

УДК 539.143

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ЯМР

А.В.Яценко, Е.М.Иванова

Симферопольский государственный университет,

333036, Симферополь, Украина

(Поступила в Редакцию 5 декабря 1994 г.)

Рассмотрено влияние дефектов кристаллической структуры монокристаллов LiNbO_3 на спектры ЯМР ^7Li и ^{93}Nb . Анализ моделей дефектных структур проводится путем сравнения экспериментальных спектров ЯМР и прогнозируемых на основе расчетов ГЭП на ядрах ^7Li и ^{93}Nb по соответствующей модели. Показано, что ни одна из основных моделей дефектной структуры ниобата лития не объясняет особенностей спектров ЯМР. Делаются выводы о независимости причин возникновения дополнительных линий ЯМР ^7Li и ^{93}Nb , а также о связи слабых дополнительных линий ЯМР ^{93}Nb с областями другой кристаллической фазы, которая может формироваться в процессе роста.

Широкое использование сегнетоэлектрических монокристаллов LiNbO_3 в устройствах промышленного и научного назначения делает актуальным вопрос о контроле качества этих монокристаллов после выращивания, что непосредственно связано с исследованием дефектности их структуры. Как известно, при промышленном выращивании монокристаллов LiNbO_3 их состав значительно отличается от стехиометрического и обычно близок к конгруэнтному, т.е. такому, при котором отношение содержания $(\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5) = R$ в расплаве и твердой фазе одинаково [1].

Существует ряд моделей дефектной структуры конгруэнтного LiNbO_3 . Согласно [1], кристаллы конгруэнтного состава имеют формулу $\text{Li}_{0.944}\text{NbO}_{2.973}$ и, таким образом, дефектами решетки являются вакансии ионов лития V_{Li} и ионов кислорода V_{O} . Согласно [2], формула конгруэнтного состава имеет вид $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3$, где $x = 0.0118$ и соответственно, дефектами являются V_{Li} и ионы $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, замещающие Li^+ . И наконец, в [3] основными дефектами считаются V_{Li} и ионы $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, замещающие Li^+ из расчета (по дефициту Li_2O в твердой фазе) $3\text{Li}_2\text{O} \rightarrow 4V_{\text{Li}} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. Отметим, что дефекты типов [2,3] приводят к образованию в монокристалле участков с ильменитной структурой, возможность существования которой для LiNbO_3 была показана в [4].

Нестехиометрические образцы LiNbO_3 изучались многими методами, в том числе и радиоспектроскопическими [5÷10]. Исследования,

выполненные методом ЭПР на примесных ионах Fe [5], показали, что по мере приближения состава к стехиометрическому уменьшается ширина линий ЭПР, а сам спектр становится более симметричным. Измерения ЯМР ^{93}Nb также продемонстрировали, что линия центрального перехода ($\mp 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) спектра сужается при увеличении R в расплаве [6-8], причем линии спектра чистого ЯКР ^{93}Nb при этом также сужаются [9], однако даже для стехиометрического образца ширина линий ЯКР остается большой и составляет $\approx 5\%$ от частоты перехода. Особо интересным результатом явилось наблюдение дополнительной линии перехода ($\mp 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) в спектре ЯМР ^{93}Nb конгруэнтного монокристалла LiNbO_3 , интенсивность которой составляла $\approx 6\%$ от интенсивности основной линии [8].

Модели дефектности LiNbO_3 , предлагаемые в [1] и [2,3], существенно различны с точки зрения ЯМР квадрупольных ядер. Если при анализе влияния дефектов на спектры ЯМР взять за основу модель [1], то очевидно, что в первом приближении V_{Li} сильно искажают градиент электрического поля (ГЭП) лишь на соседних ядрах ^{93}Nb , а V_{O} — на 6% ядер ^7Li и 6% ядер ^{93}Nb , причем тензор ГЭП для этих позиций теряет аксиальную симметрию (точечная группа симметрии LiNbO_3 — $3m$ [11]).

