

УДК 537.635

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ В ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ LiNbO_3

Г. Корради,¹ К. Полгар,¹ И. М. Зарицкий,
Л. Г. Ракитина, Н. И. Дерюгина

Методом ЭПР проведено систематическое исследование процессов дефектообразования под действием γ -облучения и вакуумного отжига с последующей УФ-подсветкой в чистых и легированных примесями группы железа и редкоземельными элементами монокристаллах LiNbO_3 . Установлено, что активную роль в процессах дефектообразования играют $3d$ -ионы (Ti, Mn, Ni, Cu), входящие в кристалл в различных зарядовых состояниях. Редкоземельные ионы, содержащие глубоко лежащие электроны $4f$ -оболочки, слабо взаимодействуют с окружением и (за исключением Tb) не играют активной роли в дефектообразовании. Точно так же пассивны в процессах дефектообразования локально-компенсированные $3d$ -ионы (например, Cr^{3+}), входящие преимущественно в единственном зарядовом состоянии. Из результатов исследования дефектообразования при вакуумном отжиге LiNbO_3 следует, что вероятнее всего из кристалла удаляются целиком молекулы Li_2O , так что отдельно F -центры (вакансии O^{2-}) и вакансии Li^+ не образуются.

Техническая важность ниобата лития вызывает широкий интерес к исследованию его различными методами. В связи с современными требованиями работы приборов в экстремальных условиях (высокие плотности лазерного излучения, ионизирующая радиация, высокие температуры) особый интерес представляют изучение процессов дефектообразования в материале под действием этих факторов и поиск способов повышения устойчивости материала по отношению к ним.

В связи с этим в настоящей работе проведено исследование спектров ЭПР чистых и легированных монокристаллов LiNbO_3 до и после γ -облучения и термообработки с целью получения информации о процессах дефектообразования в них и относительной сопротивляемости материала этим факторам в зависимости от степени чистоты изучаемых образцов и типа легирующей примеси.

1. Экспериментальная часть

Нелегированные и легированные ионами группы железа (Ti, Cr, Mn, Ni, Cu) и редкоземельных элементов (Nd, Eu, Tb, Er) монокристаллы LiNbO_3 выращивались в исследовательской лаборатории физики кристаллов АН Венгрии (г. Будапешт) с использованием автоматизированного, управляемого с помощью «фантома», метода Чохральского [1] с добавлением в расплав оксидов указанных примесей в концентрации 10^{-3} — 10^{-4} моль/моль. Выращенные кристаллы отжигались в кислороде при $T=1000$ °C в течение нескольких часов с целью уменьшения числа вакансий кислорода, образующихся непосредственно после выращивания, и улучшения тем самым стехиометрии кристаллов.

¹ Исследовательская лаборатория физики кристаллов АН Венгрии (г. Будапешт).

Исследуемые образцы имели форму параллелепипедов, плоскости которых соответствовали с точностью до нескольких минут кристаллографическим направлениям $X - [2\bar{1}10]$, $Y - [0110]$, $Z - [0001] \parallel C_3$.

Для выяснения особенностей дефектообразования в LiNbO_3 и получения примесных центров в определенном зарядовом состоянии исходные образцы подвергались γ -облучению ($h\nu \approx 1.25$ МэВ) от источника ^{60}Co дозой 10 Мрад при $T=77$ К.

Ряд образцов был отожжен в вакууме при $T \approx 1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. После этого было проведено «обесцвечивание» образцов с помощью облучения светом в ультрафиолетовой области от ртутной лампы при $T=77$ К.

Эксперименты по изучению термостабильности парамагнитных дефектов и примесных центров в LiNbO_3 с помощью изохронного отжига образцов проводились при $T=77 \div 520$ К. Спектры ЭПР исследовались в интервале температур $T=4.2 \div 300$ К на радиоспектрометре $E-12$ «Вариан» в X ($\lambda \approx 3$ см)- и Q ($\lambda \approx 0.8$ см)-диапазонах. Поскольку образовавшиеся в LiNbO_3 после γ -облучения при $T=77$ К парамагнитные дефекты в большинстве случаев стабильны лишь при $T \leq 150$ К [2], исследуемые образцы перемещались в резонатор радиоспектрометра, находящийся в криостате, без их отогрева выше 77 К.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Как видно из табл. 1, все исходные образцы, включая и специально не легированный № 1, обнаруживают спектры ЭПР различной степени интенсивности, соответствующие идентифицированным либо неидентифицированным примесям. Отсутствие сигналов ЭПР вероятнее всего связано с тем, что они оказались в зарядовом состоянии, содержащем четное число электронов в d - или f -оболочках. Из факта отсутствия ЭПР в LiNbO_3 с Ti , Eu , Tb (в том числе и при гелиевых температурах) можно предположить следующие зарядовые состояния этих ионов: Ti^{4+} ($3d^0$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{2+} ($4f^8$).

