

doi:

О.І. ОВЧАРЕНКО, Є.Д. ЧЕСНОКОВ, І.Г. ВЕРТЕГЕЛ, Л.С. ІВАНОВА,  
Ю.П. ГНАТЕНКО

Інститут Фізики НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

УДК 539.143.44

## ВПЛИВ ПРОТОНУВАННЯ НІОБАТУ ЛІТІЮ НА МЕХАНІЗМИ ЯМР РЕЛАКСАЦІЇ ЯДЕР ${}^7\text{Li}$

*В інтервалі температур 170–430 К досліджено температурну залежність часу спіно-ґраткової релаксації  $T_1(T)$  ядер  ${}^7\text{Li}$  в бездомішкових та протон-заміщених полікристалах  $\text{LiNbO}_3$ . Для обох типів полікристалів виявлено аномалію температурної поведінки  $T_1$  в інтервалі 300–340 К, яка пояснюється локальною перебудовою ґратки. Визначені із залежності  $T_1(T)$  значення енергії активації дають можливість зробити висновок про те, що домінуючим механізмом релаксації в зазначеному інтервалі температур є тунельна міграція іонів літію між вакансіями. Різниця в енергіях активації для обох полікристалів пояснюється переходом від симетричного трияного потенціалу до асиметричного внаслідок виникнення кисневих вакансій та локалізації домішкових протонів у кисневій площині.*

*Ключові слова:* метод ЯМР-спектроскопії, протонування, релаксація.

Кристали ніобату літію  $\text{LiNbO}_3$  останніми роками достатньо широко використовуються в сучасних пристроях нелінійної оптики, електроакустичних пристроях та інших областях наукового приладобудування завдяки своїм оптичним, п'єзоелектричним та піроелектричним властивостям [1].

Однак, при лазерному опроміненні цих кристалів виникає так зване оптичне пошкодження, зумовлене зміною показника заломлення [2, 3], що, відповідно, накладає обмеження на його використання.

Вивчення цього явища вказало вплив на ефект домішок та власних або привнесених дефектів [4, 5]. Проведені дослідження показали, що оптична стійкість підвищується після легування ніобату літію магнієм [6, 7] або зайняттям літієвих вакансій протонами в результаті відпалювання чистого

$\text{LiNbO}_3$  в атмосфері водню при високих температурах [8, 9].

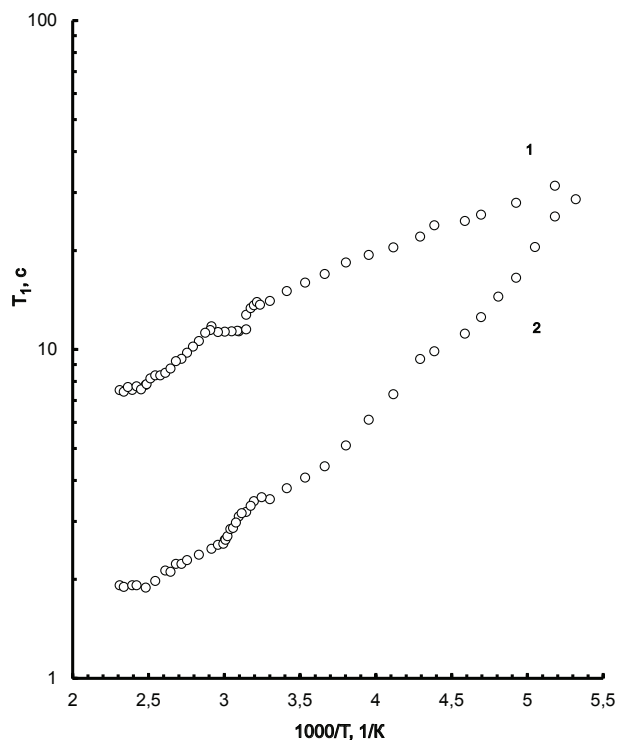
Для дослідження сегнетоелектриків, в тому числі і ніобату літію, широко використовується метод ЯМР-спектроскопії, що має достатньо високу ефективність при вивченні структури кристалів, розподілу внутрішньокристалічних полів, ступеня довершеності кристалічної ґратки [10, 12].

