

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

На правах рукопису

УДК 537.635

РАКІТІНА
Людмила Григорівна

**ЕПР СПЕКТРОСКОПІЯ ЧИСТИХ
І ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ
НІОБАТУ ЛІТІЮ І ПАРАТЕЛУРІТУ**

01.04.10. — фізика напівпровідників та діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ — 1993

7027.30

Роботу виконано в Інституті фізики напівпровідників Академії наук України

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук професор **Бугай А. А.**
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Заріцький І. М.**

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Шульга В. М.**
доктор фізико-математичних наук, професор **Фекешгазі І. В.**

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства АН України

Захист відбудеться 21 травня 1993 року о 14¹⁵ годині на засіданні Спеціалізованої ради К.016.25.01 при Інституті фізики напівпровідників АН України (252650, Київ-28, проспект Науки, 45).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФН АН У.

Автореферат розіслано «20» квітня 1993 р.

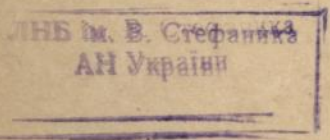
*Вчений секретар
Спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук*

Беляев О. Є.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00814248 (R)



Підписано до друку 7.04.93. Формат 60×84^{1/16}. Папір офс. Офсетний друк. Ум. друк. арк. 0,93. Тираж 100 прим. Зам. 823в.

ВПП корпорації УкрНТІ, 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Монокристали ніобату літію LiNbO_3 і парателуриту $\alpha\text{-TeO}_2$ завдяки своїм унікальним фізичним властивостям широко використовуються в науці і техніці : в акусто- і електрооптичних пристроях, п'єзоперетворювачах, в тому числі, в фільтрах на поверхневих акустичних хвилях, як дефлектори і модулятори в лазерній техніці, як активні середовища оптичних квантових генераторів та для голографії. Область їх застосування безупинно розширюється, що я стимулює високу активність їх дослідження різними методами.

В останній час особливий інтерес викликають дослідження кристалів LiNbO_3 , легованих Mg або Zn в підвищення концентрації, що призводить до радикальної зміни фізичних властивостей вихідних кристалів, зокрема, різкому збільшенню їх радіаційної і термічної стійкості, а також опірності лазерному опроміненню.

Домішки групи заліза і рідкісноземельних елементів, які легко вводяться і добре диспергуються в LiNbO_3 , також діють на їх фізичні властивості, змінюючи забарвлення кристалів завдяки появі нових ліній оптичного поглинання, і призводять до появи слабого парамагнетизму, обумовленого некомпенсованим парамагнетизмом цих іонів в певному зарядовому стані. Деякі з цих домішок, особливо Fe, істотно впливають на голографічні властивості LiNbO_3 , а також на процеси дефектоутворення під дією радіаційного опромінення і термообробки.

Одним з найбільш інформаційних методів дослідження домішок і дефектів в ніобаті літію і парателуриті виявився метод ЕПР, за допомогою якого було одержано значну і важливу інформацію про стан парамагнітних іонів і дефектів в цих кристалах. Проте до початку досліджень по темі дисертаційної роботи ціле коло питань, пов'язаних із з'ясуванням станів парамагнітних центрів в LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ і $\alpha\text{-TeO}_2$, залишалось нерозв'язаним.

Метою роботи було систематичне дослідження парамагнітних властивостей домішок групи заліза і рідкісноземельних елементів в LiNbO_3 і $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, а також з'ясування загальних закономірностей впливу цих домішок на процеси дефектоутворення під дією радіації і термічної обробки LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ і $\alpha\text{-TeO}_2$.

Наукова новизна дисертації полягає у тому, що в ній вперше - було показано, що іони Ni^{2+} є ян-телерівськими центрами в LiNbO_3 , а також істотно уточнено модель ян-телерівського центру Cu^{2+} . Встановлено спільності та відмінності моделей іонів Ni^{2+} і Cu^{2+} , пов'язані з різницею їх зарядових станів.

- досліджено спін-граткову релаксацію іонів Mn^{2+} , Cr^{3+} та Cu^{2+} в $LiNbO_3$.
- виявлено надтонку структуру центру O^- в $LiNbO_3$ і запропоновано модель цього центру.
- встановлено загальні закономірності процесів дефектоутворення під дією радіаційного опромінення і термообробки в чистих та легуваних кристалах $LiNbO_3$. Для оцінки ефективності цих процесів запропоновано використовувати співвідношення концентрація електронних та діркових пасток.
- з'ясовано природу розширення ліній ЕПР Ti^{3+} і Nb^{4+} в $LiNbO_3$.
- виявлено нові парамагнітні центри в кристалах $LiNbO_3$ і $LiNbO_3:Mg$. Один з них асоційований з воднем, а другий - з магнієм.
- виявлено нове порогове (по концентрації магнію) явище в кристалах $LiNbO_3:Mg:Fe(Cr)$ - поява при $T \leq 280$ К нерезонансного мікрохвильового поглинання поблизу $B=0$. Аналогічні ефекти виявлено в кераміці $LiNbO_3:Mg:Cr$, а також при наявності в $LiNbO_3$ певної концентрації домішки Zn поряд з Cr . Запропоновано можливу інтерпретацію явища як прояв ознак високотемпературної надпровідності, що реалізується в мікрообластях кристалу, які залишається в цілому діелектричним.
- виявлено 4 нових радіаційних дефекти і один термодфект в $\alpha-TeO_2$. Визначено параметри спінового гамільтоніану одного з радіаційних дефектів і термодфекту. Запропоновано модель термодфекту як Ni^{3+} . Встановлено комплексний характер радіаційного дефекту. Досліджено кінетику утворення і розпаду радіаційних центрів і визначено параметри цих процесів.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Центр Ni^{4+} в $LiNbO_3$ має ян-телерівську природу, як і іон Cu^{2+} . Ян-телерівська деформація найближчого кисневого оточення залежить від зарядового стану домішкового іону: для Ni^{4+} реалізується стиснення кисневого октаедру вздовж одного з його напрямків, а для Cu^{2+} - розтягнення.
2. Співвідношення концентрація власних радіаційних дефектів ($O^- / [Nb^{4+}]$) є мірою радіаційного впливу на кристали $LiNbO_3$ і залежить від типу легуючої домішки. $3d$ -іони, за винятком Cr і Fe , енергетичні рівні різних зарядових станів яких знаходяться в забороненій зоні $LiNbO_3$, такі, як Ti , Mn , Ni , Co , Cu , відіграють активну роль в процесах утворення центрів O^- і Nb^{4+} під впливом γ -опромінення. Іони рідкісних земель, за винятком Tb , пасивні в

цих процесах.

