

ИССЛЕДОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ LiNbO_3 МЕТОДОМ ЯМР ^{93}Nb

Е. М. ИВАНОВА, Н. А. СЕРГЕЕВ¹, А. В. ЯЦЕНКО

УДК 539.143 : 537.228.5

© 1997 г.

Симферопольский государственный университет (333036 Симферополь 36, ул. Ялтинская, 4)

¹ Высшая педагогическая школа (Польша, г. Слупск)

Методом компьютерного моделирования ЯМР исследованы различные типы дефектов кристаллов LiNbO_3 , возникающих как следствие нестехиометрии. Показано, что спектры ЯМР, моделированные по недостатку кислорода, не согласуются с экспериментальными данными, а реальные спектры лучше всего соответствуют наличию дефектных комплексов $(\text{Nb}_{\text{Li}} - 3\text{V}_{\text{Li}})$ — ионы Nb на месте Li и три вакансии Li на ближайших расстояниях от Nb_{Li} . Эти выводы полностью подтверждаются анализом спектров ЯМР ^{71}Li , выполненным таким же образом.

Изучение дефектов является одной из наиболее сложных проблем в радиоспектроскопии твердых тел. В случае примесной дефектности — наличии парамагнитных примесей или в случае парамагнитности части ионов основной решетки данная задача решается методом ЭПР. Однако при исследовании собственных дефектов в большинстве случаев практически единственным информативным методом является ЯМР ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом.

В полной мере сложность такой задачи проявилась при изучении собственных дефектов в сегнетоэлектрических монокристаллах LiNbO_3 . Существует несколько моделей дефектной структуры этого важного с практической точки зрения объекта. Согласно работе [1] конгруэнтные монокристаллы имеют формулу $\text{Li}_{0,944}\text{NbO}_{2,973}$, а согласно [2] — $\text{Li}_1 - 5x\text{Nb}_1 + x\text{O}_3$, где $x = 0,0118$. Существует ряд аргументов в пользу как первого, так и второго варианта. Так, например, исследование методом ЭПР на примесях группы железа [3] свидетельствуют в пользу модели, рассматривающей вакансии Li и O [1]. С другой стороны, анализ энергии образования дефектов различного типа, выполненный в [4], показал, что более вероятным типом дефектов являются связанные пары $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} - \text{V}_{\text{Nb}}$ (ионы Nb^{5+} на месте Li^+ и вакансии соседних ионов Nb^{5+}) и изолированные дефекты $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, что приводит к появлению локальной ильменитоподобной структуры [5].

Ниже анализируются дефекты монокристаллов LiNbO_3 , соответствующие обеим формулам конгруэнтного состава. Типы дефектных структур, рас-

смотренные в работе [4], а также варианты, соответствующие принципу локальной электронейтральности кристалла, приведены в табл. 1.

Естественно, что с точки зрения ЯМР квадрупольных ядер дефекты, соответствующие конгруэнтным монокристаллам, предложенным в работах [1, 2], совершенно различны. К настоящему времени достаточно хорошо развит метод аппроксимации формы линии ЯМР на основании вариации статистического разброса параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП), ранее примененный к ЯМР ^{93}Nb в LiNbO_3 [6, 7]. Попытка использования этой методики показала, что для случая “средних” магнитных полей ($0,5 < B_0 < 1,4 \text{ Т}$) экспериментальные ориентационные зависимости второго момента S_2 и ширины линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb аппроксимируются недостаточно правильно. Кроме того, такой подход дает только среднестатистическую информацию о разбросе параметров тензоров ГЭП, но конкретный тип дефектов с его помощью установить крайне сложно. Аналогичные недостатки присущи и анализу спектров ЯМР по первому моменту S_1 центральной линии спектра [8].

