

06,08

Особенности спектров ЭПР нанопорошков $\text{KTaO}_3:\text{Mn}$

© И.С. Головина¹, Б.Д. Шанина¹, I.N. Geifman², А.А. Андрийко³, Л.В. Черненко³

¹ Институт физики полупроводников НАН Украины,
Киев, Украина

² Quality Engineering Education, Inc.,
Buffalo Grove, USA

³ Национальный технический университет Украины „Киевский политехнический институт“,
Киев, Украина

E-mail: golovina@isp.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 26 июля 2011 г.)

Впервые получены и исследованы спектры ЭПР нанокристаллических порошков $\text{KTaO}_3:\text{Mn}$ в интервале температур от 77 до 620 К. Исследовано изменение спектров в зависимости от степени легирования. Установлены области легирования, где ионы Mn^{2+} являются индивидуальными парамагнитными примесями, а также области, где начинается диполь-дипольное и обменное взаимодействие этих ионов. Определены константы спин-гамильтониана для спектра невзаимодействующих индивидуальных ионов Mn^{2+} : $g = 2.0022$, $D = 0.0170 \text{ cm}^{-1}$, $A = 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Существенное уменьшение аксиальной константы D в нанопорошке $\text{KTaO}_3:\text{Mn}$ по сравнению с монокристаллом объясняется удалением компенсатора заряда от парамагнитного иона и влиянием поверхности наночастицы. Предполагается, что ионы Mn^{2+} находятся вблизи поверхности, не проникая в глубь кристаллитов.

1. Введение

Особенности свойств наноразмерных материалов, отличающихся от свойств их моно(поли)кристаллических аналогов, стимулируют изучение этих материалов, в частности с применением тонких спектроскопических методов исследования. Танталат калия (KTaO_3) в монокристаллической форме является виртуальным сегнетоэлектриком, в котором сегнетоэлектрическое упорядочение подавляется квантовыми флуктуациями. Таким образом, кристалл остается в параэлектрической кубической фазе до самых низких температур ($T \rightarrow 0 \text{ K}$) [1]. В монокристаллах KTaO_3 также никогда не были обнаружены ферромагнитные свойства. Однако недавнее исследование нанокристаллических порошков номинально чистого танталата калия позволило обнаружить два отличительных свойства: наличие сегнетоэлектрического фазового перехода при $T_c = 29 \text{ K}$ и ферромагнетизм [2,3]. Появление новых фазовых состояний предполагает отнесение данного материала к классу мультиферроиков, т.е. к классу веществ, обладающих одновременно двумя и более параметрами порядка (в данном случае спонтанной поляризацией и спонтанной намагниченностью). Мультиферроики интенсивно исследуются в последнее время благодаря их перспективным приложениям [4–8]. Другим подходом, приводящим к новым фазовым состояниям в перовскитных материалах, в частности в танталате калия, является легирование, т.е. получение твердых растворов. Так, добавление лития или ниобия, т.е. получение ряда твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, приводит к появлению сегнетоэлектрического состояния с широким интервалом температур Кюри (например, в растворах $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ температура Кюри составляет от 0 К при $x = 0$ до 893 К

при $x = 1$). Если же произвести легирование материала магнитным элементом (например, марганцем), то можно получить дополнительные магнитные свойства. Так, совсем недавно Клеманом с сотрудниками исследовались титанат стронция и танталат калия, легированные марганцем [9–11]. В обоих случаях было установлено появление сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения в микрообластях, т.е. появление состояний спинового и ориентационного стекла, что позволило отнести данные материалы к новому подклассу так называемых разупорядоченных мультиферроиков. Отметим, что в последнем случае оба материала ($\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ и $\text{KTaO}_3:\text{Mn}$) представляли собой керамику со средним размером зерна 1–5 μm .

В настоящей работе осуществлены оба подхода: получены нанокристаллические порошки танталата калия, легированные различным содержанием марганца. Поскольку такие твердые растворы получены впервые, представляется необходимым прежде всего провести исследование тонкой структуры, а именно определить местоположение легирующей компоненты (ионов марганца) в матрице и степень взаимодействия ионов марганца между собой в зависимости от степени легирования, т.е. от концентрации примеси. Наиболее информативным методом для решения такой задачи является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

2. Материал и эксперимент

Синтез нанопорошков KTaO_3 проводился методом окисления металлического тантала в расплаве нитрата калия с добавлением гидроксида калия. Было показано, что таким образом можно получить порошок чистого

Таблица 1. Масса исследованных образцов, используемая в ЭПР-измерениях, и соответствующая концентрация $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в солевой фазе

Параметр	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Масса, mg	45	41	30	20	42	39	37	43
Концентрация $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в солевой фазе, mol.%	10	10	20	20	15	5	1	0.1

