

Центр Fe[Nb]—Li в стехиометрических кристаллах LiNbO₃: МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

© А.Г. Раздобарин*, С.А. Басун***, В.Э. Бурсиан*, Л.С. Сочава*, D.R. Evans**

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

** Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate,
Wright–Patterson Air Force Base,
Ohio, USA

*** Universal Technology Corporation,
Dayton, Ohio, USA

E-mail: Aleksey.Razdobarin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2009 г.)

Методом ЭПР исследован новый центр железа в стехиометрических кристаллах ниобата лития. Из угловых зависимостей спектра ЭПР центра определены параметры его спин-гамильтониана. Полученные данные по изменению концентрации двух центров железа в процессе отжига кристаллов ниобата лития в порошке Li₂CO₃ позволили выяснить механизм возникновения нового центра, а также подтвердить его модель, предложенную нами ранее. Согласно этой модели, центр представляет собой комплекс из двух дефектов, расположенных вдоль полярной оси кристалла: иона железа в узле ниобия и нерегулярного иона лития в ближайшей структурной вакансии (Fe³⁺[Nb]—Li⁺[V]). Обсуждается также структура других обнаруженных ранее центров Fe³⁺ в кристаллах LiNbO₃, в которых ион железа находится в ниобиевом узле.

Работа выполнена при поддержке European Office of Aerospace Research and Development (грант CRDF, RUP2-1521-ST-09).

1. Введение

Ионы железа в кристалле ниобата лития могут занимать и литиевый, и ниобиевый узлы, имеющие одну и ту же точечную симметрию C₃. Было установлено [1,2], что наиболее интенсивный и присутствующий во всех образцах LiNbO₃:Fe спектр ЭПР с большой величиной начального расщепления ($b_2^0 \cong 1600 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [3,4]) обусловлен ионом железа в литиевом узле Fe³⁺[Li]. В связи с этим обнаруженные в работах [4–6] центры Fe³⁺ с существенно меньшим начальным расщеплением были отнесены к иону железа в ниобиевом узле. В работе [6], посвященной исследованию аномального поведения эффекта Штарка в ЭПР-спектре одного из таких же центров железа в LiNbO₃, была предложена модель центра — ион Fe³⁺ в ниобиевом узле с нерегулярным ионом лития в ближайшей по полярной оси структурной вакансии (Fe³⁺[Nb]—Li⁺[V]). Наличие рядом с железом нерегулярного иона Li⁺ объясняет одну из обнаруженных в [6] качественных особенностей эффекта Штарка, а именно смещение линий при переполяризации образца внешним электрическим полем.

Настоящая работа посвящена обоснованию модели центра железа, предложенной в [6]. В условиях, когда все возможные позиции иона железа обладают одной и той же симметрией C₃ и, таким образом, симметрия примесного центра дает мало информации относительно его природы [7], проведенное в настоящей работе выяснение механизма создания центра позволило получить дополнительные аргументы в пользу предложенной в [6] модели.

2. Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы ниобата лития, легированные железом (LiNbO₃:0.1 mol.% Fe₂O₃). Кристаллы были выращены конгруэнтным методом, а затем стехиометризованы путем отжига в парах, максимально близких по составу к стехиометрическому LiNbO₃ (процедура Vapour Transport Equilibration — VTE [8]), в университете г. Оснабрюк, Германия. Часть образцов затем была отожжена в мелкодисперсной пудре Li₂CO₃ при температурах 400–500°C. Отжиг производился в алуноводной пробирке при непрерывной откачке форвакуумным насосом (~10⁻² mm Hg). Нагревание и охлаждение образцов выполнялось со скоростью ~1°C/min. Образцы представляли собой пластинки с-среза с типичными размерами 6 × 4 × 1 mm.

Спектры ЭПР регистрировались на модифицированном спектрометре трехсантиметрового диапазона SE/X 2544 фирмы Radioran при комнатной температуре. Определение параметров спинового гамильтониана производилось с помощью пакета программ EPR—NMR [9]. Спектры оптического поглощения записывались на спектрофотометрах Cary 500 и Jouan.