Вероятно, единственно надежным методом исследования собственных дефектов в монокристаллах, содержащих квадрупольные ядра, является моделирование спектров ЯМР по результатам расчета тен-

Т а б л и ц а 1. Типы дефектной структуры LiNbO_3

Формула конгруэнтного состава	Типы дефектов	Модель
$\text{Li}_{0,944}\text{NbO}_{2,973}$ [1]	Независимые вакансии 2V_{Li} и V_{O} [4]	a
	Комплексы связанных вакансий $(\text{V}_{\text{Li}} + \text{V}_{\text{O}} + \text{V}_{\text{Li}})$	b
$\text{Li}_{0,941}\text{Nb}_{1,0118}\text{O}_3$ [2]	Независимые дефекты $4\text{V}_{\text{Li}} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ [4]	c
	Комплексы связанных дефектов $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + 3\text{V}_{\text{Li}})$ и независимые V_{Li}	d
	Комплексы $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + \text{V}_{\text{Nb}}) \cdot 4$ и независимые $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ [4]	e

зора ГЭП для возможных типов дефектных структур и сравнение их с экспериментальными. Упрощенный анализ собственных дефектов по спектрам ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^{93}\text{Nb}$ в LiNbO_3 был проведен в [9]. Далее проводится рассмотрение вероятных дефектных структур конгруэнтного LiNbO_3 , основанное на компьютерном моделировании спектра центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$ по данным расчета ГЭП. Рассмотрим особенности этого метода.

Ранее было показано, что при расчете ГЭП по ионной модели значение главной компоненты тензора ГЭП V_{zz} на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$ в LiNbO_3 оказывается значительно меньше экспериментально наблюдаемого [10, 11]. Там же из расчетов ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ было установлено, что значения эффективных зарядов ионов Li , Nb и O равны соответственно $+1,00 |e|$, $+1,59 |e|$ и $-0,86 |e|$, где e — заряд электрона. Исходя из этого был сделан вывод, что связь $\text{Nb} - \text{O}$ имеет значительную степень ковалентности, хотя согласно величинам электроотрицательности этих ионов по Полингу [12] эта связь должна быть существенно ионной.

Корректное определение ковалентного вклада в ГЭП возможно только на основании расчетов распределения электронной плотности соответствующего кластера [13], однако из-за локальных искажений структуры в окрестности дефектов и их многообразия проведение подобных расчетов крайне сложно.

Альтернативным подходом к расчету ГЭП в структуре, подобной LiNbO_3 , является следующий. Известно, что любая компонента полного тензора ГЭП может быть записана в виде

$$V_{ij} = V_{ij}^{\text{эл}} (1 - R) + V_{ij}^{\text{ион}} (1 - \gamma_\infty), \quad (1)$$

где $V_{ij}^{\text{эл}}$ — ГЭП, создаваемый валентными электронами, $V_{ij}^{\text{ион}}$ — точечными зарядами решетки, R и γ_∞ — константы экранирования Штернхаймера. Используя экспериментальные значения V_{zz} и рассчитав $V_{zz}^{\text{ион}}$ для идеальной неискаженной структуры, по формуле (1) можно определить $V_{zz}^{\text{эл}} (1 - R)$. Невозможности определения других компонентов тензора ГЭП нет, так как ГЭП на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$ в LiNbO_3 практически аксиально симметричен [14]. Так как ковалентный вклад в ГЭП на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$ определяется тремя ионами ближайшего ($0,0897$ нм) кислородного слоя, разумно моделировать $V_{zz}^{\text{эл}}$ действием трех одинаковых точечных отрицательных зарядов q^- , локализованных в центре связей $\text{Nb} - \text{O}$. Величина q^- определяется по значению $V_{zz}^{\text{эл}} (1 - R)$. Далее, в первом приближении

для определения влияния дефектов типа V_{Li} , $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, V_{Nb} в ближайшем ($r < 1,5$ нм) окружении от точки расчета ГЭП можно считать $V_{ij}^{\text{эл}} (1 - R)$ соответствующим идеальной структуре и учитывать лишь изменения ионного вклада в ГЭП. Действие V_0 в ближайшем кислородном слое учитывается удалением соответствующего q^- и изменением ионного вклада в ГЭП. Используя данный подход, можно получить наборы значений компонент (реализаций) тензора ГЭП на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$ для каждой модели дефектной структуры (от 77 до 250 реализаций). ГЭП на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$, входящих в состав комплексов $\text{Nb}_{\text{Li}} + 3V_{\text{Li}}$, здесь не рассматривался и соответствующие линии ЯМР далее не анализируются.