KTaO_3 при температуре 870–920 К, что вдвое ниже температуры, необходимой для получения этого материала традиционным керамическим методом. Детальное описание синтеза нелегированного порошка KTaO_3 приведено в работе [12]. По данным рентгеновского дифракционного анализа установлено, что размеры кристаллитов составляют 70–90 nm. Легирование нанокристаллического танталата калия примесью марганца осуществлялось следующим образом. Навеску Ta массой 1 g смешивали с KNO_3 (3 g) и KOH (0.36 g), измельчали и добавляли $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Минимальное количество нитрата марганца в смеси составляло 10.4 mg, что соответствовало его концентрации в солевой фазе 0.1 mol.%. Этот образец обозначен как образец № 8. При последующих синтезах содержание $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ увеличивали в 10 (№ 7), 50 (№ 6), 100 (№ 1), 150 (№ 5) и 200 (№ 3) раз. Смеси выдерживали в печи при $T = 870\text{--}920\text{ K}$ в течение 1.5 h, затем охлаждали на воздухе и декантировали в воде, а затем промывали разбавленной (1–2 wt.%) соляной кислотой и снова промывали водой. Полученный порошок сушили при температуре около 370 К на открытом воздухе. Часть порошков № 1 и 3 обрабатывали дополнительно концентрированной соляной кислотой и промывали водой в течение 3 h. Эти образцы обозначены как образцы № 2 и 4 соответственно.

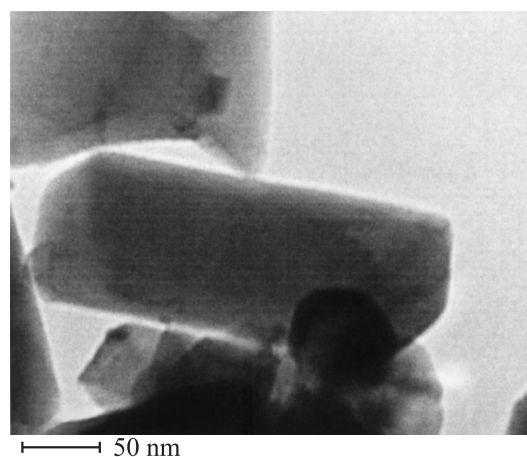
Исследование морфологии (размера и формы частиц) порошка проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе MET JEOL-2000 EX-II при 200 kV. Для подготовки проб использовали метод суспензий. Мелкодисперсный порошок диспергировался в этаноле. Одна-две капли суспензии с помощью пипетки наносились на электронно-микроскопическое сито с очень тонкой полимерной подкладкой, которое затем высушивалось. После этого сито с пробой помещалось в специальный держатель для установки в микроскоп для соответствующих измерений.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре Radiopan SE/X 2544 (Польша) в трехсантиметровом диапазоне длин волн в температурном интервале 77–620 К. Использовалась 100 kHz-модуляция магнитного поля. Измерения при $T = 77\text{ K}$ проводились в малогабаритном кварцевом дьюаре. Температуры в интервале 120–620 К достигались продувкой паров азота через резонатор. Контроль температуры осуществлялся платиновым термометром сопротивления с точностью до 1 К.

3. Результаты и их обсуждение

Масса исследованных образцов и соответствующая концентрация $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в солевой фазе приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена электронная микрофотография порошка. Хорошо видно, что форма частицы продолговатая — в виде параллелепипеда, имеющего в поперечном сечении квадрат со стороной около 60 nm. Продольный размер частицы 100–150 nm. На рис. 2 представлены спектры ЭПР всех исследованных образцов при $T = 290\text{ K}$. Условия записи одинаковы, масса образцов учитывалась при расчетах. Линия А является сигналом от ионов Fe^{3+} , находящихся в стекле ампулы, в которую помещался исследуемый порошок. Как видно, для всех образцов регистрируется широкий сигнал, состоящий, вероятно, из нескольких линий. Две наиболее интенсивные линии этого сигнала (линии I и II) проявляются для образца № 5 (рис. 2, b). Аналогичный широкий сигнал был ранее зарегистрирован в спектре нелегированного нанопорошка KTaO_3 . Его характеристики и температурное поведение детально изучены в работах [2,3], где предполагается, что это сигнал ферромагнитного резонанса (ФМР), относящийся к поверхностным дефектам, которые образованы ионами железа и кислородными вакансиями. Расчет интегральной интенсивности широкого сигнала, зарегистрированного в образцах $\text{KTaO}_3:\text{Mn}$, с учетом их массы показывает, что самая

