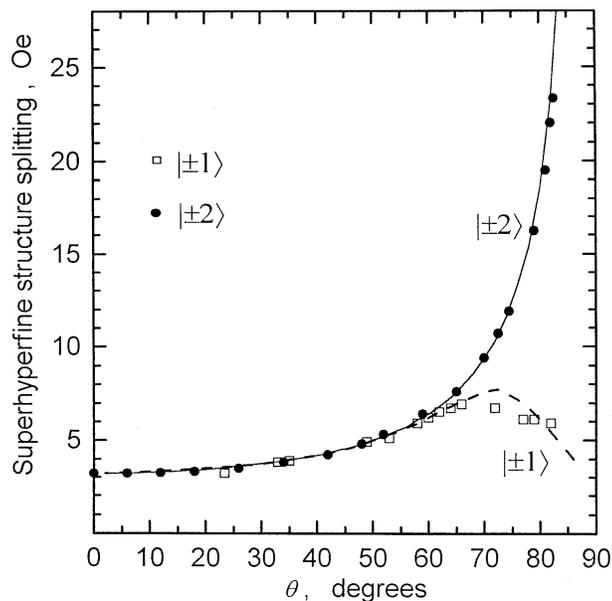


Рис. 4. Угловая зависимость величины суперсверхтонкого расщепления. Плоскость $\{100\}$. $T = 78$ К. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

1.3. Проявление особенностей наблюдения ЭПР в виртуальном сегнетоэлектрике. Отметим, что показанное на рис. 3, *a* существенное различие в интенсивности двух групп линий, соответствующих центрам *X* и *Y*, на первый взгляд является удивительным (учитывая лишь незначительное отклонение **H** от направления $[110]$, при котором обе группы сливаются). Причина этого эффекта связана с тем существенным искажением микроволнового поля в резонаторе [7], которое возникает при внесении в последний образца KTaO_3 ,

для которого статическая диэлектрическая постоянная ϵ составляет при $T = 78$ К около 800. Очевидно, образец KTaO_3 играет роль второго резонатора, поскольку его размеры существенно превышают длину полуволны СВЧ колебаний в нем (порядка полмиллиметра).

В результате возникает набор мод СВЧ колебаний, каждая из которых является линейной комбинацией двух связанных мод: моды резонатора спектрометра и моды резонатора-образца. Для такой смешанной моды вектор СВЧ поля **H**₁ отклоняется в той или иной мере от исходной (вертикальной) ориентации, что приводит к частичному снятию запрета [6] с регистрируемых на эксперименте электронных переходов с $\Delta M = \pm 2, \pm 4$. Понятно, что для центров *X* и *Y* степень снятия запрета может оказаться различной, что и приведет к разной интенсивности соответствующих групп линий (рис. 3, *a*). Убедительным доводом в пользу приведенных рассуждений является факт существенного изменения соотношения амплитуд *X* и *Y* при настройке спектрометра на различные моды колебаний в резонаторе ("провалы" в кривой зоны генерации клистрона).

Эти же обстоятельства делают невозможным определение абсолютных концентраций наблюдаемых центров.

2. Структура центра железа со спином $S = 2$

Вопрос о микроскопической структуре исследуемого тетрагонального центра железа с $S = 2$ достаточно сложен. Во-первых, спин $S = 2$ соответствует двум зарядовым состояниям иона железа: Fe^{2+} (d^6) и Fe^{4+} (d^4) [6]. Во-вторых, известно, что ион железа может занимать как узел Та (Fe_{Ta}), так и узел К (Fe_{K}). Наконец, можно указать ряд причин, приводящих к тетрагональной симметрии обсуждаемого центра: присутствие рядом с ионом Fe компенсирующего дефекта (вакансии кислорода V_{O} в случае Fe_{Ta} или междоузельного кислорода O_i в случае Fe_{K}), ян-теллеровское искажение комплекса FeO_6 , нецентральное смещение иона железа из узла.

Отметим, что наиболее типичными дефектами кристаллической решетки KTaO_3 являются дефекты, связанные с кислородной подрешеткой: кислородная вакансия и междоузельный ион кислорода. Известно также, что эти дефекты выступают в роли локального компенсатора заряда для примеси железа, образуя комплексы тетрагональной симметрии: $\text{Fe}_{\text{K}}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_{\text{Ta}}-V_{\text{O}}$. Хорошо известны их спектры ЭПР, когда ион Fe находится в зарядовом состоянии $+3$ [4,10]. Оба комплекса фотохромны [11]. Однако спектры других зарядовых состояний этих центров достоверно не идентифицированы. Известны два других спектра железа тетрагональной симметрии — так называемый "Fe 4/2" и новый спектр, представленный в настоящей работе. Резонно попытаться интерпретировать их, оставаясь в рамках двух существующих комплексов $\text{Fe}_{\text{K}}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_{\text{Ta}}-V_{\text{O}}$.

2.1. О возможной структуре центра ${}^{\text{Fe}}4/2$. Этот спектр, названный так по значениям $g_{\perp}^{\text{eff}} \approx 4$ и $g_{\parallel}^{\text{eff}} \approx 2$, был интерпретирован в работе [5] либо как Fe_K^+ , либо как $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}$. В [12] мы склонились к интерпретации $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}$ на основании сопоставления величин суперсверхтонкого расщепления. Поскольку это важно и для выяснения структуры центра с $S = 2$, приведем еще два довода в пользу последней интерпретации, основанных на наличии или отсутствии обсуждаемых спектров в образцах, подвергнутых восстановительному или окислительному отжигу.

