

ЯМР Li^7 В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С РАЗНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ

© В.Т.Габриелян, В.С.Касперович, С.А.Климко, Е.В.Чарная

Научно-исследовательский институт физики
при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Петродворец, Россия
(Поступила в Редакцию 14 декабря 1995 г.)

Кристаллы ниобата лития находят широкое применение в различных областях приборостроения, в частности, благодаря своим электрооптическим, пьезоэлектрическим и пироэлектрическим свойствам [1-3].

Хорошо известно, что эти и многие другие физические свойства кристаллов ниобата лития существенно зависят от степени стехиометрии, которая определяется относительной концентрацией ионов лития и ниобия [1,4]. Так, например, в зависимости от состава смещаются температура Кюри [4], край оптического поглощения [5], происходят изменения рефрактивных свойств [6], а также зарядовой подвижности [7]. Однако, несмотря на то что для изучения роли нестехиометрии использовались различные методы, ЯМР применялся значительно реже, хотя этот метод является очень эффективным при изучении микроструктуры кристаллов, распределения внутрикристаллических полей, степени совершенства кристаллической решетки. Большинство работ по ЯМР Li^7 и Nb^{93} в ниобате лития посвящено изучению кристаллов конгруэнтного состава (см. [8,9] и ссылки в них), при этом измерения температурных зависимостей спектров ЯМР производились только в работе [8]. Исследования ЯМР лития в образце ниобата лития неконгруэнтного состава, близкого к стехиометрическому, проводились в широком температурном интервале в единственной работе [10].

Настоящая работа посвящена изучению температурных зависимостей квадрупольного расщепления ЯМР линий Li^7 в кристаллах ниобата лития с различной нестехиометрией.

Исследуемые кристаллы ниобата лития были выращены методом Чохральского из расплава с фактором нестехиометрии R , задаваемым соотношением лития и ниобия ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$), равным 0.95 (образец № 1) и 1.2 (образец № 2). Эти значения R в расплаве приводят к следующим значениям фактора нестехиометрии в выращенных кри-

сталлах [1,11]: $R = 0.95$ в образце № 1 (конгруэнтный состав) и $R = 1.01$ в образце № 2 (состав, близкий к стехиометрическому).

Образцы имели вид пластин, вырезанных перпендикулярно оси c , с площадью сечения 1 cm^2 и толщиной 2–3 мм. Ориентация оси c в кристалле определялась методом рентгеноструктурного анализа с точностью до $15'$.

В гексагональном представлении ячейка ниобата лития (пространственная группа $R3c$ [12–14]) содержит шесть формульных единиц, при этом все ионы лития и ниобия находятся в магнитно-эквивалентных положениях. Ионы лития лежат на оси третьего порядка; следовательно, параметр асимметрии тензора градиентов электрического поля (ГЭП) η на ядрах лития равен нулю. Спин ядра $\text{Li}^7 I = 3/2$, поэтому спектр ЯМР Li^7 при произвольной ориентации состоит из центральной линии (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) и двух симметрично расположенных сателлитов, соответствующих переходам $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$. Частота расщепления сателлитов $\Delta\nu$ дается выражением [15]

$$\Delta\nu = \frac{e^2 q Q}{2h} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где θ — угол между направлением внешнего магнитного поля \mathbf{V}_0 и главной осью градиента электрического поля, совпадающей с кристаллографической осью c , eQ — квадрупольный момент ядра, eq — главная компонента тензора ГЭП, h — постоянная Планка.

Спектры ЯМР ядер лития снимались на промышленном спектрометре широких линий РЯ-2301, частота резонанса составляла 11 МГц. Основные измерения проводились при установке оси c кристалла вдоль направления внешнего магнитного поля, так как при этом наблюдается максимальное расщепление сателлитов и повышается точность определения константы $e^2 q Q$. Кроме того, для повышения точности измерений $e^2 q Q$ и уменьшения погрешности, связанной с установкой кристалла в магнитном поле, снималась ориентационная зависимость сдвигов линий ЯМР Li^7 при вращении кристалла в плоскости (100) в пределах 180° . Для подтверждения того, что параметр асимметрии тензора ГЭП в позициях лития равен нулю, производились измерения расщепления линий спектра при $c \parallel \mathbf{V}_0$ и $c \perp \mathbf{V}_0$. Температура изменялась в диапазоне от 290 до 600 К. Точность температурной стабилизации составляла 1 К. Для устранения влияния наводок, обусловленных пирозффектом, исследуемые образцы нагревались со скоростью, не превышавшей $20^\circ/\text{h}$ и перед каждым измерением образцы выдерживались при постоянной температуре в течение часа.