3. Новий парамагнітний центр, утворення внаслідок знебарвлення γ -опромінених кристалів LiNbO_3 , є комплексом OH^- , який захопив електрон, тобто іоном OH^{2-} .
4. В кристалах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ вище певної порогової концентрації Mg при γ -опроміненні (77 К) різко зменшується концентрація дефектів O^- і виникають нові дефекти, ідентифіковані нами як $\text{O}^-(\text{Mg})$ центри (іони O^- , асоційовані з Mg).
5. В кристалах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Cr}(\text{Fe})$ вище певної концентрації магнію спостерігається нове порогове явище: нерезонансне мікрохвильове поглинання поблизу нульового магнітного поля, яке виникає при $T \leq 280$ К. Аналогічні ефекти спостерігаються в кераміці $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Cr}$ і $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Cr}$.
6. Після γ -опромінення при 77 К і кімнатній температурі в кристалах $\alpha\text{-TeO}_2$ виникають нові спектри ЕПР, які належать чотирьом радіаційним дефектам. Один із центрів складається із атому телуру, а в кінетиці його розпаду приймають участь V_{3d}^{2-} . В процесах перезарядження приймають участь також центри Fe^{3+} .

Практичне значення роботи полягає в тому, що

- співвідношення концентрація власних радіаційних дефектів ($\text{O}^-/[\text{Nb}^{4+}]$) в LiNbO_3 є мірою радіаційного впливу на кристали і суттєво залежить від типу легуючої домішки. Введення в LiNbO_3 домішок Mn , Fe , Co , Ni веде до подавлення одного з власних радіаційних дефектів.
- найбільш стійкими до низькотемпературного γ -опромінення є кристали $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Cr}(\text{Fe})$ з пороговою концентрацією Mg . По вигляду спектру ЕПР можна зробити висновок про те, чи відповідає концентрація Mg порогові, менше за неї, або перевищує її.
- виявлене нами нерезонансне мікрохвильове поглинання в $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Cr}(\text{Fe})$ поблизу кімнатної температури може бути використане в магнітометрії, лазерній техніці та НВЧ електроніці, що зафіксовано в заявці на патент [14].
- встановлення загальних закономірностей процесів дефектоутворення в ніобаті літію, який відноситься до складних оксидів, може бути корисним для розуміння аналогічних процесів в інших оксидах, в тому числі ВТНП металоксидах.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались і обговорювались на Всесоюзній конференції по магнітному резонансу в конденсованих середовищах (Казань, 1984), III Всесоюзному семінарі "Оптичне детектування магнітних резонансів в твердих тілах" (Київ,

1985), Всесоюзні конференції "Сучасні методи ЯМР і ЕПР в хімії твердого тіла" (Чорноголовка, 1985), XII Нараді по теорії напівпровідників (Ташкент, 1985), Міжнародному симпозиумі "Lattice defect related properties of ionic crystals and glasses" (Tsurawa, 1985), IX Всесоюзній школі - симпозиумі по магнітному резонансу (Кобулетті, 1985), II Всесоюзній конференції "Квантова хімія і спектроскопія твердого тіла" (Свердловськ, 1986), XIII Всесоюзній конференції по акустoeлектроніці і квантовій акустиці (Чернівці, 1986), XI Всесоюзній конференції по фізиці сегнетоелектриків (Чернівці, 1986), Всесоюзній конференції "Радіоспектроскопія кристалів з фазовими переходами" (Київ, 1989), XII Всесоюзній конференції по фізиці сегнетоелектриків (Ростов-на-Дону, 1989), VII Всесоюзній конференції по радіаційній фізиці і хімії неорганічних матеріалів (Pisa, 1989), Міжнародному симпозиумі "Physics of optical crystals" (Budapest, Hungary, 1989), VII Європейській Нараді по сегнетоелектриці (Dijon, France, 1991), Міжнародній конференції "Defects in insulating materials" (Schloss Nordkirchen, Federal Republic of Germany, 1992).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в центральних вітчизняних і зарубіжних наукових журналах і матеріалах названих вище Міжнародних і Всесоюзних конференцій. Основні матеріали дисертації відображено в 14 публікаціях [1-14]. (Роботи [1-4] Л.Г.Ракітіної надруковано під прізвищем Л.Г.Довченко).

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків і списку цитованої літератури. Вона містить 138 сторінок друкованого тексту, в тому числі 39 рисунків, 17 таблиць і бібліографію із 172 найменувань.

СТИСЛИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обгрунтовано актуальність теми дослідження, приведено мету роботи, сформульовано положення, які винесено на захист.

Перша глава має оглядовий характер. В ній наведено літературні дані про кристалічну структуру ніобату літію, характеристики спектрів ЕПР домішок групи заліза і рідкісноземельних елементів в них. Розглянуто утворення власних радіаційних і термічних дефектів, вплив водню і магнію на властивості ніобату літію. Приведено їх радіоспектроскопічні характеристики і способи одержання іонів в парамагнітному стані.

Друга глава присвячена в'ясуванню моделей домішкових центрів Ni^{2+} і Cu^{2+} в $LiNbO_3$ (просторова симетрія $R3c$), а також методиці вимірювань.

Дослідження проводились на радіоспектрометрах E-12 "Varian" 1 SE/X - 2544 "Radiopan" в X($\lambda \approx 3$ см)- 1 Q($\lambda \approx 0,8$ см)- діапазонах в інтервалі температур 4,2-520 К.