После γ -облучения при 77 К и измерениях при 77 К у всех исследуемых образцов наблюдался новый спектр ЭПР. Его типичный вид представлен на рис. 1. Спектр состоит из широкой слабо разрешенной линии и 10-компонентного спектра, линии β — δ которого перекрыты широкой линией и не наблюдаются. Их предполагаемые положения указаны и помечены номерами в скобках. Из сравнения с литературными данными [2—4]

Таблица 1

Экспериментальные данные по ЭПР в исходных образцах LiNbO_3 , а также после γ -облучения при $T=77$ К, измерении при $T=77$ К $\text{H} \parallel C_3$

Примесь	№ 1	Ti^{4+} , $3d^0$	Cr^{3+} , $3d^3$	Mn^{2+} , $3d^5$	Ni^{2+} , $3d^8$	Cu^{2+} , $3d^9$	Nd^{3+} , $4f^3$	Eu^{3+} ($4f^6$)	Tb^{2+} ($4f^8$)	Er^{3+} , $4f^{11}$
До γ -облучения	C-1	C-1	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Nd^{3+}	Fe^{3+}	C-1	Er^{3+}
После γ -облучения	C-1	Ti^{3+} , $3d^1$	Cr^{3+}	$\text{Mn}^{2+} \times$ $\times (2 \div 3)$	Ni^{2+} , $3d^8$	$\text{Cu}^{2+} \times 0.3$	Nd^{3+}	Fe^{3+}	$\text{Tb} (?)$	Er^{3+}
	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	Nn^{2+} Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}	O- Nb^{4+}
$J(O^-)/J(\text{Nb}^{4+})$	8	50	12.5	—	—	12	14	15	2	12.5

Примечание. Кристаллы с редкоземельными примесями измерялись при 4.2 и 77 К. В скобки указаны предполагаемые значения зарядовых состояний отдельных ионов и конфигурации их электронных оболочек. C-1 — слабый неидентифицированный спектр, знак \times означает соответствующее изменение интенсивности спектра.

широкая линия была приписана центрам O^- , а 10-компонентный спектр — центрам Nb^{4+} .

Из исследования угловой зависимости широкой линии ЭПР установлено, что g -фактор ($g=2.030 \pm 0.004$) и ширина линии ЭПР ($\Delta H_{pp} = 15 \pm \pm 1$ мТл) являются изотропными. Кроме того, нам впервые удалось наблюдать частично разрешенную суперсверхтонкую структуру (ССТС) линии (рис. 1, 2), обусловленную взаимодействием захваченной дырки с окружающими ядрами ^{93}Nb ($I=9/2$, распространенность 100 %) и Li : 7Li ($I=3/2$; 92.6 %), 6Li ($I=1$; 7.4 %). Максимальное разрешение спектра достигается при $H \parallel C_3$, и ССТС практически полностью замыывается при отходе от этого положения на $\pm 5^\circ$. Вообще следует отметить, что в силу особенностей структуры $LiNbO_3$ все наблюдаемые в нем линии ЭПР имеют минимальную ширину при $H \parallel C_3$. В данном случае это относится к компонентам ССТС, но не к общей ширине линии ЭПР O^- , которая является

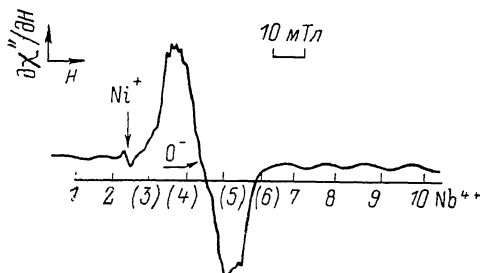


Рис. 1. Типичный вид спектра ЭПР, наблюдаемого в $LiNbO_3$ после γ -облучения при 77 К. $H \parallel C_3$.