3. ЭПР LiNbO₃:Fe

В наших образцах помимо интенсивного спектра Fe³⁺[Li] наблюдался еще один спектр железа со значительно меньшей величиной начального расщепления (рис. 1). Экспериментальные и рассчитанные угловые зависимости его резонансных линий показаны на

Таблица 1. Параметры спин-гамильтониана исследуемого центра в сравнении с параметрами центра, обнаруженного в работе [4] (погрешности величин параметров — оценка программы EPR–NMR [9])

g_{00}	g_{20}	$b_2^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^3, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$c_4^3, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$T, \text{ K}$	Литературная ссылка
2.005 ± 0.001	0.001 ± 0.001	656 ± 2	-39 ± 1	420 ± 20	500 ± 20	295	Наст. раб. [4] („Fe4“)
2.004 ± 0.002	0.004 ± 0.002	688 ± 2	-41 ± 2	420 ± 50	380 ± 50	25	

рис. 2. Расчет угловых зависимостей производился для эффективного спина $S = 5/2$. В предположении точечной симметрии центра C_3 мы использовали спиновой гамильтониан вида [10]:

$$H = \beta(g_{00}\{BS\}_0^0 + g_{20}\{BS\}_2^0) + b_2^0O_2^0 + b_4^0O_4^0 + b_4^3O_4^3 + c_4^3\Omega_4^3. \quad (1)$$

Здесь g_{00} и g_{20} — изотропная и аксиальная части g -тензора соответственно: $g_{00} = (g_{zz} + g_{xx} + g_{yy})/3$ и $g_{20} = (2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy})/6$, x, y, z — ортогоксагональные кристаллографические оси. Следует отметить, что для любого примесного центра в решетке ниобата лития существуют две возможные позиции, причем центры в двух разных позициях трансформируются друг в друга отражением в плоскости xy . Спиновые гамильтонианы таких центров различаются только знаком коэффициента b_4^3 . Наличие двух групп магнитно-неэквивалентных центров проявляется в расщеплении ЭПР-линий при отклонении магнитного поля от оси z в плоскости xz (рис. 2).

В табл. 1 рассчитанные параметры спинового гамильтониана сравниваются с параметрами центра, обнаруженного в работе [4]. Как видно из таблицы, параметры спектра очень близки к найденным в работе [4] параметрам центра, модель которого представляла собой

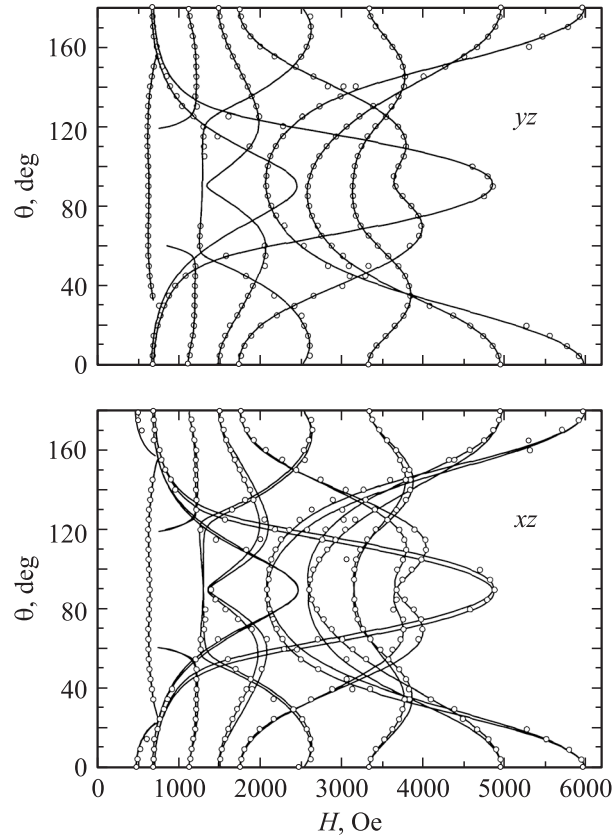


Рис. 2. Угловые зависимости положения резонансных линий центра Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V] в плоскостях yz и xz . $T = 295 \text{ K}$, $\nu = 9.35 \text{ GHz}$. Точки — эксперимент, линии — расчет.