Досліджено кутові залежності спектру ЕПР парамагнітного центру Ni^{2+} в γ -опромінених від джерела ^{60}Co дозою 10 Мрад при 77 К монокристалах $LiNbO_3:Ni$ в X-діапазоні. Досліджено також кутові залежності спектру ЕПР Cu^{2+} в Q-діапазоні. Встановлено, що при $T \leq 77$ К кутові залежності спектрів ЕПР Ni^{2+} і Cu^{2+} в $LiNbO_3$ описуються спин-гамільтоніаном симетрії C_1

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \hat{g} \mathbf{S} \quad (1)$$

в $S=1/2$ і параметрами, які представлені в таблиці 1.

ТАБЛИЦЯ 1. ПАРАМЕТРИ СПІН-ГАМІЛЬТОНІАНУ (1) І МОДЕЛІ ЦЕНТРІВ Ni^{2+} І Cu^{2+} В $LiNbO_3$.

Іон	g_1	g_2	g_3	$\alpha, ^\circ$	Симетрія центру	Модель центру	ЕЯТ	Література
Ni^{2+}	2,246	2,217	2,061	55 ± 1	C_1	Ni_{Li}^{2+}	Є	[5]
Cu^{2+}	2,095	2,111	2,428	51 ± 1	C_1	Cu_{Li}^{2+}	Є	[5]

Особливістю спектрів ЕПР Ni^{2+} і Cu^{2+} є $g_3 < g_1, g_2$ для Ni^{2+} і $g_3 > g_1, g_2$ для Cu^{2+} (табл.1), внаслідок чого кутові залежності спектрів ЕПР Ni^{2+} і Cu^{2+} дзеркально симетричні в шкалі резонансних магнітних полів. Вісі номер 3 шести магнітно-нееквівалентних центрів складають кут α з віссю C_3 кристалу (табл.1) і знаходяться у площинах, які вміщують іони O^{2-} у найближчому оточенні домішкового центру.

Дослідження температурних залежностей спектрів ЕПР іонів Ni^{2+} і Cu^{2+} показало, що із зростанням температури ($T > 300$ К для Ni^{2+} , $T > 200$ К для Cu^{2+}) спектри ЕПР перетворюються в одну лінію з ізотропним g -фактором $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_1 + g_2 + g_3)$ з анізотропною шириною.

Проведено співставлення з теорією для ефекту Яна-Телера $3d^9$ іонів в октаедричному оточенні з тригональним викривленням з урахуванням змішування станів $3d^9$ -іону нормальними коливаннями октаедру. Визначено характеристики кристалічного поля для обох іонів: $10Dq = (10000 \pm 300) \text{ см}^{-1}$, $B_2^0 = (-240 \pm 40) \text{ см}^{-1}$. Встановлено, що для $3d^9$ -іону Ni^{2+} , який заміщує іон Li^+ , реалізується статичний ефект Яна-Телера в комплексі $[Ni^{2+}O_6^{2-}]$ при низьких температурах і має місце динамічне усереднення спектру ЕПР із зростанням T . Співвідношення $g_3 < g_1, g_2$ відповідає основному стану типу $|3z^2 - r^2\rangle$, до якого

динамічно підмішується стан типу $|x^2-y^2\rangle$. Запропоновано модель реорієнтації центру за допомогою тунельно-контрольованого процесу при високих температурах і визначено характеристичні параметри цієї моделі.

Аналогічні дослідження для Cu^{2+} в LiNbO_3 допомогли уточнити модель цього центру. Показано, що для Cu^{2+} реалізується розтяг кси-снегового октаедру рівної мовірно вздовж одного з напрямків Cu-O і стискання вздовж двох інших. Тут основним станом є $|x^2-y^2\rangle$ (e_g, e_1, e_2), в той час як для Ni^{2+} має місце стискання вздовж одного з напрямків Ni-O і розтяг вздовж двох інших [5].

В третій главі наведено результати досліджень процесів дефектоутворення під дією низькотемпературного γ -опромінення (77 К) і термообробки ($\sim 1000^\circ\text{C}$) в чистих і легованих монокристалах LiNbO_3 [6,7,9,10]. Тут також обговорюються спектри ЕПР і результати дослідження спин-граткової релаксації (СГР) іонів Mn^{2+} , Cr^{3+} і Cu^{2+} [1] у вихідних кристалах LiNbO_3 .

Досліджувались нелеговані і леговані елементами групи заліза (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) і рідкісних земель (Nd, Eu, Tb, Er) монокристали LiNbO_3 . Частиину зразків було леговано магнієм, магнієм і залізом, магнієм і хромом. В таблиці 2 представлено дані про спектри ЕПР парамагнітних домішок в LiNbO_3 .

В кристалах $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}(\text{Cr},\text{Cu})$ до γ -опромінення і термообробки проведено дослідження СГР іонів $\text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ в X-діапазоні при $T=1,8-300$ К методами імпульсного ($T \leq 78$ К) і безперервного ($T > 78$ К) насичення, а також по розширенню ліній ЕПР з метою з'ясування основних процесів, відповідальних за спин-фононну взаємодію [1].

Температурні залежності T_1^{-1} цих іонів можна апроксимувати як

$$T_1^{-1} = A_0(N) + A_1 T + T_{1R}^{-1} \quad (2)$$

де $A_0(N)$ описує слабо залежну від T і сильно залежну від концентрації іонів N низькотемпературну ділянку ($T \leq 10-15$ К), другий і третій доданки описують вклади прямих і раманівських процесів СГР, відповідно. Встановлено, що в області раманівських процесів ($T > 10-20$ К) температурна залежність T_1^{-1} досліджуваних іонів добре апроксимується виразами:

$$\begin{aligned} T_{1R}^{-1}(\text{Cu}^{2+}) &= B_1 \Gamma^0 J_0(\theta_1/T), \\ T_{1R}^{-1}(\text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}) &= C_1 \Gamma^7 J_0(\theta_1/T), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\theta_1 \approx 250 \text{ К},$$

де $J_n(x) = \int_0^x z^n e^z (e^z - 1)^{-2} dz$. Параметр θ_1 , який виявився меншим,

ТАБЛИЦЯ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ПО ЕПР У ВИХІДНИХ
ЗРАЗКАХ LiNbO_3 , А ТАКОЖ ПІСЛЯ γ -ПРОМІНЕННЯ
ПРИ $T = 77$ К, ВИМІРЮВАНЬ ПРИ $T = 77$ К, В°С.