**Рис. 1.** Электронная микрофотография порошка $\text{KTaO}_3:\text{Mn}$.

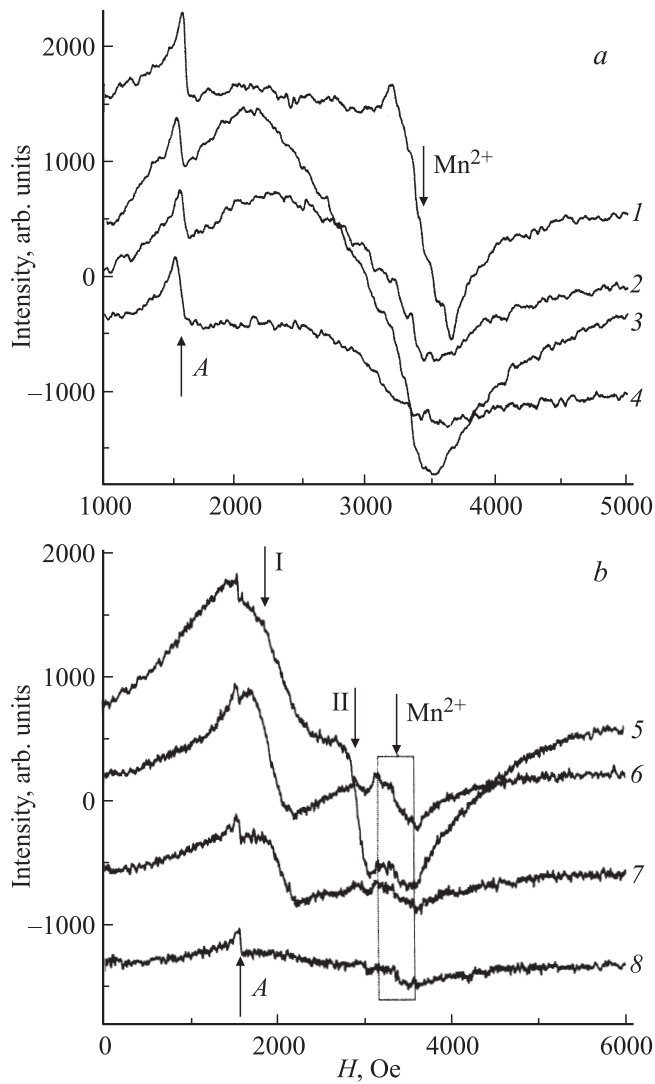


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов № 1–4 (а) и № 5–8 (б), измеренные при $T = 290$ К (на частотах $\nu = 9370$ и 9388 МГц соответственно). Номера кривых соответствуют номерам образцов. Прямоугольником выделены линии ЭПР индивидуальных ионов Mn^{2+} (на рис. 5 спектры ЭПР индивидуальных ионов Mn^{2+} в образцах № 6 и 8 представлены в увеличенном виде).

большая интенсивность наблюдается в образце № 3. Этот образец наиболее сильно легирован марганцем. А наименьшая интенсивность отмечается в образце № 8, концентрация марганца в котором самая низкая. Такая очевидная зависимость между интенсивностью широкого сигнала и концентрацией марганца указывает на тенденцию к кластеризации легирующего компонента в данном материале. Поскольку ион Mn^{2+} обладает магнитным моментом и относится к элементам с незаполненной $3d$ -оболочкой, он может создавать дальний магнитный порядок при достаточно высокой концентрации; следовательно данный широкий сигнал также может представлять собой сигнал ФМР. Спектр ЭПР

индивидуальных ионов Mn^{2+} , представляющий собой характерную шестерку линий сверхтонкой структуры, наблюдается в образцах № 1, 5–8, т.е. при легировании с содержанием нитрита марганца в расплаве 15 mol.% и менее. При более интенсивном легировании (образец № 3) диполь-дипольное и обменное взаимодействие между ионами марганца приводит к столь сильному уширению линий сверхтонкой структуры, что спектр индивидуальных ионов Mn^{2+} становится неразрешимым. Отметим, что после промывания образцов концентрированной соляной кислотой (ср. попарно спектры образцов № 1, 2 и 3, 4 на рис. 2, а) интенсивность спектра ФМР существенно уменьшается, а спектр Mn^{2+} вообще не регистрируется, что свидетельствует о поверхностной природе обоих видов центров.

Теоретическое описание экспериментальных спектров, полученных для образцов № 5, 6 и 8, представлено на рис. 3. Спектр состоит из трех широких спектральных линий и двух узких. Самый широкий сигнал, $\Delta H_{pp} = 1400$ Ое (обозначим его I), по интегральной интенсивности на два порядка больше остальных линий, сдвинут по частоте в сторону низких полей ($H_{res} = 2450$ Ое) и имеет ширину на порядок больше ширины двух других широких линий. Совокупность этих свойств указывает на то, что данный сигнал относится к ферромагнитному поглощению. Два других широких сигнала (обозначим их II и III) имеют ширины линий 200 и 400 Ое, их интегральная интенсивность значительно меняется с концентрацией марганца. В табл. 2 приведены параметры каждой линии. Видно, что при минимальном легировании все три линии имеют наименьшую интенсивность. Затем при росте концентрации марганца (образец № 6) интенсивности линий I и II увеличиваются незначительно, в то время как интенсивность линии III увеличилась сильно. При дальнейшем

