

УДК 546.34:548.55:004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В НЕЛИНЕЙНООПТИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2011 г. В. М. Воскресенский, О. Р. Стародуб, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников,
Б. Н. Маврин*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты

E-mail: starodub@chemy.kolasc.net.ru

** Институт спектроскопии РАН, Троицк*

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

На качественном уровне выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития (LiNbO_3) в зависимости от состава. Полученные результаты сопоставлены с данными вакансионных моделей. Показано, что наиболее упорядоченной оказывается структура кластера, выстроенного в направлении кристаллографической оси Y . Наименее упорядоченной – в направлении полярной оси Z . В направлении оси Z наблюдается наибольший разброс в величине $R = \text{Li}/\text{Nb}$.

ВВЕДЕНИЕ

Состояние упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кислородно-октаэдрических кристаллов со структурой псевдоильменита и перовскита определяет сегнетоэлектрические и нелинейнооптические свойства материалов [1–3]. В этой связи изучение структурного беспорядка в сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрической структурой в зависимости от состава катионной подрешетки и особенностей упорядочения ее структурных единиц является актуальной задачей, поскольку многие из этих кристаллов являются важными материалами электронной техники [1–3]. Большой фундаментальный и практический интерес представляют исследования упорядочения структурных единиц, кластерообразования и дефектов в нелинейно-оптическом монокристалле ниобата лития (LiNbO_3), обладающем структурой псевдоильменита. Ниобат лития характеризуется широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме и является фазой переменного состава [4]. Точечные дефекты и кластеры, существующие в данном кристалле, оказывают значительное влияние на его оптические свойства [3, 5]. Для применения в оптике в качестве преобразователей лазерного излучения и активно-нелинейных лазерных сред представляют интерес монокристаллы LiNbO_3 , отличающиеся низким фоторефрактивным эффектом. Такие монокристаллы должны обладать не только малой концентрацией дефектов с локализованными на них электронами, но и высокоупорядоченной катионной подрешеткой, характеризующейся максимально большим дипольным моментом [3]. Компьютерное моделирование позволяет прогнозировать особенности упорядочения

структурных единиц катионной подрешетки кристалла при изменении его стехиометрии и легировании, строение кластеров с различными примесными ионами, и, следовательно, свойства материалов при изменении состава.

При изменении отношения Li/Nb и легировании в кристалле LiNbO_3 изменяется упорядочение структурных единиц и дефектов в катионной подрешетке вдоль полярной оси и геометрия кислородных октаэдров [3, 4]. Также в этом случае изменяются величина спонтанной поляризации, сегнетоэлектрические и оптические свойства [1]. При ассоциации точечных дефектов могут образовываться кислородно-октаэдрические кластеры, размер которых составляет несколько элементарных ячеек (нанообъекты) [6–9]. Они, как и точечные дефекты, также нарушают трансляционную инвариантность структуры без изменения общей симметрии элементарной ячейки. Кроме того, дефекты в виде кислородно-октаэдрических кластеров с различными примесными ионами дают фотохромный эффект и являются аккумуляторами кислорода [4, 10].

Существующие на сегодняшний момент теоретические подходы к изучению структурного беспорядка в кристаллах можно разделить на три главных типа: полуэмпирические феноменологические модели, полуклассические атомистические приближения и расчеты *ab initio* (из первых принципов) [11]. В настоящей работе исследовано упорядочение структурных единиц в кристаллах ниобата лития разного состава в рамках полуклассической атомистической модели. Основной задачей работы была оценка кластеро- и дефектообразования в катионной подрешетке при изменении отношения Li/Nb и изменении по-

ложения атомов при увеличении размеров кислородно-октаэдрических кластеров. Объектом исследования служили кластеры разного размера, различающиеся количеством элементарных ячеек.

