

УДК 537.635:537.226.3

©1995

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{KTaO}_3:\text{Ti}^{3+}$ МЕТОДАМИ ЭПР И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

И.Н.Гейфман, И.С.Головина, Т.В.Сонько

Институт физики полупроводников АН Украины, Киев

(Поступила в Редакцию 31 мая 1994 г.)

В окончательной редакции 11 ноября 1994 г.)

Для кристалла $\text{KTaO}_3:\text{Ti}^{3+}$ получены частота релаксации τ_0^{-1} и энергия активации E_a двумя методами: из температурного уширения линий ЭПР Ti^{3+} ($\tau_0^{-1} = 8.3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 0.26 \pm 0.01 \text{ eV}$) и из температурных измерений тангенса угла диэлектрических потерь на частотах 1 кГц и 1 МГц ($\tau_0^{-1} = 5.53 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 0.23 \pm 0.03 \text{ eV}$). На основе анализа полученных результатов высказывается предположение о диффузионном механизме релаксации в данном кристалле. Из диэлектрических измерений получен коэффициент локального поля $\eta = 43$. Обсуждается наиболее вероятное местоположение иона Ti^{3+} в кристалле KTaO_3 . Уточнены константы спин-гамильтониана, описывающего спектр ЭПР Ti^{3+} при $T = 77 \text{ K}$: $g_{\parallel} = 1.977 \pm 0.003$, $g_{\perp} = 1.904 \pm 0.003$, $A_{\parallel} = (13.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = (7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Легирование ионных кристаллов небольшим количеством, как правило, двухвалентных катионов приводит к образованию в них электрических диполей. Термодинамические параметры релаксации этих диполей (частота релаксации τ_0^{-1} и энергия активации E_a), определенные различными методами, приведены в таблице. Авторы [1-5,7] полагают, что релаксатором в исследованных ими кристаллах является вакансия, прыгающая между эквивалентными положениями вблизи примесного иона (например, вакансия катиона в NaCl , KCl , RbCl , кислорода — в ThO_2). В таких кристаллах энергия активации составляет 0.4–1.0 eV. Авторы [8] отмечают, что, если ионный радиус примесного иона значительно меньше замещенного им катиона и энергия активации низкая ($\sim 0.1 \text{ eV}$), релаксатором является сам примесный ион, занимающий нецентральное положение (например, ионы Li^+ в KCl , Li^+ в KTaO_3 , Mn^{2+} в $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$). При обменном или диффузионном механизме релаксации величины энергии активации ниже, чем при релаксационном механизме [4], и могут заполнить интервал между величинами энергий активации описанных выше механизмов.

В [4] на основании результатов исследования реориентации комплексов примесь-вакансия (П-В) в диэлектрических монокристаллах

Кристалл	Примесь	E_a , eV	τ_0^{-1} , s $^{-1}$	Метод	Литературная ссылка
NaCl	Ni $^{2+}$	0.62	$3.69 \cdot 10^{11}$	Диэлектрические потери	[1]
NaCl	Mn $^{2+}$	0.680	$9 \cdot 10^{11}$	Изотермические	[2]
	Ca $^{2+}$	0.702	$9 \cdot 10^{11}$	токи деполяризации	
NaCl	Mn $^{2+}$	0.52	$1.3 \cdot 10^{13}$	ЭПР	[3]
		0.63	$1.2 \cdot 10^{14}$	Диэлектрические потери	
KCl	Zn $^{2+}$	0.48	$1.7 \cdot 10^{11}$	Термостимули-	[4]
	Cd $^{2+}$	0.60	$1.4 \cdot 10^{12}$	рованная деполяризация	
RbCl	Ni $^{2+}$	0.40	$3.3 \cdot 10^9$	Термостимули-	[4]
	Yb $^{2+}$	0.48	$3.6 \cdot 10^{11}$	рованная деполяризация	
ThO $_2$	Ca $^{2+}$	0.93	$6 \cdot 10^{12}$	Внутреннее трение	[5]
Cs $_2$ XCl $_6$ (X = Zr, Hf)	Mn $^{2+}$	0.0607	$3.66 \cdot 10^{12}$	ЭПР	[6]
KTaO $_3$	Mn $^{2+}$	0.115	$7 \cdot 10^{12}$	То же	[7]
KTa $_{1-x}$ Nb $_x$ O $_3$	Mn $^{2+}$	0.065	$4.5 \cdot 10^{12}$	» »	[8]
KTaO $_3$	Li $^+$	0.086	$7.6 \cdot 10^{12}$	Диэлектрические потери	[9]
		0.087	$2.6 \cdot 10^{12}$	ЭПР	[10]
KTaO $_3$	Mn $^{2+}$	0.11	$5 \cdot 10^{13}$	Диэлектрические	[11]
	Co $^{2+}$	0.36	$4 \cdot 10^{13}$	потери	[11]