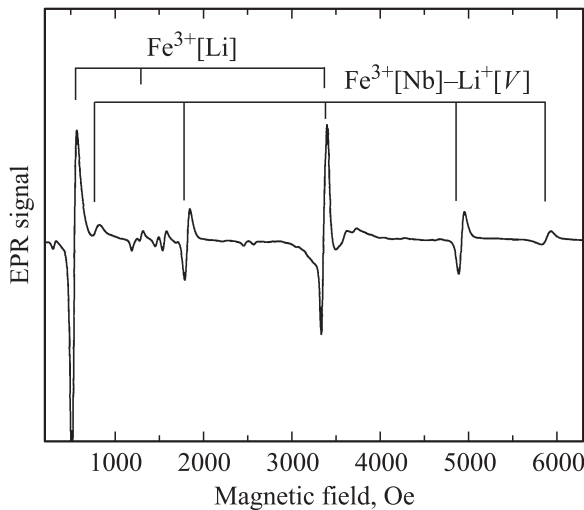


Рис. 1. Обзорный ЭПР-спектр образца LiNbO₃:Fe, подвергнутого VTE-обработке. $H \parallel c$, $T = 295 \text{ K}$, $\nu = 9.35 \text{ GHz}$.

комплекс иона Fe³⁺ в узле ниобия и иона K⁺ в соседнем по оси C_3 пустом октаэдре (Fe³⁺[Nb]–K⁺[V]).

Начальное расщепление у иона Fe³⁺ в решетке ниобата лития зависит главным образом от узла, в котором находится ион железа. Наличие в ближайшем кислородном октаэдре дополнительного дефекта, как это было показано в [11] для ионов хрома, приводит лишь к небольшим относительным изменениям величины расщепления кристаллическим полем. Близость найденных нами параметров спинового гамильтониана к данным работы [4] и одновременно существенное различие величин начального расщепления исследуемого центра и центра Fe³⁺[Li] (параметры b_2^0 двух центров различаются приблизительно в 3 раза [4]) делают разумным предположение о том, что железо в нашем случае

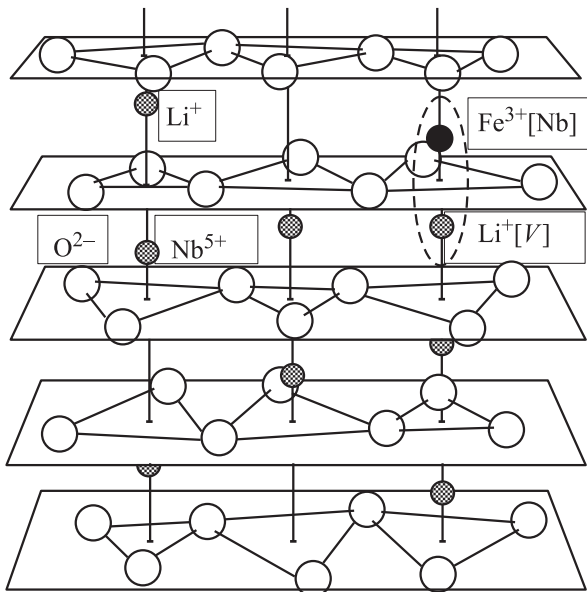


Рис. 3. Схематическое изображение кристаллической решетки LiNbO_3 в сегнетофазе и исследуемого центра $\text{Fe}^{3+}[\text{Nb}]-\text{Li}^+[\text{V}]$ в ней.

находится в узле ниобия. При этом вопрос о наличии и природе дополнительного дефекта рядом с железом требует отдельного рассмотрения.

В исследуемых кристаллах рассматриваемый центр не наблюдается в конгруэнтных образцах и возникает только после их стехиометризации путем VTE-обработки. VTE-обработка заключается в отжиге кристаллов при температуре 1100°C в парах, максимально приближенных по своему составу к стехиометрическому LiNbO_3 . Поскольку конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 характеризуются недостатком лития и избытком ниобия, в процессе такого отжига происходит одновременная диффузия ниобия наружу, а лития внутрь кристалла LiNbO_3 . Поэтому наиболее вероятной моделью для соответствующего центра представляется модель с частичной компенсацией заряда железа в узле ниобия путем заполнения ближайшей структурной вакансии нерегулярным ионом лития $\text{Fe}^{3+}[\text{Nb}]-\text{Li}^+[\text{V}]$ (рис. 3). Косвенное подтверждение наличия нерегулярного иона лития в составе центра получено в экспериментах по отжигу образцов ниобата лития в порошке Li_2CO_3 (подробнее см. разделы 4, 5).

