
**РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 537.9+548.4+537.635

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВ LiTaO_3
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**
© 2019 г. А. В. Яценко^{1,*}, М. Н. Палатников², Н. В. Сидоров²¹ Крымский федеральный университет, Симферополь, Россия² Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты, Россия

* E-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

Поступила в редакцию 16.01.2017 г.

После доработки 18.01.2018 г.

Принята к публикации 23.01.2018 г.

Проведено экспериментальное исследование ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ в монокристаллическом образце LiTaO_3 конгруэнтного состава. Обнаружено, что в спектрах ЯМР ядер ${}^7\text{Li}$ присутствуют не наблюдавшиеся ранее слабые боковые линии, причиной возникновения которых являются дефекты катионной подрешетки. При помощи компьютерного моделирования спектров ЯМР установлена наиболее вероятная конфигурация дефектных комплексов ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}}$), присутствующих в нестехиометрических кристаллах LiTaO_3 .

DOI: 10.1134/S0023476119010326

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития LiNbO_3 (НЛ) и танталата лития LiTaO_3 (ТЛ) являются сегнетоэлектрическими материалами и широко применяются в акустоэлектронных, электрооптических, акустооптических и нелинейно-оптических устройствах [1, 2].

В настоящее время накоплено достаточно много свидетельств в пользу того, что реальный состав номинально беспримесных нестехиометрических кристаллов НЛ и ТЛ описывается так называемой моделью литиевых вакансий [3]. В соответствии с этой моделью структурная формула ТЛ имеет вид $[\text{Li}_{1-5x}\text{Ta}_x\text{V}_{4x}][\text{Ta}]\text{O}_3$, где для кристалла ТЛ конгруэнтного состава $x \sim 0.0083$ [4].

Большинство исследователей склоняется к тому, что собственные дефекты в кристаллах НЛ образуют комплексы $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}})$, где $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ – ион ниобия, находящийся в позиции Li, а V_{Li} – вакансии лития, расположенные вблизи $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. На основании анализа формы спектров ЯМР [5, 6], а также моделирования структуры из первых принципов [7–12] для кристаллов НЛ предлагалось несколько вариантов предпочтительной конфигурации этих комплексов.

Структура кристаллов ТЛ при комнатной температуре очень близка к структуре НЛ, поэтому вопрос о конфигурации аналогичных комплексов в ТЛ ранее не поднимался.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) квадрупольных ядер является эффективным методом

исследования дефектов в твердых телах [13]. Ранее ЯМР ${}^7\text{Li}$ в кристаллах ТЛ исследовался разными группами авторов [14–20], однако известные результаты не содержат информации для анализа природы собственных дефектов кристаллов ТЛ. В то же время исследования ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ в кристаллах НЛ конгруэнтного состава [5, 21] дали толчок к анализу природы собственных дефектов в НЛ.

Основная цель настоящей работы – установление вероятной конфигурации комплексов ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}}$) путем экспериментального исследования ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ в номинально беспримесном монокристалле ТЛ конгруэнтного состава и моделирования спектров ЯМР при наличии дефектов в Li-подрешетке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения экспериментов использовался монокристаллический образец ТЛ размером $7 \times 7 \times 12$ мм³ с составом, близким к конгруэнтному, выращенный из расплава, содержащего 48.75 мол. % Li_2O , методом Чохральского в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Измерения проводились при комнатной температуре на непрерывном спектрометре ЯМР с автономным датчиком с применением методики многократного накопления и оптимальной фурье-фильтрации спектров ЯМР для повышения отношения сигнал/шум (ОСШ). Исследование

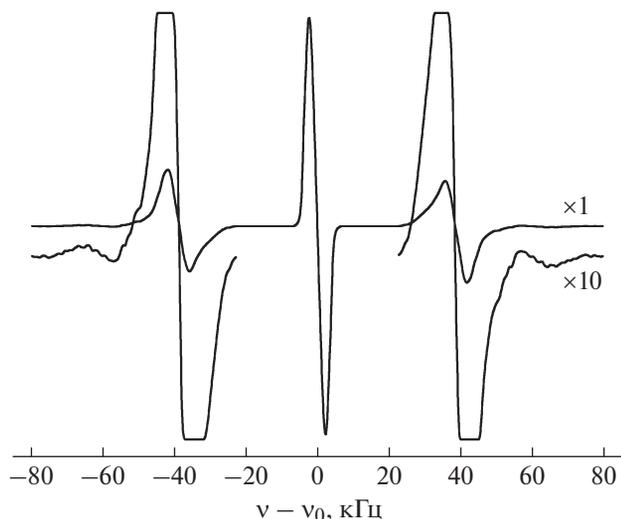


Рис. 1. Вид первой производной спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в кристалле LiTaO_3 при $\theta = 0^\circ$ после выполнения 45 накоплений; ν_0 – ларморовская частота.