Домішка	До γ -опромінення	Після γ -опромінення	$\Sigma(0^-)$
			$\Sigma(\text{Nb})^{4+}$
1. № 1	*	*, 0^- , Nb^{4+}	8
2. Ti^{4+} , $3d^0$	*	Ti^{3+} , $3d^1$, 0^- , Nb^{4+}	50
3. Cr^{3+} , $3d^3$	Cr^{3+}	Cr^{3+} , 0^- , Nb^{4+}	12,5
4. Mn^{2+} , $3d^5$	Mn^{2+}	$\text{Mn}^{2+} \times (2+3)$, 0^- (.)	-
5. Fe^{3+} , $3d^5$	Fe^{3+} , Mn^{2+} (.)	Fe^{3+} , Mn^{2+} , 0^- (.)	-
6. Co^{2+} , $3d^7$	Co^{2+} , Mn^{2+} (.)	$\text{Co}^{2+} \times (2+3)$, Mn^{2+} , 0^-	-
7. Ni^{2+} , $3d^8$	Ni^+ (.), Mn^{2+} (.)	$\text{Ni}^+ \times 100$, $3d^9$, Mn^{2+} (.), Nb^{4+} (.)	-
8. Cu^{2+} , $3d^9$	Cu^{2+} , *	$\text{Cu}^{2+} \times 0,3$, 0^- , Nb^{4+}	12
9. Nd^{3+} , $4f^3$	Nd^{3+}	Nd^{3+} , 0^- , Nb^{4+}	14
10. $\text{Eu}^{(3+)}$, $4f^{(6)}$	Fe^{3+} (.)	Fe^{3+} (.), 0^- , Nb^{4+}	15
11. $\text{Tb}^{(5+)}$, $4f^{(8)}$	*	$\text{Tb}^{(4+)}$, $4f^{(7)}$, 0^- , Nb^{4+}	2
12. Er^{3+} , $4f^{11}$	Er^{3+}	Er^{3+} , 0^- , Nb^{4+}	12,5
13. Mg^{2+} , $2p^6$ †	-	0^- , Nb^{4+}	8
14. (Mg^{2+} , Fe^{3+})	Fe^{3+} , Mn^{2+} (.)	Fe^{3+} , Mn^{2+} (.), 0^-	-
15. (Mg^{2+} , Cr^{3+})	Cr^{3+}	Cr^{3+} , 0^- , Nb^{4+}	12,5

ПРИМІТКА. Кристали з рідкісноземельними домішками і кобальтом вимірювалися при 4,2 и 77 К. В дужках вказано припустимі значення зарядових станів окремих іонів і конфігурація їх електронних оболонок. * - слабкий неідентифікований спектр, . - слабкий ідентифікований спектр, † - $C(\text{Mg}) < C(\text{Mg})_{\text{пор}}$; знак (x) означає відповідну зміну інтенсивності спектру.

ніж $\theta_D \approx 500$ К (дебальська температура ніобату літію) характеризує низькочастотний пік густини станів у фононному спектрі LiNbO_3 . Із співставлення (2) і (3) з експериментом було визначено параметри апроксимації температурної залежності швидкостя СГР іонів Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} [1].

Далі розглянуто утворення дефектів при γ -опроміненні (77 К) в LiNbO_3 [6,7,9,10]. Відзначимо, що під терміном "дефект" ми розуміємо зміну зарядового стану власних електронних або діркових пасок, чи домішкових центрів, тому що в умовах наших експериментів нових парамагнітних дефектів в LiNbO_3 не утворюється. Після γ -опромінення при 77 К і вимірювань при 77 К в досліджених зразках

LiNbO_3 у загальному випадку спостерігається новий спектр ЕПР, який складається з широкої слабо розділеної лінії та 10-компонентного спектру. Згідно з літературними даними, широка лінія відповідає дефектам O^- , а 10-компонентний спектр - дефектам Nb^{4+} . Встановлено, що g -фактор, який дорівнює $2,030 \pm 0,001$, та ширина лінії ЕПР O^- центрів ($\Delta B_{\text{PP}} = 15 \pm 1$ мТл) є ізотропними. Вперше виявлено надтонку структуру цієї лінії (НТС), яка є обвідною ~25 компонент НТС (рис.1, крива 1). Було показано, що вона обумовлена взаємодією захопленої дірки з оточуючими ядрами ^{93}Nb ($I=9/2$, поширеність 100%) і Li^7 ($I=3/2$; 92,6). Максимальне розділення спектру досягається при $\text{V} \parallel \text{C}_3$, а НТС практично повністю змивається при відході від цього положення на $\pm 5^\circ$. Проведено комп'ютерне моделювання спостережуваного спектру ЕПР O^- центру. Отримано добре співпадання розрахованого і експериментального спектрів при виборі констант НТС: $A_{\text{Nb}(1)} = 1,39$ мТл, $A_{\text{Nb}(2)} = 1,36$ мТл, $A_{\text{Li}(1)} = 1,71$ мТл, $A_{\text{Li}(2)} = 1,54$ мТл. Запропоновано модель діркової пастки O^- , згідно якої в її найближчому оточенні імовірніше за все є два ядра Nb і два ядра Li.

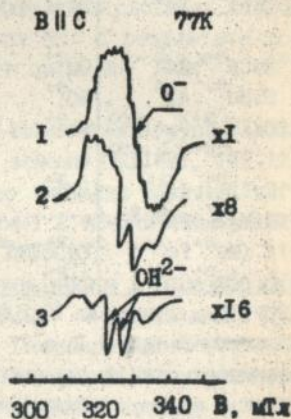


Рис.1. Спектри ЕПР O^- і OH^{2-} центрів в γ -опромінених при 77 К кристалах LiNbO_3 , після наступного $\text{U}\alpha$ - знебарвлення при 77К протягом 1, хвилини: 1-0, 2-8, 3-32. Вказані також коефіцієнти підсилення.

