

## Обнаружение суперсверхтонкой структуры в спектрах ЭПР двух тетрагональных центров Fe в KTaO<sub>3</sub> и новая модель центра

© В.Э. Бурсиан, В.С. Вихнин, Л.С. Сочава, С. Каппхан\*, Х. Хессе\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Университет Оснабрюка,  
D-49069, Германия

(Поступила в Редакцию 26 декабря 1996 г.)

Обнаружена суперсверхтонкая структура линий спектров ЭПР двух тетрагональных центров железа в кристалле KTaO<sub>3</sub>-<sup>57</sup>Fe 4/2 и Fe<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>. Анализ суперсверхтонкой структуры первого из этих центров показал, что ион железа замещает Ta<sup>5+</sup> и находится в зарядовом состоянии 5+. Обосновывается предположение о том, что тетрагональная симметрия центра обусловлена смещением иона Fe<sup>5+</sup> из узла Ta<sup>5+</sup> вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  в нецентральную позицию.

Многообразие структур примесных центров 3d-ионов в KTaO<sub>3</sub> обусловлено не только разнообразными дефектами в ближайшем окружении переходного иона, но и тем фактом, что эти ионы могут замещать как Ta<sup>5+</sup>, так и K<sup>+</sup>. К настоящему времени известны ЭПР спектры шести типов центров Fe [1–7]: двух кубических, трех тетрагональных и одного ромбического (см. таблицу). Структура некоторых из них до сих пор не установлена окончательно.

На линиях двух из этих спектров — кубического Fe<sup>3+</sup><sub>Ta</sub> и тетрагонального Fe<sup>3+</sup><sub>K</sub>-O<sub>i</sub> — ранее была зарегистрирована суперсверхтонкая структура (ССТС) [4,6]. В настоящей работе уточняются данные работы [4] о ССТС в спектре ЭПР кубического центра Fe<sup>3+</sup><sub>Ta</sub> в KTaO<sub>3</sub>, что заставляет изменить представление о природе ССТС этого спектра, а также сообщается об обнаружении ССТС в спектрах двух тетрагональных центров: <sup>57</sup>Fe 4/2 и Fe<sup>3+</sup><sub>Ta</sub>-V<sub>O</sub>.

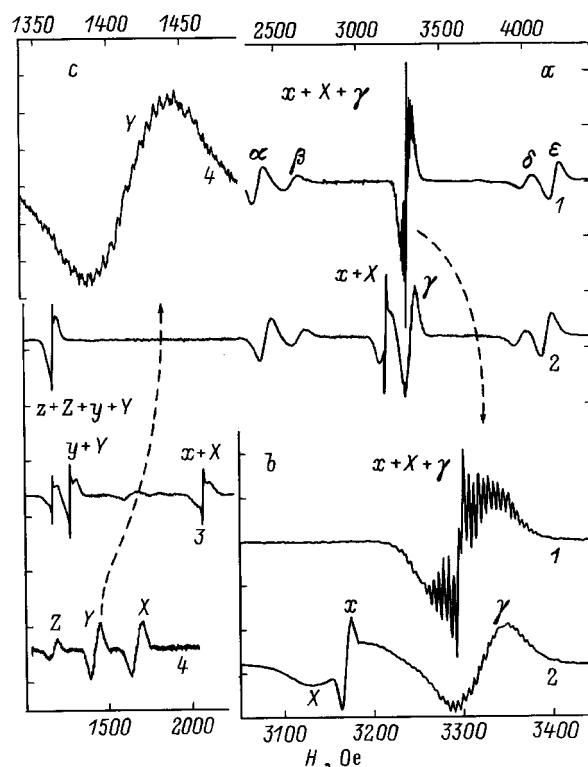
На основе этих данных предлагается модель, в которой центром <sup>57</sup>Fe 4/2 является ион Fe<sup>5+</sup>, замещающий Ta<sup>5+</sup>. Аксиальность центра обусловлена нецентральным положением иона Fe<sup>5+</sup>.

Исследовались монокристаллические образцы KTaO<sub>3</sub> (выращенные на физическом факультете Университета г. Оснабрюка, Германия), как номинально чистые, так и допированные железом, с содержанием Fe в шихте от 2000 до 40 000 ppm. Приведенные в работе спектры получены на образцах, выращенных из шихты с содержанием Fe 2000 ppm.