Таблица 2. Теоретические параметры линий спектров образцов № 5, 6 и 8

Линии спектра	Образец № 5	Образец № 6	Образец № 8
Пиковая интенсивность линии I_{pp} , arb.units			
I	1200	250	140
II	430	60	60
III	270	700	40
Mn^{2+}	300	280	130
Ширина линии ΔH , Ое			
I	1400	1300	1300
II	250	150	120
III	400	400	400
Mn^{2+}	350	375	435
g-фактор			
I	2.7375	2.7375	2.7375
II	2.2813	2.2813	2.2621
III	3.5300	3.5300	3.5300
Mn^{2+}	1.9843	1.9873	1.9991

возрастании количества марганца (образец № 5) линии I и II резко увеличиваются, а линия III уменьшается по интенсивности. Мы полагаем, что линии II и III отражают образование суперпарамагнитных нанокласте-

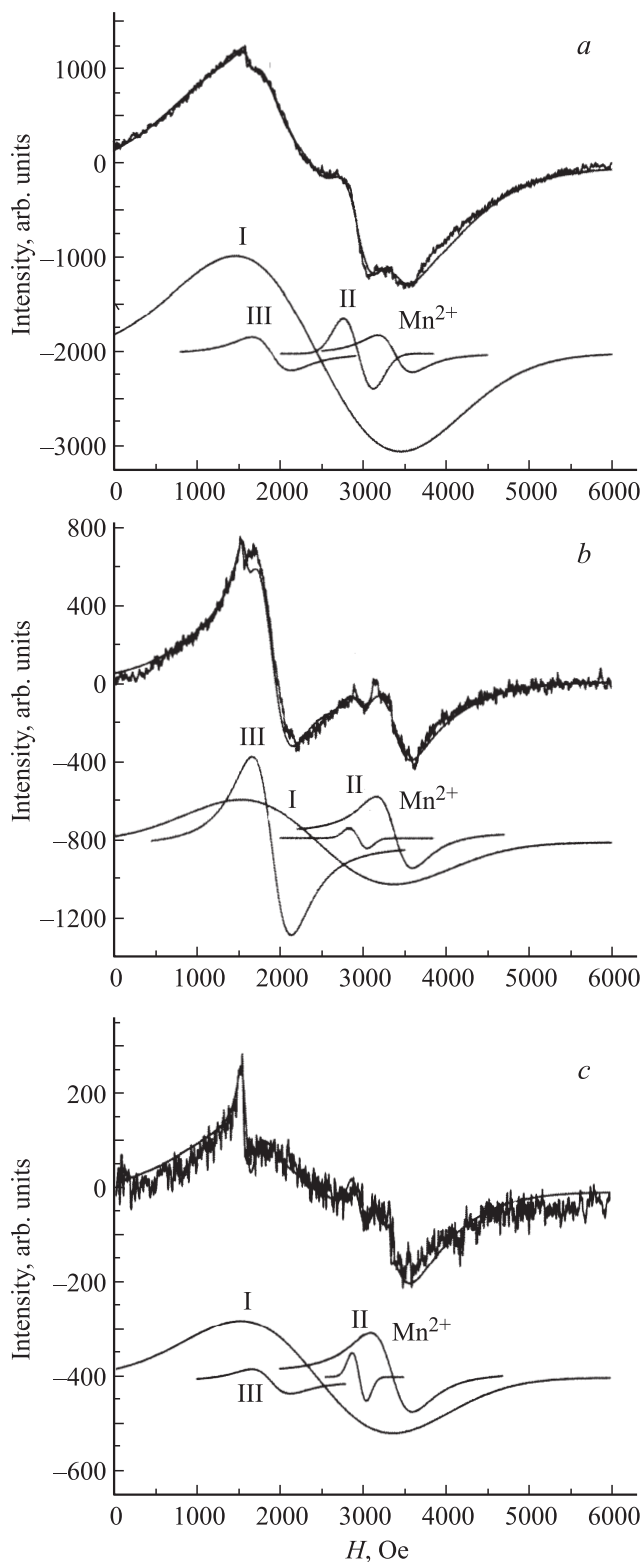


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические спектры ЭПР образцов № 5 (a), 6 (b) и 8 (c).

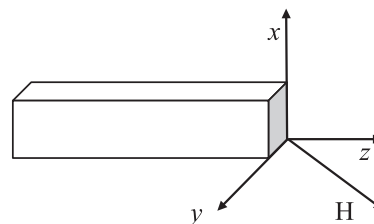


Рис. 4. Геометрия частицы и связанная с ней система координат, используемые в расчетах. Показано произвольное положение внешнего магнитного поля H .

