

- [3] *Бабаев С. С.* Автореф. канд. дис. Баку: Институт физики АН АзССР, 1981. 21 с.
 [4] *Виноградов Е. А., Жижин Г. Н., Лескова Т. А., Мельник Н. Н., Юдсон В. И.* ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 3, с. 1030—1050.

Институт физики АН АзССР
 Баку

Поступило в Редакцию
 26 ноября 1985 г.
 В окончательной редакции
 17 февраля 1986 г.

УДК 539.143

Физика твердого тела, том 28, в. 8, 1986
 Solid State Physics, vol. 28, № 8, 1986

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe, Cu}$ МЕТОДОМ ЯМР

А. В. Яценко, Н. А. Сергеев

Несмотря на то что сегнетоэлектрический кристалл ниобат лития LiNbO_3 на протяжении последних двух десятилетий является объектом интенсивного изучения, ряд физических свойств и параметров этого вещества исследован недостаточно. В частности, это относится к эффектам разупорядочения структуры LiNbO_3 . Ранее было показано [1-3], что при $\theta=0^\circ$ (θ — угол между вектором индукции внешнего магнитного поля B_0 и осью симметрии третьего порядка кристалла C) в ниобате лития наблюдается асимметрия формы линии центрального перехода ($\mp 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) спектра ЯМР ^{93}Nb . До настоящего времени основной причиной возникновения асимметрии линии ЯМР ^{93}Nb в LiNbO_3 считалось присутствие в образцах неконтролируемого количества парамагнитных примесей и других заряженных дефектов [2], которые приводят к случайному изменению параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{93}Nb . В связи с этим представляется необходимым исследование формы линий ЯМР ^{93}Nb в монокристаллах LiNbO_3 с различным содержанием примесей.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования монокристаллических образцов LiNbO_3 с примесями Fe и Cu. Прямым доказательством того, что влияние квадрупольных взаимодействий на форму линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb велико, являются зависимости второго момента (S_2) линии при $\theta=0^\circ$ и $\theta=90^\circ$ от величины B_0 , изображенные на рис. 1. Так как вклады в S_2 от различных взаимодействий аддитивны, а квадрупольный сдвиг второго порядка пропорционален $(B_0)^{-1}$, можно записать

$$S_2 = S_{2dd} + G/B_0^2,$$

где S_{2dd} — второй момент линии ЯМР, определяемый диполь-дипольными взаимодействиями, а G — коэффициент, отвечающий за квадрупольный вклад в S_2 . Аппроксимируя экспериментальные данные по методу наименьших квадратов, получим: $S_{2dd} = 14.3 \pm 0.6$ кГц² при $\theta=0^\circ$ и $S_{2dd} = 26.3 \mp 2.8$ кГц² при $\theta=90^\circ$.

Анализ эффектов разупорядочения в LiNbO_3 будем проводить, используя предложенную ранее методику исследования несовершенных кристаллов по спектрам ЯМР квадрупольных ядер с полупелым спином [4], в основе которой лежит метод моментов. В частности, для LiNbO_3 выражения для первого момента (S_1) перехода ($\mp 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) спектра ЯМР ^{93}Nb имеют вид [4]

$$\text{при } \theta=0^\circ S_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} - I(I+1) \right] \gamma_Q^2 \bar{\alpha}^2 (\nu_0)^{-1} + \bar{\sigma}_{\parallel} \nu_0,$$

$$\text{при } \theta=90^\circ S_1 = \frac{1}{16} \left[\frac{3}{4} - I(I+1) \right] \gamma_Q^2 (5\bar{\alpha}^2 - 1) (\nu_0)^{-1} + \bar{\sigma}_{\perp} \nu_0,$$

где $\nu_0 = 3C_2/2I(2I-1)$. Здесь ν_0 — ларморовская частота, C_2 — константа квадрупольной связи (ККС), σ_{\parallel} и σ_{\perp} — компоненты тензора химического сдвига (ХС) на ядрах ^{93}Nb , α — угол между осью С кристалла и осью Z