Було отримано дані по відносним інтенсивностям спектрів ЕПР O^- і Nb^{4+} $R = (I(\text{O}^-)) / (I(\text{Nb}^{4+}))$, які пропорційні відносним концентраціям відповідних центрів при γ -опроміненні в різних зразках ніобату літію (табл.2). З таблиці 2 видно, що

- а) $I(\text{O}^-) \approx I(\text{Nb}^{4+})$,
- б) $R \gg 1$ для більшості досліджених кристалів,
- в) R суттєво залежить від того, легований кристал, чи не легований, а також від типу легуючої домішки,
- г) центри O^- і Nb^{4+} одночасно практично не виникають в кристалах, легуваних Ni, Mn, Co, Fe, (Fe,Mg).

Аналіз результатів дозволяє зробити висновок про те, що активну роль в процесах дефектоутворення грають 3d-іони (Ti, Mn, Ni, Co, Cu), які мають енергетичні рівні в забороненій зоні

LiNbO_3 , що відповідають перезарядженню іону на одиницю. Виняток складають Fe і Cr. Рідкісноземельні іони, які містять глибоко лежачі електрони 4f-оболонки, не грають (за винятком Tb) активної ролі у дефектоутворенні.

Досліджено кутові і температурні залежності спектрів ЕПР Ti^{3+} , Nb^{4+} , 0^- в $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$, які виникають після низькотемпературного γ -опромінення або вакуумного відпалу. Спектри ЕПР Ti^{3+} та Nb^{4+} було описано спін-гамільтоніаном виду (1) з $S=1/2$ і $g = 1,966 \pm 0,002$ і $g_{\perp} = 1,862 \pm 0,002$ для Ti^{3+} та $g = 1,950 \pm 0,005$ і $g_{\perp} = 1,790 \pm 0,005$ для Nb^{4+} . Встановлено, що із зростанням T (від 4,2 до 250 K) форма лінії ЕПР Ti^{3+} змінюється від гаусової до лоренцевої.

Кутову залежність ширини ліній ЕПР ΔB_{PP} для Ti^{3+} і Nb^{4+} було апроксимовано як

$$\Delta B_{\text{PP}}(\theta) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left[\Delta B_0^2 + \frac{\langle \Delta g_{\text{зфф}}^2 \rangle}{g^2} B_0^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

де ΔB_0 - ширина лінії, яка не залежить від θ , B_0 - резонансне поле, $\langle \Delta g_{\text{зфф}}^2 \rangle = \langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle \cos^2 \theta + \langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle \sin^2 \theta$, $\langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle$ і $\langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle$ - середньоквадратичні розкиди g - факторів. Визначено величини $\langle \Delta g_{\parallel}^2 \rangle \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$, $\langle \Delta g_{\perp}^2 \rangle \approx 3,6 \cdot 10^{-4}$ і $\Delta B_0 \approx 2,7$ мТл для Ti^{3+} та $\langle g_{\parallel}^2 \rangle \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$, $\langle g_{\perp}^2 \rangle \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ і $\Delta B_0 \approx 6$ мТл для Nb^{4+} центрів. Зроблено оцінку варіація параметрів кристалічного поля і ковалентності. Висказано припущення про те, що температурні ефекти, які спостерігаються у спектрі ЕПР Ti^{3+} , імовірно за все пов'язані з його полярною природою.

Вперше виявлено прояв водню в спектрах ЕПР кристалів LiNbO_3 , нелегованих і легованих магнієм ($C(\text{Mg})=2-8$ мол.%) і ванадієм ($C(\text{V})=1$ мол.%) [10-12]. Парамагнітні центри, які асоційовані з воднем, виявлено за допомогою такої експериментальної процедури. Спочатку зразки γ -опромінювались при 77 K, а потім проводилося УФ-опромінення при 77 K. Після кожних двох хвилин УФ-опромінення проводилася реєстрація спектрів ЕПР (також при 77 K) (рис.1).

Виявлено, що УФ-знебарвлення веде до зменшення інтенсивності спектру ЕПР 0^- та Nb^{4+} центрів. Одночасно з'являється новий спектр ЕПР, який складається з двох ліній з розщепленням $A=3 \pm 0,5$ мТл та з ізотропним g -фактором $g=2,0028 \pm 0,005$ при 77 K (рис.1). Новий спектр ЕПР було інтерпретовано як OH^- іон, який захопив електрон і перетворився в іон OH^{2-} .

Четверта глава присвячена новим дефектам і новим властивостям LiNbO_3 , які виникають внаслідок легування магнієм вище порогової концентрації ($C(\text{Mg})_{\text{пор.}} \geq 4-7$ мол% в залежності від співвідношення $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ та присутності інших домішок).

В зразках $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ з $C(\text{Mg}) > C(\text{Mg})_{\text{пор.}}$, які позначено для зручності як LMNO , після γ -опромінення при 77 К дозою 10 Мрад виявлено нові радіаційні дефекти [11,12]. Такі дефекти виявлено і в $\text{LMNO}:\text{Fe}$. Спектри ЕПР цих дефектів (рис.2) ідентифіковано як такі, що належать $\text{O}^-(\text{Mg})$ центрам. Дослідження проведено в інтервалах $C(\text{Mg}) = (0-8)$ мол% та $C(\text{Fe}) = (5-8) \cdot 10^{-2}$ мол% з різним співвідношенням $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ (0,9-1,1).

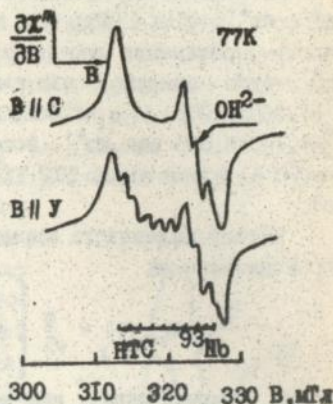


Рис. 2. Спектр ЕПР $\text{O}^-(\text{Mg})$ центру в LMNO . Присутній також спектр ЕПР OH^{2-} .

Встановлено, що легування кристалів LMNO залізом :

- 1) знижує порогову концентрацію $C(\text{Mg})_{\text{пор.}}$,
- 2) сприяє зростанню концентрації $\text{O}^-(\text{Mg})$ центрів,
- 3) перешкоджає утворенню OH^{2-} центрів.

