

**УКРАИНСКИЙ
ФИЗИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

КИЕВ — 1985

5. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров.— М.: Мир, 1972.— 238 с.
6. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов.— М.; Л.: Физматгиз, 1963.— 312 с.
7. Сакурада И., Ито Т., Накамаэ К. Модули упругости кристаллических решеток полимеров.— ХТП, 1964, № 10, с. 19—36.
8. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров.— М.: Химия, 1968.— 551 с.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул.— М.: Мир, 1971.— 440 с.
10. Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников.— М.: Наука, 1972.— 536 с.
11. Carson R. A. J. Low-temperature dielectric relaxation in polyethylene.— Proc. Roy. Soc. A, 1973, 332, N 1589, p. 255—268.

Киев. гос. ун-т им. Т. Г. Шевченко

Получено 25.04.83,
в окончательном варианте — 28.02.84

УДК 537.228.5

А. В. Яценко, Н. А. Сергеев

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЯМР ${}^7\text{Li}$ в LiNbO_3

Ниобат лития LiNbO_3 — сегнетоэлектрический кристалл, который широко применяется в различных оптических и акустических устройствах. Наиболее интересное его свойство — фотоиндуцированное изменение показателя преломления необыкновенного луча [1]. При исследовании этого явления методом ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ было обнаружено, что в образцах, не подвергавшихся освещению, ядра ${}^{93}\text{Nb}$ статистически разупорядочены относительно их кристаллографической позиции [2, 3]. В то же время результаты изучения ЯМР ${}^7\text{Li}$ в LiNbO_3 [4—6] не противоречили рентгеноструктурным данным об одной структурно-неэквивалентной позиции ионов Li^+ на оси симметрии третьего порядка кристалла С.

В настоящей работе показано, что эти данные являются неполными. Так как спин ядра ${}^7\text{Li}$ $I=3/2$ и тензор градиента внутрикристаллического электрического поля (ГЭП) на ядрах ${}^7\text{Li}$ в LiNbO_3 аксиален, то спектр ЯМР должен представлять собой триплет и положение сателлитов, соответствующих переходам $\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 3/2$, должно описываться формулой

$$\nu_{\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 3/2} = \nu_0 \pm \frac{C_z}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где $\nu_0 = \gamma B_0$, C_z — константа квадрупольной связи (ККС), θ — угол между направлением внешнего магнитного поля B_0 и главной осью тензора ГЭП в месте расположения ядра ${}^7\text{Li}$. В верхней части рис. 1 приведен экспериментальный спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ в монокристалле LiNbO_3 , полученный на спектрометре ЯМР с автодинным датчиком при $\theta=0$. Аналогичные спектры наблюдаются и для образцов с весовым содержанием Fe 0,003, 0,005, 0,03 и 0,15 и Cu 0,05 %.

Ориентационные зависимости линий ЯМР ${}^7\text{Li}$ в примесных кристаллах соответствуют приведенным на рис. 1 (в пределах погрешности измерения). Слабые дополнительные боковые линии были зафиксированы в результате резкого улучшения отношения сигнал/шум по сравнению со спектрами, приведенными в [4—6]. Проверка показала, что эти линии не являются следствием насыщения резонанса, примеси дисперсии или модуляционных эффектов. Параметры спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ исследованных образцов приведены в таблице, где $(S_2)_0$, $(S_2)_1$, $(S_2)_2$ и δ_0 , δ_1 , δ_2 — вторые моменты и ширины центральной линии спектра, основных сателлитов и дополнительных боковых линий соответственно.

Из таблицы видно, что различия в форме центральной линии и спутников объясняются не влиянием примесей [6], а характерным для LiNbO_3 разупорядочением параметров тензора ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$.

