

## ЭПР и диэлектрическая релаксация $\text{Fe}^{3+}$ в $\text{KTaO}_3$

© И.Н. Гейфман, И.С. Головина, И.В. Козлова

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 26 сентября 1996 г.)

Методами ЭПР и диэлектрических потерь исследованы центры  $\text{Fe}^{3+}$  аксиальной и ромбической симметрии в монокристаллах  $\text{KTaO}_3$ . Полученный в 8-мм диапазоне длин волн при  $T = 77$  К спектр ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  ромбической симметрии описан спин-гамильтонианом  $\hat{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$  с параметрами  $g_x = 1.98$ ,  $g_y = 2.01$ ,  $g_z = 2.00$ ,  $D = 0.43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 5.87 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Из данных диэлектрических измерений получены следующие параметры релаксации ромбических центров  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$ : характеристическая частота релаксации  $\tau_0^{-1} = 2.33 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$  и энергия активации  $E_a = 0.044 \text{ eV}$ . Обсуждается модель ромбического центра  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$  с учетом полученных кинетических центров.

Одной из активно изучаемых примесей в  $\text{KTaO}_3$  является ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Этот интерес связан с возможностью получать центры аксиальной, кубической и ромбической симметрии, а также осуществлять их взаимное превращение.

В [1] исследован спектр ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  аксиальной симметрии с  $g = 2.00$  и  $D_1 = 1.44 \text{ cm}^{-1}$ . Позже обнаружен еще один аксиальный центр  $\text{Fe}^{3+}$  [2] — центр II с  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.0$  и  $D_2 = 4.3 \text{ cm}^{-1}$  [3]. В работе [4] предложены следующие модели центров: центр I относят к иону  $\text{Fe}^{3+}$  в узле  $\text{K}^+$  с ионом  $\text{O}^{2-}$  в ближайшем междоузлии в качестве компенсатора, а центр II — к иону  $\text{Fe}^{3+}$  в узле  $\text{Ta}^{5+}$  с вакансией кислорода в ближайшем окружении. В 4-мм диапазоне длин волн угловые зависимости резонансных магнитных полей для аксиальных центров  $\text{Fe}^{3+}$  описаны спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = g\beta H(\hat{S}_z \cos \theta + \hat{S}_x \sin \theta) + D\hat{S}_z^2 \quad (1)$$

с параметрами  $g_1 = 1.92 \pm 0.02$ ,  $D_1 = -1.471 \pm 0.013 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_2 = 4.440 \pm 0.014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_2 = 1.92 \pm 0.02$  [5]. В [1] описан спектр  $\text{Fe}^{3+}$  (центр III) ромбической симметрии и определены параметры спин-гамильтониана:  $g = 2.00$ ,  $2D = 0.74 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 1.95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . В [6] определены другие значения параметров спин-гамильтониана центра III:  $g_x = 1.99$ ,  $g_y = 2.01$ ,  $g_z = 2.00$ ,  $b_2^0 = D = 0.44 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_2^2 = 3E = 0.196 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_4^0 = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_4^2 = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_4^4 = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Видно, что существует расхождение в описании ромбического спектра для центра III.

Исследователи наблюдали спектры, обусловленные кубическим окружением парамагнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающего ион  $\text{Ta}^{5+}$ , с константой  $a = 345 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (центр IV), и спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающего ион  $\text{K}^+$ , с  $a = 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (при  $T = 300 \text{ K}$ ) (центр V) [7].

В исследованных центрах I, II и III  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  как в позиции  $\text{K}^+$ , так и в позиции  $\text{Ta}^{5+}$  имеются эквивалентные позиции для зарядового компенсатора, и, следовательно, возможна переориентация образующегося диполя во внешнем переменном электрическом поле.

Исследование дипольной релаксации в кристаллах  $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}^{3+}$  проводилось в [8] методом диэлектрических потерь. На температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  на измерительной частоте 1 kHz наблюдались два максимума при температурах 149 и 184 К. Авторы [8] предположили, что максимум при 184 К обусловлен релаксацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Определены параметры релаксации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$ : характеристическая частота  $\tau_0^{-1} = 8 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$  и энергия активации  $E_a = 0.30 \text{ eV}$ . Максимум при 149 К отнесен в [8] к ионам  $\text{Fe}^{2+}$ .