У той самий час ЯМР забезпечує іншу, достатньо інформативну, методику вивчення як структурних, так і динамічних характеристик кристалів – це дослідження процесів ядерної спіно-ґраткової релаксації (СГР). Час СГР  $T_1$ , що визначається при цьому, пропорційний часу кореляції  $\tau_c$ , який при термоактивованому процесі характеризує активаційні стрибки по вакансіях у кристалічній ґратці відповідно до співвідношення Арреніуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT),$$

де  $E_a$  – енергія активації домінуючого типу руху.

© О.І. ОВЧАРЕНКО, Є.Д. ЧЕСНОКОВ,  
І.Г. ВЕРТЕГЕЛ, Л.С. ІВАНОВА,  
Ю.П. ГНАТЕНКО, 2015



Залежність часу СГР від оберненої температури у вихідному (1) та відпаленому (2) зразках ніобату літію

Таким чином, вивчення температурної залежності  $T_1$  дозволяє визначити величину енергії активації та оцінити можливість існування того чи іншого механізму релаксації, і отже визначити домінуючий тип руху досліджуваного ядра або іона. Проте дослідження СГР кристалів  $\text{LiNbO}_3$  мають епізодичний характер [13–15] та відносяться, головним чином, до високотемпературної області (300–1400 К).

У проведених дотепер дослідженнях СГР та динаміки ґратки для чистих та нелегованих кристалів  $\text{LiNbO}_3$  показано, що при більших за 500 К температурах домінуючим механізмом релаксації ядер  ${}^7\text{Li}$  є стрибова дифузія ядер літію з високим активаційним бар'єром (порядку 1 еВ) [13, 15]. В той самий час в області робочих температур використання приладів на основі  $\text{LiNbO}_3$  характер руху ядер літію залишився невиявленим.

Дослідження ніобату літію із введеними іонами  $\text{H}^+$  (протонами), в тому числі і методами ЯМР-спектроскопії [16–19], дозволили з'ясувати, що протони після відпалювання вихідного  $\text{LiNbO}_3$  у середовищі, що містить водень, займають літієві

вакансії в кисневій площині між двома аніонами кисню. Однак дані щодо механізмів СГР і домінуючих типів руху в таких кристалах практично відсутні. Тому є актуальним проведення досліджень СГР у бездомішкових та протон-заміщених кристалах ніобату літію з метою виявлення різниці та впливу протонування на особливості динаміки ядер літію.

Ми дослідили температурні залежності  $T_1(T)$  ядер  ${}^7\text{Li}$  в області проміжних температур (170–430 К) для подрібнених до порошкоподібного стану полікристалічних зразків  $\text{LiNbO}_3$  та після їх відпалювання у середовищі, що містить водень, впродовж 6 годин при температурі 1000 °С. Дослідження СГР  ${}^7\text{Li}$  проводились на радіоспектрометрі ІСШ-2-13 з використанням електромагніта “Tesla BS 488” на частоті 11,7 МГц, за стандартною імпульсною методикою  $90^\circ-\tau-90^\circ$ . Точність визначення часу  $T_1$  становила 7%. За допомогою системи термостатування можна було підтримувати температуру зразка в межах  $\pm 0,5$  К у всьому діапазоні досліджуваних температур. Точність визначення енергії активації дорівнює  $\pm 10\%$ . Експериментальні результати наведені на рисунку.

В області температур 300–340 К була виявлена аномалія температурної залежності  $T_1(T)$  як у вихідному, так і у відпаленому полікристалічних зразках. При цьому, як вище, так і нижче вказаного інтервалу температур релаксація має термоактиваційний характер із різними активаційними бар'єрами. Виходячи з такої зміни, аномалії температурної залежності часу СГР можна пояснити локальними спотвореннями структури в інтервалі температур 300–340 К, що і приводить до зміни активаційного бар'єра для всіх типів ядер, що релаксують.

Раніше в тій самій області температур було також виявлено зміну спектрів ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в порошковому ніобаті літію [20], яку автори пов'язують з існуванням двох фаз із різними значеннями аксіального відношення параметрів ґратки  $c/a$ , що узгоджується із результатами попередніх рентгеноструктурних досліджень [21] за участю співавторів [20].