(типа NaCl) методом термостимулированной деполяризации обнаруживают прямую пропорциональную зависимость между энергией активации и радиусом примесного иона для узкой группы кристаллов (NaCl, KCl, RbCl), активированных металлами II группы. В данной работе сделан первый шаг в исследовании процессов релаксации в новом классе материалов — высокополяризуемых кристаллах. Изучен монокристалл KTaO $_3$, легированный TiO $_2$. В работе получены характеристики дипольной релаксации (τ_0^{-1} и E_a) двумя методами: из температурного уширения линий ЭПР и из экспериментов по диэлектрическим потерям для KTaO $_3$:Ti.

Исследуемый здесь кристалл KTaO $_3$ является сильно поляризуемым диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью (при низких температурах). Поэтому при его исследовании необходимо учитывать существенное различие между внешним и локальным электрическими полями. Так, величина работы по переориентации диполей, полученная авторами [2] на основе данных об изменениях интенсивности линий ЭПР Mn $^{2+}$ в KTaO $_3$ под воздействием внешнего элек-

трического поля, оказалась отличной от рассчитанной без учета локального электрического поля более чем в 7 раз.

Лоренцевский фактор, рассчитанный в работе [11] на основе диэлектрических измерений в том же материале, составил 180. Частично столь существенное расхождение можно объяснить нелинейной зависимостью поляризации от электрического поля, которая имеет место в полях $4 \cdot 10^5$ V/m, применявшихся в [12]. В то же время в [11] применялись слабые электрические поля ($5 \cdot 10^3$ V/m).

В настоящей работе по методике, описанной в [11], рассчитан коэффициент локального поля η . Проводится анализ полученных результатов с целью определения местоположения парамагнитного иона Ti^{3+} в кристалле $KTaO_3$.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы $KTaO_3$ наращивались из расплава по методу Чохральского. Легирующая добавка TiO_2 составляла 0.1 at.%. Для получения сигнала ЭПР достаточной интенсивности легированные образцы подвергались дополнительному вакуумному отжигу при $T = 1400$ K.

Измерение ширины линий ЭПР Ti^{3+} проводилось на радиоспектрометре РЭ-1307 в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Изменение температуры осуществлялось продувкой паров азота (100–300 K) и воздуха (300–900 K) через резонатор спектрометра. Температура регистрировалась медьконстантановой ($T < 300$ K) и платиноплатинородиевой ($T > 300$ K) термопарами. Термоэдс измерялась потенциометром Р-348 постоянного тока. Стабильность и точность измерений температуры была не хуже 1 K.

Измерение тангенса угла диэлектрических потерь проводилось на частотах 1 kHz и 1 MHz (приборы Е7-8 и Е7-12 соответственно) в интервале температур 77–300 K. Для приложения переменного электрического поля в направлении [100] на плоскопараллельные поверхности образца вжигались серебряные контакты. Температура образца измерялась термометром сопротивлений с точностью до 1 K.

2. Результаты и их обсуждение

В [13] на основе данных ЭПР высказано предположение о том, что в кристалле $KTaO_3$, легированном TiO_2 и затем отожженном в парах диссоциированного аммиака, ионы Ti^{3+} замещают Ta^{5+} с образованием комплексов парамагнитный ион-вакансия кислорода. Действительно, при комнатной температуре мы наблюдали три группы линий, соответствующие трем магнитно-неэквивалентным центрам Ti^{3+} ($S = 1/2$) с аксиальной осью вдоль направлений типа [100], что следует из анализа угловых зависимостей спектра. При $T = 77$ K в каждой группе линий наблюдаются линии сверхтонкой структуры, соответствующие изотопам ^{47}Ti и ^{49}Ti ($I = 5/2$ и $7/2$ соответственно) на фоне очень интенсивной линии ^{48}Ti ($I = 0$).