ров. Учитывая геометрию наночастиц, оценим величину намагниченности ферромагнитно упорядоченного порошкового образца. Для этого рассмотрим частицу в форме прямоугольного параллелепипеда и связанную с ней систему координат, представленную на рис. 4. Свободная энергия образца с ферромагнитными частицами, находящегося во внешнем магнитном поле, состоит из трех слагаемых — энергии Зеемана (E_Z), энергии поля размагничивания (E_d) и энергии анизотропии (E_a) [13]:

$$E = E_Z + E_d + E_a, \tag{1}$$

где $E_Z = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}$; $E_d = 0.5BI(n_x m_x^2 + n_y m_y^2 + n_z m_z^2)$; $E_a = K(\mathbf{m} \cdot \mathbf{z})^4$. Здесь \mathbf{H} — вектор магнитного поля с компонентами $\{H \sin \theta_H \cos \varphi_H, H \sin \theta_H \sin \varphi_H, H \cos \theta_H\}$; I — намагниченность, $\mathbf{m}(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ — единичный вектор намагниченности, $B = 4\pi I$ — поле размагничивания; n_x, n_y, n_z — размагничивающие факторы; в E_a учтен только параметр анизотропии K для кристалла кубической симметрии с осью легкого намагничивания \mathbf{z} . Размагничивающие факторы в нашей геометрии будут рассчитываться согласно [14] как для трехосного эллипсоида

$$n_i = 0.5l_1 l_2 l_3 \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\xi + l_i^2)(\xi + l_1^2)^{1/2}(\xi + l_2^2)^{1/2}(\xi + l_3^2)^{1/2}}. \tag{2}$$

Здесь $i = x, y, z$, а l_1, l_2 и l_3 — размеры частицы вдоль осей x, y и z . Подставляя размеры $60 \times 60 \times 150$ nm, имеем $n_x = n_y = 0.43, n_z = 0.14$.

Равновесная ориентация намагниченности по отношению к внешнему магнитному полю определяется из равенства нулю первой производной свободной энергии E

$$\frac{\partial E(\theta, \varphi, \theta_H, \varphi_H)}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial E(\theta, \varphi, \theta_H, \varphi_H)}{\partial \varphi} = 0. \tag{3}$$

Если считать, что $2K/I$ и $4\pi I \ll H$, то можно полагать, что $\varphi_H = \varphi$ и $\theta_H = \theta$.

Значения резонансного магнитного поля определяются из решения следующего уравнения, содержащего вторые производные свободной энергии [15]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{I^2 \sin^2 \theta} \left[\frac{\partial^2 E}{(\partial \theta)^2} \frac{\partial^2 E}{(\partial \varphi)^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right]. \tag{4}$$

Принимая во внимание (3), уравнение (4) можно переписать в виде

$$(\omega/\gamma)^2 = (H_{\text{res}} + f_1)(H_{\text{res}} + f_2). \quad (5)$$

Здесь ω — частота резонанса, H_{res} — резонансное поле. В нашем случае $\omega/\gamma = 0.3354 \text{ T}$, а функции f_1 и f_2 определяются следующим образом:

$$f_1 = 1.16\pi I \cos 2\theta + 0.25A_c \\ \times [4 \cos 4\theta + 4 \sin^2 \theta \cos 2\theta \sin^2 2\varphi + 2 \sin^2 2\varphi \sin^2 2\theta],$$

$$f_2 = A_c \sin^2 \theta \cos 4\varphi,$$

где $A_c = 2K/I$ — поле анизотропии.

После усреднения по всем ориентациям магнитного поля относительно координатных осей, связанных с наночастицами, получаем

$$\langle f_1 \rangle = 0.39\pi I - A_c/15,$$

$$\langle f_2 \rangle = 0.$$

Подставляя экспериментальное значение резонансного поля $H_{\text{res}} = 2450 \text{ Oe}$, находим $0.39\pi I - A_c/15 = 1808 \text{ Oe}$. Полагая второе слагаемое в левой части равенства пренебрежимо малым, можно считать, что величина намагниченности составляет $I = 210 \text{ emu/g}$. Конечно, это только оценочная величина. Для более точного определения параметров ферромагнетизма в данном материале необходимо провести дополнительные температурные измерения спектров ФМР, а также измерения статической магнитной восприимчивости. Такое исследование выходит за рамки настоящей работы и может стать предметом следующей публикации.

Из образцов № 1, 5–8 (рис. 1), в которых регистрируется спектр индивидуальных ионов Mn^{2+} , ширина линии сверхтонкой структуры может быть исследована только для тех образцов, в которых содержание нитрата марганца меньше 10 mol.%. Поэтому далее будем анализировать и сравнивать параметры сверхтонкой структуры в образцах № 6 и 8.

Парамагнитные ионы Mn^{2+} , имеющие электронную конфигурацию $3d^5$, находятся в ${}^6S_{5/2}$ -состоянии и имеют электронный спин $S = 5/2$. Поэтому в ЭПР-экспериментах на упорядоченных кристаллических структурах обычно наблюдаются пять линий переходов с $\Delta M = \pm 1$: $M = -5/2 \leftrightarrow M = -3/2$; $M = -3/2 \leftrightarrow M = -1/2$; $M = -1/2 \leftrightarrow M = 1/2$; $M = 1/2 \leftrightarrow M = 3/2$ и $M = 3/2 \leftrightarrow M = 5/2$. При этом каждая из пяти линий тонкой структуры состоит из шести линий, образующихся в результате взаимодействия валентных электронов иона Mn^{2+} с ядром ${}^{55}\text{Mn}$, имеющим ядерный спин $I = 5/2$. В порошках необходимо провести усреднение по ориентациям главной оси кристаллического поля относительно направления магнитного поля. Проведем