Здесь необходимо отметить, что линии ЭПР примесных центров в конгруэнтном LiNbO_3 уширены из-за большой концентрации собственных дефектов в кристалле (прежде всего вакансий Li), связанных с отклонением состава кристалла от стехиометрического [12]. Сильное уширение линий исследуемого центра в принципе могло бы воспрепятствовать его наблюдению даже в случае его присутствия в конгруэнтных образцах. В нашем случае спектральные линии центра $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}]$ в конгруэнтных образцах в 2–2.5 раза шире, чем в тех же образцах, но после VTE-обработки. Результаты экспериментов

по отжигу $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в порошке Li_2CO_3 позволяют ожидать, что близкое соотношение ширины линий в конгруэнтном и стехиометрическом образцах имеет место и для исследуемого центра (данному вопросу будет посвящена отдельная публикация). Однако уширение линий в 2–2.5 раза при сохранении интегральной интенсивности сигнала привело бы к уменьшению амплитуды линий всего в 4–6 раз и не могло бы воспрепятствовать их наблюдению. Следовательно, наблюдаемое отсутствие спектральных линий рассматриваемого центра в конгруэнтных образцах не может объясняться только их уширением (рис. 1): рассматриваемые центры если и присутствуют в конгруэнтных образцах, то в значительно меньшей концентрации, чем в стехиометрических.

4. Отжиг в Li_2CO_3

Отжиг VTE-обработанных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в порошке Li_2CO_3 приводит к существенным изменениям в ЭПР-спектре железа. Как видно из рис. 4, начиная с 450°C наблюдается заметное уменьшение концентрации центров $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}]$, а с 500°C начинается рост концентрации центров $\text{Fe}^{3+}[\text{Nb}]-\text{Li}^+[\text{V}]$. Через 30 суммарных часов отжига концентрация центров $\text{Fe}^{3+}[\text{Nb}]-\text{Li}^+[\text{V}]$ практически перестает расти, в то время как концентрация $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}]$ продолжает падать без тенденции к насыщению.

Оценку концентраций примесных ионов железа в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ можно выполнить также и оптическими методами. В отличие от ЭПР оптическая спектроскопия поглощения позволяет сделать вывод об абсолютных концентрациях ионов железа в литиевом узле в обоих зарядовых состояниях, 2+ и 3+ [13]. На рис. 5 представлены спектры оптического поглощения $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, записанные в одном и том же подвергнутом VTE-обработке образце до и после 26 h отжига в порошке Li_2CO_3 .

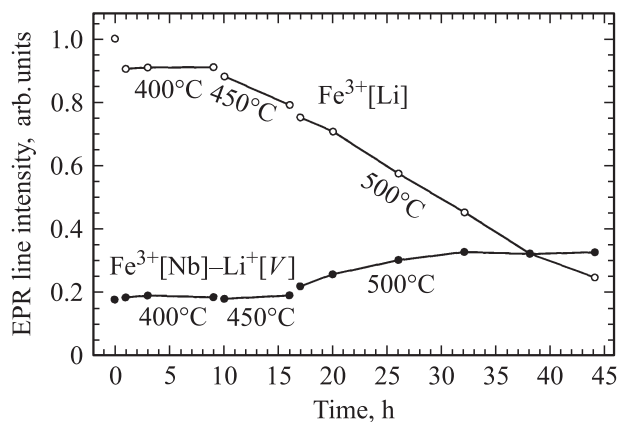


Рис. 4. Изменение интегральной интенсивности линий в ЭПР-спектрах центров $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}]$ и $\text{Fe}^{3+}[\text{Nb}]-\text{Li}^+[\text{V}]$ по мере отжига в порошке Li_2CO_3 . После каждого цикла отжига (их продолжительность отражена на рисунке) спектры ЭПР измерялись при $T = 295\text{ K}$.

Спектр поглощения LiNbO₃:Fe состоит из нескольких полос, которые были ранее интерпретированы в работах [14,15]. Широкая полоса, начинающаяся в ближней ИК-области с максимумом на 490 nm, соответствует фотоионизации иона Fe²⁺ в литиевом узле; другая широкая полоса (в 10 раз слабее первой) с максимумом на 1120 nm связывается в литературе как с внутрицентровым переходом в Fe²⁺[Li] [14,15], так и с ионизацией иона Fe²⁺ в литиевом узле [16]. В спектре также присутствуют две сравнительно узкие полосы на 483 и 426 nm, соответствующие внутрицентровым переходам иона Fe³⁺.