Выдержав образец в темноте при достаточно высокой температуре (300 К в нашем случае) и охладив его затем до 78 К, можно достичь термодинамически равновесных заселенностей разных зарядовых состояний дефектов. Очевидно, они могут оказаться разными в кристаллах с отличающимся положением уровня Ферми. Однако в отдельно взятом образце определенный тип дефекта может находиться либо в одном, либо в двух соседних зарядовых состояниях. Поскольку в окисленном образце комплексы Fe_K-O_i находятся в двух зарядовых состояниях $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ [11], нахождение в нем еще и $\text{Fe}_K^{5+}-\text{O}_i$ или Fe_K^+-O_i невозможно. И, следовательно, наблюдаемый в этом же образце спектр ${}^{\text{Fe}}4/2$ нельзя приписать комплексу Fe_K-O_i . После восстановления образца в водороде спектр ${}^{\text{Fe}}4/2$ пропадает, и вместо него появляется спектр центра $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{3+}-\text{V}_O$.

Приведенные результаты подтверждают предположение о том, что спектр ${}^{\text{Fe}}4/2$ принадлежит комплексу $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_O$.

2.2. Структура центра железа со спином $S = 2$. Рассмотрение возможных вариантов структуры обсуждаемого центра с $S = 2$ начнем с узла калия. Наблюдаемый спектр может появляться вследствие оптической перезарядки центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$, изначально присутствующих в "as-grown" образцах, либо в состоянии $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$, либо в $\text{Fe}_K^{4+}-\text{O}_i$. В этом случае он должен появляться и в восстановленном образце после освещения видимым светом, создающим [11] значительную концентрацию $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$. Часть из этих созданных центров должна, в свою очередь, перезарядаться в обсуждаемый центр с $S = 2$ точно так же, как это происходит в "as-grown" образцах. Это противоречит результату специально проведенного тщательного эксперимента: спектр центра с $S = 2$ не наблюдается в восстановленных образцах ни в равновесном состоянии, ни после освещения.

Что же касается узла тантала, то центр $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_O$, изначально присутствующий в окисленных и "as-grown" образцах (см. п. 2.1.) может захватить электрон, возбуждаемый светом вследствие ионизации других дефектов. Порождаемый таким образом центр $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_O$ со спином $S = 2$ является, на наш взгляд, наиболее вероятным источником нового спектра ЭПР.

Понятно, что все изложенное выше не позволяет считать обсуждаемую модель обнаруженного центра

железа с $S = 2$ единственно возможной. Однако в пользу этой модели был получен ряд весьма существенных аргументов в результате детального исследования эффектов выстраивания этих тетрагональных центров железа, происходящего в процессе облучения образцов поляризованным светом — как при генерации, так и при уничтожении этих центров. Эти аргументы будут подробно обсуждены в другой статье [2].

Таким образом, вся совокупность полученных к настоящему времени экспериментальных данных позволяет считать комплекс $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_O$ наиболее вероятным источником обнаруженного в настоящей работе нового спектра ЭПР в кристалле танталата калия с примесью железа.

Авторы благодарят П.Г. Баранова за полезную дискуссию и консультации по проведению расчетов, А.А. Каплянско — за интерес к работе и постоянную поддержку.

Работа была выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18319) и RFBR-DFG (грант № 96-02-00138, 436 RUS 113/341/0).

Список литературы

- [1] Д.В. Азамат, С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава. Сб. "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений". Изд-во Казан. ун-та, Казань (1998). С. 35.
- [2] S.A. Basun, V.E. Bursian, H. Hesse, S. Kapphan, A.G. Razdobarin, L.S. Sochava. (1999), to be published.
- [3] A.P. Pechenyi, M.D. Glinchuk, T.V. Antimirova, W. Kleemann. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, 325 (1992).
- [4] И.П. Быков, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, В.В. Лагута. ФТТ **25**, 12, 3586 (1983). [Physics of the Solid State **25**, 2063 (1983)].
- [5] H.-J. Reyher, B. Faust, M. Maiwald, H. Hesse. Appl. Phys. **B64**, 331 (1996).
- [6] A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. V. 1, Ch. 3. Clarendon Press, Oxford (1970).
- [7] R.L. Berney, D.L. Cowan. Phys. Rev. **23**, 37 (1981)
- [8] <http://www.physik.uni-osnabrueck.de/resonanz/Grachev/>.
- [9] B. Faust, H.-J. Reyher, O.F. Schirmer. Solid State Commun. **98**, 5, 445 (1996).
- [10] D.M. Hannon. Phys. Rev. **164**, 2, 366 (1967).
- [11] S.A. Basun, V.E. Bursian, H. Hesse, S. Kapphan, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. Proc. of the XIII Internat. Conf. on Defects in Insulating Materials, Wake Forest University, USA (1996). In: Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Switzerland **239-241**, 345 (1997).
- [12] В.Э. Бурсиан, В.С. Вихнин, Л.С. Сочава. ФТТ **39**, 4, 626 (1997) [Physics of the Solid State, **39**, 547 (1997)].