ЯМР ${}^7\text{Li}$ проводилось при среднем значении индукции магнитного поля $B_0 = 1.22$ Тл, а ЯМР ${}^6\text{Li}$ – при $B_0 = 1.44$ Тл.

При однократной регистрации спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ во всем диапазоне ориентаций кристалла в магнитном поле наблюдались спектры, состоящие из трех линий – центрального перехода и двух квадрупольных спутников, со значением ОСШ в 2–3 раза больше, чем в [14–19], но качественно подобные наблюдавшимся ранее. Однако при увеличении количества накоплений в спектрах ЯМР проявились четкие дополнительные боковые линии (рис. 1).

Ориентационная зависимость положения линий спектра относительно ларморовской частоты ν_0 представлена на рис. 2, где θ – угол между осью симметрии третьего порядка кристалла \mathbf{c} и направлением внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 . Характер ориентационной зависимости свидетельствует о том, что возникновение дополнительных линий не является аппаратным артефактом, например возникновением сигнала дисперсии.

Выражение для вычисления смещения $\delta\nu$ крайних линий спектра ЯМР ядра со спином I в монокристаллическом образце относительно ларморовской частоты ν_0 имеет вид [13]:

$$\delta\nu = \pm \frac{3eQV_{zz}}{8hI} (3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\varphi), \quad (1)$$

где eQ – квадрупольный момент ядра, V_{zz} – главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) в системе собственных осей на ядрах ${}^7\text{Li}$ или ${}^6\text{Li}$, h – постоянная Планка, β – угол

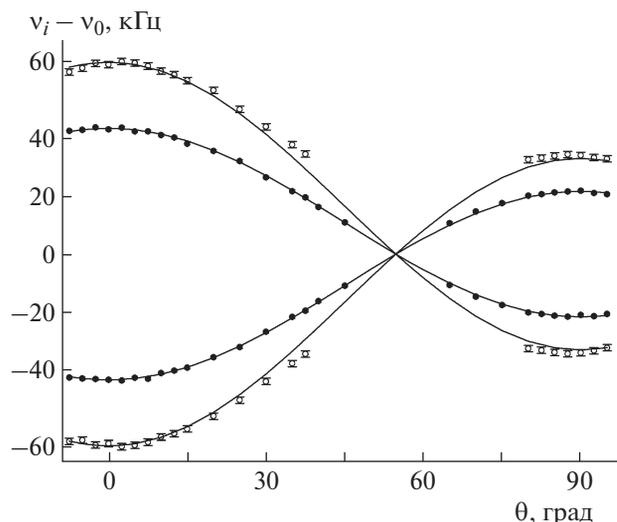


Рис. 2. Ориентационная зависимость смещения боковых линий спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ относительно ν_0 . Черные кружки – основные квадрупольные спутники, белые – положения слабых боковых линий.

между направлением внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 и главной осью z тензора ГЭП, φ – угол между проекцией \mathbf{B}_0 на плоскость xu собственных осей тензора ГЭП и осью x . Параметр асимметрии тензора ГЭП определяется как $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, где V_{ii} – компоненты тензора ГЭП.

Для ядер ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$) выражение (1) принимает вид

$$\begin{aligned} \delta\nu_7 &= \pm \frac{eQV_{zz}}{4h} (3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\varphi) = \\ &= \pm \frac{C_z}{4} (3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\varphi), \end{aligned} \quad (2)$$

где C_z – так называемая константа квадрупольной связи.

Аппроксимация ориентационных зависимостей положения основных и дополнительных линий спектра ЯМР выражением (2) показала, что симметрия тензора ГЭП близка к аксиальной ($\eta \cong 0$), а его главная ось z совпадает с направлением полярной оси кристалла \mathbf{c} . При этом для основных квадрупольных спутников $C_z = 78 \pm 0.5$ кГц, что соответствует данным [14, 20], а для дополнительных линий $C_z = 119 \pm 2$ кГц.