сравнительный анализ параметров спектров Mn^{2+} , наблюдаемых на образцах № 6 и 8. Оба спектра описаны спин-гамильтонианом аксиальной симметрии

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}} + D(\hat{S}_z^2 - 1/3S(S+1)) + A\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{I}}. \quad (6)$$

Энергии в нулевом и первом порядках теории возмущений после ориентационного усреднения оказываются совпадающими для всех пяти переходов тонкой структуры и наблюдались бы как один переход $M = 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$. Однако учет второго порядка теории возмущений приводит к тому, что из частот пяти переходов различными оказываются только три: $M = 5/2 \leftrightarrow M = 3/2$; $M = 3/2 \leftrightarrow M = 1/2$; $M = 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$. Расщепление этих переходов определяется величиной поправки второго порядка теории возмущений по константам кристаллического поля и сверхтонкого взаимодействия. Частоты всех переходов описываются формулой

$$\omega_{M,M'} = \omega_0 + Am + c_{M,M'}D^2/(\omega_0 + Am) \\ + (1/4)A^2(I^2 + 2I - m^2)/(\omega_0 + Am), \quad (7)$$

где $c_{5/2 \leftrightarrow 3/2} = 58/15$; $c_{3/2 \leftrightarrow 1/2} = -1/30$; $c_{1/2 \leftrightarrow -1/2} = -4/3$; A — константа сверхтонкого взаимодействия, m — проекция ядерного спина и соответствующий переход сверхтонкой структуры спектра, $I = 5/2$ — спин ядра Mn^{2+} .

Таким образом, определены следующие параметры спин-гамильтониана (6): $g = 1.9815$, $D = 0.0020 \text{ cm}^{-1}$, $A = 79 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для образца № 6 и $g = 2.0022$, $D = 0.0170 \text{ cm}^{-1}$, $A = 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для образца № 8. Видно, что и константа сверхтонкого взаимодействия A , и фактор спектроскопического расщепления g у этих образцов различаются. Ширина линии сверхтонкого взаимодействия также меняется от $\Delta H_{pp} = 80 \text{ Oe}$ в образце № 6 до $\Delta H_{pp} = 20 \text{ Oe}$ в образце № 8. Увеличение ширины линии с ростом концентрации марганца свидетельствует об усилении магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Уменьшение же константы сверхтонкого взаимодействия и значения g -фактора является следствием обменного взаимодействия между ближайшими ионами марганца из-за их повышенной концентрации в порошке № 6 по сравнению с порошком № 8 [16]. Отметим, что в образцах № 6–8 наблюдается также сигнал ЭПР при $g = 2.002$, связанный, вероятнее всего, с присутствием в материале ионов Fe^{3+} , которые являются неконтролируемой примесью (рис. 5). Также отметим, что угловой зависимости спектра ЭПР во всех исследуемых образцах не наблюдалось.

Теперь сравним спектр ЭПР Mn^{2+} в нанопорошке KTaO_3 со спектром в монокристаллическом KTaO_3 . Спектр ЭПР индивидуальных ионов Mn^{2+} в монокристаллах KTaO_3 описывается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии [17]

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}} + D(\hat{S}_z^2 - 35/12) + A_{\parallel}\hat{S}_z\hat{I}_z + A_{\perp}(\hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y) \quad (8)$$

с параметрами $g = 2.000$, $D = 0.1470 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\parallel} = -86 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = -84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

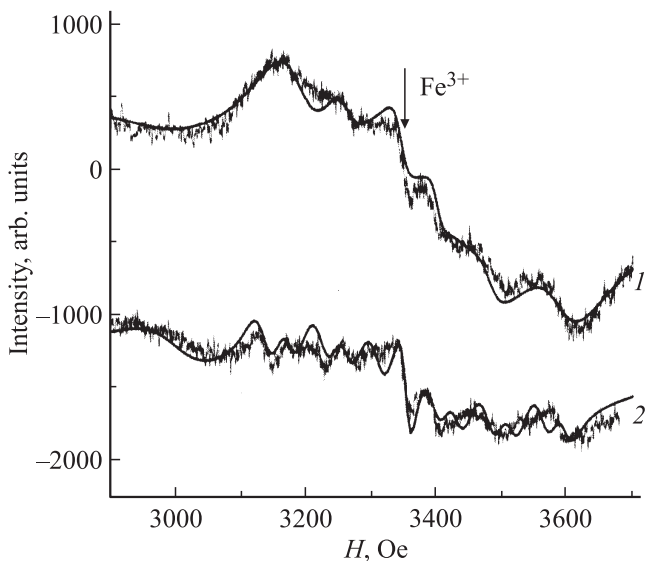


Рис. 5. Экспериментальные и теоретические спектры ЭПР Mn^{2+} , полученные на образцах № 6 (1) и 8 (2). Экспериментальные спектры получены в режиме накопления.