Наличие дополнительных боковых линий невозможно согласовать с существованием в структуре LiNbO_3 одной структурно-неэквивалентной позиции ядер ${}^7\text{Li}$. Если предположить, что эти линии соответствую-

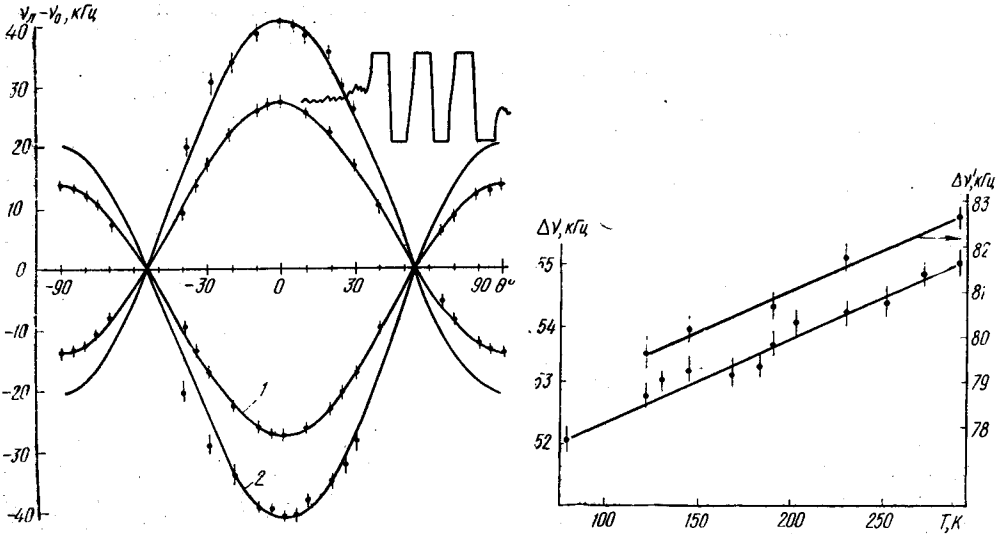


Рис. 1. Ориентационные зависимости положения линий спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ относительно центральной линии для беспримесного кристалла LiNbO_3 , рассчитанные при $C_z = 55$ кГц (1), $C_z = 82$ кГц (2) и аксиальной симметрии тензора ГЭП.

Рис. 2. Температурные зависимости квадрупольного расщепления при $\theta = 0$ основных и дополнительных линий.

ют второй позиции ядер ${}^7\text{Li}$ с соответствующим тензором ГЭП, то для такой позиции $C_z = 82 \pm 2$ кГц. Дисперсию σ^2 распределения C_z в этих двух позициях ${}^7\text{Li}$ можно оценить следующим образом:

$$\sigma_1 = \sqrt{(S_2)_1 - (S_2)_0}, \quad \sigma_2 = \sqrt{(S_2)_2 - (S_2)_0}.$$

Тогда позиции с $C_z = 55$ кГц соответствует $\sigma_1 = 2,3 \pm 0,4$ кГц, а позиции с $C_z = 82$ кГц — $\sigma_2 = 6,5 \pm 2,0$ кГц. Так как отношение интенсивностей боковых линий и спутников N для всех исследованных кристаллов практически одинаково и достаточно велико, кислородные вакансии и

Весовое содержание примеси	C_z , кГц	δ_0 , кГц	δ_1 , кГц	δ_2 , кГц
0	$55,0 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,1$	$18,0 \pm 1,5$
0,005 % Fe	$55,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$	$18,2 \pm 1,3$
0,03 % Fe	$55,0 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,2$	$17,5 \pm 1,5$
0,15 % Fe	$55,1 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,2$	$16,9 \pm 1,0$
0,05 % Cu	$54,9 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$	$20,5 \pm 1,5$

Весовое содержание примеси	$(S_2)_0$, кГц*	$(S_2)_1$, кГц*	$(S_2)_2$, кГц*	N
0	$13,7 \pm 0,3$	$19,2 \pm 0,5$	$60,0 \pm 6,1$	$0,05 \pm 0,01$
0,005 % Fe	$13,5 \pm 0,3$	$19,4 \pm 0,4$	$59,2 \pm 4,1$	$0,05 \pm 0,01$
0,03 % Fe	$13,8 \pm 0,3$	$19,3 \pm 0,5$	$58,3 \pm 2,3$	$0,07 \pm 0,01$
0,15 % Fe	$13,6 \pm 0,3$	$19,6 \pm 0,4$	$57,9 \pm 3,0$	$0,07 \pm 0,01$
0,05 % Cu	$13,0 \pm 0,6$	$20,0 \pm 0,8$	$65,0 \pm 9,1$	$0,06 \pm 0,03$

другие дефекты, присущие LiNbO_3 , не могут привести к такому «упорядоченному» искажению ГЭП на 6% всех ядер ${}^7\text{Li}$. Модель «сгруппированных дефектов» [7] также не может объяснить такое высокое процентное содержание второй позиции ${}^7\text{Li}$.