Относительная интегральная интенсивность (ОИИ) боковых линий составляет $4.8 \pm 0.6\%$ от интегральной интенсивности основных квадрупольных спутников и близка к значению ОИИ дополнительных линий в спектре ЯМР ${}^7\text{Li}$ в НЛ [22].

Квадрупольный момент ядер ${}^6\text{Li}$ (спин $I = 1$) существенно меньше, чем у ядер ${}^7\text{Li}$, а естественная распространенность этого изотопа составляет

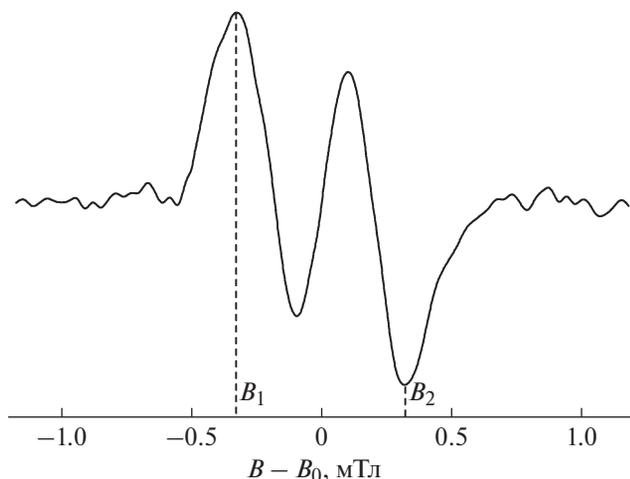


Рис. 3. Вид первой производной спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ в исследуемом образце, полученный при $\theta = 0^\circ$ после проведения 140 накоплений. Пунктиром обозначены положения внешних максимумов производной, B_1 и B_2 – соответствующие им значения индукции магнитного поля; B_0 – значение индукции, отвечающее ларморовской частоте.

$\sim 6\%$. Согласно [23] квадрупольный момент ядер ${}^6\text{Li}$ составляет величину $eQ_6 = 0.00082 \times 10^{-28} |e| \text{ м}^2$, где $|e|$ – модуль заряда электрона, а для ядер ${}^7\text{Li}$ $eQ_7 = 0.04 \times 10^{-28} |e| \text{ м}^2$. Таким образом, как и в случае кристалла НЛ, спектр ЯМР ${}^6\text{Li}$ должен представлять собой не полностью разрешенный дублет [21].

На рис. 3 приведен вид первой производной спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ в исследуемом образце ТЛ, полученный в условиях максимального квадрупольного расщепления – при $\theta = 0^\circ$. Из-за крайне малого ОСШ в однократно записанном спектре при проведении экспериментов количество накоплений достигало 140.

Видно, что спектр ЯМР ${}^6\text{Li}$ является плохо разрешенным, поэтому надежное измерение квадрупольного расщепления линий спектра $\Delta\nu$ выполнено в узком диапазоне значений угла θ . Для дополнительного анализа выбрана ориентационная зависимость расстояния (в единицах магнитной индукции) $\Delta B = B_2 - B_1$ между внешними максимумами производной спектра ЯМР B_1 и B_2 , которые указаны на рис. 3. Зависимости $\Delta\nu(\theta)$ и $\Delta B(\theta)$ показаны на рис. 4.

Модифицируя (1) для случая $I = 1$, получим

$$\delta\nu_6 = \pm \frac{3eQ_6V_{zz}}{8h} (3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\varphi). \quad (3)$$

На рис. 4 приведена аппроксимация экспериментальной зависимости $\Delta\nu(\theta)$ выражением (3) с учетом того, что $\Delta\nu(\theta) = 2|\delta\nu_6(\theta)|$, $\theta = \beta$ и $\eta = 0$.

