

УДК 537.635

© 1990

## МЕХАНИЗМЫ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ ЭПР ПОЛЯРОННЫХ ЦЕНТРОВ В $\text{LiNbO}_3 : \text{Ti}$ ПРИ РАДИАЦИОННОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Л. Г. Ракитина, И. М. Зарицкий, Г. Корради,<sup>1</sup> К. Полгар<sup>1</sup>

Исследованы угловые и температурные зависимости спектров ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{O}^-$  в  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ti}$ , возникающих после  $\gamma$ -облучения и термоотжига. Измерения проводились на частоте  $\nu = 9.2$  ГГц при  $T = 4.2 \div 250$  К. Обнаружено, что ширина линий ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{O}^-$  зависит от температуры по закону  $\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}(0) - A \exp(-E/k_B T)$ , где  $E/k_B \approx 115$  К для  $\text{Ti}^{3+}$  и  $E/k_B \sim 10$  К для  $\text{O}^-$ . С ростом  $T$  форма линии ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  преобразуется от гауссовой к лоренцевой. Установлено, что угловая зависимость  $\Delta H_{pp}$   $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  обусловлена разбросом  $g$ -факторов, определены величины  $\langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle$  и  $\langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle$  и оценены соответствующие вариации параметров кристаллического поля и ковалентности. Совокупность полученных экспериментальных данных подтверждает высказанное ранее предположение о полярной природе собственных дефектов  $\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{O}^-$  в  $\text{LiNbO}_3$ . Впервые получены данные о полярной природе примесных центров  $\text{Ti}^{3+}$ .

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , легированные  $\text{Ti}$ , широко применяются в квантовой электронике в качестве оптических волноводов [1], рабочие характеристики которых существенно зависят от наличия дефектов в кристаллической матрице. Особое значение имеет использование таких устройств в экстремальных условиях, в частности при радиационном и термическом воздействиях. Эксперименты по исследованию  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ti}$  после отжига в различных средах (в атмосфере водорода, в вакууме) при  $T = 700 \div 1300$  К показали, что  $\text{Ti}^{4+}$  ( $3d^0$ ) перезаряжается в  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ) [2, 3]. В [4] впервые наблюдались центры  $\text{Ti}^{3+}$  после  $\gamma$ -облучения при 77 К, которые являются аксиально-симметричными, как и при термоотжиге. Наряду с  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ti}$  после отжига наблюдаются спектры ЭПР  $\text{Nb}^{4+}$ -центров [1-3], а после  $\gamma$ -облучения —  $\text{O}^-$  и  $\text{Nb}^{4+}$ -центров [4]. В [4-8] описаны  $\text{O}^-$  и  $\text{Nb}^{4+}$ -дефекты, однако природа уширения линий ЭПР центров типа  $\text{O}^-$ ,  $\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , а также взаимодействие этих центров с окружением пока не выяснены.

Целью настоящей работы является выяснение механизмов уширения линий ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$  и  $\text{Nb}^{4+}$ -центров и получение дополнительных данных об их природе после термоотжига в вакууме и  $\gamma$ -облучения при 77 К.

### 1. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  выращивались в Исследовательской лаборатории физики кристаллов АН Венгрии (г. Будапешт) с помощью автоматизированного метода Чохральского с добавлением в расплав примеси  $\text{Ti}$  в концентрации  $10^{-3}$  моль/моль. Образцы подвергались вакуумному отжигу при 1300 К в течение 1 ч и  $\gamma$ -облучению при 77 К от источника  $^{60}\text{Co}$  дозой 10 Мрад.

Исследования ЭПР проводились при 4.2—250 К на радиоспектрометре E-12 «Вариан» в X-диапазоне ( $\lambda \approx 3$  см).

<sup>1</sup> Исследовательская лаборатория физики кристаллов АН Венгрии, Будапешт.

В  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ti}$  после вакуумного отжига обнаружены спектры ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ , аналогичные наблюдавшимся в [1-3]. Нами установлено, что при  $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$  в интервале температур 4.2—30 К линия имеет гауссову форму, при  $T = 30-70$  К ее форма промежуточная между лоренцевой и гауссовой, а при  $T \geq 70$  К линия является лоренцианом. Следует отметить, что сигнал ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ -центров исчезает при  $T \sim 150$  К. Спектр ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\text{эфф}} \beta \mathbf{H} S \quad (1)$$

с  $S = 1/2$ , где

$$g_{\text{эфф}} = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (2)$$

$g_{\parallel} = 1.966 \pm 0.002$ ,  $g_{\perp} = 1.862 \pm 0.002$ ,  $\theta$  — угол между направлениями магнитного поля  $\mathbf{H}$  и осью  $\text{C}_3$  кристалла.