### 1. Суперсверхтонкая структура в спектре кубического центра Fe<sup>3+</sup> в узле Ta

ССТС на центральной линии спектра кубического центра Fe<sup>3+</sup><sub>Ta</sub> впервые наблюдалась Хэнноном [4], который зарегистрировал около 20 компонент и отнес их возникновение к взаимодействию с восемью ядрами <sup>39</sup>K (93.4%) и <sup>41</sup>K (6.6%). С учетом I = 3/2 это вза-

имодействие должно давать 25 компонент. Нами также наблюдался этот спектр (рис. 1, спектры 1 и 2, линия γ), в котором, однако, удалось надежно зарегистрировать 35 компонент ССТС с расщеплением 5.5 ± 0.1 Ое. Как отмечалось в [4], степень разрешения ССТС резко ухудшается при отклонении **H** от направления  $\langle 100 \rangle$  (рис. 1, b), а при **H** ||  $\langle 100 \rangle$  в наших кристаллах на центральную линию (γ) кубического спектра наложены



**Рис. 1.** ССТС спектров ЭПР центров Fe в KTaO<sub>3</sub> при различных направлениях магнитного поля **H**, T = 78 К. f = 9.3 GHz. **H** ⊥ [001], угол между **H** и [100] составляет 0° (1), 8° (2), 15° (3), 41° (4). α, β, γ, δ, ε — линии кубического центра Fe<sup>3+</sup><sub>Ta</sub>, X, Y, Z — тетрагонального центра Fe<sup>3+</sup><sub>Ta</sub>-V<sub>O</sub>, x, y, z — тетрагонального центра Fe<sup>3+</sup><sub>K</sub>-O<sub>i</sub>.

Парамагнитные центры на основе примеси железа в KTaO<sub>3</sub>

Обозначение	Симметрия	Параметры	Расщепление ССТС, Ое	Интерпретация
Fe <sub>Ta</sub> <sup>3+</sup>	Кубич. [3]	$a = 345 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (4.2 К) [3]	5.5(H    <100>)	Fe <sub>Ta</sub> <sup>3+</sup> [3]
Fe <sub>K</sub> <sup>3+</sup>	Кубич.	$a = 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (300 К) [4]	—	Fe <sub>K</sub> <sup>3+</sup> [4]
Fe <sub>Ta</sub> <sup>3+</sup> -V <sub>O</sub>	Тетраг. [5]	$b_2^0 = 1.35 \text{ cm}^{-1}$ [6]	5.3(H    <110>)	Fe <sub>Ta</sub> <sup>3+</sup> -V <sub>O</sub> [4]
Fe <sub>K</sub> <sup>3+</sup> -O <sub>i</sub>	Тетраг.	$b_2^0 = 4.46 \text{ cm}^{-1}$ [6]	3.3(H    <100>) 4.0(H    <110>)	Fe <sub>K</sub> <sup>3+</sup> -O <sub>i</sub> [6]
"Fe 4/2"	Тетраг.	$S = 3/2, g_{  } = 2.02, g_{\perp} = 2.16$ [1]	5.6(H    <100>)	Fe <sub>K</sub> <sup>+</sup> [1] Fe <sub>K</sub> <sup>+</sup> или Fe <sub>Ta</sub> <sup>5+</sup> [2] Fe <sub>Ta</sub> <sup>5+</sup> (наст. работа)
rh Fe <sup>3+</sup>	Орторомб.	$b_2^0 = 0.44 \text{ cm}^{-1}, b_2^2 = 0.196 \text{ cm}^{-1}$ [7]	—	Fe <sub>Ta</sub> <sup>3+</sup> -?

\* Обозначение, предложенное в [2], отражает округленные значения эффективных  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 4.33$  и  $g_{||}^{\text{eff}} = 2.02$  [1].

линии двух других центров: линия  $g_{||}$  центра Fe<sub>K</sub><sup>3+</sup>-O<sub>i</sub> и более широкая линия  $g_{||}$  центра Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup>-V<sub>O</sub> (линии  $x$  и  $X$  на рис. 1,  $b$ ). Однако угловая зависимость спектров убедительно показывает, что наблюдаемая ССТС принадлежит центральной линии именно кубического спектра (см., например, спектры 1 и 2 на рис. 1,  $b$ ).

