

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СТРУКТУРЫ
МОНОКРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 ПО ДАННЫМ ЯМР ${}^7\text{Li}$

А.В.Яценко

Симферопольский государственный университет,
333036, Симферополь, Украина
(Поступило в Редакцию 4 ноября 1994 г.)

Несмотря на интенсивное изучение монокристаллов ниобата лития различными методами в течение почти 30 лет, многие свойства LiNbO_3 пока еще не получили корректного объяснения. Это относится, в частности, к поведению структуры LiNbO_3 в важной с точки зрения практического применения области температур 293–400 К. ЯМР квадрупольных ядер очень чувствителен к изменению градиента внутрикристаллического электрического поля (ГЭП), а следовательно, к структурным изменениям монокристаллов. Поэтому проведение экспериментов по ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^{93}\text{Nb}$ в широком диапазоне температур дает существенную дополнительную информацию о динамике структуры ниобата лития.

В [1] изучались спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ в поликристаллических образцах LiNbO_3 . Измерения проводились по импульсной методике. Было установлено, что, начиная с $T = 313$ К, спектр ЯМР асимметрично уширяется и с дальнейшим увеличением температуры происходит резкое уширение и усложнение спектра, проявляющееся в появлении новых линий. Отмечаются аномалии вблизи $T = 325$ и 348 К, которые связываются со скачкообразными изменениями параметров кристаллической решетки. В частности, утверждается [1], что значение ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ при $T = 348$ К в несколько раз выше, чем при 293 К.

Следует отметить, что в ранних исследованиях LiNbO_3 методом ЯМР ${}^7\text{Li}$ [2] для диапазона температур $293 \div 900$ К наблюдалось слабое линейное увеличение квадрупольного расщепления спектра при сужении линий, начиная с $T = 450$ К, но не отмечалось возникновения новых линий в спектре ЯМР. Позднее аналогичные исследования были проведены в диапазоне температур $77 \div 293$ К [3], где также был установлен линейный характер зависимости квадрупольного расщепления от температуры. Там же было показано, что спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ имеет более сложный вид, чем считалось ранее, и состоит из пяти линий (рис. 1). Таким образом, налицо явное противоречие между результатами [1] и [2] для одного и того же диапазона изменения температуры. Кроме того, экспериментальные данные в [2] и [3] аппроксимируются разными линейными зависимостями квадрупольного расщепления от температуры.

Для выяснения причин этих противоречий были выполнены эксперименты по изучению ЯМР ${}^7\text{Li}$ в конгруэнтном беспримесном монокристалле LiNbO_3 при $293 < T < 445$ К. Измерения проводились на спектрометре ЯМР с автодинным датчиком при $V_0 = 1.3T$. С целью исключения влияния пирозффекта нагрев кристалла ограничивался скоростью 20 К/ч. Кроме этого, после установления температуры

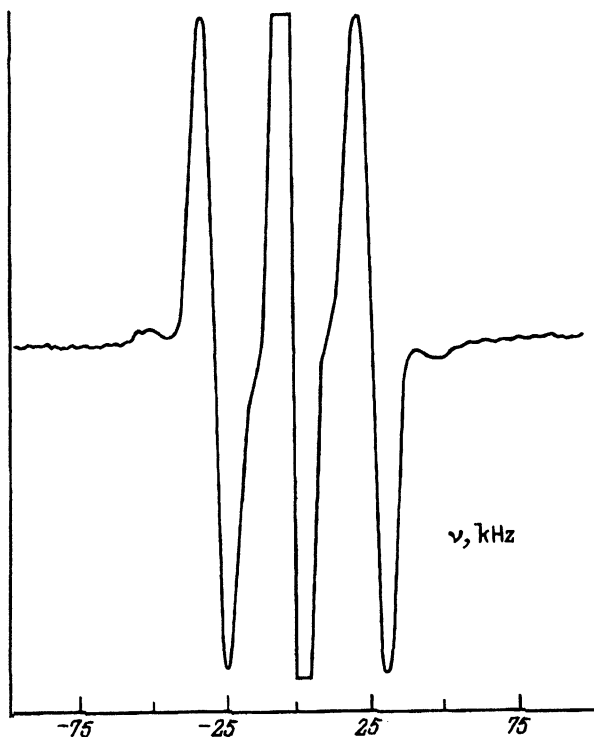


Рис. 1. Дифференциальная форма спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в беспримесном конгруэнтном монокристалле LiNbO_3 при $\theta = 0^\circ$

ν_1 — ларморовская частота.

газовой струи до начала измерений производилось ожидание в течение 30 мин. Нестабильность температуры образца за время проведения эксперимента составляет не более 0.3 К. Для увеличения отношения сигнал/шум использовались методика многократного накопления и цифровая фильтрация спектров ЯМР.