Така зміна аксіального відношення параметрів ґратки  $c/a$  можливо пов'язана зі зміною складу поверхні зразків ніобату літію з температурою. Про це свідчать дослідження методами оже-спектроскопії та мас-спектрометрії монокристала

$\text{LiNbO}_3$  в широкому інтервалі температур (200–1200 К) [22]. Було показано, що при температурах 650–1100 К відбувається виділення літію і кисню з об'єму на поверхню, що звичайно призводить до утворення вакансій всередині самого кристала. Крім того, у роботі [15] при дослідженні залежності  $T_1(T)$  для полі- та нанокристала було показано, що при температурах  $T > 200$  К для нанокристала вже виникає помітна температурна залежність часу  $T_1$ , в той час, як для полікристала вона виникає при  $T > 500$  К, тобто стрибова дифузія літію для нанозразків починається при значно нижчих температурах. Аналогічний результат було отримано в [23], де також було зафіксовано збільшення рухомості літію в нанозразках. Отже, вплив відношення поверхня/об'єм відіграє значну роль як в процесах релаксації, так і в властивостях об'єктів, що досліджуються. Проте, ці припущення потребують подальших досліджень, особливо для протонуваних зразків.

Визначені значення енергії активації для рухливості ядер  ${}^7\text{Li}$  не можна віднести до дифузійних стрибків  ${}^7\text{Li}$ , оскільки вони в кілька разів менші, ніж відповідні значення для стрибків, визначені в роботах [13–15], що проявляються при температурах, вищих за 500 К. Невеликі значення енергії (від 0,04 до 0,11 еВ залежно від діапазону температур) та незначне зменшення часу СГР у відпаленому зразку (див. таблицю) можливо було б пояснити або впливом парамагнітної домішки, або зміною динамічних характеристик.

Як відомо, відпалювання ніобату літію у вакуумі приводить до виникнення кисневих вакансій [7], що можуть бути або нейтральними, або мати додатний заряд, тобто містять або по два (F-центри), або по одному (F<sup>+</sup>-центри) електрону. Поблизу таких центрів час релаксації може зменшуватися внаслідок виникнення додаткового каналу релаксації через спін-спінову (тобто через електрон-ядерну магнітну) взаємодію. Але оскільки в бездомішковому ніобаті літію часи СГР за нашими даними досягають 35 с, що збігається і з даними інших авторів [13, 15] з дослідження СГР в бездомішковому  $\text{LiNbO}_3$ , то механізм взаємодії з парамагнітними домішками або відсутній, або мало ефективний. Таким чином, низькі значення енергій активації в досліджуваному інтервалі температур скоріш за все зумовлені тунелюванням іонів літію між двома сусідніми положеннями. Однак,

при тунелюванні температурна залежність часу  $T_1$  повинна бути відсутня тільки для випадку, коли тунельний перехід відбувається з основного енергетичного рівня. Якщо ж іон знаходиться в збудженому стані, то коефіцієнт переходу крізь бар'єр (прозорість бар'єра)  $D \propto \exp[(U_0 - E)/kT]$ , де  $U_0$  – висота бар'єра,  $E$  – енергія збудженого стану при даній температурі. Саме така зміна коефіцієнта  $D$  і дає, на нашу думку, гадану картину термоактиваційного процесу. При високих температурах (вищих за 500 К), де теплова енергія  $kT$  стає порівняною з висотою бар'єра дифузійного перескоку іонів літію, тунелювання стає другорядним механізмом і перестає проявляти себе, що і спостерігалось в деяких роботах [13, 15]. На це вказує також те, що для ніобату літію температура Дебая  $\Theta_D = 503$  К, тобто вище  $\Theta_D$  можуть збуджуватись вже всі моди коливань, в тому числі і коливань з частотами, що зумовлені стрибовою дифузією.

Таким чином, виникнення F-центрів після відпалювання пояснює незначне зменшення часу  $T_1$  у відпаленому ніобаті літію (F<sup>+</sup>-центри, що є парамагнітною домішкою, привели б до більш істотного зменшення часу  $T_1$ ), але не пояснює значне збільшення енергії активації (див. таблицю). Отже, зміна активаційного бар'єра при випаленні повинна мати іншу причину.