Присутствие по крайней мере 35 эквидистантных компонент ССТС в спектре Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup> однозначно указывает на то, что эта структура создается не восемью ядрами К из второй координационной сферы, а шестью ядрами <sup>181</sup>Ta (100%,  $I = 7/2$ ) из третьей координационной сферы, дающими 43 компоненты. Это, вероятно, связано с тем, что магнитный момент ядра <sup>181</sup>Ta в 5.4 раза больше магнитного момента ядра <sup>39</sup>K.

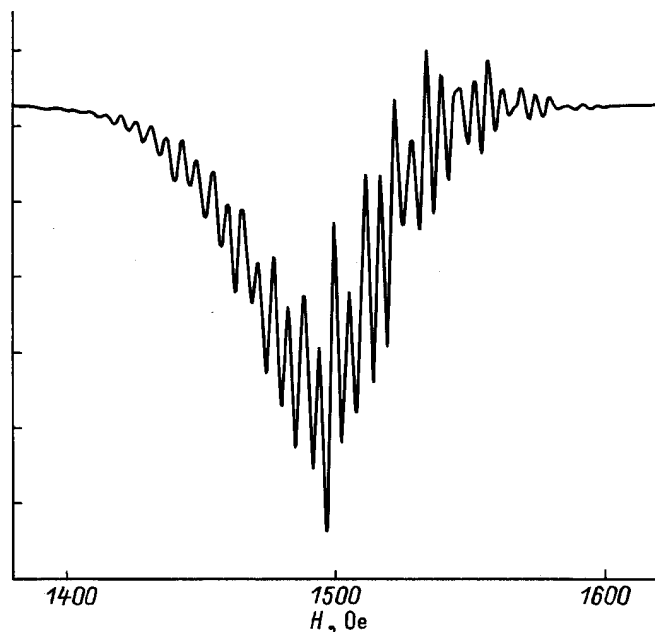


Рис. 2. ССТС на линии  $g_{\perp}$  спектра ЭПР тетрагонального центра Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup> в KTaO<sub>3</sub>.  $T = 4.2$  К.  $H || [100]$ ,  $f = 9.3$  GHz.

## 2. Обнаружение суперсверхтонкой структуры в спектрах тетрагональных центров Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup>-V<sub>O</sub> и "Fe 4/2"

В кристаллах KTaO<sub>3</sub>, допированных железом (2000 ppm Fe в шихте), на линиях спектра центра Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup>-V<sub>O</sub> мы обнаружили ССТС с тем же расщеплением ( $5.3 \pm 0.1$  Ое), что и в кубическом центре Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup>. Однако степень разрешения в этом случае гораздо хуже (рис. 1,  $c$ ). Лучшие условия регистрации ССТС соответствуют ориентации  $H$  вблизи направления <110> (рис. 1,  $c$ ). При этом для надежной регистрации ССТС необходимо подавить линии спектра Fe<sub>K</sub><sup>3+</sup>-O<sub>i</sub> (имеющие свою ССТС), что достигалось облучением образца ИК-светом [8].

В наших образцах KTaO<sub>3</sub> (как номинально чистых, так и допированных железом) наблюдался тетрагональный спектр Fe с  $S_{\text{eff}} = 1/2$  и параметрами, очень близкими к найденным в [1]. В случае допированного железом кристалла (концентрация Fe в шихте от 2000 ppm и выше) как на линии  $g_{||}$ , так и на линии  $g_{\perp}$  при  $T = 4.2$  К мы обнаружили хорошо разрешенную ССТС (рис. 2). На линии  $g_{\perp}$  при оптимальных условиях регистрируются 35 эквидистантных компонент с расщеплением  $\Delta H = 5.6 \pm 0.1$  Ое. Полная ширина линий  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  составляет около 40 Ое.<sup>1</sup> Разрешение ССТС на линии  $g_{\perp}$  лучше, чем на  $g_{||}$ , и ухудшается при отклонении  $H$  от <100> (хотя и не так резко, как в случае линии  $\gamma$  в кубическом спектре). При  $T = 78$  К разрешение ССТС значительно хуже; кроме того, она становится менее регулярной.

