

## ИК- и ЭПР-спектроскопия $\text{KTaO}_3:\text{Er}$

© А. Скворцов<sup>1</sup>, В. Трепаков<sup>1,2</sup>, Д. Нужный<sup>2</sup>, В. Лагута<sup>2,3</sup>, Л. Ястрабик<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики Чешской АН,  
Прага, Чехия

<sup>3</sup> Институт проблем материаловедения,  
Киев, Украина

E-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Исследованы спектры ИК-отражения и ЭПР монокристаллов  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$ . Обнаружено увеличение частоты нижней поперечной оптической  $\text{TO}_1$  фононной моды относительно легированных кристаллов  $\text{KTaO}_3$ , что свидетельствует о подавлении сегнетоэлектрической неустойчивости системы. В спектрах ЭПР выявлено присутствие в  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  двух центров  $\text{Er}^{3+}$  различной симметрии (кубической и некубической).

Работа поддержана грантами: РФФИ № 10-02-01094, P108/12/1941 GA CR, ESF CZ.1.05/2.1.00/03.0058 MEYS CR, No. 01010517 TA CR и программой Президиума РАН „Квантовая физика конденсированного состояния“.

Функциональные  $\text{ABO}_3$  сегнетоэлектрические окислы и родственные материалы широко используются и являются перспективными для создания новых поколений разнообразных приборов от фазово-управляющих варисторов до устройств памяти и спинтроники. Ключевым преимуществом этих материалов является то, что их свойства могут быть улучшены и адаптированы добавлением примесей. Однако недостаточность знаний о микроструктуре примесных центров и особенностях примесно-решеточного взаимодействия в этих высокополяризуемых материалах с мягкими фононными  $\text{TO}$ -модами существенно сдерживает прогресс в этом направлении. В этой связи, исследование свойств модельных представителей перовскитоподобных  $\text{ABO}_3$  окислов — титаната стронция и танталата калия с примесями переходных и редкоземельных ионов представляют особый интерес.

В качестве объекта исследований нами использовались монокристаллы модельного виртуального сегнетоэлектрика со структурой типа перовскита  $\text{KTaO}_3$  (КТО), допированного ионами эрбия, широко используемого в оптике твердого тела активатора. Ранее в [1,2] были обнаружены и изучены спектры оптических  $f-f$  переходов из основного состояния  $^4I_{15/2}$  на уровни возбужденных состояний  $\text{Er}^{3+}$ . Установлена схема уровней возбужденных состояний, сделан вывод о том, что примесные ионы  $\text{Er}^{3+}$  (ионный радиус  $0.89 \text{ \AA}$ ) замещают в решетке КТО преимущественно одну позицию — либо кубо-октаэдрическую, замещая  $\text{K}^+$  ( $1.64 \text{ \AA}$ ), либо октаэдрическую позицию  $\text{Ta}^{5+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) [3].

Настоящая работа является развитием [1,2] и посвящена исследованию ИК-отражения и ЭПР-спектров  $\text{KTO}:\text{Er}$  с целью получения дополнительных данных о позиционной симметрии и зарядовом состоянии ионов эрбия в КТО, а также о влиянии легирования на динамику решетки. Ранее подобных исследований не проводилось. Монокристаллы были выращены методом Киропулоса с избытком  $\text{K}_2\text{O}$  и добавлением эрбия

~ 0.05 wt.% в шихте. Ориентированные вдоль  $\langle 100 \rangle$  образцы были приготовлены в виде полированных прямоугольных пластин. ИК-спектры отражения измерялись на спектрометре Brucker IFS 113v в области энергий  $30\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  и температур  $300\text{--}50 \text{ K}$ . Спектры ИК-отражения

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} + 1} \right|^2$$

обрабатывались с использованием факторизационной формы комплексной диэлектрической функции [4]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{\text{LO}j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{LO}j}}{\omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO}j}},$$

где частоты и факторы затухания относятся к соответствующим оптическим фононным модам. Детали установки, методика измерения и расчета комплексной диэлектрической проницаемости описаны в [5]. Исследования температурного поведения оптических констант в широкой температурной области позволили получить первые сведения о влиянии примеси Er на динамику решетки КТО. Рис. 1 иллюстрирует спектры действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости  $\text{KTO}:\text{Er}$ , полученные из спектров отражения (вставка на рис. 1). Из рис. 1,2 следует, что введение эрбия приводит к ужесточению низколежащей поперечной оптической моды относительно номинально чистого КТО. При этом ужесточение мягкой моды оказывается существенно большим, чем вызываемый добавкой сильных нецентральных ионов  $\text{Li}^+$  [6] (рис. 2).

ЭПР-исследования, проведенные в трехсантиметровом диапазоне при  $T < 10 \text{ K}$ , обнаружили наличие отчетливого спектра существенно асимметричных линий в области  $50\text{--}140 \text{ mT}$  с большой шириной ( $\sim 5\text{--}6 \text{ mT}$ ). В магнитном поле, параллельном оси  $\langle 100 \rangle$ , найдены 4 резонансные линии (рис. 3). За исключением линии с  $g = 5.79$ , которая была полностью изотропна, три

другие линии расщепляются при отклонении магнитного поля от  $\langle 100 \rangle$  кристаллической оси, что указывает на орторомбическую симметрию соответствующего центра. Результаты исследования ЭПР, также как и оптические эксперименты, указывают на существование в исследованных кристаллах КТО:Er кубических и некубических