Оскільки відпалювання ніобату літію здійснювалось у водневому середовищі, то необхідно відзначити, що поряд з виникненням F- та F<sup>+</sup>-центрів, виникає ще один структурний дефект – літієві вакансії, зайняті іонами  $\text{H}^+$ , які легко утворюють з найближчими сусідами водневий зв'язок, а отже при цьому зменщується ймовірність стрибків іонів літію на сусідні енергетично еквівалентні положення. Тим більш, що дослідження ЯМР спектрів кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , вирощених у присутності протонних донорів, показали, що протони можуть

**Час СГР  $T_1$  та енергія активації  $E_a$  ядер літію в вихідному та відпаленому полікристалах ніобату літію**

Кристал	Вихідний $\text{LiNbO}_3$		Відпалений $\text{LiNbO}_3$	
	170–300 К	350–400 К	170–300 К	350–400 К
Температурний діапазон				
$T_1$ , с	12–35	2–10	3–27	2–5
$E_a$ , еВ	0,036	0,05	0,095	0,11

займати “жорстке” положення в кристалічній ґратці [16, 17]. При цьому експериментальні результати свідчать про відсутність високої рухливості протонів у структурі ніобату літію при температурах, близьких до кімнатної. Про “жорсткість” положення домішкових протонів у ґратці свідчать і наші спроби провести виміри ЯМР  $H^1$ , однак сигналу від протонів нам виявити не вдалось. Це свідчить про дуже великі часи СГР протонів завдяки “жорсткості” їх положення в ґратці.

Таким чином, оскільки структурні одиниці в кристалі ніобату літію являють собою октаедри  $LiO_6$  та  $NbO_6$ , очевидно, що кожне ядро  $^7Li$  може мати три енергетично еквівалентні положення, тобто рухатись в умовах триямного симетричного потенціалу. У відпаленому кристалі така симетрія порушується завдяки утворенню кисневих вакансій, та зайняттю літійових вакансій іонами  $H^+$ .

У результаті усереднена енергія активації ядер літію, визначена за даними температурної залежності часу СГР, зростає в низькотемпературній області (170–300 K) у 2,6 раза та у високотемпературній області (350–430 K) у 2,2 раза. Таким чином, можна стверджувати, що зростання бар’єра переорієнтації літію у триямному потенціалі у відпаленому  $LiNbO_3$  зумовлене його асиметричністю. Тобто, ядра літію у відпаленому кристалі, що знаходяться в зонах спотворень, рухаються в умовах асиметричного потенціалу.

Таким чином, видно, що в протон-заміщеному  $LiNbO_3$  рухомість ядер  $^7Li$  зменшилась завдяки збільшенню бар’єра для цього руху більш ніж в 2 рази (див. таблицю). Тому, саме сповільнення тунельних стрибків літію між можливими вакансіями і призводить до підвищення оптичної міцності кристала та покращення характеристик приладів, створених на основі протон-заміщених кристалів ніобату літію. Однак, це припущення потребує продовження досліджень в цьому напрямі.

Підсумовуючи можна сказати, що в результаті проведених досліджень температурної залежності часу СГР  $T_1$  у вихідному та відпаленому  $LiNbO_3$  виявлено аномалію в релаксаційній поведінці при температурах 300–340 K, яку можна пояснити локальною перебудовою кристалічної ґратки при зміні її параметрів і, можливо, зміною структури поверхні полікристалічних зразків [20, 21].

Показано також, що зменшення часу СГР у відпаленому кристалі зумовлене появою точкових де-

фектів на кисневих вакансіях. При цьому основний внесок дають F-центри. Збільшення глибини потенціальної ями у відпаленому кристалі порівняно з бездомішковим пояснюється переходом від руху ядер літію у симетричному триямному потенціалу до руху в асиметричному, що пояснюється добавкою кисневих вакансій при відпалюванні (F-центри) та локалізацією протонів у кисневій площині.