Выражение для сдвига частоты центрального перехода спектра ЯМР ядер с полуцелым спином в монокристаллическом образце имеет вид

$$\Delta \nu = \frac{F}{6V_0} [A(\varphi) \cos^4 \theta + B(\varphi) \cos^2 \theta + c(\varphi)], \quad (2)$$

где

$$F = \nu_Q^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right],$$

$$A(\varphi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta \cos 2\varphi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\varphi,$$

$$B(\varphi) = \frac{30}{8} - 2\eta \cos 2\varphi - \frac{1}{2} \eta^2 + \frac{3}{4} \eta^2 \cos^2 2\varphi,$$

$$C(\varphi) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3} \eta^2 - \frac{\eta}{4} \cos 2\varphi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\varphi,$$

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar}, \quad \eta = \left| \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \right|,$$

I — спин ядра, θ и φ — углы, характеризующие направление внешнего магнитного поля V_0 относительно главных осей тензора ГЭП, eQ — квадрупольный момент ядра, η — параметр асимметрии тензора ГЭП, $\nu_0 = \gamma B_0$ — ларморовская частота [13]. Взаимное влияние дефектов и искажение структуры дефектами можно учесть путем распределения значений V_{zz} , θ и φ по нормальному закону, варьируя значения дисперсий распределения $D(V_{zz})$, $D(\theta)$ и $D(\varphi)$. В результате минимальное количество реализаций $\Delta \nu$ доходит до $2 \cdot 10^5$. Получаемый набор $\Sigma \Delta \nu_i$ собственно и является функцией формы линии центрального перехода спектра ЯМР. Поскольку каждая "элементарная" линия имеет форму, близкую к гауссовой, то дополнительно

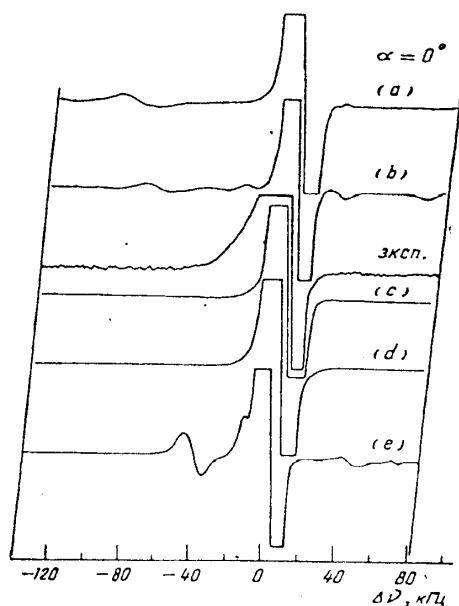


Рис. 1. Форма производной линии поглощения центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb в конгруэнтном монокристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ согласно моделям а — е и экспериментальная, увеличенные в 10 раз при $\alpha = 0^\circ$

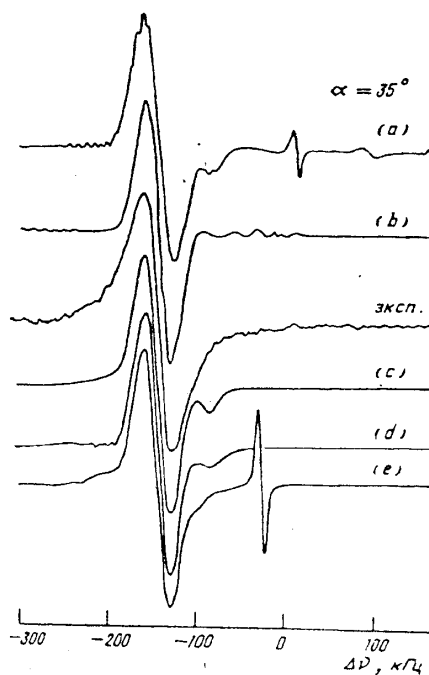


Рис. 2. То же самое, что и на рис. 1, при $\alpha = 35^\circ$

но по структурным данным была рассчитана ориентационная зависимость второго момента линии ЯМР ^{93}Nb , определяемая магнитными диполь-дипольными взаимодействиями, и каждая линия набора соответствующим образом уширялась. В окончательном варианте нами не учитывалось разупорядочение по углу φ , так как на восстановление формы линии центрального перехода для каждого конкретного значения угла между осью С кристалла и $B_0(\alpha)$ при учете $D(\varphi)$ требуется около 10 часов машинного времени (ПЭВМ типа IBM-286 с сопроцессором). Таким образом, на основании расчетов ГЭП на ядрах ^{93}Nb можно моделировать форму линии центрального перехода спектра ЯМР для любой модели собственных дефектов структуры и произвольной ориентации монокристалла в магнитном поле.