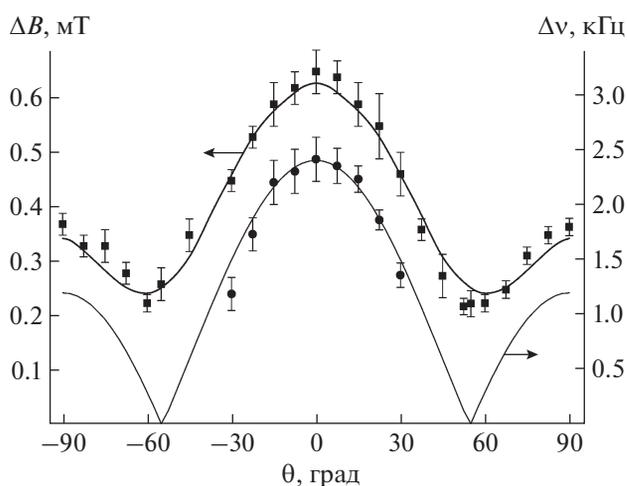


Рис. 4. Ориентационные зависимости квадрупольного расщепления $\Delta\nu$ линий спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ и расстояния ΔB между внешними максимумами производной. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных.

Установлено, что для ядер ${}^6\text{Li}$ C_z имеет значение 3.2 ± 0.2 кГц. По структурным данным [24] с использованием стандартной методики [13] рассчитана ориентационная зависимость второго момента линии ЯМР ${}^6\text{Li}$. Это дало возможность, используя полученное значение C_z , промоделировать зависимость $\Delta B(\theta)$. Видно, что расчетные и экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются.

Допустим, что тензор ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ имеет одну и ту же симметрию и одну и ту же ориентацию главных осей по отношению к кристаллографическим осям, факторы антиэкранирования для ядер ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ также одинаковы. В этом случае из выражений (2) и (3) следует, что соотношение квадрупольных расщеплений (F) спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ должно составлять

$$F = \frac{\delta\nu_7}{\delta\nu_6} = \frac{2eQ_7}{3eQ_6} = 32.5. \quad (4)$$

Согласно приведенным экспериментальным данным в исследуемом кристалле $F = 32 \pm 3$, что свидетельствует о структурной эквивалентности позиций ядер ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в кристалле ТЛ. Таким образом, источником возникновения дополнительных линий в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ могут быть только искажения тензора ГЭП за счет дефектов в катионной подрешетке.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР В ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЕ ТЛ

Моделирование спектров ЯМР квадрупольных ядер в кристаллах, содержащих заряженные

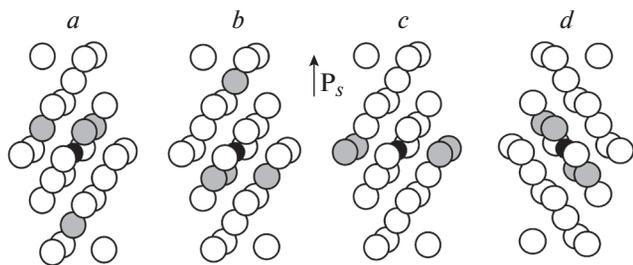


Рис. 5. Конфигурации дефектных комплексов ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}}$), обладающие нулевым дипольным моментом. Черными кружками обозначены ионы $\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+}$, серыми – вакансии Li. Конфигурации *a* и *b* рассматривались как оптимальные в [11] и [12] соответственно. Стрелкой указано направление вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s .

дефекты, имеет ряд особенностей. Во-первых, присутствие в кристалле вакансий и неизовалентных дефектов замещения приводит к искажениям локальной структуры кристалла около дефектов. Во-вторых, вклад в изменение ГЭП на исследуемых ядрах дают не только дополнительные точечные заряды, локализованные непосредственно на дефектах, но и дополнительные искажения пространственного распределения плотности внешних электронных оболочек анионов (в случае ТЛ – ионов кислорода), расположенных вблизи

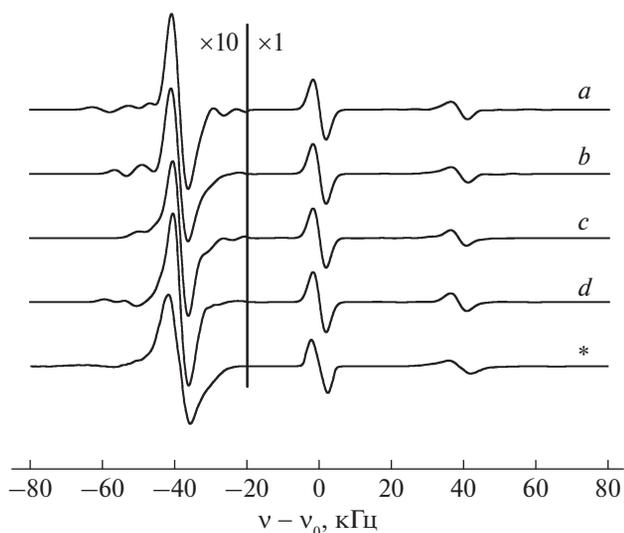


Рис. 6. Вид первой производной спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ для $\theta = 0^\circ$, рассчитанных в соответствии с моделями *a–d*, и экспериментально зарегистрированные результаты – *. Фрагменты спектров при $(\nu - \nu_0) < -20$ кГц увеличены в 10 раз.