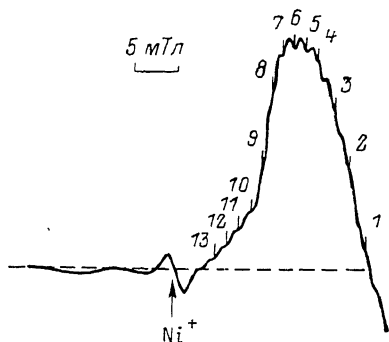


Рис. 2. Низкополевая часть производной широкой линии ЭПР (рис. 1), иллюстрирующая частичное разрешение ССТС, обусловленной взаимодействием дырки, захваченной в состоянии O^- , с окружающими ядрами Nb и Li . $H \parallel C_3$.

Штрихом показан уровень нулевого сигнала ЭПР.

огibaющей этих компонент и практически не имеет угловой зависимости. Последнее показывает, что константы ССТС, равные примерно расстоянию между соседними компонентами ССТС, также являются практически изотропными (точнее, их анизотропная часть значительно меньше изотропной). В данном случае удается определить лишь один параметр ССТС $A_{||}^i \approx 1.5$ мТл, который имеет смысл среднего эффективного взаимодействия, поскольку точно неизвестно, взаимодействием с какими ядрами он обусловлен. Из рис. 2 видно, что половина производной широкой линии состоит приблизительно из 13 эквидистантных компонент, т. е. линия ЭПР O^- представляет собой огibaющую ~ 25 компонент ССТС ($12+1+12$). Из анализа структуры $LiNbO_3$ следует, что каждый ион O^{2-} имеет в ближайшем окружении 2 иона Nb^{5+} и 2 иона Li^+ , находящихся внутри их соседних кислородных октаэдров. Таким образом, дырка, захваченная в состоянии O^- , может взаимодействовать с двумя ядрами ^{93}Nb и двумя ядрами 7Li (ядра 6Li из-за их малой распространенности можно не учитывать) либо двумя ядрами ^{93}Nb и одним ядром 7Li , если стабилизирующим фактором для захвата дырки является соседняя вакансия Li^+ [5]. В общем случае, если константы ССТС для ядер ^{93}Nb и 7Li различны, число компонент ССТС $n_1 = (2I_{Nb} + 1)(2I_{Li} + 1)$, где I_{Nb}, I_{Li} — суммарные спины ближайших ядер Nb и Li . Если константы ССТС с этими ядрами близки, число компонент ССТС $n_2 = 2I_2 + 1$, где I_2 — суммарный спин ближайших ядер, включая Nb и Li . Таким образом, в случае двух ядер Nb и двух ядер Li в ближайшем окружении O^- $n_1 = (2 \cdot 9 + 1) \cdot (2 \cdot 3 + 1) = 133$, $n_2 = = 2(2 \cdot 9/2 + 2 \cdot 3/2) + 1 = 25$; для двух ядер Nb и одного ядра Li $n_1 = 76$,

$n_2' = 22$. Из экспериментально наблюдаемого спектра (рис. 2) видно, что число компонент ССТС нечетно (имеется компонента ССТС в центре линии — точке пересечения производной уровня нулевого сигнала ЭПР) и близко к 25. Сравнивая экспериментальные данные с приведенными выше рассуждениями, приходим к выводу, что в ближайшем окружении O^- вероятнее всего имеются два ядра Nb и два ядра Li. Это ставит под сомнение предположение [5] о соседней с O^- вакансией Li в качестве стабилизирующего фактора для захвата дырки. Однако причина захвата дырки в определенное положение с образованием O^- остается неясной. Ответ на этот вопрос может быть получен при исследовании двойного электронно-ядерного резонанса центра O^- , откуда обычно удается получить более определенную и однозначную информацию о ближайшем (и более далеком) окружении парамагнитного центра.

В табл. 1 представлены данные по относительным интегральным интенсивностям спектров ЭПР O^- и Nb^{4+} ($J(O^-)/J(Nb^{4+})$), которые пропорциональны относительным концентрациям $[O^-]/[Nb^{4+}]$ соответствующих центров, образованных в процессе γ -облучения в различных образцах $LiNbO_3$. Видно, что а) $[O^-] \neq [Nb^{4+}]$; б) $[O^-]/[Nb^{4+}] \gg 1$ у большинства исследованных кристаллов; в) $[O^-]/[Nb^{4+}]$ существенно зависит от того, легирован кристалл или не легирован, и от типа легирующей примеси: г) центры O^- и Nb^{4+} практически не образуются в кристаллах, легированных Mn^{2+} и Ni^{2+} .