Сначала предполагалось, что ион Mn^{2+} замещает ион Ta^{5+} с образованием в ближайшем окружении вакансии кислорода, в результате чего возникает аксиальный центр ион Mn^{2+} — вакансия O^{2-} [17,18]. Более поздние исследования привели к другой модели аксиального центра: ион Mn^{2+} замещает ион K^+ и из-за большого различия ионных радиусов Mn^{2+} ($R_{\text{Mn}^{2+}} = 0.8 \text{ \AA}$) и K^+ ($R_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$) смещается из centrosymmetric положения вдоль одного из направлений типа [100]. В результате образуется диполь, реориентирующейся между эквивалентными положениями. Релаксационные характеристики этого диполя были установлены на основе диэлектрических измерений и данных ЭПР. Так, исходя из температурной зависимости ширины линии ЭПР Mn^{2+} , полученной на кристаллах $\text{KTaO}_3:0.01 \text{ at.\% Mn}$, были найдены следующие параметры: частота релаксации $\tau^{-1} = 2(2) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [19] и энергия потенциального барьера $E = 0.104(4) \text{ eV}$.

Нами были проведены измерения ширины линии сверхтонкой структуры спектра ЭПР Mn^{2+} образца № 8 в температурном интервале 77–350 К. Установлено, что ширина линии не меняется. Этот результат может указывать на отсутствие реориентации ионов Mn^{2+} в нашем материале. Такая ситуация возможна, если ион Mn^{2+} является статической примесью. Например, он занимает centrosymmetric положение, не смещаясь из узла K^+ или Ta^{5+} , который он замещает. Учитывая, что радиус иона Ta^{5+} ($R_{\text{Ta}^{5+}} = 0.68 \text{ \AA}$) ближе к ионному радиусу Mn^{2+} , чем радиус иона K^+ , мы полагаем, что Mn^{2+} располагается в узлах Ta^{5+} . Компенсатором заряда в этом случае может быть вакансия кислорода, которая будет понижать локальную симметрию парамагнитного центра с кубической до аксиальной.

На рис. 5 приведены спектры, полученные экспериментально на образцах № 6 и 8, и спектры, рассчитанные теоретически. При расчете последних использовались ширины линий сверхтонкого расщепления, полученные из эксперимента (20 и 80 Oe соответственно), и лоренцева форма линии. Таким образом, в нанопорошке KTaO_3 константа сверхтонкого взаимодействия A практически такая же, как и в монокристалле. Значение же константы аксиального кристаллического поля D в нанопорошке существенно меньше, что указывает на значительное уменьшение степени аксиальности парамагнитного центра Mn^{2+} . Вероятно, в этом случае компенсатор заряда находится дальше от иона Mn^{2+} , чем в случае монокристалла. В [20] ненулевое значение константы D рассматривается как результат электрополевого эффекта в ЭПР. Тогда компенсатор заряда будет источником этого внутрикристаллического электрического поля E . В [21] предлагается следующее рассмотрение такой ситуации. При centrosymmetric местоположении парамагнитной примеси, т. е. в узле с центром инверсии, отсутствует линейный и остается только квадратичный электрополевого эффект. Поэтому имеем

$$D_i = \alpha E_i^2 = k(\epsilon(r_i)r_i^2)^2, \quad (9)$$

где $i = 1, 2$ для монокристаллического образца и нанопорошка соответственно, α — константа электрического поля спин-гамильтониана, ϵ — диэлектрическая проницаемость; r — расстояние от примеси до компенсатора, k — определенный коэффициент, его значение несущественно для данного рассмотрения. Из уравнения (9) получаем

$$r_2 = r_1(\epsilon(r_1)/\epsilon(r_2))^{1/2}(D_1/D_2)^{1/4}. \quad (10)$$

Если рассматривать модель аксиального центра, в которой ион Mn^{2+} располагается в узле Ta^{5+} и образуется вакансия кислорода в качестве компенсатора заряда, то расстояние r_1 составляет $1/2a$, где a — постоянная решетки KTaO_3 . Примем, согласно [22], $\epsilon(r_1)/\epsilon(r_2) \approx 1$. Тогда, подставляя $D_1 = 0.1470 \text{ cm}^{-1}$ и $D_2 = 0.0170 \text{ cm}^{-1}$ в уравнение (10), получаем $r_2 = 1.72r_1 = 0.86a$ для образца № 8. Таким образом, в нанопорошке с наименьшей концентрацией марганца компенсатор заряда будет находиться во второй координационной сфере относительно парамагнитного иона. Поскольку в образце № 6 аксиальная константа D меньше, чем в образце № 8, компенсатор будет находиться дальше, т. е. $r_2 = 2.93r_1 = 1.47a$ для образца № 6. Здесь мы можем предполагать два варианта компенсации заряда. Первый — это все та же вакансия кислорода, которая находится от парамагнитного центра дальше в нанопорошке, чем в монокристалле. Вторым вариантом может быть влияние самой поверхности наночастицы, т. е. наличие оборванных связей и/или других дефектов. В этом случае получается, что индивидуальные ионы Mn^{2+} находятся на расстоянии $r > 0.5 \text{ nm}$ ($a = 3.988 \text{ \AA}$ [12])