В предположении неискаженной структуры из расчета ГЭП на ядрах ^7Li определены эффективные заряды решетки. Расчеты проводились при радиусе суммирования 4,0 нм. Полагалось, что эффективный заряд Li^+ равен $1,00 |e|$, квадрупольный момент ядер ^7Li равен $-3,00 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2 \cdot |e|$ [15], а фактор антиэкранирования $(1 - \gamma_\infty) = 0,744$. Были получены следующие значения эффективных зарядов ионов O и Nb: $-1,46 |e|$ и $+3,38 |e|$ соответственно. Это значительно отличается от результатов работы

[10], но достаточно близко к величинам, полученным из расчетов электронной плотности методом ЛКАО [16]: $-1,55 |e|$ и $3,67 |e|$. В расчетах ГЭП на ядрах ^{93}Nb полагалось, что $(eQ)_{\text{Nb}} = -2,0 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2 \cdot |e|$, а $(1 - \gamma_\infty) = 16$ [11, 17].

Эксперименты, результаты которых приведены ниже, проводились на спектрометре ЯМР с автономным датчиком при $B_0 = 1,4 \text{ Т}$. Для улучшения отношения сигнал/шум использовалось многократное накопление спектров и цифровая фильтрация сигналов. Исследовался конгруэнтный монокристалл LiNbO_3 с примесью 0,07% Fe (содержание — массовое).

На рис. 1, 2 показан вид производной линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb , восстановленной по моделям а — е для двух значений α и зарегистрированной экспериментально для тех же значений α . Отметим, что модели а и б приводят к возникновению дополнительных линий спектра (рис. 1, 2) практически во всем диапазоне значений α . В экспериментальных же спектрах они отсутствуют.

Кроме анализа спектра по наличию (отсутствию) дополнительных линий есть еще один критерий — сравнение ориентационной зависимости второго мо-

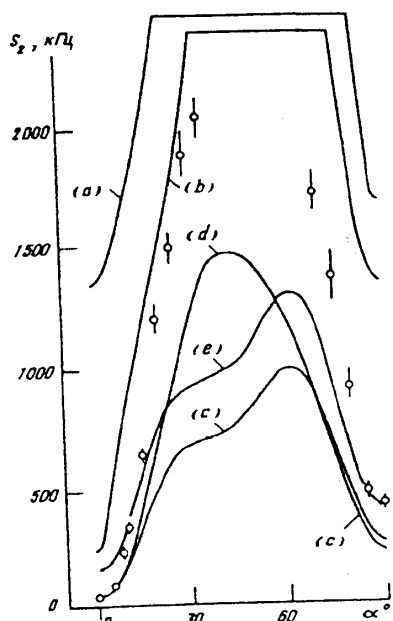


Рис. 3. Ориентационная зависимость $S_2(\alpha)$ линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb для моделей а — е. Точки — экспериментальные значения.

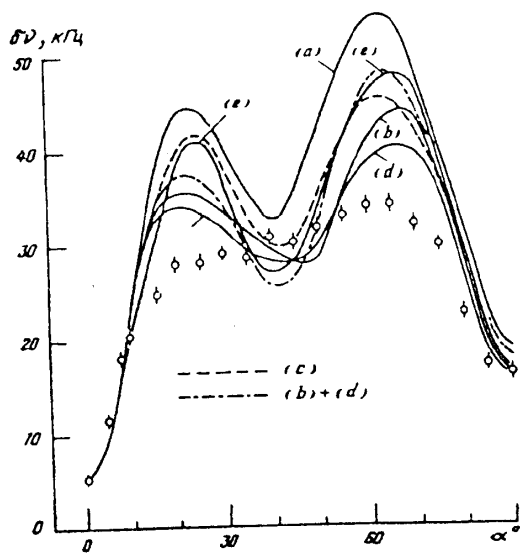


Рис. 4. Ориентационные зависимости ширины линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb для моделей а — е. Точки — экспериментальные данные