При образовании такого кластера и изменении его состава и геометрии может происходить значительная перестройка структуры как внутри кластера, так и вне его, в кристаллической матрице. Однако точечный дефект, появившись в каком-то месте кристалла и нарушив его структуру, постепенно по мере удаления от центра дефекта будет релаксировать в нормальную структуру кластера [10, 12]. Релаксация кластеров приводит к появлению локальных дипольных моментов, которые могут сохранять свою ориентацию с повышением температуры, в том числе при переходе через точку Кюри. Равновесные положения ионов, окружающих точечный дефект, могут быть найдены путем минимизации энергии решетки. При этом внедрение примесных катионов определяется четырьмя факторами: размером, несоответствием заряда примесного катиона заряду основных катионов и вакансий, ковалентными характеристиками связи, а также координацией.

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Кристалл ниобата лития принадлежит структуре псевдоильменита, состоящей из шести планарных рядов атомов кислорода в искаженной гексагональной структуре с плотнейшей упаковкой (рис. 1) [4]. Цепи искаженных кислородных октаэдров, имеющих общие грани, вытянуты вдоль полярной оси Z . В полярной сегнетоэлектрической фазе (РЗс) ион Li^+ смещен вдоль оси Z относительно кислородной плоскости на 0.44 \AA , а ион Nb^{5+} – на 0.26 \AA . В результате этого в структуре полярной фазы кислородные октаэдры на $1/3$ заполнены ионами Li^+ , на $1/3$ ионами Nb^{5+} и на $1/3$ пусты, так что структура LiNbO_3 вдоль направления Z может быть представлена в виде цепочки $\text{Li} - \text{Nb} - \square \dots \text{Li} - \text{Nb} - \square \dots$, где \square – пустой кислородный октаэдр (иногда называемый вакансией). Октаэдр, занятый катионом Li^+ , больше октаэдра, занятого катионом Nb^{5+} : расстояния между ионом Li^+ и ближайшими ионами кислорода составляют 206.8 и 223.8 пм, тогда как соответствующие расстояния для иона Nb^{5+} составляют 188.9 и 211.2 пм соответственно. Этот факт – большой размер литиевого октаэдра – качественно объясняет характер вхождения различных примесных ионов в решетку LiNbO_3 .

Согласно фазовой диаграмме ниобата лития [4], структура кристалла устойчива в области концентрации Li_2O от 47 до 50 мол. %, причем расплав конгруэнтного состава соответствует концентрациям окислов 48.45 мол. % Li_2O и 51.55 мол. % Nb_2O_5 (т.е. соотношению $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] \approx 0.946$). Кристаллы конгруэнтного состава ($\text{Li}/\text{Nb} = 0.946$) обладают наилучшей однородностью распределе-