Кутові залежності спектрів ЕПР $\text{O}^-(\text{Mg})$ -центрів (без урахування надтонкої взаємодії (НТВ)) було апроксимовано за допомогою спін-гамільтоніану (1) си-метрії C_1 з $S=1/2$. Головні значення g -тензорів та напрямляючих косинусів його головних вісей представлено в таблиці 3.

ТАБЛИЦЯ 3. g - ФАКТОРИ, НАПРЯМЛЯЮЧІ КОСИНУСИ І КОНСТАНТИ НТВ З ЯДРОМ ^{93}Nb $\text{O}^-(\text{Mg})$ ЦЕНТРУ В LMNO .

		x	y	z
g_1	2,029	0,539	0,791	-0,290
g_2	2,049	-0,718	0,252	-0,648
g_3	2,006	0,440	-0,558	-0,704
A	1,5			

При $B \parallel Y$ спостерігається періодична структура центральної частини спектру (рис.2). Встановлено, що НТВ $\text{O}^-(\text{Mg})$ центру обумовлено одним ядром ^{93}Nb , а другий іон Nb^{5+} заміщення іоном Mg^{2+} . Просторову модель центру представлено в [12].

В кристалах LMNO:Cr/Fe виявлено ще одні нове пороги явище - виникнення нерезонансного сигналу мікрохвильового поглинання поблизу нульового магнітного поля при $T \leq 280 \text{ K}$ [13,14]. На рис.3 представлено температурну залежність похідної сигналу мікрохвильового поглинання поблизу $B=0$ в LMNO:Cr . Видно, що сигнал з'являється поблизу $T \approx 280 \text{ K}$ і зростає зі зниженням T . Аналогічні дані отримано також для LMNO:Fe . Вигляд сигналів та їх температура поведінка в LMNO:Cr і LMNO:Fe якісно подібні. Відрізняються вони лише більшою протяжністю сигналів LMNO:Fe порівняно з LMNO:Cr та температурою переходу від двохкомпонентного до однокомпонентного сигналу.

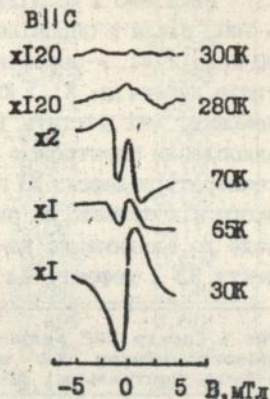


Рис.3. Вигляд сигналу мікрохвильового поглинання поблизу $B=0$ при різних температурах в LMNO:Cr . Вказано також коефіцієнти підсилення.

В широкій області T температурна залежність амплітуди сигналу $\propto T^{-n}$ з $n \approx 3,6-3,9$. При $T=77 \text{ K}$ і $B \parallel C$ сигнал є двохкомпонентним, а при $B \perp C$ він перетворюється на однокомпонентний, який співпадає по вигляду з низькотемпературним сигналом (рис.3).

Сигнал мікрохвильового поглинання також виявлено в керамічних зразках LMNO:Cr та $\text{LiNbO}_3:\text{Zn:Cr}$ ($C(\text{Zn}) > 7 \text{ мол.}\%$). Технологія їх виготовлення значно менш трудомістка і припускає варіацію складу в широких межах. Сигнал мікрохвильового поглинання в кераміці є однокомпонентним і відповідає мінімуму поглинання при $B=0$, що й очікується при усередненні низькопольового поглинання в монокристалах.

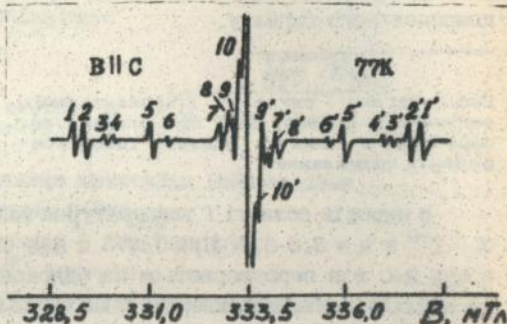
Співпадання в деталях форми низькопольового сигналу поглинання в LMNO:Cr/Fe і його температурної поведінки з аналогічними даними для високотемпературних надпровідникових матеріалів дозволяє зробити припущення, що в LMNO:Cr/Fe має місце утворення надпровідникових мікрообластей всередині сегнетоелектричного матеріалу при $T \leq 280 \text{ K}$. З аналізу форми низькопольового сигналу оцінено площини цих областей S та їх дисперсію ΔS : $S \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^2$, $\Delta S \approx 0,1 \text{ мкм}^2$. Підкреслимо, що в цілому кристал залишається діелектричним.

Вказано також на іншу ямовірну причину виникнення низькопольового відгуку [13]. Обговорюваний ефект послужив основою для подання заявки на патент [14].

П'ята глава присвячена вивченню нових радіаційних і термодфектів в парателуриті (група симетрії D_4^h).

Виявлено і досліджено дефекти, які виникають в монокристалах α - TeO_2 після γ -опромінення при 77К та 300К від джерела ^{60}Co дозою 20 Мрад [2-4]. γ -опромінення при 77К призводить до виникнення двох типів дефектів: К1 і К2. Найбільш ямовірно, що ці дефекти є комплексами, які містять вакансію кисню, іон телуру і іон заліза з захопленим електроном [3]. Після нагрівання кристалу до кімнатної температури дефект К1 перетворюється у новий дефект К3, спектр ЕПР якого відображено на рис.4. Опромінення при кімнатній температурі веде до виникнення дефекту К3 і дефекту К4.

Рис. 4. Спектр ЕПР радіаційного центру К3 в α - TeO_2 . Центральна лінія у 30 разів більша, ніж 1, 2, 5. Лінії 3, 3', 4, 4', 6, 6' обумовлені надтонкою взаємодією з ядрами ^{123}Te , інші - з ^{125}Te .