этих дефектов. В-третьих, при значительной объемной концентрации дефектов их влияние на ГЭП на исследуемых ядрах может перекрываться.

Предположим, что вакансии лития в комплексе ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}}$) располагаются вблизи антиструктурного иона $\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+}$. Среди возможных реализаций этого комплекса выделяются четыре конфигурации, для которых исходный электрический дипольный момент комплекса (без учета релаксации структуры) $\mathbf{p} = 0$ (рис. 5).

Методика моделирования спектров ЯМР близка к использованной ранее для кристалла НЛ [6] и заключается в следующем.

В сфере радиусом 3 нм с центром, совпадающим с позицией выделенного иона $\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+}$, случайным образом задавалась локализация дефектных комплексов либо независимых дефектов в соответствии с их объемной концентрацией в кристалле конгруэнтного состава.

С учетом сформированной дефектной подрешетки выполнялся расчет электрического поля на всех ионах, находящихся во внутренней сфере радиусом 1.1 нм с центром, совпадающим с позицией выделенного иона $\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+}$. Расчет проводился с использованием принципа суперпозиции. Предполагалось, что результирующее электрическое поле \mathbf{E}_j на *j*-м ионе внутри этой сферы является суммой поля $(\mathbf{E}_0)_j$, создаваемого на *j*-м ионе в идеальной структуре ТЛ, поля $(\mathbf{E}_i)_j$, создаваемого на *j*-м ионе непосредственно дефектными комплексами, и поля $(\mathbf{E}_d)_j$, создаваемого изменением электрических дипольных моментов ионов O^{2-} , входящих во внешнюю сферу. Поле $(\mathbf{E}_d)_j$ рассчитывалось итерационным методом. Деформация структуры кристалла вблизи заряженных дефектов не учитывалась. Необходимые для расчетов $(\mathbf{E}_d)_j$ значения эффективных зарядов и параметров тензора дипольной электронной поляризуемости ионов O^{2-} взяты из [25].

После проведения итерационной процедуры вычисления $(\mathbf{E}_d)_j$ рассчитывались компоненты тензора ГЭП на всех ядрах ${}^7\text{Li}$, локализованных в выделенной сфере (100 ядер). Этот цикл повторялся 20 раз при случайном изменении локализации дефектных комплексов или независимых дефектов, что позволило получить 2000 возможных реализаций тензора ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ для каждой рассматриваемой модели дефектного комплекса.

Далее в соответствии с выражением (1) с учетом уширения линий магнитными диполь-дипольными взаимодействиями [13] были промоделированы спектры ЯМР для каждой реализации тензора ГЭП и их суперпозиции для разных ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле.

Параметры спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$, отвечающие моделям $a-d$

Модель	$N, \%$	$\langle C_z \rangle, \text{кГц}$	$D_{\chi\chi}, \text{e} \cdot \text{м}^2$
a	6	103 ± 11	100×10^{-20}
b	7	97 ± 7	100×10^{-20}
c	5	98 ± 3	53×10^{-20}
d	4	107 ± 6	27×10^{-20}
Эксперимент	4.8 ± 0.6	119 ± 2	

Результаты моделирования спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$, отвечающие представленным на рис. 5 конфигурациям дефектного комплекса ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}}$), приведены на рис. 6. Отметим, что рассчитанная ориентационная зависимость положения слабых боковых линий спектра ЯМР, отвечающая моделям a и d , достаточно близка к экспериментальной (рис. 2). Моделирование спектров ЯМР при других вариантах локализации $\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+}$ и V_{Li} внутри выделенной сферы показало их количественное и качественное несоответствие экспериментальным данным, которое особенно проявляется при моделировании ориентационной зависимости расщепления спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения количественных характеристик рассчитанных спектров с экспериментальными выбраны следующие параметры: относительное количество N реализаций ГЭП, для которых расчетное значение C_z превышает 80 кГц , и среднее значение $\langle C_z \rangle$, отвечающее этим реализациям. Именно такие реализации ГЭП формируют дополнительные линии спектра ЯМР, поэтому значение N отвечает расчетному значению ОИИ. Результаты расчета представлены в таблице 1, где также приведены экспериментально полученное значение ОИИ дополнительных линий и соответствующее значение C_z . Видно, что модель d является предпочтительной. В пользу этой модели свидетельствует и лучшее соответствие общей формы рассчитанного спектра ЯМР экспериментальному во всем диапазоне ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле.