Модели дефектной структуры, рассматриваемые в [2] и [3], имеют много общего: наряду с V_{Li} предполагают наличие связанных пар $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+})-\text{Nb}^{5+}$. Это приводит к возникновению трех наиболее сильно искаженных по ГЭП позиций ядер ^{93}Nb : $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+})$, соседний ион Nb^{5+} и Nb^{5+} рядом с V_{Li} , — что должно соответствовать появлению в спектре центральной линии ЯМР ^{93}Nb трех дополнительных линий с интенсивностями 1%, 1% и 4% соответственно относительно интенсивности основной линии. В ближайшем окружении Nb_{Li} также возникает по шесть позиций ионов Li^+ и Nb^{5+} с искаженным неаксиальным тензором ГЭП (так же как и в окружении V_{Li}), однако эти искажения существенно меньше, чем в случае действия V_{O} . Действие дефектов на более удаленные ядра за счет слабого хаотического искажения ГЭП сводится, вероятно, лишь к уширению основных линий спектра ЯМР.

Считается, что уширение квадрупольных сателлитов и центральной линии спектра ЯМР при малых значениях концентрации дефектов (n) пропорционально n [12]. Следуя [5], можно определить общую концентрацию дефектов монокристалла как

$$n = \frac{(N_1 + N_2 + N_3 + N_4)}{N_{\text{Li}} + N_{\text{Nb}} + N_{\text{O}}}, \quad (1)$$

где N_{Li} , N_{Nb} и N_{O} — число ионов Li^+ , Nb^{5+} и O^{2-} в образце, N_1 и N_2 — число V_{Li} и V_{O} , N_3 — число ионов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+})$, N_4 — количество примесных дефектов. Однако, с нашей точки зрения, при рассмотрении связи квадрупольного уширения линий ЯМР с n необходимо также учитывать заряд ионов основной решетки и дефектов, т.е. перейти к дефектности кристалла по заряду n' . По аналогии с n логично опре-

Концентрация дефектов в конгруэнтных
монокристаллах LiNbO_3

Модель	Кристалл	n , %	n' , %	n'' , %
[1]	Беспримесный	1.66	1.53	0.92
[2]	Беспримесный	1.38	1.47	0.87
[3]	Беспримесный	1.00	1.08	0.58
[1]	0.6% Fe	2.21	2.25	1.31
[2]	0.6% Fe	1.93	2.12	1.27
[3]	0.6% Fe	1.55	1.74	0.98

делить n' как

$$n' = \frac{|q_1|N_1 + |q_2|N_2 + |q_3|N_3 + |q_4|N_4}{q_1N_{\text{Li}} + q_5N_{\text{Nb}} + |q_2|N_{\text{O}}}, \quad (2)$$

где $q_1 - q_5$ — соответственно заряды ионов Li , O , Nb_{Li} , примесей и Nb в основном состоянии. Очевидно, что значения этих зарядов должны совпадать с так называемыми эффективными значениями зарядов, которые получены из расчета ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ и ${}^{93}\text{Nb}$: $q_1 = +1e$, $q_2 = -0.86e$, $q_5 = +1.59e$ [13], где e — заряд электрона. Результаты расчета концентрации дефектов n и дефектности по заряду n' и n'' (n'' вычисляется по (2) с учетом полного заряда ионов) для моделей структуры [1^{÷3}] приведены в табл. 1.

Из рассмотрения результатов расчета дефектности можно сделать следующие выводы. Во-первых, значения n' , рассчитанные для моделей [1] и [2,3], отличаются не более чем на 30%. Во-вторых, введение 0.6% Fe значительно увеличивает дефектность для всех трех моделей. Таким образом, если в реальном монокристалле присутствуют дефекты всех трех типов, то изменение их соотношения для конгруэнтного образца практически не меняет квадрупольного вклада в уширение линии ЯМР. Следовательно, различие моделей [1^{÷3}] должно проявиться в первую очередь в интенсивности дополнительных линий спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^{93}\text{Nb}$ и их положении относительно ларморовской частоты ν_L этих ядер.