Наблюдаемый спектр хорошо описывается спин-гамильтонианом, соответствующим аксиальной симметрии,

$$\hat{H}_0 = g_{\parallel}\beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp}\beta(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A I \hat{S} \quad (1)$$

с параметрами $g_{\parallel} = 1.977 \pm 0.003$, $g_{\perp} = 1.904 \pm 0.003$, $A_{\parallel}^{47} = A_{\parallel}^{49} = (13.1 \pm \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{47} = A_{\perp}^{49} = (7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Температурная зависимость ширины линии ЭПР Ti^{3+} в KTaO_3 , представленная на рис. 1, получена для электронного перехода $I/2 \leftrightarrow -1/2$ при $\Theta = 90^\circ$. Форма линий во всем исследованном температурном интервале близка к лоренцевой. В [3] показано, что при повышении температуры линий ЭПР может быть связано с движением вакансии вблизи парамагнитного иона и с обменом местоположениями вакансии и примесного иона. Причем форма линий, уширенных в результате этих механизмов релаксации, близка к лоренцевой. В этом случае уширение линии описывается экспоненциальным законом

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где τ_0^{-1} — частота релаксации, E_a — энергия активации.

Как видно из рис. 1, полученная экспериментальная зависимость удовлетворительно описывается экспоненциальным законом (2). Рассчитанные нами из этих данных параметры релаксации следующие: $\tau_0^{-1} = 8.3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 0.26 \pm 0.01 \text{ eV}$.

Выше $T = 340 \text{ K}$ линии ЭПР Ti^{3+} не наблюдаются из-за большого уширения. Известно [12], что на температурной зависимости ширины линии ЭПР при нагреве после уширения может наблюдаться сужение линии, связанное с движением парамагнитного центра. Невозможность наблюдения двигательного сужения в кристалле $\text{KTaO}_3:\text{Ti}^{3+}$ вызвано, вероятно, сильным спин-фононным взаимодействием.

Полученная на частоте 1 kHz зависимость $\text{tg } \delta = f(T)$ представлена на рис. 2. Максимум $\text{tg } \delta$ на частоте 1 MHz наблюдался при $T = 204 \text{ K}$. По методике, описанной в [14], рассчитаны параметры $\tau_0^{-1} = 5.53 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 0.23 \pm 0.03 \text{ eV}$.

Таким образом, мы имеем хорошее согласие между величинами τ_0^{-1} и E_a , полученными различными методами. Несколько удивительным результатом явилась низкая величина энергии активации, поскольку

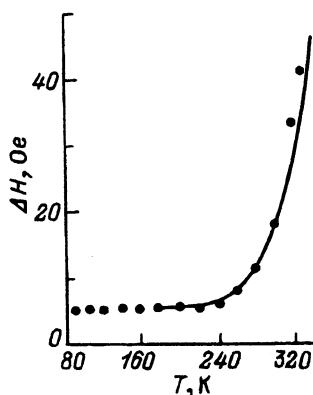


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР Ti^{3+} в KTaO_3 . Точки — эксперимент, сплошная линия — теория.

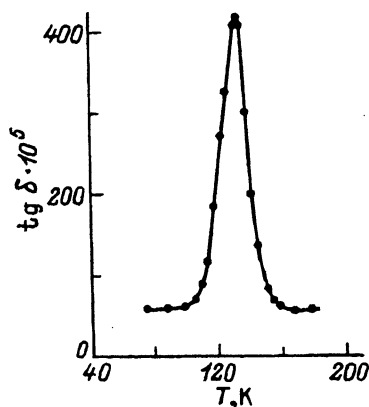


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в монокристалле $\text{KTaO}_3:\text{Ti}^{3+}$.

полученные ранее значения E_a при исследовании движения вакансии вблизи примесного иона находились в пределах 0.4–1.0 eV. При более низких величинах энергии активации (0.06–0.1 eV) в соответствии с [8] релаксатором является примесный ион, занимающий нецентральное положение. Однако образование такого диполя возможно в случае большой разницы между ионными радиусами примесного иона и замещенного им катиона. Этот случай в исследованном нами кристалле не реализуется ($r(\text{Ti}^{3+}) = 0.67 \text{ \AA}$; $r(\text{Ta}^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$ [15]), если парамагнитный ион Ti^{3+} замещает ион Ta^{5+} . Учитывая полученную величину энергии активации, следует полагать, что в данном кристалле процесс релаксации происходит за счет обмена между образовавшейся при отжиге вакансией и парамагнитным ионом Ti^{3+} . Таким образом, процесс релаксации в кристалле $\text{KTaO}_3:\text{Ti}^{3+}$ носит диффузионный характер. Более вероятным представляется, что вакансией, с которой осуществляется обмен, является вакансия K^+ , причем компенсатором заряда вакансия K^+ может быть лишь в том случае, когда ионы Ti^{3+} замещают ионы калия.