Проведены исследования угловых и температурных зависимостей ширины  $\Delta H_{pp}$  линий ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ -,  $\text{O}^-$ - и  $\text{Nb}^{4+}$ -центров (рис. 1, 3). Кривые 1,

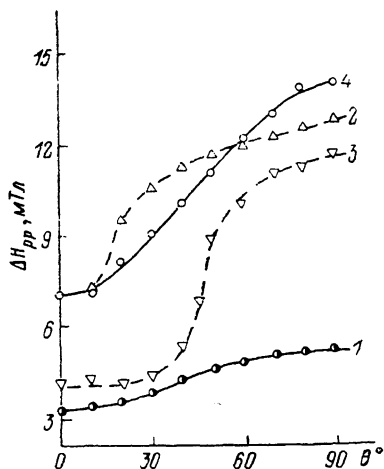


Рис. 1. Угловые зависимости ширины линий ЭПР в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ .

Точки — эксперимент, сплошные линии 1, 4 — теория.

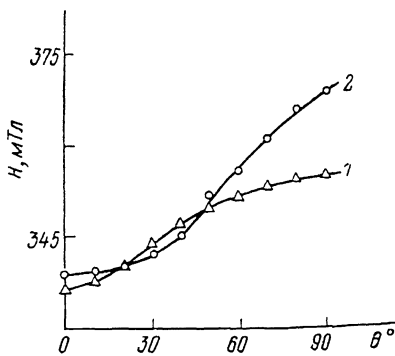


Рис. 2. Угловые зависимости положения линий ЭПР в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  при 77 К.

1 —  $\text{Ti}^{3+}$ -центры, 2 —  $\text{Nb}^{4+}$ -центры (указано положение центра тяжести спектра).

2 (рис. 1) отражают изменение ширины линии ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ -центров, возникающих после термоотжига, при  $T = 22$  и  $77$  К соответственно в зависимости от угла  $\theta$ . Кривая 1 соответствует гауссовой форме линии ЭПР, а кривая 2 — лоренцевой. Кривая 3 записана при  $77$  К, как и кривая 2, но способ образования  $\text{Ti}^{3+}$ -центров здесь иной:  $\text{Ti}^{3+}$ -центры возникают после низкотемпературного  $\gamma$ -облучения. Ширина линии ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  в этом случае гораздо меньше при  $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$   $\Delta H_{pp} \approx 4$  мТл, в то время как ширина линии  $\text{Ti}^{3+}$ , образованного после вакуумного отжига,  $\Delta H_{pp} \approx 7$  мТл для этой же ориентации. Кривая 4 представляет собой угловую зависимость ширины первой (низкополевой) линии сверхтонкой структуры  $\text{Nb}^{4+}$ -центров из десяти, наблюдаемых экспериментально ( $I_{\text{св. Nb}} = 9/2$ , распространенность 100 %).  $\text{Nb}^{4+}$ -центры, так же как и  $\text{Ti}^{3+}$ -центры, являются аксиальными и их спектр ЭПР описывается формулами (1), (2) с  $g_{\parallel} = 1.950 \pm 0.005$  и  $g_{\perp} = 1.790 \pm 0.005$ .

Анализ угловых зависимостей ширины линий ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  при  $22$  К и  $\text{Nb}^{4+}$  при  $77$  К (рис. 1) показывает, что они коррелируют с угловыми зависимостями положения этих линий (рис. 2). Отсюда можно сделать вывод, что ширины линий ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  обусловлены разбросом  $g$ -факторов этих центров. В этом случае они могут быть описаны с помощью следующего выражения [9]:

$$\Delta H_{pp}(0) = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\Delta H_0^2 + \frac{\langle \Delta g_{\parallel\phi}^2 \rangle}{g_{\parallel\phi}^2} H_0^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_0$  — ширина линии, не зависящая от  $\theta$ ;  $H_0$  — резонансное поле;  $\langle \Delta g_{\parallel\phi}^2 \rangle = \langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle \cos^2 \theta + \langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle \sin^2 \theta$ ;  $\langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle$  и  $\langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle$  — среднеквадратичные разбросы  $g$ -факторов. Из сопоставления (3) с угловой зависимостью  $\Delta H_{pp}$  были получены значения  $\langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle \approx 1.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle \approx 3.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta H_0 \approx 2.7$  мТл для  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle \approx 1.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$  и  $\Delta H_0 \approx 6$  мТл (для первой линии СТС) для  $\text{Nb}^{4+}$ -центров. Необходимо отметить, что формула (3) справедлива для линии гауссовой формы, что для  $\text{Ti}^{3+}$  соответствует кривой 1 (рис. 1). Форма же линии для  $\text{Nb}^{4+}$  в исследуемом интервале температур 20–80 К не меняется, а кривая 4 также хорошо описывается (3).