Для экспериментальной проверки моделей дефектности структуры монокристаллов LiNbO_3 методом ЯМР ${}^7\text{Li}$ были исследованы образцы с различным составом ($R = 0.94 \div 1.15$ по расплаву), а также ряд образцов конгруэнтного состава и образцов с примесью Fe в диапазоне 0.003 ÷ 0.6%. Изучение образцов с различными значениями R показало, что константа квадрупольной связи C_z и ширина линий спектра не изменялись в пределах погрешности измерения, несмотря на то что, согласно (1) и (2), концентрация дефектов меняется почти в 2 раза. Кроме этого, введение примесей Fe также практически не меняет параметров спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$. Отметим, что изучение параметров слабых «боковых» линий спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$, обнаруженных в [10], показало, что в широком диапазоне ориентаций монокристалла ширина и интенсивность этих линий остаются постоянными, а ориентационная зависи-

Параметры спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ в номинально беспримесном конгруэнтном образце LiNbO_3 и в образцах с примесью Fe

Образец	$\Delta\nu_0$, kHz	$\Delta\nu_1$, kHz	I_1 , %	C_z , kHz
Беспримесный	8.3 ∓ 0.1	8.8 ∓ 0.1	5.5 ∓ 0.5	55.0 ∓ 0.2
0.005% Fe	8.4 ∓ 0.1	8.9 ∓ 0.1	6.0 ∓ 0.5	55.1 ∓ 0.2
0.6% Fe	8.9 ∓ 0.1	9.3 ∓ 0.1	6.0 ∓ 0.5	55.2 ∓ 0.2

П р и м е ч а н и е. $\Delta\nu_0$ и $\Delta\nu_1$ — ширина центральной линии спектра и основных сателлитов соответственно, I_1 — интегральная интенсивность дополнительных боковых линий относительно сателлитов, C_z — константа квадрупольной связи ядер ${}^7\text{Li}$, рассчитанная по основным сателлитам.

мость расщепления соответствует закону $(3 \cos^2 \theta - 1)$ (где θ — угол между осью С кристалла и направлением внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 [10]), т.е. свидетельствует об аксиальной симметрии тензора ГЭП. Некоторые параметры спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ для ряда образцов LiNbO_3 приведены в табл. 2. Расчет ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$, выполненный для основных дефектов по ионной модели, показывает, что значение C_z , соответствующее боковым линиям (≈ 82 kHz), характерно для действия кислородных вакансий на ядра ${}^7\text{Li}$, ближайšie к дефектным октаэдрам, и для «боковых» ядер ${}^7\text{Li}$ в случае дефекта Nb_{Li} . Однако в обоих случаях тензор ГЭП будет неаксиальным, причем интенсивность дополнительных линий не согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, поведение и параметры экспериментально наблюдаемых спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ не соответствуют рассмотренным выше моделям дефектной структуры и могут быть объяснены лишь предположением о динамическом разупорядочении ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ [10]. Отметим также, что при активной подвижности ядер ${}^7\text{Li}$ внутри октаэдра LiO_6 должно происходить также и размывание дефектного уширения квадрупольных сателлитов, маскирующее тонкую структуру спектра, возникающую вследствие дефектов. В пользу такого предположения свидетельствует весьма интенсивная подвижность примесных ионов Li^+ , замещающих K^+ в сегнетоэлектрике KTaO_3 [14], «вымораживающаяся» лишь при $T \approx 40$ K.

В отличие от ионов Li^+ ионы Nb^{5+} и Nb^{4+} из-за большей массы и сильной связи с внутрикристаллическим полем жестко зафиксированы в кристаллической решетке, поэтому изучение ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ может дать гораздо больше информации о дефектах в LiNbO_3 .

Эксперименты по изучению ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ проводились при $B_0 = 1.4$ T с использованием многократного накопления для улучшения отношения сигнал/шум. Исследовались четыре образца, выращенные в различных организациях: два номинально беспримесных и два монокристалла с небольшой примесью Fe. Состав всех образцов близок к конгруэнтному. В двух из исследованных нами образцов при определенных ориентациях кристалла наблюдалась дополнительная линия центрального перехода спектра ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$, изображенная на рис. 1, но для двух других образцов эту линию обнаружить не удалось, несмотря на

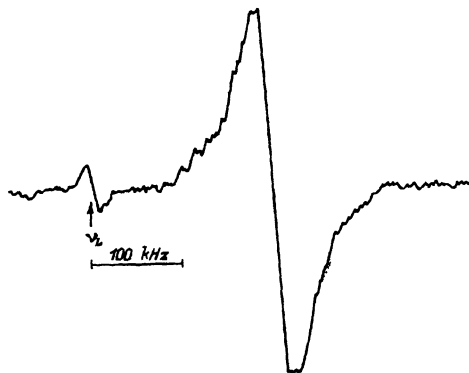


Рис. 1. Линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb в конгруэнтном беспримесном монокристалле LiNbO_3 при $\theta = 40^\circ$.