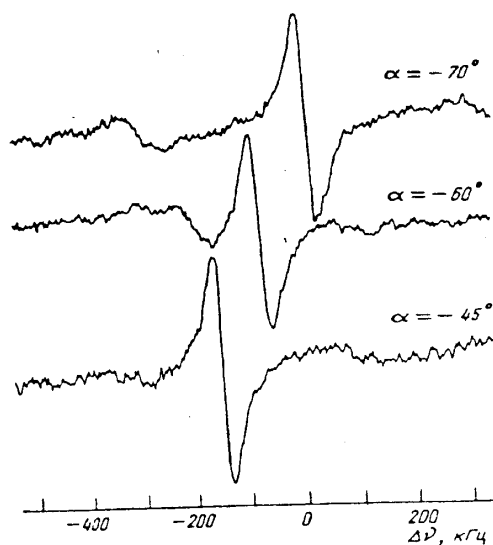


Рис. 5. Экспериментальная форма производной спектра ЯМР ^{93}Nb при некоторых значениях α

мента моделированного спектра ЯМР и ширины основной линии по максимумам производной $\delta\nu$ с экспериментальными зависимостями. Расчетные значения S_2 получены при учете всех без исключения компонент спектра, попадающих в диапазон $\nu_0 \pm 500$ кГц. Расчеты проводились относительно центра тяжести спектра. На рис. 3, 4 изображены ориентационные зависимости $S_2(\alpha)$ и $\delta\nu(\alpha)$ для рассматриваемых моделей, а также экспериментальные данные. В диапазоне $35 < \alpha < 70^\circ$ экспериментальные значения S_2 не определялись из-за сильного влияния на форму линии центрального перехода квадрупольных сателлитов, присутствующих в спектре (см. рис. 5).

Нетрудно заметить, что в результатах, представленных на рис. 2, 3, содержится противоречие —

Т а б л и ц а 2. Полные и скорректированные по "визуально наблюдаемой" части производной линии поглощения значения S_2 в кГц^2 центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb для некоторых значений α

Модель	$\alpha = 0^\circ$		$\alpha = 35^\circ$		$\alpha = 90^\circ$	
	полный	корр.	полный	корр.	полный	корр.
а	1337	14,2*	3241	880	1699	154
б	249	7,4	2624	776	1342	68
с	19,6	18,4	692	614	213	166
д	19,0	17,5	1422	627	259	207
е	154	49,0	914	882	385	151
экспер.	38,7 \pm 1,5		2068 \pm 126		443 \pm 24	

несмотря на визуально более узкую линию ЯМР, значение S_2 для моделей а и б значительно больше экспериментального. Это объясняется тем, что у моделей, рассматривающих V_0 , спектр центрального перехода ЯМР очень широк и буквально "размазан" в интервале более 1000 кГц, что практически не сказывается на визуальной форме производной линии поглощения. При расчете S_2 только по компактной "сильной" части линии, которая фактически и регистрируется в эксперименте, значения второго момента сильно уменьшаются (табл. 2).

Хорошо видно, что модели с — е дают более компактный спектр. Сравнение зависимостей $S_2(\alpha)$ и $\delta\nu(\alpha)$ с экспериментальными по методу наименьших квадратов показывает, что предпочтительнее следует отдать модели d. Тем не менее, несмотря на качественное сходство, расхождение между зависимостью $S_2(\alpha)$ для этой модели и экспериментальными данными значительны. Вероятной причиной этого может быть либо игнорирование влияния квадрупольных сателлитов (позиции Nb с сильно искаженным ГЭП), попадающих в интервал частот, занимаемый центральной линией, либо использование заниженного значения eQ ядер ^{93}Nb .

Следует также отметить, что в спектре, рассчитанном по модели с, присутствует четкая дополнительная линия, характеризующаяся небольшим сдвигом относительно ν_0 и относительной интегральной интенсивностью (ОИИ) около 4% (по сравнению с основной линией). Подобная линия регистрируется и экспериментально [9] (по уточненным данным ее ОИИ составляет 1,2%), поэтому имеется вероятность того, что дефекты решетки LiNbO_3 определяются моделями с и d при соотношении концентраций 1 : 3, однако природа возникновения дополнительной линии является предметом отдельного обсуждения.