Поскольку кристалл в целом должен оставаться электрически нейтральным, из «а» и «б» следует, что наряду с O^- и Nb^{4+} при γ -облучении должны образовываться (или уже существовать в кристалле заранее) дополнительные дефекты, не дающие сигнала ЭПР и являющиеся преимущественно ловушками для электронов. Такими центрами в первую очередь могут быть 2-, 3- и более валентные примеси, замещающие одновалентные ионы Li^+ и имеющие избыточный по отношению к решетке локально не скомпенсированный положительный заряд. Примерами таких примесей в табл. 1 являются Mn, Ni, Cu. Увеличение сигнала Mn^{2+} , появление слабого сигнала O^- и отсутствие сигнала Nb^{4+} можно связать с перезарядкой типа $Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$, а падение сигнала Cu^{2+} с перезарядкой $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$. Однако наиболее сильной электронной ловушкой среди исследованных примесей, по-видимому, является Ni^{2+} , который, захватывая электрон, превращается в Ni^+ , причем сигнал ЭПР Ni^+ при этом возрастает в сотни раз, так что практически весь введенный Ni^{2+} превращается в Ni^+ , причем ЭПР дырочных центров при этом не наблюдается. Вопрос о причине неравенства концентраций электронных и дырочных центров после γ -облучений является таким же, как и вопрос о природе компенсаторов примесных ионов в зарядовых состояниях, не равных заряду замещаемых ионов, т. е. практически всех исследованных ионов (табл. 1). Предполагается, что такими компенсаторами могут быть вакансии O^{2-} , Li^+ , Nb^{5+} , антиструктурные дефекты (Nb^{5+} на месте Li^+ и наоборот) и т. п. В случае γ -облучения вероятными источниками электронов могут быть F^- и F^+ -центры. Кроме того, предполагается, что центры могут перезарядаться до состояния Nb^{3+} , которое непарамагнитно.

Следует отметить, что концентрация парамагнитных центров O^- и Nb^{4+} не коррелирует с окраской (потемнением) всех кристаллов после γ -облучения. Вероятнее всего это связано с образованием F^- -центров и других непарамагнитных более сложных дефектов, имеющих широкие полосы поглощения в видимой области спектра [2]. Аналогичные эффекты известны, например, для щелочно-галоидных кристаллов.

Модели примесных центров Ni^+ и Cu^{2+} были окончательно установлены в [6]. Важной деталью этих моделей является отсутствие каких-либо компенсаторов (например, вакансий Li^+ или O^{2-}) в ближайшем окружении этих центров, т. е. они локально не компенсированы. Это согласуется с обсужденными выше данными по активному участию примесей Ni, Cu, а также Mn в процессах дефектообразования в $LiNbO_3$ (табл. 1).

Из полученных данных можно предположить, что ионы Cr^{3+} локально компенсированы и поэтому в процессах дефектообразования при γ -облучении активно не участвуют — интенсивность их спектра ЭПР не изменяется (табл. 1).

При введении Ti наблюдается максимальное соотношение $[\text{O}^-]/[\text{Nb}^{4+}]$ после γ -облучения, сопровождаемое появлением спектра ЭПР Ti^{3+} (рис. 3). Отсюда можно заключить, что примесь Ti входит в состояние Ti^{4+} ($3d^0$) и является эффективной ловушкой для электронов, переходя в состояние Ti^{3+} ($3d^1$) и препятствуя тем самым образованию центров Nb^{4+} . Это способствует образованию при γ -облучении преимущественно центров O^- , что и наблюдается экспериментально.

Отсутствие перезарядки исследованных нами редкоземельных ионов, за исключением Tb , после γ -облучения (табл. 1) вероятнее всего связано не только с особенностями компенсации их избыточных по отношению к замещаемым ионам решетки зарядов, но и обусловлено значительно

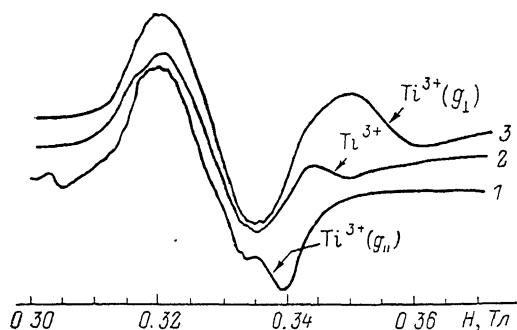


Рис. 3. Спектр ЭПР, наблюдаемый после γ -облучения в LiNbO_3 ; Ti .