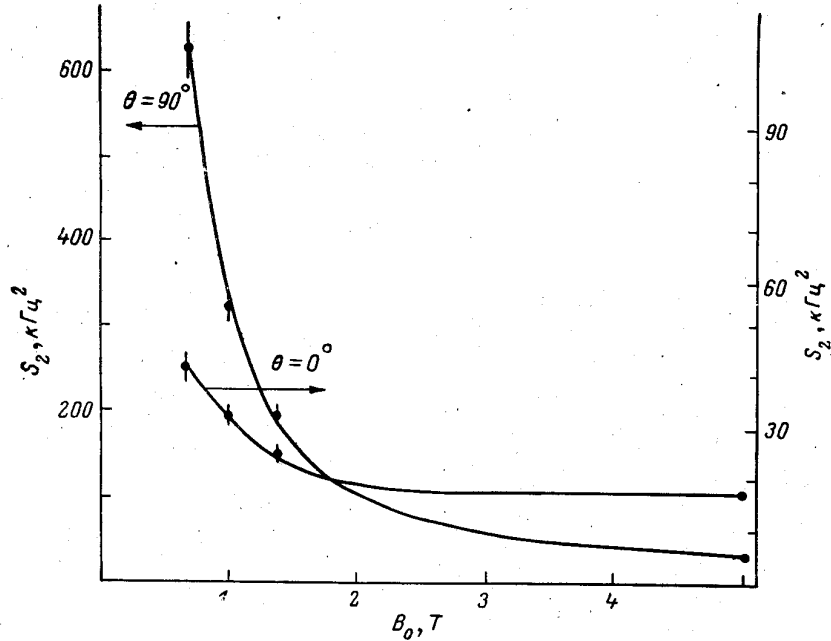


Рис. 1. Зависимости S_2 центральной линии спектра ЯМР ^{93}Nb в беспримесном монокристалле LiNbO_3 от B_0 при $\theta=0^\circ$ и $\theta=90^\circ$.

тензора ГЭП в конкретной элементарной ячейке, I — спин ядра. Чертой сверху обозначено среднее по случайному разбросу параметров тензоров ГЭП и ХС. Так как $\bar{\alpha}=0$, то $\bar{\alpha}^2$ имеет смысл дисперсии распределения

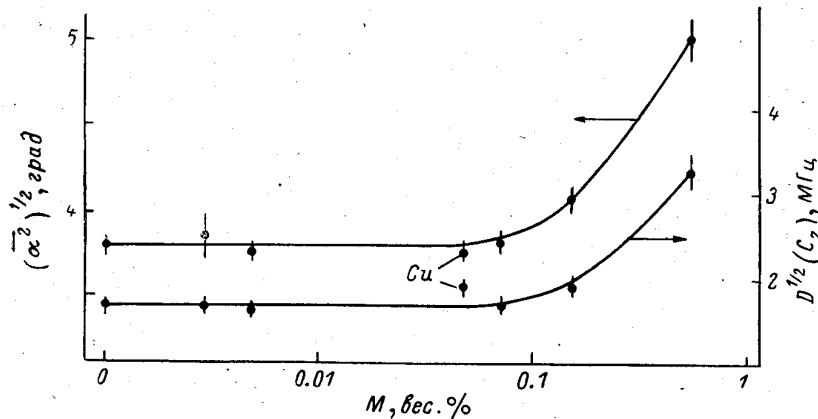


Рис. 2. Зависимости величин $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$ и $D^{1/2}(C_2)$, описывающих разброс параметров тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb в LiNbO_3 , от содержания примесей в образце M .

Для всех четырех беспримесных образцов значения $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$ и $D^{1/2}(C_2)$ совпадают в пределах погрешности эксперимента.