Используя значение сечения поглощения Fe²⁺ на длине волны 532 nm, полученное в [13] — $1.1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, можно по спектрам поглощения оценить концентрацию ионов Fe²⁺[Li] в наших образцах как $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ до VTE-стехиометризации и как $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ после нее, перед отжигом в Li₂CO₃. В отожженных в Li₂CO₃ образцах толщиной 1 mm поглощение становится слишком сильным для измерения на длине волны 532 nm. Тем не менее концентрация Fe²⁺[Li] может быть измерена по поглощению на длине волны 1120 nm. Из сравнения коэффициентов поглощения на длинах волн 532 и 1120 nm (полный спектр поглощения в работе [14]) получаем значение сечения поглощения Fe²⁺[Li] на длине волны 1120 nm равным $1.1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, что дает концентрацию Fe²⁺[Li] после отжига в Li₂CO₃ — $9.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Концентрация ионов Fe³⁺[Li] может быть оценена по интенсивности полосы их поглощения с максимумом на 483 nm — в соответствии с величиной сечения поглощения $8.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ из работы [13]. Хотя эта полоса и находится на подставке другой полосы поглощения и с трудом различима на обзорном спектре (рис. 5), она имеет значительно меньшую ширину (9 nm), и цифровой

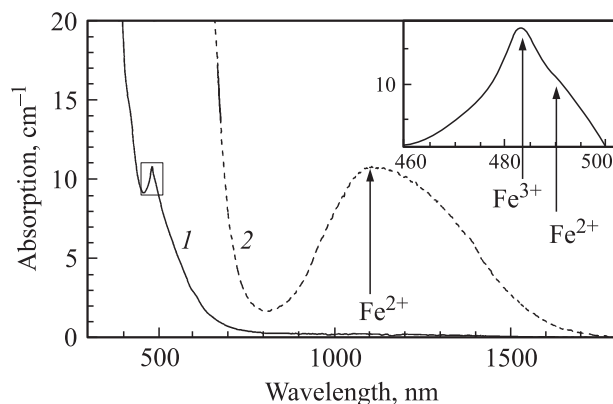


Рис. 5. Оптическое поглощение LiNbO₃:Fe до (1) и после (2) отжига в течение 26 h в порошке Li₂CO₃. $n_{\text{Fe}^{2+}} = 6 \cdot 10^{17}$ (до отжига) и $9.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (после отжига). Стрелками показаны центры полос поглощения ионов железа в зарядовых состояниях 2+ и 3+. На вставке для области, выделенной прямоугольником на кривой 1, показано наложение полос поглощения, соответствующих внутрицентровому переходу иона Fe³⁺ и фотоионизации иона Fe²⁺ в литиевом узле.

Таблица 2. Оценка концентрации ионов железа в литиевом и ниобиевом узлах

Ион	Образец		
	Исходный конгруэнтный	После VTE-обработки	После отжига в Li ₂ CO ₃
Fe ²⁺ [Li], 10^{18} cm^{-3}	0.4	0.6	9.7
Fe ³⁺ [Li], 10^{18} cm^{-3}	19	16	7
Fe ³⁺ [Nb], относительные единицы	< 0.01 (не регистрируется)	1	1.9

спектр поглощения хорошего качества позволяет измерить ее амплитуду с приемлемой точностью (см. работу [13]). В исходном конгруэнтном образце концентрация ионов Fe³⁺[Li] может быть оценена как $1.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Полученная из спектров поглощения суммарная концентрация ионов железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) в литиевом узле находится в хорошем согласии с величиной $1.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (концентрация железа в шихте, 0.1 mol.% Fe₂O₃). После VTE-стехиометризации концентрация ионов Fe³⁺[Li] уменьшается до $1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