Наряду со спектром O^- видна линия ЭПР Ti^{3+} , отмеченная стрелками; $g_{\parallel} \approx 1.966$, $g_{\perp} \approx 1.862$. 1 — $\theta = 0$ ($\text{H} \parallel \text{C}_3$), 2 — 40, 3 — 90°.

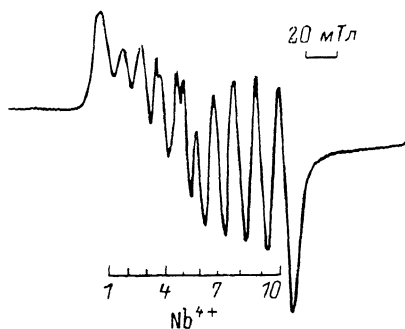


Рис. 4. Спектр ЭПР Nb^{4+} , наблюдаемый после вакуумного отжига и последующего «обесцвечивания» при 77 К и измерения при 77 К в образце № 1 при $\text{H} \parallel \text{C}_3$.

меньшим влиянием (по сравнению с $3d$ -электронами) внутрикристаллических полей на $4f$ -электроны и в связи с этим меньшей склонностью редкоземельных ионов к электрической перезарядке.

Отметим, что все дефекты, включая и непарамагнитные, ответственные за потемнение LiNbO_3 при γ -облучении, отжигаются при нагреве кристаллов до комнатной температуры. Об этом свидетельствуют исчезновение сигналов ЭПР O^- и Nb^{4+} , а также восстановление первоначальной окраски кристаллов. Исключение среди исследованных кристаллов составляет $\text{LiNbO}_3 : \text{Ni}$, в котором исчезновение образованных при γ -облучении центров Ni^+ и восстановление первоначальной окраски кристалла происходят при $T \geq 415$ К. В этом смысле поведение Ni^{2+} в LiNbO_3 подобно поведению Mg [2] как эффективной электронной ловушки, стабильной при комнатной температуре. Не исключено, что при соответствующих концентрациях примесь Ni подобно примеси Mg может также приводить к повышению сопротивляемости LiNbO_3 оптическому разрушению при комнатной температуре. Интересно отметить, что подавляющее большинство исследованных ионов в LiNbO_3 (табл. 1) имеет такое же зарядовое состояние, каким оно было в оксиде, добавляемом в шихту при выращивании кристаллов.

Эксперименты по исследованию ЭПР в LiNbO_3 после вакуумного отжига и последующего «обесцвечивания» при $T = 77$ К были проведены в нелегированных кристаллах № 1 и 2 и легированных Ni и Cu (табл. 2). Видно, что общим результатом такой обработки кристаллов является появление сигнала ЭПР, обусловленного электронными ловушками Nb^{4+} (рис. 4), не сопровождаемого, как это наблюдалось в случае γ -облучения [2], сигналом ЭПР каких-либо дырочных ловушек типа O^- . Предпола-

Таблица 2

Результаты экспериментов по вакуумному отжигу образцов LiNbO_3 при 1000°C в течение 1 ч, последующему «обесцвечиванию» при 77 К с помощью ультрафиолетовой подсветки в течение 5–10 мин и измерений при 77 К

Примесь	№ 1	№ 2	Ni^{2+}	Cu^{2+}
До отжига	C-1	C-2	Ni^+ Mn^{3+}	Cu^{2+} C-1
После отжига	C-1	C-2	Ni^+ Mn^{2+}	Nb^{4+}
После УФ-облучения при 77 К	Nb^{4+}	C-2 Nb^{4+}	Mn^{2+} Nb^{4+}	$\text{Nb}^{4+} \times (4 \div 5)$
Отогрев до комнатной температуры	*	C-2 $\text{Nb}^{4+} \times 0.01$	Mn^{2+}	Нет ЭПР
γ -облучение при 77 К	O^- $\text{Nb}^{4+} \times 4$ $J(\text{O}^-)/J(\text{Nb}^{4+}) \approx 1.5$	C-2 O^- Nb^{4+}	Ni^+ Mn^{2+}	O^- Nb^{4+}

Примечание. C-2 — спектр ЭПР неконтролируемых примесей Mn^{2+} , Cr^{3+} . * — образец не отогревался; после двухнедельного хранения при 77 К сигнал ЭПР Nb^{4+} уменьшился в 10 раз. (См. пояснение к табл. 1).