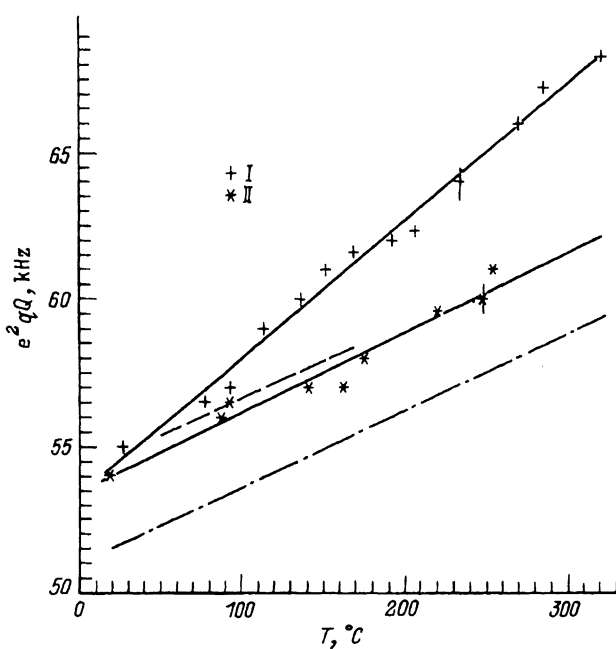
Результаты проведенных измерений показали, что при комнатной температуре в обоих образцах независимо от фактора нестехиометрии константы $e^2 q Q$ совпадают в пределах экспериментальной погрешности и равны $54 \pm 1 \text{ kHz}$ для образца № 1 и $55 \pm 1 \text{ kHz}$ для образца № 2. Отметим, что, как и следует из симметрии кристаллов ниобата лития, параметр асимметрии тензора ГЭП оказался равен нулю. Для сравнения с данными других исследований полученные нами значения константы квадрупольной связи приведены в таблице наряду со значениями, измеренными в монокристаллических образцах в работах [8,10,16–18].

Константы квадрупольной связи
при комнатной температуре для
кристаллов с разной стехиометрией.

R в шихте	e^2qQ , kHz	Литературная ссылка
0.95	55.0 ± 0.2	[8]
1.05	53.8 ± 0.5	[10]
0.95	55.2 ± 0.4	[16]
0.95	53	[17]
Состав не приведен	55 ± 1	[18]
0.95	54 ± 1	Наст. раб.
1.2	55 ± 1	Наст. раб.

Как видно из таблицы, значения константы квадрупольной связи, определенные разными авторами для кристаллов различной нестехиометрии, практически совпадают при комнатной температуре. Таким образом, изменение состава кристалла от конгруэнтного к стехиометрическому не сказывается на величинах градиентов внутренних кристаллических электрических полей, хотя другие физические параметры изменяются весьма существенно [1]. Результаты проведенных нами исследований температурных зависимостей константы квадрупольной связи приведены на рисунке. Как видно из рисунка, в обоих кристаллах e^2qQ в пределах экспериментальной погрешности линейно возрастает с увеличением температуры. Однако коэффициенты линейной регрессии отличаются приблизительно в 2 раза и равны 0.026 ± 0.001 и 0.047 ± 0.001 kHz/K для образцов № 1 и 2 соответственно. Из полученных результатов следует, что, хотя при комнатной температуре различия в нестехиометрии практически не сказываются на величине градиентов внутрикристаллических электрических полей, температурные их изменения оказываются различными. Для сравнения на рисунке приведены также температурные зависимости e^2qQ , заимствованные из работ других авторов [8,10]. В работе [8] исследовался методом ЯМР образец ниобата лития конгруэнтного состава, что соответствует $R = 0.95$ как в расплаве, так и в кристалле [4]. Видно, что наклон температурной зависимости e^2qQ совпадает в пределах погрешности при температурах выше 324 К с полученным нами для образца конгруэнтного состава. Такой же наклон, согласно [10], имеет график зависимости e^2qQ от температуры для образца, выращенного из расплава с $R = 1.05$, что, как следует из работы [4], приводит к образованию кристалла с небольшим дефицитом лития. Из сравнения графиков, приведенных на рисунке, следует, что температурная зависимость e^2qQ для стехиометрического кристалла резко отличается от соответствующих зависимостей для кристаллов с дефицитом лития различной степени.