В настоящей работе из параллельных измерений спектров ЭПР и диэлектрических потерь центров I, II и III  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$  найдено соответствие диэлектрических пиков определенным центрам. Для центров III проведено измерение спектров ЭПР в 8-мм диапазоне длин волн при  $T = 77 \text{ K}$ . Уточнены константы спин-гамильтониана. Диэлектрические измерения в интервале температур 4.2–300 К позволили определить параметры релаксации центров III  $\text{Fe}^{3+}$ . Обсуждается модель парамагнитного центра  $\text{Fe}^{3+}$  ромбической симметрии.

### 1. Методика экспериментов

Монокристаллы  $\text{KTaO}_3$ , легированные железом, получены кристаллизацией из расплава, содержащего  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или FeO. Применение в качестве легирующей добавки FeO повышало интенсивность спектров, соответствующих ромбической симметрии центров  $\text{Fe}^{3+}$ , по сравнению со спектрами, соответствующими аксиальной или кубической симметрии центров.

Исследование спектров ЭПР проводилось на радиоспектрометре РЭ-1307 в 3-см диапазоне длин волн в интервале температур 77–500 К. Изменение температуры достигалось продувкой паров азота (77–300 К) и воздуха (300–900 К) через резонатор спектрометра. Температура регистрировалась медьконстантановой ( $T < 300 \text{ K}$ ) и платино-платинородиевой ( $T > 300 \text{ K}$ ) термопарами. Термоэдс измерялась потенциометром постоянного тока Р-348. Спектр ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  ромбической симметрии зарегистрирован и исследован также в 8-мм диапазоне длин волн при  $T = 77 \text{ K}$ .

Измерение тангенса угла диэлектрических потерь проводилось на частотах 1 kHz и 1 MHz (приборы Е7-8 и Е7-12 соответственно) в интервале температур 4.2–300 К. Для приложения переменного электрического поля в направлении [100] на плоскопараллельные поверхности образца вжигались серебряные контакты. Температура образца измерялась термометром сопротивления.

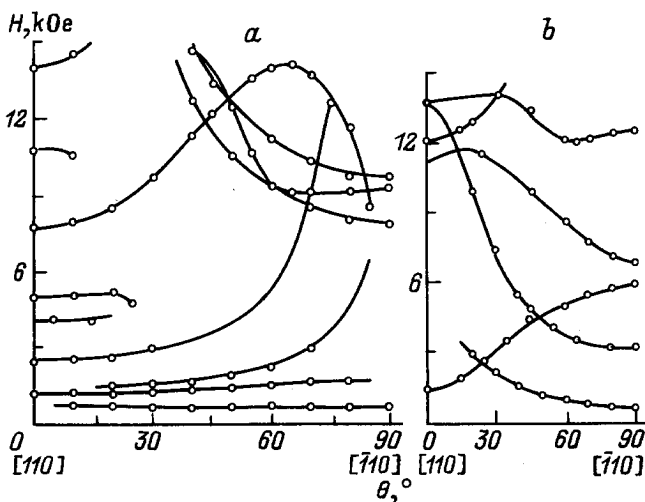
## 2. Результаты и их обсуждение

На образцах, легированных FeO, получены угловые зависимости резонансных магнитных поле спектра  $Fe^{3+}$  (центр III), представленные на рис. 1. В спектре наблюдаются резонансы от шести типов магнитно-неэквивалентных центров. Выбирая направления [110] кристалла за направления главных магнитных осей  $z$  и полагая, что оси  $x$  и  $y$  парамагнитного центра направлены вдоль кристаллографических направлений типа [110] и [100] соответственно, полученные угловые зависимости могут быть описаны спин-гамильтонианом

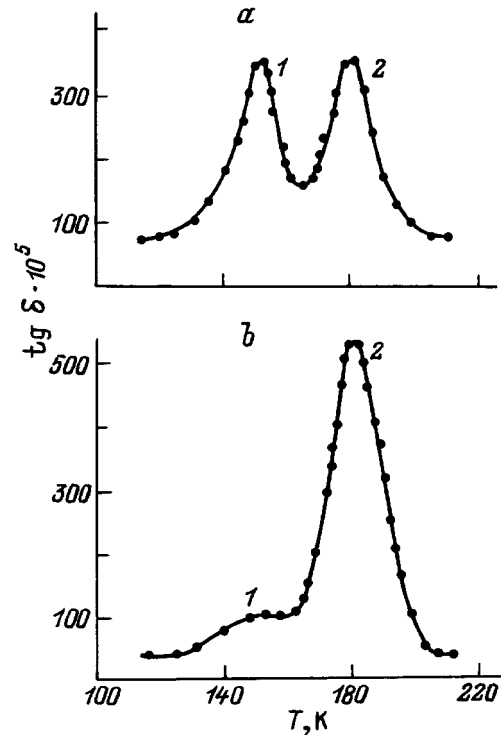
$$\hat{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + DS_2^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

параметры которого  $g_x = 1.98$ ,  $g_y = 2.01$ ,  $g_z = 2.00$ ,  $D = 0.43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 5.87 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .

Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ , полученные на двух образцах, легированных  $Fe_2O_3$ , представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, наблюдаются два максимума при температурах 184 и 149 К с различными соотношениями интенсивностей в разных образцах, отличающихся скоростью охлаждения после выращивания. Известно [8], что высота пика диэлектрических потерь пропорциональна концентрации релаксирующих электрических диполей.



**Рис. 1.** Угловые зависимости резонансных магнитных полей спектра ЭПР центров III  $Fe^{3+}$  в  $KTaO_3$  в плоскости (001) кристалла (при  $\nu = 34595 \text{ MHz}$ ).  $\theta$  — полярный угол вектора  $H$ . Точки — эксперимент, сплошные линии — теория. Представлены данные для двух (а и б соответственно) из шести наблюдаемых типов центров.



**Рис. 2.** Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\nu = 1 \text{ kHz}$ ) на образцах, легированных  $Fe_2O_3$ . Соотношение между величинами максимумов 2 на рисунках а и б соответствует соотношению интенсивностей линий ЭПР центров I  $Fe^{3+}$ .

Далее показано, что максимумы 2 (рис. 2, а, б) при 184 К связаны с релаксацией центров II. Для этого исследованы температурные зависимости ширины линий аксиальных спектров  $Fe^{3+}$  в этих образцах. На рис. 3 приведена полученная нами температурная зависимость уширения линий ЭПР, соответствующих центрам I и II, при  $\theta = 90^\circ$  (в 3-см диапазоне длин волн резонансные поля линий этих центров одинаковы). На этом же рисунке приведена зависимость  $\Delta H = f(T)$ , рассчитанная по формуле  $\Delta H = \Delta H_0 \exp(-E_a/kT)$  с использованием значений  $\tau_0^{-1}$  и  $E_a$  ( $\tau_0^{-1} = 2.8 \cdot 10^6 \Delta H_0$ ), полученных авторами [8] из диэлектрических измерений (эти значения приведены выше). Известно, что ширина линии ЭПР центров I не имеет температурной зависимости ( $\Delta H = 50 \text{ Oe}$ ), в то время как ширина линии центров II зависит от температуры. При  $T < 300 \text{ K}$   $\Delta H(T)$  близко к экспериментально измеренным значениям, соответствующим уширению линии центров II. Расхождение при  $T > 300 \text{ K}$  может быть связано с тем, что в регистрируемый спектр вносят вклад как центры I, так и центры II [9].

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ , полученные на образце, легированном FeO, при измерительных частотах 1 kHz и 1 MHz. Поскольку в этом же образце обнаружен спектр  $Fe^{3+}$  ромбической симметрии, описанный выше, мы предполагаем, что данный максимум обусловлен центрами III. Отметим,

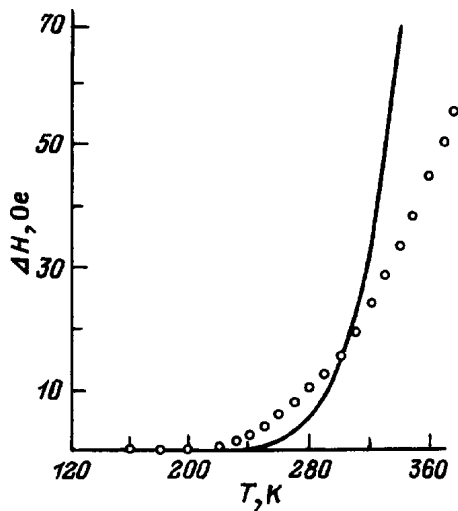


Рис. 3. Температурная зависимость уширения линий ЭПР центров I.