двукратное увеличение отношения сигнал/шум для основной линии. Ориентационная зависимость положения дополнительной линии относительно ν_L для образца с примесью 0.005% Fe изображена на рис. 2. Параметры дополнительных линий спектров ЯМР ^7Li и ^{93}Nb для этих кристаллов, а также величины, описывающие разброс тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb $(\overline{\alpha^2})^{1/2}$ — средний разброс ориентации оси Z тензора ГЭП и $D(C_z)$ — стандартное отклонение распределения значений C_z [15]), приведены в табл. 3. Совпадение в пределах погрешностей значений $(\overline{\alpha^2})^{1/2}$ и $D(C_z)$ для всех четырех исследованных образцов свидетельствует об их одинаковой дефектности.

Обращают на себя внимание следующие факты: разная относительная интегральная интенсивность дополнительных линий ЯМР ^7Li и ^{93}Nb , а также то, что относительная интегральная интенсивность дополнительной линии ЯМР ^{93}Nb почти в 3 раза меньше, чем наблюдалось в [8]. Анализ зависимости, изображенной на рис. 2, показывает, что для ядер, вносящих вклад в дополнительную линию, $C_z < -2$ МГц (для основной линии центрального перехода $C_z = 22$ МГц) и тензор ГЭП неаксиален.

Величина относительной интегральной интенсивности дополнительной линии ЯМР ^{93}Nb позволяет предположить, что эта линия соответствует паре $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}$. Действительно, ковалентный вклад в ГЭП при этом должен существенно уменьшиться за счет локального увеличения объемов пары октаэдров $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6-\text{NbO}_6$ по сравнению с неискаженным NbO_6 , а, так как ковалентный вклад в данном случае является основным, это приводит к сильному уменьшению C_z . Однако тензор ГЭП при этом должен сохранять аксиальную симметрию, а этого не

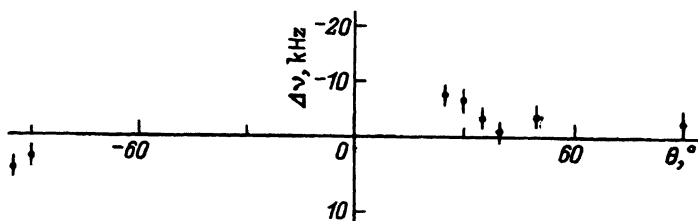


Рис. 2. Ориентационная зависимость положения дополнительной линии спектра ЯМР ^{93}Nb относительно ν_L в монокристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (0.005%).

Параметры спектров ЯМР в конгруэнтных монокристаллах LiNbO_3

Образец	$I_1, \%$	$I_2, \%$	$D(C_z), \text{MHz}$	$(\overline{\alpha^2})^{1/2}$
1-й беспримесный	5.6 ± 0.5	—	1.58 ± 0.11	$3^\circ 50' \pm 6'$
2-й беспримесный	5.5 ± 0.5	2.5 ± 0.2	1.65 ± 0.13	$3^\circ 44' \pm 6'$
0.005% Fe	6.0 ± 0.5	2.2 ± 0.2	1.63 ± 0.12	$3^\circ 46' \pm 5'$
0.07% Fe	6.1 ± 0.5	—	1.54 ± 0.11	$3^\circ 52' \pm 5'$

Примечание. I_1 — относительная интегральная интенсивность дополнительных линий ЯМР ${}^7\text{Li}$, I_2 — относительная интегральная интенсивность дополнительной линии ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$.

наблюдается. Другие же типы дефектов не удовлетворяют параметрам дополнительной линии ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ ни по величине C_z , ни по относительной интенсивности.