ориентации оси Z в кристалле. Экспериментально определяя значения S_1 и используя значения $\bar{\sigma}_{\parallel}$ и $\bar{\sigma}_{\perp}$ [5], несложно вычислить $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$ и $(C_2^2)^{1/2}$. Используя подход, предложенный в [6], можно получить выражение для оценки дисперсии ККС $D(C_2)$

$$D^{1/2}(C_2) = [\bar{C}_2^2 (S_2 - S_{2dd})]^{1/2} (2S_1)^{-1},$$

где S_2 , S_{2dd} и S_1 — значения моментов центральной линии спектра ЯМР ^{93}Nb при $\theta=90^\circ$.

В экспериментах использовались монокристаллы LiNbO_3 с содержанием 0.003, 0.005, 0.07, 0.15 и 0.6 весовых % Fe (по шихте) и 0.05 вес. % Cu, а также четыре номинально беспримесных образца. Точность ориентации оси C кристаллов относительно V_0 оценивается в $\sim 1^\circ$. Результаты исследования примесных образцов LiNbO_3 представлены на рис. 2. Отметим, что резкое увеличение $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$ и $D^{1/2}$ (C_2) для образцов с $M=0.15$ и 0.6 вес. % Fe не может быть объяснено погрешностями эксперимента. Интересно отметить, что при $M \geq 0.1$ вес. % Fe резко меняется ряд электрических свойств LiNbO_3 [7], поэтому наблюдаемое увеличение разброса параметров тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb вызвано, вероятнее всего, поляризационными эффектами примесей.

Результаты экспериментов однозначно указывают на то, что наблюдаемая магнитная неэквивалентность ионов Nb^{5+} является следствием кристаллохимических особенностей строения LiNbO_3 (возможно, следствием несоответствия структуры), а не результатом действия дефектов и примесей. Следует отметить, что возможная мозаичность структуры LiNbO_3 [8] не может объяснить наблюдаемую случайную разориентацию оси Z тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb , так как угол мозаичной разориентации составляет $\sim 1^\circ 48'$, что вдвое меньше наблюдаемых значений $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$. Таким образом, в LiNbO_3 имеет место беспорядок в расположении ионов Nb^{5+} или окружающих их ионов кислорода и соответственно локальное понижение симметрии кислородных октаэдров кристаллической решетки, содержащих Nb.

Отметим также, что во всех исследованных примесных монокристаллах, кроме образцов с $M=0.15$ и 0.6 вес. % Fe, имеющих малое время релаксации наведенной оптической неоднородности (НОН), после освещения He—Ne лазером наблюдалось уменьшение значений $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$, что подтверждает справедливость предложенного в [9] «деформационного» механизма формирования НОН в LiNbO_3 .

Л и т е р а т у р а

- [1] Peterson G. E., Bridenbaugh P. M., Green P. J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, № 10, p. 4009—4014.
- [2] Богданов В. А., Леманов В. В., Ключев В. П., Федюлов С. А. ФТТ, 1968, т. 10, № 4, с. 1118—1123.
- [3] Yatsenko A. V., Shcherbakov V. N., Habuda S. P. Bull. Magn. Reson., 1980, vol. 2, № 1—4, p. 197—198.
- [4] Яценко А. В., Сергеев Н. А. Деп. УкрНИИНТИ, № 62 Ук-85 деп., с. 1—19.
- [5] Яценко А. В., Сергеев Н. А., Фалалеев О. В. В кн.: Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов. Красноярск 1984, с. 75—80.
- [6] Peterson G. E., Carnevale A. J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, № 10, p. 4848—4851.
- [7] Barkan I. B., Entin M. V., Marennikov S. I. Phys. St. Sol. (a), 1977, vol. 44, № 1, p. K91—K94.
- [8] Малогицко Г. И., Глинчук М. Д., Кармазин А. А. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 167—172.
- [9] Яценко А. В., Сергеев Н. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 4, с. 1239—1241.

Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе

Поступило в Редакцию
8 декабря 1985 г.
В окончательной редакции
17 февраля 1986 г.