гается, что источником электронов здесь являются F -центры, которые интенсивно образуются при вакуумном отжиге. При УФ-подсветке электроны F -центров (один или оба) могут возбуждаться в зону проводимости LiNbO_3 и захватываться в подходящих местах Nb^{5+} , превращая их в Nb^{4+} -источник сигнала ЭПР. Факт отсутствия сигнала ЭПР F^+ -центров в LiNbO_3 вероятнее всего не связан с большой шириной соответствующей линии ЭПР, как это предполагается в [7] (поскольку неясна причина, по которой электрон F^+ -центра должен быть значительно более делокализован и взаимодействовать с большим числом ядер по сравнению с центром O^-). Он может не наблюдаться вследствие малой концентрации F^+ -центров, если предположить, что под действием УФ-облучения F -центры преимущественно отдают по два электрона, превращаясь в непарамагнитные F^{2+} -центры. Против интерпретации модели Nb^{4+} как F^+ -центра косвенно свидетельствуют наши эксперименты по повторному γ -облучению образцов LiNbO_3 , прошедших цикл вакуумного отжига, «обесцвечивания» и отогрева до комнатной температуры (табл. 2). Поскольку после вакуумного отжига в образцах LiNbO_3 увеличивается концентрация вакансий кислорода, следовало бы ожидать увеличения сигнала ЭПР Nb^{4+} (т. е. F^+ -центров) по сравнению с исходными образцами, которые, как уже отмечалось выше, были отожжены в кислороде с целью улучшения стехиометрии за счет уменьшения вакансий кислорода. Эксперимент (табл. 2), однако, показывает, что после повторного γ -облучения образцов, прошедших указанный цикл, сигналы ЭПР Nb^{4+} и O^- оказались значительно слабее, чем после γ -облучения исходных образцов (табл. 1). Следовательно, вакуумный отжиг приводит к устранению стабилизирующих (или благоприятных) факторов для образования центров Nb^{4+} и O^- , по-видимому, за счет образования более эффективных, но непарамагнитных ловушек для электронов и дырок, которыми могут быть те же нейтральные вакансии кислорода (F -центры), отдавшие оба электрона (или захватившие две дырки), и нейтральные вакансии Li^+ , которые могут отдавать дырки (или захватывать электроны). Здесь можно высказать предположение, что отсутствие ЭПР от нейтральных вакансий Li^+ , которые содержат по одной дырке, имеющей непаренный спин, по-видимому, обусловлено тем, что каждая дважды положительно заряженная вакансия O^{2-} локально

не компенсируется двумя близко расположенными друг от друга, но удаленными от вакансий O^{2-} однократно отрицательно заряженными вакансиями Li^+ . В этом случае после захвата дырок их спины оказываются спаренными из-за обменного взаимодействия друг с другом и такая пара вакансий Li^+ , содержащих две дырки, оказывается непарамагнитной.

Фактически такое рассуждение эквивалентно предположению, что при вакуумном отжиге не образуются отдельно вакансии O^{2-} (F -центры) и Li^+ , а из кристалла целиком удаляются молекулы Li_2O . Такое предположение разумно также с точки зрения отсутствия ЭПР F^+ -центров и затруднений с идентификацией F -центров в $LiNbO_3$.

Интересной особенностью является исчезновение после отжига в вакууме сигнала ЭПР Cu^{2+} в $LiNbO_3 : Cu$, сопровождаемого появлением слабого сигнала Nb^{4+} , чего в других исследованных образцах не наблюдалось. Сигнал ЭПР Cu^{2+} ($3d^9$) может исчезать как при захвате электрона $Cu^{2+} (3d^9) + e \rightarrow Cu^+ (3d^{10})$, так и при его удалении $Cu^{2+} (3d^9) - e \rightarrow Cu^{3+} (3d^8)$ — состоянии, аналогичное Ni^{2+} , которое имеет в $LiNbO_3$ большое начальное расщепление уровней [8], препятствующее наблюдению ЭПР в X -диапазоне, где проводилось исследование. Наиболее вероятной является перезарядка $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$. Это согласуется с данными ЭПР после γ -облучения, а также подтверждает выводы, полученные из спектров оптического поглощения облученных рентгеновскими лучами и редуцированных кристаллов $LiNbO_3 : Cu$ [9]. Появление слабого сигнала Nb^{4+} одновременно с исчезновением Cu^{2+} (табл. 2) после вакуумного отжига не является специфичным для $LiNbO_3 : Cu$. Подобный эффект наблюдался в специально нелегированных кристаллах $LiNbO_3$ [10] и свидетельствует о том, что в процессе вакуумного отжига возможен перенос электронов к центрам Nb^{4+} . Хотя происхождение источника этих электронов (как и в случае «обесцвечивания») пока окончательно не выяснено, для нас здесь важно, что ими по крайней мере не являются центры Cu^{2+} , т. е. исключается перезарядка Cu^{2+} в Cu^{3+} .