На рис. 3 представлена температурная зависимость уширения  $[\Delta H_{pp}(T) - \Delta H_{pp}(0)]$  линий ЭПР центров  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{O}^-$ . Заметим, что ширина и  $g$ -фактор линии ЭПР  $\text{O}^-$  являются изотропными

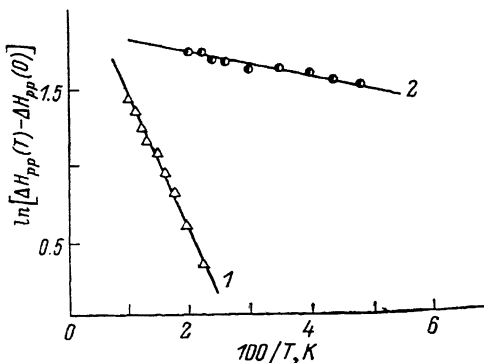


Рис. 3. Температурные зависимости уширений линий ЭПР в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  при  $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$  центров  $\text{Ti}^{3+}$  (1) и  $\text{O}^-$  (2).

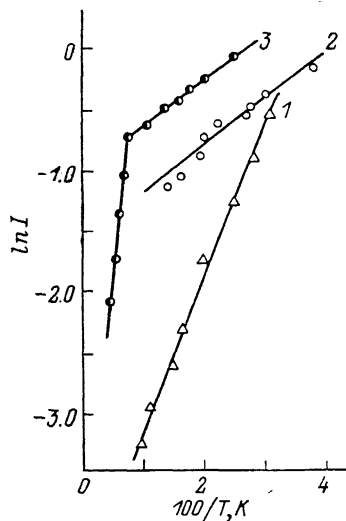


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной нормированной интенсивности линий ЭПР в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  при  $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$  центров  $\text{Ti}^{3+}$  (1),  $\text{Nb}^{4+}$  (2),  $\text{O}^-$  (3).

Данные для  $\text{O}^-$ -центров в интервале 130–250 К взяты из [8].

и составляют  $\sim 15$  мТл и  $2.030 \pm 0.002$  [4] соответственно. Видно, что ширина линий ЭПР этих центров зависит от температуры по закону

$$\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}(0) + A \exp(-E/k_B T), \quad (4)$$

где  $E/k_B \approx 115$  К для  $\text{Ti}^{3+}$  в температурном интервале 20–100 К и  $E/k_B \approx 40$  К для  $\text{O}^-$  в температурном интервале 4.2–80 К. Температурное уширение линий ЭПР  $\text{Nb}^{4+}$ -центров незначительное, поэтому выводы о его значении  $E/k_B$  сделать нельзя.

На рис. 4 представлены температурные зависимости интегральных нормированных интенсивностей линий ЭПР (определенные как  $I' \Delta H_{pp}^2$ ,  $I'$  — амплитуда производной спектра ЭПР) при  $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$  для  $\text{Ti}^{3+}$ -,  $\text{Nb}^{4+}$ - и  $\text{O}^-$ -центров (кривые 1, 2, 3 соответственно) в интервале температур 20–250 К. Определены  $E/k_B \approx 115$  К для  $\text{Ti}^{3+}$  и  $E/k_B \approx 40$  К для  $\text{Nb}^{4+}$ -центров при 20–100 К. Кривая 3 имеет излом, свидетельствующий о различных энергиях активации  $\text{O}^-$ -центра:  $E/k_B \approx 40$  К при 40–130 К и  $E/k_B \approx 660$  К при 130–250 К.

### 3. Обсуждение результатов

Как показано в [2], значения  $g$ -факторов ионов  $Ti^{3+}$  и  $Nb^{4+}$  в  $LiNbO_3$  соответствуют состояниям  $3d^1$  и  $4d^1$  соответственно расщепленным сильным октаэдрическим кристаллическим полем в присутствии слабого тригонального искажения. В этом случае [10]

$$g_{\parallel} = 2 - 2\delta^2(2+k), \quad g_{\perp} = 2 - \sqrt{8}k\delta - 2\delta^2, \quad (5)$$

где  $\delta$  — параметр, определяемый из соотношения  $\operatorname{tg} 2\delta = \sqrt{2}\lambda/(\Gamma - 1/2\lambda)$ ;  $\lambda$  — константа спин-орбитальной связи;  $\Gamma$  — величина тригонального расщепления;  $k$  — параметр ковалентности.