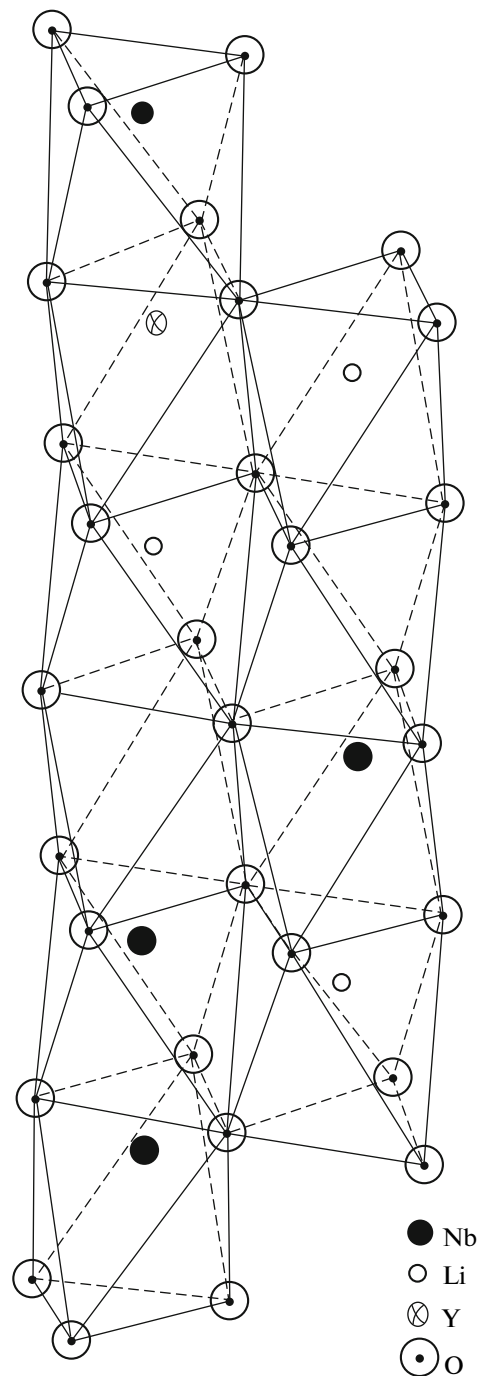


Рис. 1. Фрагмент структуры кристалла ниобата лития.

ния параметров физических свойств по объему, поэтому именно они обычно используются в практике. Конгруэнтные кристаллы характеризуются дефицитом по литию (около 6 мол. %), т.е. изначально содержат значительное число структурных (“собственных”) дефектов [3, 4]. Однако ряд применений и фундаментальных задач требует выращивания “бездефектных” – в данном контексте – кристаллов стехиометрического состава.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В расчетах каждый атом рассматривался как точечный заряд. Были выполнены расчеты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере и выявлены ионы, “мешающие” равновесию системы. Для расчета использована программа KeClast, работающая следующим образом: считаются энергии парного взаимодействия атомов друг с другом с использованием кулоновского потенциала. Энергией каждого атома является суммарная энергия парных взаимодействий данного атома с другими. После этого находится исходная (сдвоенная) энергия исследуемого кластера путем сложения энергий всех атомов. Для минимизации энергии кластера находят “критические” атомы, т.е. атомы, полная энергия которых положительна. Энергия кластера пересчитывается после удаления из системы самого “критического” атома, после чего сравниваются энергии кластера до и после удаления. Если энергия кластера после удаления “критического” атома улучшилась (минимизировалась), то такой кластер оказывается более устойчивым, в противном случае удаленный атом возвращается в систему. Работа программы завершается тогда, когда удалены либо все “критические” атомы, либо оставшиеся “критические” атомы при их удалении из кластера повышают его общую энергию, то есть делают его менее стабильным.

Данные для расчетов брались из [3, 13]. Программа позволяет минимизировать энергию кластера за счет удаления тех ионов, у которых энергия взаимодействия с соседними ионами положительна. Таким образом, моделируются дефекты в структуре кристалла. Однако данная программа не рассчитана для исследования кислородно-октаэдрических кластеров в таких сильно разупорядоченных структурах, как ниобат лития. Поэтому был дополнительно разработан специальный пакет программ, позволяющий учитывать структурные дефекты в катионной подрешетке, а также геометрические искажения кислородных октаэдров. Это позволило уточнить расположение ионов ниобия в кислородных октаэдрах и расстояния Nb–O–Nb. Для отработки модели вначале проводилось моделирование идеальных кластеров стехиометрического состава ($Li/Nb = 1$) путем построения элементарной идеальной ячейки в кристаллографических координатах и по данным кристаллографического анализа. Затем координаты пересчитывались в декартовы с трансляцией данной элементарной ячейки по направлениям осей кристалла с использованием алгоритма, учитывающего кулоновское взаимодействие между ионами ниобия, лития и кислорода. Для получения равновесных конфигураций кислородно-октаэдрические кластеры были отрелаксированы в состояние с минимальной энергией методами молекулярной динамики с использованием различных эмпирических и полуэмпириче-

ских потенциалов, в том числе и потенциала Букингема [6], основанного на предположении об экспоненциальной зависимости сил отталкивания между молекулами от расстояния между ними. В случае ниобата лития применение эмпирических потенциалов имеет свои преимущества, поскольку псевдопотенциалы, которые используются в методах *ab initio*, не очень хорошо работают для лития и особенно для ниобия, т.е. для элементов с *d*-электронами в оболочке.