Встановлено, що кутіві залежності спектрів ЕПР К3 можна описати спіні - гамільтоніаном

$$\mathcal{H} = \beta B \hat{S} + \sum_i S A_i I_i \quad (5)$$

в $S = 1/2$ та $I = 1/2$. Головні значення g -тензору і тензорів НТВ для трьох ядер ^{125}Te (A_1 - для ліній 1-1', A_2 - для 2-2', A_3 - для 3-3', A_4 - для 7-7', A_5 - для 8-8') та напрямляючі косинуси головних вісей відносно кристалічних вісей \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} наведено в таблиці 4. Висказано припущення, що модель радіаційного дефекту К3 повинна представляти собою комплексну електронну пастку, яка містить атом телуру та має властивості міжвузельного центру. Пізніше комплексний характер запропонованої моделі знайшов своє підтвердження і розвиток в роботах зарубіжних авторів.

Досліджено кінетику процесів накопичення та розпаду центрів К3 при різноманітних відпалах. Визначено параметри цих процесів і

ТАБЛИЦЯ 4. ГОЛОВНІ ЗНАЧЕННЯ σ -ТЕНЗОРІВ НАДТОНКОЇ
ВЗАЄМОДІЇ A_1 З ЯДРАМИ ОТОЧЕННЯ ^{125}Te (в 10^{-4} см. $^{-1}$)
РАДІАЦІЙНОГО ДЕФЕКТУ КЗ І ЦЕНТРУ ЗАБАРВЛЕННЯ В $\alpha\text{-TeO}_2$.

Тип дефекту	Тензор	Головні значення тензорів	Напрявляючі косинуси головних вісей тензорів		
			[100]	[010]	[001]
КЗ	σ	1,9706±0,0001	0,876	-0,173	-0,450
		2,0107±0,0001	-0,021	0,919	-0,393
		1,9342±0,0001	0,482	0,354	0,802
	A_1	73,0±1,0	0,707	-0,225	0,607
		95,0±1,0	0,158	0,974	0,160
		76,5±1,0	0,689	-0,007	0,725
	A_2	71,5±1,5	0,990	-0,081	-0,113
		85,5±1,5	0,135	0,746	0,652
		68,5±1,5	0,031	-0,661	0,749
	A_3	51,5±1,0	0,547	-0,499	-0,672
		45,5±1,0	0,671	0,741	-0,004
		37,5±1,0	0,501	-0,449	0,740
A_4 A_5	20 ¹⁾				
	7,5				
Центр забарв- лення	σ	1,9410±0,0001	0,707	0,707	0
		2,5962±0,0001	0,222	-0,222	0,950
		2,0964±0,0001	0,671	-0,671	-0,313

¹⁾ Значення A вказано для $B \parallel [001]$.

встановлено, що в процесах відпалу приймають участь непарамагнітні дефекти V_O^{2-} (вакансії кисню, які захопили два електрони) [8]. Визначено енергії активації та передекспоненціальні множники кінетичних процесів для центрів КЗ ($1,4 \pm 0,4$ еВ, $\sim 10^{12} - 10^{14}$ с $^{-1}$) і V_O^{2-} ($0,03 \pm 0,015$ еВ, $\sim 10^{-1}$ с $^{-1}$), відповідно. Встановлено, що в процесах перезарядження приймають також участь центри Fe^{3+} .

Виявлено також, що при відпалі кристалів $\alpha\text{-TeO}_2$ у безкисневій атмосфері при $T=520-550$ К виникають нові спектри ЕПР, які описуються спін-гамільтоніаном (1) симетрії C_2 з $S=1/2$. Головні значення σ -тензорів та орієнтації головних вісей нового центру забарвлення наведено в таблиці 4. З умов утворення та розпаду центрів забарвлення, значень σ -факторів, орієнтації його вісей та даних рентгенолюмінесцентного аналізу зроблено висновок, що цими центрами є вузельні іони Ni_{Te}^{3+} [4].

Висновки дисертаційної роботи.

1. Досліджено кутові і температурні залежності спектрів ЕПР центрів Ni^{2+} в γ -опромінених при 77 К монокристалах $LiNbO_3:Ni$ і Cu^{2+} в $LiNbO_3:Cu$. Визначено параметри спін-гамільтоніану і встановлено, що для цих $3d^9$ -іонів, які заміщують іони Li^+ , реалізується статичний ефект Яна - Телера при низьких температурах і відбувається динамічне усереднення спектру ЕПР з ростом Т. Запропоновано моделі реорієнтації центрів за допомогою тунельно - контрольованого процесу при високих температурах. Визначено енергетичні і динамічні параметри цих моделей. Встановлено, що деформація найближчого кисневого оточення ян-телерівських іонів Ni^{2+} і Cu^{2+} протилежна по знаку, що пов'язано з різницею їх зарядових станів.
2. Досліджено спін-граткову релаксацію іонів Mn^{2+} , Cr^{3+} і Cu^{2+} в $LiNbO_3$ при $T = 1,8 - 300$ К. Встановлено, що в області раманівських процесів СГР для іонів Cu^{2+} реалізується закон $T^6 J_6$, а для Mn^{2+} і Cr^{3+} має місце залежність вигляду $T^7 J_6$. Показано, що в раманівських процесах СГР приймають участь фонони з частотою, нижче дебайвської з підвищеною густиною станів усередині фононного спектру.
3. Виявлено НТС радіаційного дефекту O^- , яка інтерпретована нами як НТВ з ядрами оточення ^{93}Nb і 7Li , на основі чого запропоновано модель цього центру. Досліджено кутові і температурні залежності спектрів ЕПР іонів Ti^{3+} , Nb^{4+} і O^- в $LiNbO_3:Ti$, які виникають після γ -опромінення або термовідпалу. Встановлено, що кутова залежність ширин ліній Ti^{3+} і Nb^{4+} обумовлена розкидом σ -факторів, визначено величини $\langle \Delta \sigma_{\parallel}^2 \rangle$ і $\langle \Delta \sigma_{\perp}^2 \rangle$ і оцінено відповідні варіації параметрів кристалічного поля і ковалентності. Температурні ефекти, які спостерігаються в спектрі ЕПР Ti^{3+} , ямовірніше всього пов'язані з його полярною природою.
4. Проведено систематичне дослідження процесів дефектоутворення під дією γ -опромінення і вакуумного відпалу в чистих і легуваних чотирнадцятьма типами домішок монокристалах $LiNbO_3$. Запропоновано контролювати ступінь радіаційного впливу на кристали співвідношенням концентрація $[O^-]/[Nb^{4+}]$. Встановлено, що активну роль в процесах дефектоутворення відіграють 3d-іони (Ti, Mn, Ni, Co, Cu), які мають енергетичні рівні в забороненій зоні $LiNbO_3$ і відповідають перезарядженню іону на одиницю. Виняток складають іони Fe і Cr. Рідкісноземельні іони, які містять глибоко лежачі електрони 4f - оболонки, (за винятком Tb) не

відіграють активної ролі у дефектоутворенні.