Совпадение параметров ССТС в спектрах кубического центра Fe<sub>Ta</sub><sup>3+</sup> и центра "Fe 4/2" приводит нас к выводу

<sup>1</sup> Нехарактерная для модуляционной методики форма спектра (рис. 2) иногда наблюдается в образцах с большой диэлектрической проницаемостью при низких температурах и связана, вероятно, с вкладом дисперсии в условиях сильного искажения СВЧ-моды резонатора.

о том, что ион тетрагонального центра находится в узле  $Ta^{5+}$ , а ССТС создается взаимодействием с шестью ядрами Та.

Проведенный в [1] анализ угловых зависимостей положения резонансных линий центра "Fe 4/2" привел авторов к выводу о спине  $S = 3/2$  иона железа. Поэтому в работах [1,2] обсуждались два возможных состояния иона железа со спином  $S = 3/2$ :  $Fe^+$  ( $d^7$ ) и  $Fe^{5+}$  ( $d^3$ ). Хотя авторы [1] из найденных ими численных значений  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  сделали вывод в пользу иона  $Fe^+$ , находящегося в узле  $K^+$ , в недавней работе [2] показано, что полученные к настоящему времени из эксперимента значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  не позволяют сделать обоснованный выбор между  $Fe^+$  и  $Fe^{5+}$ .

В то же время обнаруженная в настоящей работе идентичность ССТС в спектрах "Fe 4/2" и кубического  $Fe_{Ta}^{3+}$  свидетельствует о положении иона Fe в узле  $Ta^{5+}$  и, следовательно, о его зарядовом состоянии  $Fe^{5+}$  ( $3d^3$ -оболочка со спином  $S = 3/2$ ), а не  $Fe^+$ .

### 3. Возможная нецентральность иона $Fe_{Ta}^{5+}$

Итак, в качестве модели центра "Fe 4/2", позволяющей описать эксперимент, будем рассматривать примесный ион  $Fe^{5+}$ , замещающий ион  $Ta^{5+}$  основной матрицы. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие спиновых состояний  $3d^3$ -оболочки иона  $Fe^{5+}$  со спиновыми состояниями ядер ионов Та формирует ССТС, наблюдаемую в эксперименте. При этом находит объяснение совпадение параметров ССТС для  $Fe^{5+}$  и кубического центра  $Fe^{3+}$  в узле иона  $Ta^{5+}$ , поскольку эта структура создается одним и тем же взаимодействием (оба иона железа занимают узел тантала и имеют близкие значения  $g$ -факторов).

Природа аксиальности центра  $Fe_{Ta}^{5+}$  в  $KTaO_3$  может быть обусловлена нецентральностью иона  $Fe^{5+}$ . Действительно, ионный радиус примеси  $Fe^{5+}$  существенно меньше ионного радиуса замещаемого иона  $Ta^{5+}$  (последний даже больше, чем ионный радиус иона  $Fe^{3+}$ ). Хотя поляризуемость иона  $Fe^{5+}$  мала, весьма малые борн-майеровские силы для  $Fe^{5+}$  в узле иона  $Ta^{5+}$  приводят к доминированию в окрестности этого узла кулоновских сил, действующих на ион  $Fe^{5+}$ . Последнее вследствие специфики кулоновских взаимодействий (приводящих, в частности, к справедливости теоремы Ирншоу в пределе только кулоновских взаимодействий) оказывается ответственным за неустойчивость иона  $Fe^{5+}$  в узле иона  $Ta^{5+}$ . В результате возникает многоямный потенциал с равновесными полярными искажениями. Геометрия такого потенциала диктуется ангармоническими взаимодействиями (прежде всего четвертого порядка), приводящими к существованию устойчивых конфигураций. При этом одна из разрешенных симметрией конфигураций многоямного потенциала — шестиямный потенциал с равновесными смещениями из узла вдоль кристаллографических направлений типа [100].

Если соответствующие туннельные матричные элементы уступают относительным сдвигам уровней одноямных состояний во внутренних дефектных полях в кристалле, центр  $Fe^{5+}$  оказывается локализованным в отдельных одноямных состояниях с симметрией  $C_{4v}$ , что согласуется с наблюдаемой в ЭПР аксиальной симметрией центра.