Наиболее вероятной причиной возникновения внешних линий является динамическое разупорядочение ионов Li^+ в решетке LiNbO_3 . В силу симметрии кристаллической решетки LiNbO_3 возможны три локальных положения минимума потенциальной энергии ионов Li^+ , связанных друг с другом осью симметрии третьего порядка. При туннелировании по локальным минимумам ядро ${}^7\text{Li}$ будет «чувствовать» усредненный ГЭП с главной осью, параллельной оси C кристалла. В таком случае спектр ЯМР будет иметь «квазипорошковыи» вид [8], причем будет наблюдаться ориентационная зависимость спектра, соответствующая рис. 1. Для проверки этого предположения была изучена температурная зависимость квадрупольного расщепления при $\theta=0$ (рис. 2). Пропорциональное изменение расщепления основных спутников $\Delta\nu$ и боковых линий $\Delta\nu'$ свидетельствует в пользу предлагаемой модели. Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов следует, что в кристаллической структуре LiNbO_3 имеет место динамическое разупорядочение ионов Li^+ .

SUMMARY. The ${}^7\text{Li}$ nuclear magnetic resonance is studied in doped LiNbO_3 single crystals. No differences of spectral parameters are observed in wide range of doped concentrations. Two additional slow lines of ${}^7\text{Li}$ NMR are revealed and their nature is discussed. Possible reasons of their occurrence are reported. A conclusion is made on dynamic disorder of Li^+ ions in crystal lattice of LiNbO_3 .

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.— М.: Мир, 1981.—736 с.
2. Yatsenko A. V., Shcherbakov V. N., Habuda S. P. Electrical field gradient dynamic changes on ${}^{93}\text{Nb}$ into LiNbO_3 experimental determination. The connection with the optical damage.— Bull. Magn. Reson., 1980, 2, N 1/4, p. 197—198.
3. Yatsenko A. V., Shcherbakov V. N., Habuda S. P. NMR of ${}^{93}\text{Nb}$ with quadrupole effects into doped LiNbO_3 crystals: coherent lightning influence.— In: Sixth Intern. Sympos. on NQR Spectroscopy: Abstr., Moscow, 21—24 Sept. 1981. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1981, p. 103.
4. Peterson G. E., Bridenbaugh P. M., Green P. NMR study of ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 . 1.— J. Chem. Phys., 1967, 46, N 10, p. 4009—4014.
5. Ядерный магнитный резонанс в ниобате лития / В. А. Голенищев-Кутузов, У. Х. Копвиллем, Л. Н. Рашкович, Н. Ф. Евланова.— ФТТ, 1968, 10, вып. 3, с. 759—762.
6. Ядерный магнитный резонанс в кристаллах ниобата лития / В. Л. Богданов, В. В. Леманов, В. П. Клюев, С. А. Федулов.— Там же, вып. 4, с. 1118—1123.
7. Nassau K., Lines M. E. Stacking—fault model for stoichiometry deviations in LiNbO_3 and LiTaO_3 and the effect on the Curie temperature.— J. Appl. Phys., 1970, 41, N 2, p. 533—537.
8. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 551 с.

Симфероп. гос. ун-т им. М. В. Фрунзе

Получено 02.03.84

УДК 621.315.592

А. Е. Беляев, О. П. Городничий,
З. А. Демиденко, П. М. Томчук

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА СВОБОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ В $n\text{-GaP}$

Внутризонное поглощение света свободными носителями (ПССН) возможно при взаимодействии последних с кристаллическими несовершенствами (фононами, примесями и др.), благодаря чему обеспечивается выполнение законов сохранения энергии и импульса. Поэтому