Как отмечено выше измерение ЭПР во внешнем электрическом поле, изменяющем интенсивности резонансных линий, позволило определить локальное электрическое поле [12]. Приложение к кристаллу $\text{KTaO}_3:\text{Ti}$ внешнего электрического поля напряженностью до $E = 50 \text{ kV/cm}$ при ориентациях \mathbf{E} параллельно и перпендикулярно магнитному полю \mathbf{H}_0 (при $T = 77 \text{ K}$, $\mathbf{E} \parallel [100]$) не изменяло интенсивностей линий ЭПР Ti^{3+} . Для центров, связанных операцией инверсии, это можно объяснить отсутствием расщепления линий ЭПР в электрическом поле, поскольку Ti^{3+} имеет спин $S = 1/2$. Для пар центров с вакансией в направлениях типа [100] и [010] отсутствие изменения интенсивности линий ЭПР подтверждает вывод о миграционном характере релаксации.

Расчет коэффициента, учитывающего влияние внутри кристаллического поля, был сделан по методике, приведенной в [11], на основе данных диэлектрических измерений. Расчет проводился по формуле

$$\eta = \frac{3\varepsilon\varepsilon_0 kT(1 + \omega^2\tau^2) \text{tg } \delta}{C_d N_0 p^2 \omega \tau}, \quad (3)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость кристалла на измеряемой частоте, ε_0 — диэлектрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура максимума диэлектрических потерь, ω — угловая частота, τ — время релаксации, $\text{tg } \delta$ — высота пика диэлектрических потерь, C_d — мольная доля диполей в образце, p — дипольный момент, N_0 — число молекул в единице объема.

Мольная доля диполей была рассчитана из сопоставления интегральных интенсивностей линий ЭПР Ti^{3+} и эталонного образца дифенилпикрилгидразила с известным содержанием парамагнитных центров и составила $9.195 \cdot 10^{-5}$. Учитывая, что количество диполей, принимающих участие в процессе релаксации (при миграционном механизме), составляет $(1/3)C_d$, рассчитанный по формуле (3) коэффициент локального поля $\eta_{\text{Ti}^{3+}} = 43$. Полученный результат согласуется с рассчитанным по методу Слейтера [16], что подтверждает наше предположение о местоположении парамагнитного иона Ti^{3+} в узле K^+ в кристалле KTaO_3 .

Список литературы

- [1] Lal K., Pahwa S.R. Phys. Rev. **В4**, 8, 2741 (1971).
- [2] Dreyfus R.W. Phys. Rev. **121**, 6, 1675 (1961).
- [3] Watkins G.D. Phys. Rev. **113**, 1, 91 (1959).
- [4] Мурин И.В., Корнев Б.Ф., Глумов А.В. ФТТ **18**, 11, 3372 (1976).
- [5] Wachtman J.B. Phys. Rev. **131**, 2, 517 (1963).
- [6] Maniv S., Reuveni A., Luz Z. J. Chem. Phys. **66**, 6, 2285 (1977).
- [7] Быков И.П., Гейфман И.Н., Глинчук М.Д., Круликовский Б.К. ФТТ **22**, 7, 2144 (1980).
- [8] Laulicht I., Yacobi Y., Baram A. J. Chem. Phys. **91**, 1, 79 (1989).
- [9] Borsa F., Höchli U.T., Van der Klink J.J., Rytz D. Phys. Rev. Lett. **45**, 23, 1884 (1980).
- [10] Вугмейстер В.Е., Глинчук М.Д., Печеный А.П. ФТТ **26**, 11, 3389 (1984).
- [11] Nowick A.S., Fu S.Q., Lee W.-K., Lim B.S., Scherban T. Mat. Sci. Eng. B **23**, 1, 19 (1994).
- [12] Гейфман И.Н., Глинчук М.Д., Дейген М.Ф., Круликовский Б.К. ЖЭТФ **74**, 1, 164 (1978).
- [13] Geifman I.N. Phys. Stat. Sol. (b) **85**, 1, K5 (1978).
- [14] Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев (1980), 40 с.
- [15] Shannon R.D., Prewitt C.T. Acta Cryst. B **25**, 925 (1969).
- [16] Slater J.C. Phys. Rev. **78**, 6, 748 (1950).