5. Виявлено, що в кристалах LiNbO_3 , легованих магнієм, спостерігається нове (порогове по концентрації Mg) явище: зникнення характерних для нелегованих або слабо легуваних Mg кристалів власних електронних (Nb^{4+}) та діркових (O^-) пасток і виникнення в значно меншій концентрації нових радіаційних дефектів, ідентифікованих нами як OH^{2-} і $\text{O}^-(\text{Mg})$ центри.
6. Ще одним пороговим явищем, яке виявлено нами, було нерезонансне мікрохвильове поглинання поблизу нульових магнітних полів при $T \leq 280$ К. Воно виникає в кристалах LMNO , легуваних також Sr або Fe . Висловлено припущення про те, що ефект обумовлений надпровідними мікрообластями, які виникають усередині діелектричних кристалів $\text{LMNO}:\text{Fe}(\text{Sr})$. Аналогічні ефекти виявлено в кераміці $\text{LMNO}:\text{Sr}$ і $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Sr}$ ($\text{C}(\text{Zn}) > 7$ мол.%).
7. Виявлено 4 радіаційних дефекти і один термодфект в $\alpha\text{-TeO}_2$. Визначено параметри спінового гамільтоніану радіаційного дефекту КЗ і термодфекту. Встановлено, що дефект КЗ є комплексним і уявляє собою електронну пастку. Визначено його константи НТВ з трьома ядрами ^{125}Te . Запропоновано модель термодфекту як Ni^{3+} . Досліджено кінетику утворення і розпаду радіаційних центрів КЗ, визначено параметри цих процесів і доведено, що в процесах розпаду приймають участь непарамагнітні центри V_0^{2-} . У процесах перезарядження приймають також участь центри Fe^{3+} .

Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Спин-решеточная релаксация Mn^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} в LiNbO_3 . /Корради Г., Подгар К., Вихний В.С., Довченко (Ракигина) Л.Г., Зарицкий И.М.//ФТТ.-1984.-28, №1.-С.252-254.
2. Исследование методом ЭПР радиационных дефектов в TeO_2 . /Баран Н.П., Бугай А.А., Грачев В.Г., Дерюгина Н.И., Довченко (Ракигина) Л.Г.//ФТТ. -1985. -27, №2. -С.564-566.
3. Образование и некоторые свойства радиационных центров в TeO_2 . /Баран Н.П., Бугай А.А., Грачев В.Г., Дерюгина Н.И., Довченко (Ракигина) Л.Г.//Сборник докладов "Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела". - Черноголовка. - 20-22 мая 1985г. - С.230-232.
4. Исследование радиационных дефектов и центров окраски в монокристалле TeO_2 методом ЭПР./Баран Н.П., Бугай А.А., Грачев В.Г., Дерюгина Н.И., Довченко (Ракигина) Л.Г.//Доклады XII Совещания

по теории полупроводников. - Ташкент. - 30 сентября - 3 октября. - 1985. - ч.1. - С.76 - 77.

5. Модели примесных центров Ni^{+} и Cu^{2+} в $LiNbO_3$. /Корради Г., Полгар К., Бугая А.А., Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Грачев В.Г., Держина Н.И.//ФТТ. - 1986. - 28, №3. - С.739 - 748.
6. Особенности образования дырочных центров O^- в монокристаллах $LiNbO_3$, подвергнутых γ -облучению./Ракитина Л.Г., Зарицкий И.М., Держина Н.И., Корради Г., Полгар К.//Сборник научных трудов "Радиоспектроскопия кристаллов с фазовыми переходами" - 1989. - Киев, изд. ИПМ АН УССР. - С.83 - 86.
7. Особенности дефектообразования под действием γ -облучения и термообработки в чистых и легированных монокристаллах $LiNbO_3$./Корради Г., Полгар К., Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Держина Н.И.//ФТТ. - 1989. - 31, №9. - С.115 - 122.
8. Кинетика отжига радиационных дефектов в паратеелурите./Ракитина Л.Г., Баран Н.П., Грачев В.Г., Держина Н.И.//ФТТ. - 1990. - 32, №1. - С.316 - 318.
9. Механизмы уширения линии ЭПР полярных центров в $LiNbO_3:Ti$ при радиационном и термическом воздействиях. /Ракитина Л.Г., Зарицкий И.М., Корради Г., Полгар К. // ФТТ. - 1990. - 32, №4. - С.1112 - 1115.
10. Rakitina L.G., Zaritskii I.M., Polgar K. New paramagnetic centre in $LiNbO_3$, associated with hydrogen.//Appl. Magn. Res. - 1990. - 1, №2. - P.149 - 154.
11. Парамагнитные радиационные дефекты дырочной природы в $LiNbO_3:Mg$. /Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Бугая А.А., Полгар К., Корради Г.//ФТТ. - 1991. - 33, №7. - С.2231 - 2233.
12. A new trapped - hole radiation defect in heavily Mg - doped $LiNbO_3$./Zaritskii I.M., Rakitina L.G., Corradi G., Polgar K., Bugai A.A.//J. Phys.: Condens. Matter. - 1991. - 3, №43. - P.8457 - 8465.
13. Нерезонансное микроволновое поглощение в низких магнитных полях в $LiNbO_3:Mg:Cr(Fe)$./Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Кончиц А.А., Корради Г., Полгар К.//Письма в ЖЭТФ. - 1992. - 55, №9. - С.516 - 520.
14. Способ создания сверхпроводящих областей в сегнетоэлектрическом материале на основе $LiNbO_3$. /Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Кончиц А.А., Корради Г., Полгар К.//Заявка №6041755 с приоритетом от 12 мая 1992 г.

В.И.К.

465303

№ 27.309
АВ 27.309