Экспериментальные результаты приведены на рис. 2, где изображена температурная зависимость квадрупольного расщепления $\Delta\nu$ основных линий спектра при $\theta = 0^\circ$ (θ — угол между \vec{B}_0 и осью С кристалла). Проверка показала, что при $T = 77$ и 293 К квадрупольное расщепление для исследуемого образца было в пределах погрешности идентично результатам [3], поэтому эти результаты также представлены на рис. 2. Форма спектра во всем диапазоне исследованных температур была идентичной рис. 1, а ширина линий в пределах погрешности не менялась. Выборочная проверка в диапазоне $320 < T < 440$ К с увеличением отношения сигнал/шум для центральной линии спектра до 400 при диапазоне развертки 500 кГц не подтвердила наличия каких-либо линий, соответствующих результатам [1]. Весьма вероятно, что в [1] имело место некорректное применение импульсной методики ЯМР к столь «неудобному» из-за сильных пьезоэлектрических и акустических свойств объекту, как LiNbO_3 .

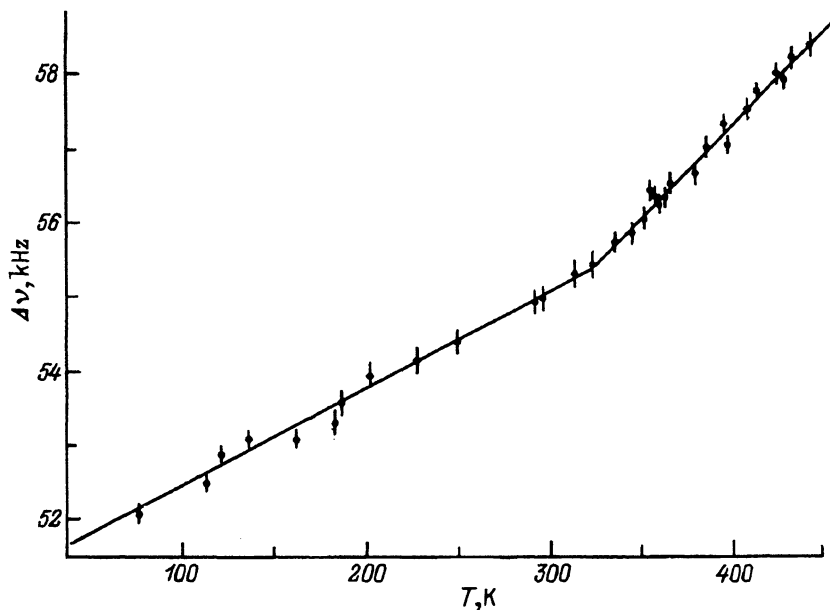


Рис. 2. Температурная зависимость квадрупольного расщепления спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ при $\theta = 0^\circ$.

В первом приближении температурную зависимость $\Delta\nu$ можно аппроксимировать отдельно для участков $T < 315$ К и $T > 330$ К следующим образом: $\Delta\nu = A + BT$. Аппроксимация по методу наименьших квадратов дает следующие значения коэффициентов:

$$A_1 = 51.1 \text{ kHz}, \quad B_1 = 0.0133 \text{ kHz/K}, \quad T < 315 \text{ K},$$

$$A_2 = 47.2 \text{ kHz}, \quad B_2 = 0.0254 \text{ kHz/K}, \quad T > 330 \text{ K}.$$

Отметим, что значение B_2 очень хорошо совпадает с величиной, определенной из данных [2]: $B = 0.0258$ kHz/K. Пересечение аппроксимационных прямых соответствует $T = 324$ К — одной из особых точек, упоминаемых в [1].

Полученные экспериментальные результаты могут быть достаточно просто интерпретированы с точки зрения изменения структуры кристалла LiNbO_3 . Действительно, ориентационная зависимость квадрупольного расщепления основных сателлитов спектра ЯМР для ядра со спином $I = 3/2$ и аксиальной симметрии тензора ГЭП имеет вид

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

где eQ — квадрупольный момент ядра, $eq = |V_{zz}|$ — главная компонента тензора ГЭП. Используя известное выражение для расчета V_{zz} [4]

$$V_{zz} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} q_i \right),$$

где q_i — эффективный заряд i -го иона окружения выделенного ядра ${}^7\text{Li}$, r_i — расстояние до i -го иона, z_i — z -компонента r_i , при $\theta = 0^\circ$ можно записать

$$A + BT = \left| \sum_i \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} q_i \right) \right| \frac{eQ}{8\pi h \epsilon_0}. \quad (1)$$

Если в расчетах ГЭП учитывать только ближайшее октаэдрическое окружение, то выражение (1) принимает вид

$$A + BT = K \left| \frac{2z_1^2 - a_1^2}{(a_1^2 + z_1^2)^{5/2}} + \frac{2z_2^2 - a_2^2}{(a_2^2 + z_2^2)^{5/2}} \right|, \quad (2)$$