Таблица 3
Радиоспектроскопические характеристики центра Nb^{4+}

Метод получения	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}, \text{см}^{-1}$	$A_{\perp}, \text{см}^{-1}$	Ссылка
Вакуумный отжиг + «обесцвечивание»	1.944	1.789	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$2.17 \cdot 10^{-2}$	Наст. раб.
Рентгеновское облучение при 20 К	1.90	1.72	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	[3]

Радиоспектроскопические характеристики спектра ЭПР Nb^{4+} и их сравнение с литературными данными представлены в табл. 3. Некоторое отличие значений g_{\perp} и A_{\perp} не связано со способом получения центров Nb^{4+} , как установлено нами при сравнении спектров ЭПР в γ -облученных и редуцированных образцах, а вероятнее всего обусловлено приближенным способом определения нами этих значений из положения центра тяжести спектра ЭПР и среднего расщепления при $H \perp C_3$ и $H \parallel C_3$. При этом заранее можно ожидать наибольших ошибок в определении g_{\perp} и A_{\perp} , где спиновые состояния смешаны и истинное значение g_{\perp} смещено от центра тяжести спектра за счет вклада от сверхтонкого взаимодействия, характеризующего A_{\perp} , а линии СТС неэквидистантны.

Более принципиальным является подтверждение аксиальной относительно оси C_3 симметрии спектра ЭПР Nb^{4+} , полученного после вакуумного отжига, аналогично тому, как это установлено в [3] для Nb^{4+} , полученного после радиационных воздействий. Отсюда можно сделать вывод, что если для стабилизации Nb^{4+} необходим определенный дефект, то он должен находиться по соседству и располагаться на оси C_3 . Поскольку в $LiNbO_3$ вдоль оси C_3 чередуются ионы Li^+ и Nb^{5+} , в бездефектной решетке

у каждого иона Nb^{5+} имеются в этом направлении два соседних иона Li^+ . Стабилизирующими дефектами, не нарушающими аксиальную симметрию центра Nb^{5+} , могут быть, например, двухзарядные ионы (типа Mg^{2+}), однозарядные ионы (типа Na, K), замещающие один из ионов Li^+ , а также нейтральная (по отношению к решетке) вакансия Li^+ на месте одного из ионов Li^+ .

Авторы благодарны В. Г. Грачеву за плодотворное обсуждение результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Schmidt F., Voszka R. // Cryst. Res. and Techn. 1981. V. 16. N 11. P. K127—K128.
- [2] Sweeney K. L., Halliburton L. E., Bryan D. A., Rice R. R., Crerson R., Tomaszke H. E. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 4. P. 1036—1044.
- [3] Schirmer O. F., Von der Linde D. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 1. P. 35—38.
- [4] Halliburton L. E., Sweeney K. L., Chen C. Y. // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. 1984. V. B1. P. 344—347.
- [5] Sweeney K. L., Halliburton L. E., Bryan D. A., Rice R. R., Crerson R., Tomaszke H. E. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. N 7. P. 805—807.
- [6] Корради Г., Полгар К., Бугай А. А., Зарицкий И. М., Ракитина Л. Г., Грачев В. Г., Дерюгина Н. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 739—748.
- [7] Sweeney K. L., Halliburton L. E. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 4. P. 336—338.
- [8] Мирзаханян А. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2452—2453.
- [9] Arizmendi L. A., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 2. P. 515—529.
- [10] Ketchum J. L., Sweeney K. L., Halliburton L. E. // Phys. Lett. 1983. V. 94A. N 9. P. 450—453.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
22 июля 1988 г.
В окончательной редакции
22 марта 1989 г.