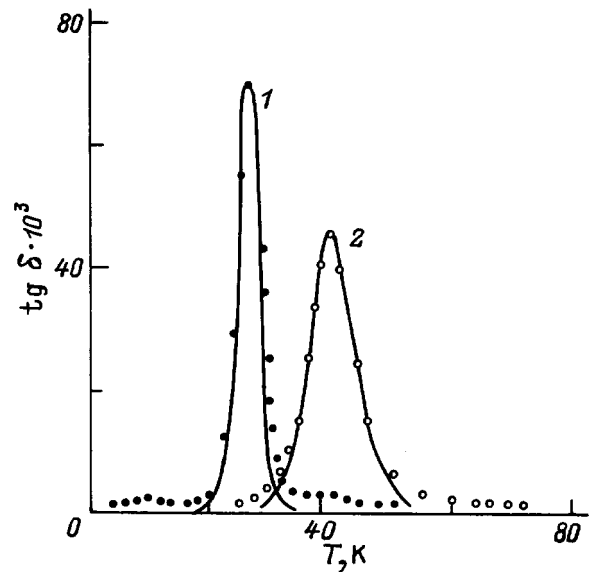


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрических потерь на частотах 1 kHz (1) и 1 MHz (2).

что максимумы при 184 и 149 К также присутствовали в данном образце, а также в нем зарегистрированы аксиальные спектры ЭПР Fe<sup>3+</sup>. В работе [10] пик tg δ при T = 40 К (на частоте 1 kHz) отнесли к ромбическим центрам Fe<sup>3+</sup>. Однако при этой температуре (40 К) мы наблюдали пик tg δ и на тех образцах, где спектры ЭПР центров III отсутствовали.

Процесс релаксации, характеризующийся одним временем релаксации τ<sub>r</sub>, проявляет себя в пике диэлектрических потерь, который имеет дебаевскую форму и описывается уравнением [8]

$$\text{tg } \delta = \frac{C_D N_0 p^2 \eta \omega \tau_r}{3 \epsilon \epsilon_0 k T (1 + \omega^2 \tau_r^2)}, \quad (3)$$

где C<sub>D</sub> — мольная доля релаксирующих диполей, p — дипольный момент, N<sub>0</sub> — число молекул кристалла в единице объема, η — коэффициент локального поля, ε — диэлектрическая проницаемость кристалла, ε<sub>0</sub> — диэлектрическая проницаемость вакуума, ω — угловая частота внешнего электрического поля, τ<sub>r</sub> — время релаксации, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Учитывая, что τ<sub>r</sub> подчиняется закону Аррениуса

$$\tau_r^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

энергию активации E<sub>a</sub> процесса релаксации можно вычислить из сдвига максимума температурной зависимости tg δ, полученной при двух частотах ω<sub>1</sub> и ω<sub>2</sub> (напомним, что в максимуме выполняется условие ωτ = 1) по формуле [11]

$$E_a = \frac{T_1 T_2 k}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (5)$$

Рассчитанные таким образом значения параметров релаксации составили τ<sub>0</sub><sup>-1</sup> = 2.33 · 10<sup>12</sup> Hz и E<sub>a</sub> = 0.044 eV.

Используя эти значения E<sub>a</sub> и τ<sub>0</sub><sup>-1</sup>, а также полученную на том же образце зависимость диэлектрической проницаемости ε от температуры, можно рассчитать зависимость tg δ = f(T) по формуле (3), полагая A =  $\frac{C_D N_0 p^2 \eta}{3 k \epsilon \epsilon_0}$ . Величина A вычислена из максимума каждого пика и составила 8.343 · 10<sup>2</sup> (для 1 kHz) и 5.744 · 10<sup>2</sup> (для 1 MHz). Полученная таким образом зависимость tg δ = f(T) представлена на рис. 4 сплошной линией.

Также для зависимости tg δ = f(1/T) типа Дебая ширина Δ(1/T) на половине максимума будет равна [7]

$$\Delta(1/T) = 2.635k/E'_a. \quad (6)$$

Энергия активации E'<sub>a</sub>, вычисленная по формуле (6) с помощью экспериментальных данных, представленных на рис. 4 для ν = 1 kHz, составляет 0.04 eV. Таким образом, получено хорошее согласие между E<sub>a</sub> и E'<sub>a</sub>. Полученная низкая величина энергии активации предполагает рассмотрение возможной несимметричной (нецентральной) конфигурации парамагнитного иона [12,13]. В этом случае процесс релаксации во внешнем поле не требует больших затрат энергии. В случаях если релаксатором является комплекс примесный ион-вакансия, энергия активации составляет 0.4–1.0 eV, т.е. на порядок больше [14–17].