После отжига в Li₂CO₃ измерение концентрации Fe³⁺[Li] по оптическому поглощению на образцах толщиной 1 mm становится невозможным. Считая, что суммарная концентрация железа в литиевом узле при отжиге в Li₂CO₃ сохраняется, получаем, что отжиг в течение 26 h в Li₂CO₃ приводит к уменьшению концентрации железа в зарядовом состоянии 3+ до $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, т.е. на 50–60%. Эта оценка неплохо согласуется с уменьшением на 40–50% интенсивности линий в ЭПР-спектре центра Fe³⁺[Li] после 26 h отжига (рис. 3). Таким образом, отжиг в порошке Li₂CO₃ при 500°C постепенно переводит центр Fe³⁺[Li] в невидимое методом ЭПР состояние Fe²⁺[Li] или, иными словами, частично заполняет электронный уровень Fe^{2+/3+}[Li] в запрещенной зоне LiNbO₃. В сводной табл. 2 приведены концентрации ионов железа в узлах лития и ниобия, определенные методами оптической и ЭПР-спектроскопии.

5. Механизм возникновения центра Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V]

Обоснованность выбранной модели центра Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V] подтверждается наблюдаемыми условиями его возникновения. Как уже указывалось, ЭПР-спектр этого центра возникает в результате VTE-обработки кристаллов LiNbO₃:Fe. Незначительное увеличение концентрации ионов Fe²⁺[Li] — на $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ — сопровождается значительно большим уменьшением концентрации ионов Fe³⁺[Li] — на $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, что свидетельствует об уменьшении общей концентрации ионов железа в литиевом узле. Это

уменьшение может объясняться частичным переходом ионов железа из литиевого узла в ниобиевый при VTE-обработке, так как при 1100°C подвижными становятся даже тяжелые ионы Nb^{5+} .

Сначала покажем, что возникновение центров $Fe^{3+}[Nb]-Li^+[V]$ при VTE-обработке и дальнейшее увеличение их концентрации в ходе восстановительного отжига образцов в Li_2CO_3 нельзя объяснить простой перезарядкой центра $Fe^{4+}[Nb]-Li^+[V]$. Если распределение электронов по примесным уровням в запрещенной зоне подчиняется статистике Ферми–Дирака, в условиях термодинамического равновесия для любых двух примесных уровней 1 и 2 справедливо выражение

$$X_2/X_1 \sim \exp(-(E_2 - E_1)/kT), \quad (1)$$

где $X = n_e/(N - n_e)$ характеризует степень заполнения рассматриваемого примесного уровня (n_e — концентрация электронов на примесном уровне, N — полная концентрация соответствующих примесных центров в двух зарядовых состояниях), E_2 и E_1 — энергии уровней 1 и 2.

При комнатной температуре kT составляет всего 0.025 eV, и, следовательно, даже небольшая разница в глубинах залегания двух уровней приводит к заметному различию их заселенностей, если заполнение (n_e/N) хотя бы одного из уровней заметно отличается от единицы. Если один из примесных уровней в запретной зоне заполнен *частично*, то все уровни, лежащие выше, можно считать пустыми, а ниже — полностью заполненными: уровень Ферми „пиннигован“ на частично заполненном уровне.

В нашем случае величина X в (1) для уровня $Fe^{2+/3+}[Li]$ представляет собой отношение концентраций $Fe^{2+}[Li]$ („заполненных“ уровней, детектируемых по оптическому поглощению) и $Fe^{3+}[Li]$ („пустых“ уровней, детектируемых как по оптическому поглощению, так и по спектрам ЭПР). Для исходно конгруэнтного, VTE-стехиометризованного и отожженного в Li_2CO_3 образцов $X = 0.02, 0.04$ и 1.4 соответственно, и для всех трех состояний образца частично заполненным, несомненно, является уровень $Fe^{2+/3+}[Li]$. Это означает, что любой другой примесный уровень в запрещенной зоне исследуемых образцов может быть или пустым, или полностью заполненным, но в любом случае его населенность не будет меняться до тех пор, пока не окажется полностью заполненным уровень $Fe^{2+/3+}[Li]$ (т.е. исчезнет центр $Fe^{3+}[Li]$).

Следовательно, если исключить случайное совпадение положения уровней $Fe^{3+/4+}[Nb]-Li^+[V]$ и $Fe^{2+/3+}[Li]$ в запрещенной зоне, то наблюдаемое в процессе отжига увеличение концентрации центров $Fe^{3+}[Nb]-Li^+[V]$ не может быть обусловлено их перезарядкой из другого, невидимого в ЭПР, зарядового состояния. Остается предположить, что отжиг приводит к увеличению *полной* концентрации центров $Fe[Nb]-Li^+[V]$ вне зависимости от зарядового состояния железа в них.