Наблюдаемая значительная температурная зависимость константы квадрупольной связи не может являться следствием температурных изменений параметров решетки, так как коэффициенты линейного



Температурные зависимости константы квадрупольной связи $e^2Qq \text{ Li}^7$ в кристаллах ниобата лития с различной нестехиометрией.

I и II — экспериментальные значения констант квадрупольной связи для образцов № 1 и 2 соответственно. При температурах 249 и 235° С вертикальной чертой указана погрешность измерения. Сплошные линии — температурные зависимости константы квадрупольной связи для образцов № 1 и 2, соответствующие коэффициентам линейной регрессии. Штриховая и штрихпунктирная линии — температурные зависимости констант квадрупольной связи, взятые из работ [8] и [10] соответственно.

расширения в исследуемом температурном интервале не превышают $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [19]. Как обсуждалось в [10], наблюдаемая температурная зависимость e^2qQ также не может быть связана с перераспределением электронной плотности, поскольку оно должно сказываться на оптических и диэлектрических свойствах, а возможно, и на длине связи Nb—O, что не подтверждается экспериментом.

В работах [8,10] было выдвинуто предположение, что сильная температурная зависимость e^2qQ для ионов лития в кристаллах ниобата лития обусловлена значительным смещением при повышении температуры среднестатистического положения ионов лития на оси с относительно плоскостей, образованных ионами кислорода. В рамках подобного предположения полученные нами различия в температурной зависимости для конгруэнтного и близкого к стехиометрическому составов свидетельствуют о различии коэффициента температурного смещения ионов лития в исследованных образцах приблизительно в 2 раза. Поскольку фазовый переход для кристаллов ниобата лития из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, как известно, связан со смещением подрешеток ионов лития и кислорода [14], то наблюдаемое нами различие коэффициентов линейной регрессии e^2qQ может быть связано с изменением точки Кюри в зависимости от стехиометрии [4].

Список литературы

- [1] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М. (1987). 264 с.
- [2] Holmes R.J., Minford W.J. *Ferroelectrics* **75**, 1, 63 (1987).
- [3] Tomeno I., Matsumura S. *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 1, 163 (1987).
- [4] Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M. *J. Appl. Phys.* **42**, 1846 (1971).
- [5] Foldvary I., Polgar K., Voszka R., Balasanyan R.N. *Cryst. Res. Technol.* **19**, 1659 (1984).
- [6] Malovichko G.I., Grachev V.G., Kokanyan E.P., Schirmer O.F., Betzler K., Gather B., Jeremann F., Klauer S., Schlarb U., Wohlecke M. *Appl. Phys.* **A56**, 103 (1993).
- [7] Асраров Ш., Борисов Б.Ф., Краевский Т., Чарная Е.В. *Электрохимия* **28**, 12, 1826 (1992).
- [8] Яценко А.В. *ФТТ* **37**, 7, 2203 (1995).
- [9] Peterson G.E., Carnevale A. *J. Chem. Phys.* **56**, 4848 (1972).
- [10] Halstead T.K. *J. Chem. Phys.* **53**, 3427 (1970).
- [11] Bergman J.C., Ashkin A., Ballman A.A. *Appl. Phys. Lett.* **12**, 3, 92 (1968).
- [12] Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. *Phys. Chem. Sol.* **27**, 6-7, 997 (1966).
- [13] Abrahams S.C., Hamilton C.W., Reddy J.M. *Phys. Chem. Sol.* **27**, 6-7, 1013 (1966).
- [14] Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. *Phys. Chem. Sol.* **27**, 6-7, 1019 (1966).
- [15] Абрагам А. *Ядерный магнетизм*. М. (1963). С. 551.
- [16] Peterson G.E., Bridenbaugh P.M. *J. Chem. Phys.* **46**, 10, 4009 (1967).
- [17] Богданов В.Л., Леманов В.В., Ключев В.П., Федулов С.А. *ФТТ* **10**, 1118 (1968).
- [18] Choh S.C., Park I.-W., Ahn J.M., Kim I.G., Choi Y.N. *Ferroelectrics* **156**, 255 (1994).
- [19] Жданова В.В., Ключев В.П., Леманов В.В. *ФТТ* **10**, 6, 1725 (1968).