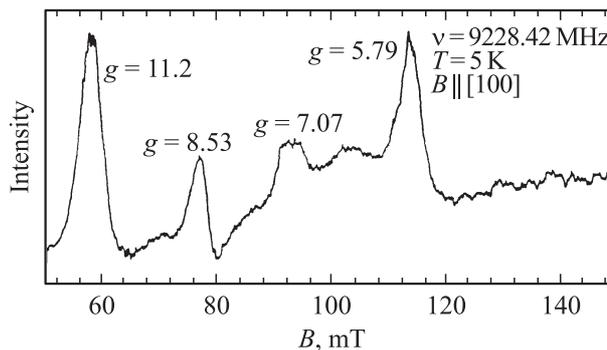


Рис. 3. Спектр ЭПР КТО:Er<sup>3+</sup>

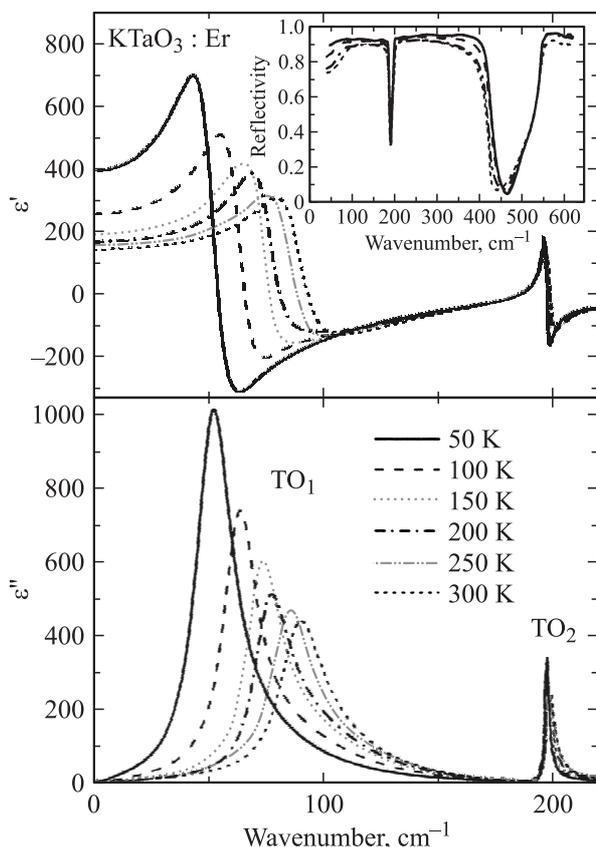


Рис. 1. Комплексная диэлектрическая проницаемость КТО:Er<sup>3+</sup>. На вставке приведены соответствующие спектры ИК-отражения.

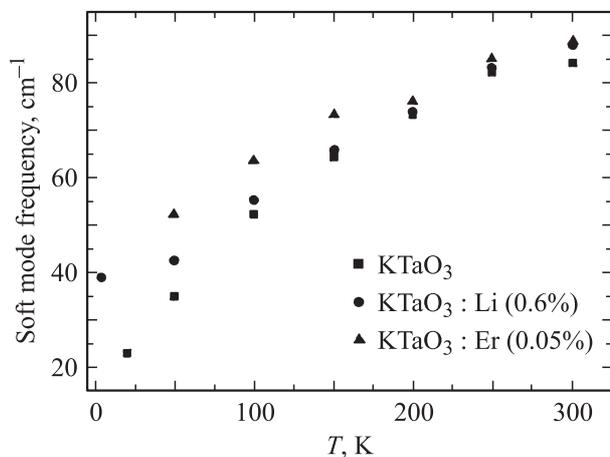


Рис. 2. Температурная зависимость частот мягкой моды КТО:Er<sup>3+</sup> и нелегированного КТО и КТО с примесью Li<sup>+</sup> [6].

Er<sup>3+</sup>-центров, находящихся в кристаллической решетке в позициях с различной локальной симметрией.

Таким образом, в работе приведены результаты первых исследований ИК-отражения и ЭПР-спектров монокристаллов КТО:Er. Установлено, что введение Er<sup>3+</sup> противодействует сегнетоэлектрической нестабильности КТО, ужесточая TO<sub>1</sub>-моду. Наряду с возникновением случайных статических полей, сопровождающим легирование эрбием, такая тенденция, согласно [7], может быть также вызвана увеличением концентрации заряженных носителей (электронов или дырок) в КТО:Er<sup>3+</sup>. Из спектров ЭПР выявлено существование кубических и некубических Er<sup>3+</sup>-центров в решеточных позициях с различной локальной симметрией.

## Список литературы

- [1] А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, В.В. Криволапчук, Н.К. Полетаев, З. Капхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик. Письма в ЖТФ, **35**, 12, 60 (2009).
- [2] А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, З. Капхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик. ФТТ, **51** 1389 (2009).
- [3] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [4] F. Gervais. High-Temperature Infrared Reflectivity Spectroscopy by Scanning Interferometry. In: Infrared and Millimeter Waves / Ed. K.Y. Button. Academic Press, N.Y. (1983). V. 8. P. 280.
- [5] P. Kužel, F. Kadlec, J. Petzelt, J. Schubert, G. Panaitov. Appl. Phys. Lett. **91**, 232 911 (2007).
- [6] V. Zelezny, A. Pashkin, J. Petzelt, M. Savinov, V. Trepakov, S. Kapphan. Ferroelectrics **302**, 195 (2004).
- [7] K. Uchida, Sh. Tsuneyuki. Phys. Rev. B **68** 174 107 (2003).