Поскольку ширины линий ЭПР  $Ti^{3+}$  и  $Nb^{4+}$  определяются разбросом  $g$ -факторов, из (5) могут быть определены соответствующие разбросы значений  $\delta$  и  $k$ :  $\Delta\delta \approx 3.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta k \approx 5.4 \cdot 10^{-2}$  для  $Ti^{3+}$  и  $\Delta\delta \approx 3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\Delta k \approx 1.7 \cdot 10^{-1}$  для  $Nb^{4+}$ . Из данных  $\Delta\delta$  могут быть найдены значения  $\Delta\Gamma \sim 14 \text{ см}^{-1}$  для  $Ti^{3+}$  и  $\Delta\Gamma \sim 0.5 \text{ см}^{-1}$  для  $Nb^{4+}$ . Вариации этих величин в  $LiNbO_3$  могут определяться несовершенствами структуры кристаллов электрической либо упругой природы.

Уширение линии ЭПР  $Ti^{3+}$  за счет разброса  $g$ -факторов приводит к гауссовой форме линии. С ростом  $T$  линия превращается в лоренциан, что свидетельствует о включении спин-релаксационных процессов. Активационный характер спин-релаксационных процессов (рис. 3, 4) с низкими энергиями активации  $E/k_B \sim (10-100) \text{ К}$  указывает на статическую нестабильность изучаемых центров. Наиболее вероятной причиной такой нестабильности является поляронная природа центров  $Nb^{4+}$ ,  $O^-$  [5] и  $Ti^{3+}$ , а спин-релаксационный процесс естественно связать с термически активированным прыжковым движением поляронного состояния. Более высокоэнергетический процесс с  $E/k_B \sim 660 \text{ К}$  для  $O^-$  (рис. 4) может быть обусловлен термическим возбуждением дырки в зону проводимости.

Поскольку в отличие от собственных дефектов  $Nb^{4+}$  и  $O^-$  ион  $Ti^{3+}$  является примесным центром, его поляронная природа на первый взгляд противоречит отсутствию трансляционной симметрии в расположении примесных ионов в решетке  $LiNbO_3$ . Однако это противоречие может быть устранено, если  $3d^1$ -электрон (полярон)  $Ti^{3+}$  может участвовать в термически активированном движении по подсистеме ионов  $Nb^{5+}/Nb^{4+}$ , что возможно лишь в случае замещения  $Ti^{4+}$  ионов  $Nb^{5+}$ .

Из рис. 1 видно, что после вакуумного отжига ширина линии ЭПР  $Ti^{3+}$  значительно больше, чем при низкотемпературном  $\gamma$ -облучении при температуре измерения 77 К и при всех значениях  $\theta$ . Форма линии здесь лоренциан. Угловую зависимость  $\Delta H_{pp}$  не удается аппроксимировать по формуле (3). Можно предположить, что температурное уширение, зависящее от  $\theta$ , здесь связано с угловой зависимостью упомянутого выше спин-релаксационного процесса двигателя типа.

#### Список литературы

- [1] Зилинг К. К., Надолинный В. А., Шашкин В. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1980. Т. 16. № 4. С. 701—706.
- [2] Juppe S., Schirmer O. F. // Phys. Lett. A. 1986. V. 117. N 3. P. 150—152.
- [3] Агамалян Н. Р., Асатрян Г. Р., Карагезян С. М. и др. // ЖПС. 1988. Т. 49. № 6. С. 1016—1019.
- [4] Корради Г., Полгар К., Зарицкий И. М. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 115—122.
- [5] Schirmer O. F., von der Linde D. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 1. P. 35—38.
- [6] Schirmer O. F. // G. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 5. P. 3404—3406.
- [7] Sweeney K. L., Halliburton L. E. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 4. P. 336—338.
- [8] Halliburton L. E., Sweeney K. L., Chen C. J. // Nucl. Instrum. a. Meth. Phys. Res. B 1. 1984. V. B229. N 2—3. P. 344—347.
- [9] Братусь В. Я., Зарицкий И. М., Пекарь Г. С. и др. // ФТП. 1980. Т. 14. № 7. С. 1339—1342.
- [10] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. Т. 1. 652 с.