Очевидно, что рассматриваемые дефектные комплексы имеют отличные от нуля квадрупольный и октупольный электрический моменты. Стандартное определение компонент тензора квадрупольного момента $D_{\alpha\beta}$ системы n точечных электрических зарядов имеет вид [26]:

$$D_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^n q_i (3r_{\alpha}r_{\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta}), \quad (5)$$

где q_i – значение i -го заряда, \mathbf{r} – радиус-вектор, направленный от центра системы к i -му заряду, r_{α} и r_{β} – проекции \mathbf{r} на направления α и β , которые пробегают значения x, y, z в выбранной декартовой системе координат, $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера.

Для рассмотренных моделей согласно (5) рассчитаны главные значения тензора $D_{\chi\chi}$, где χ – ось симметрии системы зарядов. Полученные результаты приведены в таблице. Видно, что модели d отвечает минимальное значение $D_{\chi\chi}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании сопоставления результатов экспериментального исследования ЯМР ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в номинально беспримесных кристаллах LiTaO_3 конгруэнтного состава с результатами компьютерного моделирования спектров ЯМР показано, что наиболее вероятным типом дефектов структуры являются дефектные комплексы ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+} + 4V_{\text{Li}}$). Наиболее вероятной реализацией такого комплекса является конфигурация с нулевым дипольным и минимальным собственным электрическим квадрупольным моментами. Окончательная проверка этого предположения может быть проведена при помощи расчета энергии образования дефектных комплексов с учетом релаксации структуры кристалла в окрестности дефектов и повторного моделирования спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lines M.E., Glass A.M. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford: Oxford University Press, 1977. 680 p.
2. Arizmendi L. // Phys. Status Solidi. A. 2004. V. 201. № 2. P. 253.
3. Volk T.R., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 250 p.
4. Kushibiki J., Ohashi Y. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequency Control. 2006. V. 53. P. 385.
5. Иванова Е.М., Сергеев Н.А., Яценко А.В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 2. С. 337.
6. Яценко А.В., Максимова Е.М., Сергеев Н.А. // Укр. физ. журн. 1999. Т. 44. № 11. С. 1390.
7. Li Q., Wang B., Woo C. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 1336.
8. Araujo R., Lengyel K., Jackson R. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 046211.
9. Xu H., Lee D., He J. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 174103.
10. Nahm H., Park C. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 184108.

11. Kim S., Gopalan V., Kitamura K., Furukawa Y. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 2949.
12. Gopalan V., Dierolf V., Scrymgeour D. // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. P. 449.
13. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986. 224 с.
14. Peterson G.E., Bridenbaugh P.M., Green P. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4009.
15. Peterson G.E., Bridenbaugh P.M. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 3402.
16. Владимирцев Ю.В., Голенищев-Кутузов В.А., Ковпилем У.Х. и др. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 11. С. 3500.
17. Senegas J., Zriouil M. // J. Solid State Chem. 1985. V. 58. P. 137.
18. Slotfeld-Ellingsen D. // Magnetic Resonance and related Phenomena. Proc. XVII Congress Ampere / Ed. Hovi V. North-Holland Publishing Co., 1973. P. 350.
19. Choh S.H., Yeom T.H., Ahn S.W. // Bull. Magn. Reson. 1995. V. 17. P. 198.
20. Charnaya E.V., Kasperovich V.S., Palatnikov M.N., et al. // Ferroelectrics. 1999. V. 234. P. 223.
21. Яценко А.В. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 1. С. 122.
22. Яценко А.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 7. С. 2203.
23. Stone N.J. // At. Data Nucl. Data Tables. 2005. V. 90. P. 75.
24. Abrahams S.C., Buehler E., Hamilton W.C., LaPlaca S.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 521.
25. Яценко А.В. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 115.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 2. Теория поля. 8-е изд. М.: Физматлит, 2012. 536 с.