В плане отсутствия дополнительной линии в спектрах двух исследованных образцов разумно предположить, что ее возникновение связано с технологией роста монокристаллов, а конкретно — с присутствием искаженной кристаллической фазы Nb_2O_5 [16] либо LiNb_3O_8 [17]. К сожалению, корректные данные по ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ в этих соединениях отсутствуют.

Следует также отметить, что форма основной линии центрального перехода спектра ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ не может быть описана только лишь влиянием дефектов типа замещения, вакансий и т.д. В [18] было показано, что после освещения примесных кристаллов LiNbO_3 уменьшается разброс ориентации главной оси тензора ГЭП на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$. Это свидетельствует о том, что в неосвещенном LiNbO_3 имеются малые дополнительные смещения ионов Nb^{5+} относительно оси С кристалла, которые могут формировать «квазинесоразмерную» структуру, исчезающую после засветки, т.е. ионы Nb^{5+} под действием фотоиндуцированного электрического поля сдвигаются к оси С кристалла.

Исходя из изложенного, можно сделать следующие выводы: 1) механизмы возникновения дополнительных линий в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^{93}\text{Nb}$ различны; 2) наиболее вероятной причиной возникновения дополнительной линии ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ являются ростовые дефекты типа искаженной кристаллической фазы Nb_2O_5 или LiNb_3O_8 ; 3) дополнительные линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ являются следствием быстрой реориентации ионов Li^+ , вероятно, по трем или шести позициям внутри октаэдров LiO_6 , связанных осью симметрии С.

В заключение отметим, что дополнительные исследования ориентационных зависимостей спектров центрального перехода ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ для нескольких плоскостей вращения кристалла относительно С и V_0 , а также выполнение более точных расчетов ГЭП для расширенного круга возможных дефектов, вероятно, позволят разделить эффекты, связанные с дефектами различного типа, и, таким образом, сделать выбор в пользу какой-либо конкретной модели дефектности кристаллической структуры LiNbO_3 .

- [1] Bollmann W. *Cryst. Res. Technol.* **18**, 9, 1147 (1983).
- [2] Abrahams S.C., Marsh P. *Acta Cryst.* **B42**, 2, 61 (1986).
- [3] Donnenberg H., Tomlison S.M., Catlow C.R.A., Shirmer O.F. *Phys. Rev.* **B40**, 17, 1909 (1989).
- [4] Baran E.J., Botto J.L., Muto F. *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 6, 671 (1986).
- [5] Маловичко Г.И., Грачев В.Г., Габриелян В.Т., Коканян Э.П. *ФТТ* **28**, 9, 2593 (1986).
- [6] Peterson G.E., Carruthers J.R., Carnevale A. *J. Chem. Phys.* **53**, 6, 2436 (1970).
- [7] Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M. *J. Appl. Phys.* **42**, 5, 1846 (1971).
- [8] Peterson G.E., Carnevale A. *J. Chem. Phys.* **56**, 10, 4848 (1972).
- [9] Shempp E., Peterson G.E., Carruthers J.R. *J. Chem. Phys.* **53**, 1, 306 (1970).
- [10] Яценко А.В., Сергеев Н.А. *УФЖ* **30**, 1, 118 (1985).
- [11] Кузьминов Ю.С. *Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития*. М. (1987). 264 с.
- [12] Cohen M.H., Reif F. *Sol. Stat. Phys.* **5** // Acad. Press. Inc. N.Y.-L. 321 (1957).
- [13] Peterson G.E., Bridenbaugh P.M., Green P. *J. Chem. Phys.* **46**, 10, 4009 (1967).
- [14] Van der Klink J.J., Borsa F., Rigamonti A., Hochli U.T. *Helv. Phys. Acta.* **62**, 6-7, 671 (1989).
- [15] Яценко А.В., Сергеев Н.А. *ФТТ* **28**, 8, 2567 (1986).
- [16] Bagdasarov Kh.S., Uyunin E.M., Meleshina V.A., Gasparyan A.G. *J. Cryst. Growth.* **52**, 2, 983 (1981).
- [17] Douglass D.C., Peterson G.E. *J. Am. Cer. Soc.* **69**, 1, 48 (1986).
- [18] Яценко А.В., Сергеев Н.А., *ФТТ* **27**, 4, 1239 (1985).