1. М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоелектрики и родственные им материалы* (Мир, Москва, 1981).
2. F.S. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 3389 (1969).
3. A.M. Glass, Opt. Eng. **17**, 470 (1978).
4. G.E. Peterson, A.M. Glass, and A. Carnevale, J. Am. Ceram. Soc. **56**, 278 (1973).
5. R.G. Smith, D.B. Fraser, and R.T. Denton, J. Appl. Phys. **39**, 4620 (1968).
6. D.A. Bryan, R. Gerson, and Y.E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. **44**, 847 (1984).
7. K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bruan *et al.*, J. Appl. Phys. **57**, 1036 (1985).
8. J.L. Jackel, C.E. Rice, and J.J. Veselka, Appl. Phys. Lett. **41**, 607 (1982).
9. J.T. Cargo, A.J. Filo, M.C. Hughes *et al.*, J. Appl. Phys. **67**, 627 (1990).
10. N.K. Halstead, J. Chem. Phys. **53**, 3427 (1970).
11. О.В. Яценко, УФЖ **44**, 382 (1999).
12. E.V. Chagnaya, V.T. Gabrielyan, V.T. Kasperovich *et al.*, Ferroelectrics **202**, 115 (1997).
13. D. Bork and P. Heitjans, J. Phys. Chem. B **102**, 7303 (1998).
14. J.D. Stroud, R.B. Creel., S.L. Segel, and R.J. Schoenberger, Canad. J. Phys. **50**, 966 (1972).
15. D. Bork and P.N. Heitjans, J. Phys.Chem. B **105**, 9162 (2001).
16. M. Engelsberg, G.C. do Nascimento, L.H. Pacobahyba, and R.E. de Souza, J. Appl. Phys. **74**, 6427 (1993).
17. M. Engelsberg, R.E. de Souza, L.H. Pacobahyba, and G.C. do Nascimento, Appl. Phys. Lett. **67**, 359 (1995).
18. R.E. de Souza, M. Engelsberg, L.H. Pacobahyba, and G.C. do Nascimento, J. Appl. Phys. **77**, 408 (1995).
19. О.В. Яценко, УФЖ **44**, 382 (1999).
20. Li Baigin, Wang Yening, and Xu Ziran, J. Phys. C **21**, L251 (1988).
21. Wang Yening, Shen Huimin, Xu Ziran, and Zhou Henan, Ferroelectr. Lett. **6**, 1 (1986).
22. A.Ye. Lushkin, V.B. Nazarenko, K.N. Pilipchak *et al.*, J. Phys. D **32**, 9 (1995).
23. P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, and M. Wilkening, Faraday Discuss. **134**, 67 (2007).

Одержано 16.05.14

О.И. Обчаренко, Е.Д. Чесноков,  
И.Г. Вертегел, Л.С. Иванова, Ю.П. Гнатенко

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ  
НИОБАТА ЛИТИЯ НА МЕХАНИЗМЫ ЯМР  
РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР  ${}^7\text{Li}$

Резюме

В интервале температур 170–430 К исследована температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1(T)$  ядер  ${}^7\text{Li}$  в беспримесном и протон-замещенном поликристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . В обоих типах поликристаллов обнаружена аномалия температурного поведения  $T_1$  в интервале 300–340 К, которая объясняется локальной перестройкой решетки. Определенные из зависимости  $T_1(T)$  значения энергии активации дают возможность сделать вывод о том, что доминирующим механизмом релаксации в рассматриваемом интервале температур является туннелирование ионов лития по вакансиям. Разница в энергиях активации для обоих поликристаллов объясняется переходом от симметричного трехямного потенциала к асимметричному из-за возникновения кислородных вакансий и локализации примесных протонов в кислородной плоскости.

A.I. Ovcharenko, E.D. Chesnokov,  
I.G. Vertegel, L.S. Ivanova, Yu.P. Gnatenko

INFLUENCE OF PROTON  
EXCHANGE ON NMR RELAXATION  
MECHANISM OF  ${}^7\text{Li}$

Summary

The temperature dependence of the  ${}^7\text{Li}$  spin-lattice relaxation time in the temperature interval 170–340 K has been studied in undoped and proton-exchanged powder specimens of  $\text{LiNbO}_3$ . An anomaly in the temperature behavior of the relaxation time  $T_1$  in the temperature interval 300–340 K is revealed in both specimens, which is related to the local lattice reconstruction. On the basis of the activation energy values calculated from the  $T_1(T)$  dependence, a conclusion is made that the dominant relaxation mechanism in the considered temperature interval is the tunneling of Li ions between sublattice vacancies. The difference between the activation energies for two polycrystals is explained by the transition from a symmetric three-well potential to an asymmetric one owing to the appearance of oxygen vacancies and the localization of impurity protons in the oxygen plane.