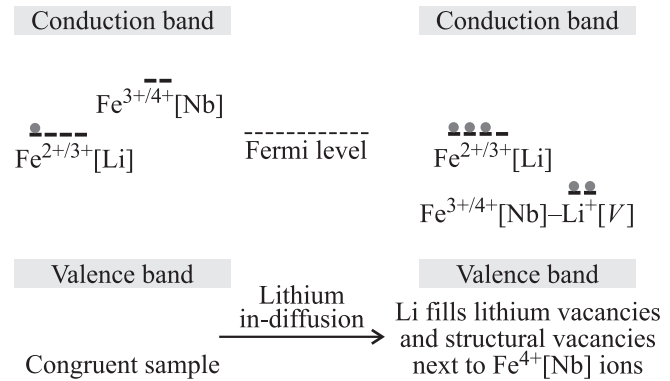


Рис. 6. Возникновение центров $Fe^{3+}[Nb]-Li^+[V]$ в результате диффузии лития в образце.

Предлагаемый механизм проиллюстрирован на рис. 6. В исходном состоянии в образце присутствуют центры $Fe[Li]$ в обоих зарядовых состояниях, 2+ и 3+, поскольку уровень Ферми пиннигован на уровне $Fe^{2+/3+}[Li]$, а также присутствуют невидимые в ЭПР центры $Fe^{4+}[Nb]$. И VTE-обработка, и отжиг в порошке Li_2CO_3 сопровождаются диффузией лития внутрь образца (данному вопросу будет посвящена отдельная публикация). Нейтральный литий, попадая в образец, заполняет литиевые вакансии и превращается в Li^+ . Освободившийся электрон захватывается на $Fe^{3+}[Li]$ и переводит центр в невидимое в ЭПР состояние $Fe^{2+}[Li]$ (заполняет уровень $Fe^{2+/3+}[Li]$). Ион $Fe^{4+}[Nb]$ замещает в решетке регулярный ион Nb^{5+} , образуя тем самым нескомпенсированный заряд $-e$, поэтому часть вошедшего в образец Li^+ , испытывая кулоновское притяжение, занимает ближайший незаполненный кислородный октаэдр рядом с $Fe^{4+}[Nb]$. При этом центр $Fe[Nb]$ исчезает, а вместо него возникает *новый* центр $Fe[Nb]-Li^+[V]$ и соответствующий ему уровень $Fe^{3+/4+}[Nb^{5+}]-Li^+[V]$ в запретной зоне.

Резонно предположить, что благодаря меньшему эффективному отрицательному заряду примесный уровень $Fe^{3+/4+}[Nb^{5+}]-Li^+[V]$ будет располагаться ниже уровня $Fe^{3+/4+}[Nb^{5+}]$. В соответствии с рис. 6 уровень $Fe^{3+/4+}[Nb^{5+}]-Li^+[V]$ лежит также ниже уровня Ферми, а следовательно, полностью заполнен, и соответствующий ему центр находится в зарядовом состоянии $Fe^{3+}[Nb]-Li^+[V]$.

6. Возможная структура ранее наблюдавшихся центров железа в ниобате лития

Полученные результаты позволяют высказать предположение о структуре обнаруженных ранее [4,5] центров Fe^{3+} в кристаллах $LiNbO_3$, характеризующихся небольшой величиной параметра b_2^0 . Согласно схеме на рис. 6, центр $Fe^{3+}[Nb]$ не должен наблюдаться одно-