В результате строился идеальный кластер монокристалла ниобата лития, состоящий из 125 элементарных ячеек стехиометрического состава, который затем приводился к минимуму энергии путем удаления ионов, имеющих энергию выше заданного уровня.

Следующим этапом явилось моделирование упорядочения структуры кристалла. Для этого был использован созданный комплекс программ, который позволил минимизировать энергию кластеров за счет движения или удаления “критических” атомов. Здесь также “критическими” считаются те атомы, суммарная энергия парных взаимодействий которых с другими атомами положительна. Любое движение или удаление “критических” атомов должно приводить к понижению энергии кислородно-октаэдрического кластера. В качестве входных параметров использовались следующие структуры: сорта атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных, представленных в [14]. Для расчета полной энергии кластера использовались потенциал кулоновского притяжения и потенциал Борна–Майера, который аппроксимирует ионное парное обменное взаимодействие [6]. При минимизации энергии кластера применялся механизм пошаговой оптимизации критических атомов. Процесс оптимизации представляет собой два последовательных этапа: движение и удаление критических атомов. Для расчета моделировались кластеры, полученные путем трансляции гексагональной элементарной ячейки ниобата лития в направлении определенной кристаллографической оси. Размер модельного кластера последовательно увеличивался от 1 до 20 ячеек. В результате расчетов были получены данные, по которым был проведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При компьютерном моделировании энергетически выгодной модели фрагмента кислородно-октаэдрической структуры монокристалла ниобата лития последовательно рассматривались различное количество элементарных ячеек в направлении кристаллографических осей *X*, *Y*, *Z*. При этом были получены следующие результаты. Количество удаленных атомов отличалось для каждого направления. Наиболее упорядоченным

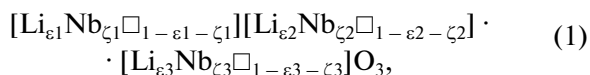
Таблица 1. Увеличение количества элементарных ячеек в направлении оси X

Число ячеек	Общее число атомов	Число удаленных атомов			Число оставшихся атомов			Отношение Li/Nb в кристалле	Какой модели соответствует
		Li	Nb	O	Li	Nb	O		
1	30	0	0	0	6	6	18	1.0000	стехиометрическая
2	60	0	0	0	12	12	36	1.0000	стехиометрическая
3	90	0	0	0	18	18	54	1.0000	стехиометрическая
4	119	1	0	0	23	24	72	0.9583	M5/2
5	149	1	0	0	29	30	90	0.9667	M5/2
6	177	2	0	1	34	36	107	0.9444	M5/2
7	207	2	0	1	40	42	125	0.9524	M5/2
8	236	3	0	1	45	48	143	0.9375	M5/1
9	266	3	0	1	51	54	161	0.9444	M5/2
10	294	4	0	2	56	60	178	0.9333	M5/1
11	323	5	0	2	61	66	196	0.9242	M5/1
12	353	5	0	2	67	72	214	0.9306	M5/1
13	380	7	0	3	71	78	231	0.9103	M4
14	410	7	0	3	77	84	249	0.9167	M4
15	438	8	0	4	82	90	266	0.9111	M4
16	467	9	0	4	87	96	284	0.9063	M4
17	495	10	0	5	92	102	301	0.9020	M4
18	525	10	0	5	98	108	319	0.9074	M4
19	554	11	0	5	103	114	337	0.9035	M4
20	583	12	0	5	108	120	355	0.9000	M4

оказался фрагмент монокристалла, выстроенный в направлении кристаллографической оси Y. Наименее упорядоченный – в направлении оси Z. Данные по удаленным атомам и полученному соотношению Li/Nb представлены в табл. 1–3.