Рассмотрим возможную модель парамагнитного центра III Fe<sup>3+</sup>.

В [6] предложена модель, в соответствии с которой ион Fe<sup>3+</sup> замещает Ta<sup>5+</sup> и имеет положительный ион в качестве компенсатора (модель 1), а в [10] предложена более сложная модель центра. В этой модели ион Fe<sup>3+</sup> замещает ион K<sup>+</sup> и имеет в направлении [110] вакансию кислорода, а компенсатор находится значительно дальше (модель 2). Полученная в настоящей работе величина энергии активации, как указано выше, соответствует

нецентральному положению примеси. Такая модель парамагнитного центра с нецентральным смещением иона  $\text{Fe}^{3+}$  в направлении  $[110]$  могла бы непротиворечиво объяснить эксперимент. Одним из условий образования нецентрального иона является значительная разница между радиусами замещенного и замещаемого ионов. В исследуемом кристалле это условие выполняется при замещении ионом  $\text{Fe}^{3+}$  иона  $\text{K}^+$  ( $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$  [18]) (модель 3). Все перечисленные модели имеют некоторые недостатки. Так, трудно понять в представлении модели 1 уменьшение интенсивности спектра ЭПР центров III при отжиге в атмосфере кислорода. Недостатком модели 2 является отсутствие зарядовой компенсации в ближайшем окружении парамагнитного иона. Относительно модели 3 трудно предположить возможность образования в узле  $\text{K}^+$  двух различных парамагнитных центров  $\text{Fe}^{3+}$ ; кубического и ромбического (без компенсаторов в ближайшем окружении). В нашем исследовании спектр кубического центра  $\text{Fe}^{3+}$  (в узле  $\text{K}^+$ ) оказывается существенно интенсивней в кристаллах, легированных  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с 96% обогащением изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , в то время как значительная интенсивность спектра ромбического центра обнаруживалась при легировании  $\text{FeO}$  с естественным распространением изотопов Fe. Однако делать вывод о связи симметрии центра с изотопическим эффектом преждевременно.

## Список литературы

- [1] G. Wessel, H. Goldlik. *J. Appl. Phys.* **39**, 10, 4855 (1968).
- [2] И.П. Быков, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, В.В. Лагута. *ФТТ* **25**, 12, 3586 (1983).
- [3] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, А.П. Печеный. *ФТТ* **26**, 11, 3389(1984).
- [4] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, А.П. Печеный. *ФТТ* **27**, 7, 2211 (1985).
- [5] И.Н. Гейфман, И.В. Козлова, Б.К. Круликовский, Т.В. Сонько. Деп. в ВИНТИ, рег. № 7670-B86. 15 с.
- [6] A.P. Pechenyi, M.D. Glinchuk, T.V. Antimirova, W. Kleeman. *Phys. Stat. Sol. (b)* **174**, 325 (1992).
- [7] D.M. Hannon. *Phys. Rev.* **164**, 2, 366 (1967).
- [8] A.S. Nowick, S.Q. Fu, W.-K. Lee, B.S. Lim, T. Scherban. *Mater. Sci. Eng.* **B 23**, 1, 19 (1994).
- [9] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, И.П. Быков. *ФТТ* **27**, 1, 162 (1985).
- [10] B. Sacle, J.L. Gravi, L.A. Boatner. *J. Phys.: Cond. Matter.* **6**, 4077 (1994).
- [11] Ю.М. Поплавко. *Физика диэлектриков*. Киев (1980). 400 с.
- [12] S. Maniv, A. Reuveni, Z. Luz. *J. Chem. Phys.* **66**, 6, 2285 (1977).
- [13] I. Laulicht, Y. Yacobi, A. Baram. *J. Chem. Phys.* **91**, 1, 79 (1989).
- [14] G.D. Watkins. *Phys. Rev.* **113**, 1, 91 (1959).
- [15] R.W. Dreyfus. *Phys. Rev.* **121**, 6, 1675 (1961).
- [16] K. Lal, D.R. Pahwa. *Phys. Rev.* **B4**, 8, 2741 (1971).
- [17] J.B. Wachtman. *Phys. Rev.* **131**, 2, 517 (1963).
- [18] М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин. *Строение вещества*. М. (1978). С. 86.