где $K = 0.458 \text{ kHz} \cdot \text{nm}^3$, a_1 и a_2 — расстояния от ионов кислорода в верхнем и нижнем кислородном слое до оси симметрии третьего порядка, совпадающей с осью Z тензора ГЭП, z_1 и z_2 — соответствующие координаты ионов верхнего и нижнего кислородного слоя. За начало координат принято положение ядра ${}^7\text{Li}$. Если выражения (2) продифференцировать по T , получим

$$\frac{B}{K} = - \frac{\alpha_{\text{Li}} (9z_1^2 a_1^2 - 6z_1^4) + \alpha_a (3a_1^4 - 12z_1^2 a_1^2)}{(a_1^2 + z_1^2)^{7/2}} - \frac{(\alpha_{\text{Li}z_1} - \alpha_c d) (9z_2 a_2^2 - 6z_2^3) + \alpha_a (3a_2^4 - 12z_2^2 a_2^2)}{(a_2^2 + z_2^2)^{7/2}}, \quad (3)$$

где α_c и α_a — коэффициенты температурного расширения по осям Z и X кристалла, d — расстояние между кислородными плоскостями, а $\alpha_{\text{Li}} = \frac{1}{z_1} \left(\frac{\partial z_1}{\partial T} \right)$ — коэффициент температурного смещения ионов Li^+ относительно верхнего кислородного слоя. Используя данные о структуре LiNbO_3 [5] и значения α_c , α_a при $T = 324 \text{ K}$ [6], по (3) можно рассчитать величину α_{Li} при $T > 324 \text{ K}$ и $T < 324 \text{ K}$

$$\alpha_{\text{Li}} = 101 \cdot 10^{-6} / \text{K}, \quad T < 324 \text{ K},$$

$$\alpha_{\text{Li}} = 210 \cdot 10^{-6} / \text{K}, \quad T > 324 \text{ K}.$$

Таким образом, полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены почти двукратным изменением температурного коэффициента α_{Li} в области температур около 324 К. В соответствии со знаком α_{Li} с увеличением температуры ионы Li^+ сдвигаются в сторону нижней кислородной плоскости, что вполне согласуется с общепринятым механизмом перехода LiNbO_3 в парафазу. Очевидно, что применение подобного подхода во всем исследованном диапазоне температур при точном вычислении ГЭП позволит также определить и температурную зависимость α_{Li} .

- [1] Li Baiqin, Wang Yening, Xu Ziran J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, 9, 1251 (1988).
 [2] Halstead T.K. J. Chem. Phys. **53**, 9, 3427 (1970).
 [3] Яценко А.В., Сергеев Н.А. УФЖ **30**, 1, 118 (1985).
 [4] Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М. (1981). 448 с.
 [5] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М. (1987). 264 с.
 [6] Gallagher P.K., O'Bryan H.M., Gyorgy E.M., Krause J.T. Ferroelectrics. **75**, 1-2, 71 (1987).

УДК 538.945

© Физика твердого тела, том 37, № 7, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 7, 1995

АНАЛИЗ $I-V$ -ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ВБЛИЗИ T_c С ПОМОЩЬЮ МОДУЛЯЦИОННОЙ МЕТОДИКИ

Н.Д.Кузьмичев, М.А.Васютин, А.И.Головашкин, И.С.Левченко

Мордовский государственный университет,
430000, Саранск, Россия
(Поступило в Редакцию 11 ноября 1994 г.)

Известно, что вблизи T_c монокристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ обладают нелинейными $I-V$ -характеристиками, для объяснения которых привлекается, например, модель Костерлица-Таулеса [1], приводящая к степенной зависимости $V(I)$. Эта модель используется многими авторами для описания $I-V$ -характеристик как моно-, так и поликристаллических ВТСП разного состава [2-5].

В статьях [6,7] нами показано, что степенная зависимость $I-V$ -характеристик не описывает поведения керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при токах до 200 мА. В настоящей статье мы приводим результаты исследований влияния температуры, тока и магнитного поля на $I-V$ -характеристики монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ вблизи T_c .

Для изучения $I-V$ -характеристик применялась модуляционная методика, суть которой изложена в [6,7]. Эксперимент проводился на монокристаллических образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ размером $1 \times 0.5 \times 0.03$ мм, приготовленных по технологии [8], с помощью обычного четырехконтактного метода. Образцы имели критическую температуру перехода $T_c = 92.0$ К. Сопротивление индиевых контактов $R < 0.3 \Omega$. В нашем случае через образец пропускался переменный ток амплитудой $I_a \leq 26$ мА, частотой $f = 1$ кГц и постоянный ток I_d до 150 мА. Исследовались модули напряжений гармоник U_n (n — номер гармоники) сигнала отклика, появляющихся на потенциальных контактах.¹

При измерениях использовался генератор НЧ-сигналов ГЗ-118 с низким коэффициентом гармоник ($k = 2 \cdot 10^{-3}\%$). Для обеспечения хорошего теплоотвода образцы крепились к сапфировой подложке. Темпе-

¹ Здесь $U_n = \sqrt{(U_n^I)^2 + (U_n^{II})^2}$, U_n^I и U_n^{II} — синфазная и квадратурная составляющие U_n соответственно.