от поверхности частицы. В обоих вариантах ионы Mn^{2+} не проникают в глубь кристаллитов, а располагаются недалеко от поверхности. Такое отличие легирования нанопорошка от монокристалла может быть связано с более высоким потенциалом (энергией активации) диффузии в наноматериале, который создается из-за повышенной концентрации дефектов вблизи поверхности. Отсутствие сдвига спектра Mn^{2+} в локальном поле ферромагнетика подтверждает тот факт, что ионы марганца локализованы в приповерхностной области наночастиц, т.е. в области поля размагничивания.

4. Заключение

В нанопорошках $KTaO_3:Mn$, исследуемых в настоящей работе, в отличие от монокристаллических образцов $KTaO_3:Mn$ местоположение марганца в решетке имеет ряд особенностей. Во-первых, ионы Mn^{2+} находятся вблизи поверхности, не проникая в глубь кристаллитов. Во-вторых, при интенсивном легировании ионы Mn^{2+} склонны к образованию кластеров. Таким образом, в материале присутствуют области, обогащенные и обедненные марганцем, т.е. распределение марганца является довольно неоднородным. Анализ спектров ЭПР нанопорошков, легированных различным количеством марганца, показал, что индивидуальные не взаимодействующие между собой ионы Mn^{2+} присутствуют в материале при легировании нитратно-гидроксидными расплавами, содержащими менее 5 mol.% $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. При содержании нитрата марганца от 5 до 15 mol.% в полученных образцах проявляется сначала диполь-дипольное, а затем и обменное взаимодействие между ближайшими ионами Mn^{2+} , а при более высоком содержании (20 mol.%) обменное взаимодействие полностью „замывает“ сверхтонкую структуру спектра. Кроме того, в образцах, полученных при содержании нитрида марганца 15 mol.% и выше, сильно увеличивается интенсивность линии ФМР, что свидетельствует о появлении дальнедействующего магнитного упорядочения. Также установлено, что в нанопорошках $KTaO_3:Mn$ ионы Mn^{2+} располагаются в статических структурных позициях. Вероятно, они занимают центросимметричные положения, замещая ионы Ta^{5+} , с образованием компенсатора заряда в виде вакансии кислорода. Установлено, что компенсатор заряда в нанопорошке находится дальше от иона Mn^{2+} , чем в монокристалле, в результате чего аксиальная константа D существенно уменьшается.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 286.
- [2] I.S. Golovina, S.P. Kolesnik, I.N. Geifman, A.A. Andriiko. *Ferroelectrics* **416**, 1 (2011); 133: 10.1080/00150193.2011.577984.
- [3] I.S. Golovina, S.P. Kolesnik, V. Bryksa, V. Strelchuk, I.B. Yanchuk, I.N. Geifman, S.A. Khainakov, S.V. Svechnikov, A.N. Morozovska. <http://arxiv.org/abs/1012.2295>.
- [4] R. Ramesh, N.A. Spaldin. *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
- [5] H. Schmid. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434 201 (2008).
- [6] K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren. *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
- [7] M. Mostovoy, S.W. Cheong. *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- [8] N.H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brizé. *Phys. Rev. B* **73**, 132 404 (2006).
- [9] V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 165 704 (2008).
- [10] W. Kleemann, S. Bedanta, P. Borisov, V.V. Shvartsman, S. Miga, J. Dec, A. Tkach, P.M. Vilarinho. *Eur. Phys. J. B* **71**, 407 (2009).
- [11] V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. *J. Appl. Phys.* **107**, 103 926 (2010).
- [12] I.V. Kovalenko, L.V. Chernenko, S.A. Khainakov, A.A. Andriiko, V.I. Lisin. *Chem. Met. Alloys* **1**, 293 (2008).
- [13] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Наука, М.* (1971).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред. Наука, М.* (1982). 620 с.
- [15] J.O. Artman. *Phys. Rev.* **105**, 62 (1957).
- [16] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М.* (1972). С. 144.
- [17] D.M. Hannon. *Phys. Rev. B* **3**, 2153 (1971).
- [18] И.П. Быков, И.Н. Гейфман, М.Д. Глинчук, Б.К. Круликовский. *ФТТ* **22**, 2144 (1980).
- [19] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, M. Savinov, Z. Trybula. *Phys. Rev. B* **61**, 3897 (2000).
- [20] А.Б. Ройцин. *УФН* **105**, 677 (1971).
- [21] V.M. Maevskii, E.V. Mozdor, A.B. Roitsin, N.I. Vitrikhovskii, E.R. Zusmanov. *Appl. Magn. Reson.* **18**, 549 (2000).
- [22] M. Asuma. *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 198 (1964).