Таким образом, эксперименты по ЯМР ^{93}Nb в LiNbO_3 и моделирование спектров по данным расчета ГЭП подтверждают формулу конгруэнтного состава, предложенную в [2], причем наиболее вероятным является существование локальных дефектных комплексов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + 3V_{\text{Li}}$ в ближайшем окружении. Компьютерное моделирование спектров ЯМР ^7Li также не противоречит этому выводу.

1. Bollmann W. // Cryst. Res. and Techn. — 1983. — 18, N 9. — P. 1147 — 1149.
2. Nassau K., Lines M.E. // J. Appl. Phys. — 1970. — 41, N 2. — P. 533 — 537.

3. Маловичко Г.И., Грачев В.Г., Габриэлян В.Т., Коканян Э.П. // ФТТ. — 1986. — 28, вып. 9. — С. 2593 — 2596.
4. Donnerberg H., Tomlison S.M., Cathlow C.R.A., Shirner O.F. // Phys. Rev. B. — 1989. — 40, N 17. — P. 11909 — 11916.
5. Kumada N., Ozawa N., Muto F., Kinomura N. // J. Solid State Chem. — 1985. — 57, N 2. — P. 267 — 268.
6. Peterson G.F., Curkjan C.R., Carnevale A. // Phys. and Chem. Glasses. — 1974. — 15, N 2. — P. 59 — 64.
7. Douglass D.C., Peterson G.E., Mc. Briefly V.J. // Phys. Rev. B. — 1989. — 40, N 16. — P. 10694 — 10703.
8. Яценко А.В., Сергеев Н.А. // Кристаллография. — 1990. — 35, вып. 1. — С. 108 — 113.
9. Яценко А.В., Иванова Е.М. // ФТТ. — 1995. — 37, вып. 8. — С. 2262 — 2268.
10. Peterson G.E., Bridenbaugh P.M., Green P. // J. Chem. Phys. — 1967. — 46, N 10. — P. 4009 — 4014.
11. Peterson G.E., Bridenbaugh P.M. // Ibid. — 1968. — 48, N 8. — P. 3402 — 3406.
12. Полинг Л., Полинг П. Химия. — М.: Мир, 1978.
13. ЯМР и сверхтонкие взаимодействия в твердых телах/Р.Н. Плетнев, А.А. Сидоров, В.П. Зенцов, В.А. Губанов. — Свердловск: Изд. УИИ АН СССР, 1986.
14. Shemp E., Peterson G.E., Carruthers J.R. // J. Chem. Phys. — 1970. — 53, N 1. — P. 306 — 311.
15. Brucker Almanac. Tables, 1984.
16. Ching W.Y., Zong-Quan Gu, Yong-Nian Xu // Phys. Rev. B. — 1994. — 50, N 3. — P. 1992 — 1995.
17. Волков А.Ф. // Кристаллография. — 1974. — 19, вып. 4. — С. 781 — 787.

Получено 20.03.96

ВИВЧЕННЯ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ

У СЕРГІТОЕЛЕКТРИКУ LiNbO_3 МЕТОДОМ ЯМР ^{93}Nb

О. М. Иванова, М. О. Сергеев, О. В. Яценко

Резюме

Методом комп'ютерного моделювання спектрів ЯМР досліджено різні типи дефектів кристалів LiNbO_3 , що виникають як наслідок нестехіометрії. З'ясовано, що спектри ЯМР, модельовані за невеликим кисню, не відповідають експериментальним даним. Показано, що з реальними спектрами найкраще узгоджується наявність дефектних комплексів $(\text{Nb}_{\text{Li}} - 3V_{\text{Li}})$ — іони Nb на місці Li та три вакансії Li на найближчих відстанях до Nb_{Li} . Ці висновки цілком підтверджуються аналізом спектрів ЯМР ^7Li , проведеним таким же чином.

STUDY OF LiNbO_3 INTRINSIC DEFECTS BY ^{93}Nb NMR

Н. М. Иванова, Н. А. Сергеев, А. В. Яценко

Summary

Results are reported of investigation of the LiNbO_3 defect structure by NMR. By using a computer reconstruction of NMR spectra according to the EFG calculation for different possible realizations of the defect structure near ^{93}Nb nuclei and comparison with experimental results, more probable types of defects are investigated. It is shown that defect complexes $(\text{Nb}_{\text{Li}} + 3V_{\text{Li}})$ are in good agreement with ^{93}Nb NMR data.