временно с Fe³⁺[Li]. Однако железо в узле ниобия все же может находиться в детектируемом ЭПР зарядовом состоянии 3+ при условии локальной компенсации избыточного отрицательного заряда железа (см. обсуждение выше). В связи с этим считаем, что все центры, интерпретированные в [4,5] как изолированное железо в узле ниобия, в действительности имеют рядом положительно заряженный локальный компенсатор заряда. Как уже отмечалось, в работе [4] одновременно с Fe³⁺[Li] был зарегистрирован спектр Fe³⁺ („Fe4“) с параметром центра, структура которого была установлена в настоящей работе. Поэтому можно предположить, что центр „Fe4“ представляет собой Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V]. Далее, поскольку в работе [4] использовались образцы ниобата лития с примесью калия, второй наблюдавшийся в этой работе центр с близкой величиной начального расщепления („Fe3“) имеет, вероятно, аналогичную структуру — с тем отличием, что локальная компенсация эффективно отрицательного заряда Fe³⁺[Nb⁵⁺] осуществляется в этом случае ионом K⁺ в структурной вакансии: Fe³⁺[Nb]–K⁺[V]. Ионный диаметр K⁺ (3.0 Å) значительно превышает расстояние вдоль оси с между кислородными плоскостями (2.31 Å), что должно привести к существенному искажению заполненного калием кислородного октаэдра и тем самым к смещению иона Fe³⁺ в соседнем октаэдре и изменению параметра b₂⁰. Большая разница между ионными диаметрами K⁺ (3.0 Å) и Li⁺ (1.8 Å) позволяет объяснить зарегистрированное в [4] различие в величине b₂⁰ для центров „Fe3“ и „Fe4“.

Аналогичным образом центр, наблюдавшийся в кристаллах LiNbO₃:Mg,Fe [5], имеет, скорее всего, структуру Fe³⁺[Nb⁵⁺]–Mg²⁺[V]. В этом случае увеличение b₂⁰ по сравнению с исследованным в настоящей работе центром может быть связано с удвоенным зарядом компенсирующего дефекта.

7. Заключение

Совокупность изложенных в настоящей работе экспериментальных данных позволяет считать установленной структуру центра Fe³⁺ в LiNbO₃, обнаруженного в работе [6] и представляющего собой комплекс из иона железа в узле ниобия и нерегулярного иона лития в ближайшей структурной вакансии: Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V].

Предложенный механизм возникновения центров Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V] единым образом объясняет все результаты экспериментов как по отжигу образцов в Li₂CO₃, так и по VTE-обработке кристаллов LiNbO₃:Fe. В обоих случаях диффузия лития внутрь образца приводит к превращению центров Fe⁴⁺[Nb] в комплексы Fe³⁺[Nb]–Li⁺[V], с одной стороны, и частичному восстановлению ионов железа в центрах Fe[Li], с другой.

Авторы благодарны академику А.А. Каплянскому за интерес к работе, обсуждение текста и поддержку, а также А.П. Скворцову за помощь в оптических экспериментах.

Список литературы

- [1] H. Sothe, J.-M. Spaeth. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 9901 (1992).
- [2] T.S. Bush, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, M. Cole, R.M. Geatches, G.N. Greaves, S.M. Tomlinson. *J. Mater. Chem.* **2**, 309 (1992).
- [3] J.B. Herrington, B. Dishler, J. Schneider. *Solid State Commun.* **10**, 509 (1972).
- [4] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, O.F. Schirmer, B. Faust. *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 3971 (1993).
- [5] A. Boker, H. Donnerberg, O.F. Schirmer, Feng Xiqi. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 6865 (1990).
- [6] S.A. Basun, V.E. Bursian, D.R. Evans, A.A. Kaplyanskii, A.G. Razzdobarin, L.S. Sochava. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 057 602 (2008).
- [7] D.J. Keeble, M. Loyo-Menoyo, Y. Furukawa, K. Kitamura. *Phys. Rev. B* **71**, 224 111 (2005).
- [8] P.F. Bordul, R.G. Norwood, D.H. Jundt, M.M. Fejer. *J. Appl. Phys.* **71**, 875 (1992).
- [9] Computer program EPR–NMR. Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Canada.
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Изд. 2-е. Наука, М. (1972). Гл. 3.
- [11] G. Malovichko, V. Grachev, E. Kokanyan, O. Schirmer. *Phys. Rev. B* **59**, 9113 (1999).
- [12] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, O.F. Schirmer. *Solid State Commun.* **89**, 195 (1994).
- [13] S.A. Basun, D.R. Evans, T.J. Bunning, S. Guha, J.O. Barnes, G. Cook, R.S. Meltzer. *J. Appl. Phys.* **92**, 7051 (2002).
- [14] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, A. Räuber. *Appl. Phys. (Berlin)* **12**, 355 (1977).
- [15] M.G. Clark, F.J. DiSalvo, A.M. Glass, G.E. Peterson. *J. Chem. Phys.* **59**, 6209 (1973).
- [16] S.A. Basun, G. Cook, D.R. Evans. *Opt. Express* **16**, 3993 (2008).