Проверкой предлагаемой модели центра "Fe 4/2" могло бы служить исследование характерной узкой линии люминесценции, обусловленной  $3d^3$ -оболочкой иона  $Fe^{5+}$  (аналога  $R$ -линии  $Cr^{3+}$  в рубине). К сожалению, тщательный поиск в исследуемых образцах  $KTaO_3:Fe$  не обнаружил близких по свойствам линий фотолюминесценции. Однако этот результат ни в коем случае не противоречит предлагаемой модели и может быть прямым следствием "сильной" нецентральности иона  $Fe^{5+}$ . Действительно, в этом случае деформационное поле, связанное с равновесным сдвигом  $Fe^{5+}$  из узла, может эффективно смешивать близлежащие  ${}^2E$ - и  ${}^2T_1$ -возбужденные состояния  $3d^3$ -оболочки. В результате  $R$ -фотолюминесценция происходит из гибридных состояний. Предполагая, что  ${}^2T_1$ -состояние  $Fe^{5+}$  в  $KTaO_3$  находится в резонансе с разрешенной зоной и вследствие этого существенно уширено, приходим к существенному уширению не только  $R'$ -, но и  $R$ -линий фотолюминесценции (соответствующих переходам  ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$  и  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ). Такое уширение и отсутствие  $R$ -линий фотолюминесценции могут иметь место и в актуальной ситуации прямого резонанса  $E$ -состояний иона  $Fe^{5+}$  с разрешенной зоной кристалла  $KTaO_3$ .

В заключение отметим, что механизмом нецентральности примесного иона  $Fe^{5+}$  в  $KTaO_3$ , наряду с кулоновской неустойчивостью может служить и самосогласованный перенос заряда с иона кислорода первой координационной сферы на примесный ион  $Fe^{5+}$ , который сопровождается низкосимметричным искажением решетки [9]. Последнее возникает вследствие парного псевдоэффекта Яна–Теллера и соответствует локализованному вибронному экситону с переносом заряда [10].

Авторы благодарны S. Magnien (Университет Оснабрюка) и С.А. Басуну (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за помощь в исследовании фотолюминесценции, а также Dr. H.-J. Reyher (Университет Оснабрюка) за предоставленную возможность ознакомиться с работой [2] до ее опубликования.

Работа была выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект 96-02-17972) и Российско-немецкой программы ННИО–РФФИ (проект 96-02-00138).

### Список литературы

- [1] M.D. Glinchuk, V.V. Laguta, I.P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik. J. Phys.: Cond. Matter 7, 2605 (1995).
- [2] H.-J. Reyher, B. Faust, M. Maiwald, H. Hesse. Appl. Phys. B63, 4, 331 (1996).

- [3] S.H. Wemple. Technical Report 425. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (1964).
- [4] D.M. Hannon. Phys. Rev. **164**, 2, 366 (1967).
- [5] G. Wessel, H. Goldick. J. Appl. Phys. **39**, 4855 (1968).
- [6] И.П. Быков, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, В.В. Лагута. ФТТ **25**, 12, 3586 (1983); M.D. Glinchuk, I.P. Bykov. Phase Trans. **40**, 1 (1992).
- [7] A.P. Pechenyi, M.D. Glinchuk, T.V. Antimirova, W. Kleemann. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, 325 (1992).
- [8] L.S. Sochava, S.A. Basun, V.E. Bursian, S. Kapphan, V.S. Vikhnin. Abstracts of the 15th General Conf. of the Condensed Matter Division. Baveno-Stresa, Italy (April 22–25 1996). In: Europhys. Conf. Abstr. **20A**, 51 (1996); S.A. Basun, V.E. Bursian, H. Hesse, S. Kapphan, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. Materials Science Forum **239–241**, 345 (1997). Proc. of the XIII Int. Conf. on Defects in Insulating Materials. Winston-Salem, North Caroline, USA (July 15–19 1996).
- [9] V.S. Vikhnin. Int. Symp. on Jahn–Teller Effect. Berlin (August 1996). Abstract P. 1.5.
- [10] V.S. Vikhnin. Ferroelectrics. In press (1996).