При увеличении количества элементарных ячеек вдоль оси X (табл. 1) наблюдается, начиная с четырех элементарных ячеек, изменение отношения Li/Nb, причем это отношение изменяется в зависимости от количества рассматриваемых ячеек. То же самое происходит и при увеличении количества элементарных ячеек вдоль осей Y и Z (табл. 2, 3), начиная уже с трех элементарных ячеек (рис. 2).

Полученные расчетные данные сопоставлены с данными, полученными в [14] с использованием вакансионных моделей дефектности катионной подрешетки кристалла ниобата лития, предложенными в [12]. В общем виде химическая формула для подобных моделей может быть представлена в виде [12]:



где ε_1 и ζ_1 – коэффициенты заселенности катионов лития и ниобия в позиции лития; ε_2 и ζ_2 – коэффициенты заселенности катионов лития и ниобия в пустых октаэдрах; ε_3 и ζ_3 – коэффициенты заселенности катионов лития и ниобия в позициях

ниобия. Шесть указанных коэффициентов связаны между собой следующими соотношениями:

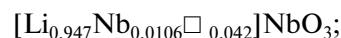
$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = A; \quad \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 = B, \quad (2)$$

где A и B – полное число катионов лития и ниобия в химической формуле соответственно. Для удовлетворения условию электронейтральности необходимо, чтобы

$$A + 5B = 6. \quad (3)$$

В [7] были рассмотрены следующие модели:

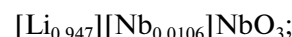
M1 – модель литиевых вакансий:



M2 – модель ниобиевых вакансий:



M3 – модель заполнения пустых октаэдров (избыток катионов ниобия располагается в пустых октаэдрах):



M4 – модель замещения: Nb в позициях Li, и наоборот:



M5 – сплит-модель по ниобию, сочетающая в себе модели M1 и M3 с произвольным расположением избыточных катионов ниобия в позициях лития и соседних пустых октаэдрах, причем с учетом стехиометрии предложены две сплит-модели по ниобию:

Таблица 2. Увеличение количества элементарных ячеек в направлении оси Y

Число ячеек	Общее число атомов	Число удаленных атомов			Число оставшихся атомов			Отношение Li/Nb в кристалле	Какой модели соответствует
		Li	Nb	O	Li	Nb	O		
1	30	0	0	0	6	6	18	1.0000	стехиометрическая
2	60	0	0	0	12	12	36	1.0000	стехиометрическая
3	89	1	0	0	17	18	54	0.9444	$M5/2$
4	119	0	0	1	24	24	71	1.0000	стехиометрическая
5	148	1	0	1	29	30	89	0.9667	$M5/2$
6	177	2	0	1	34	36	107	0.9444	$M5/2$
7	207	2	0	1	40	42	125	0.9524	$M5/2$
8	237	2	0	1	46	48	143	0.9583	$M5/2$
9	267	2	0	1	52	54	161	0.9630	$M5/2$
10	297	2	0	1	58	60	179	0.9667	$M5/2$
11	327	2	0	1	64	66	197	0.9697	$M5/2$
12	355	3	0	2	69	72	214	0.9583	$M5/2$
13	384	4	0	2	74	78	232	0.9487	$M5/2$
14	414	4	0	2	80	84	250	0.9524	$M5/2$
15	444	4	0	2	86	90	268	0.9556	$M5/2$
16	474	4	0	2	92	96	286	0.9583	$M5/2$
17	504	4	0	2	98	102	304	0.9608	$M5/2$
18	531	6	0	3	102	108	321	0.9444	$M5/2$
19	561	6	0	3	108	114	339	0.9474	$M5/2$
20	590	7	0	3	113	120	357	0.9417	$M5/2$



$M6, M7$ – сплит-модели по литию:

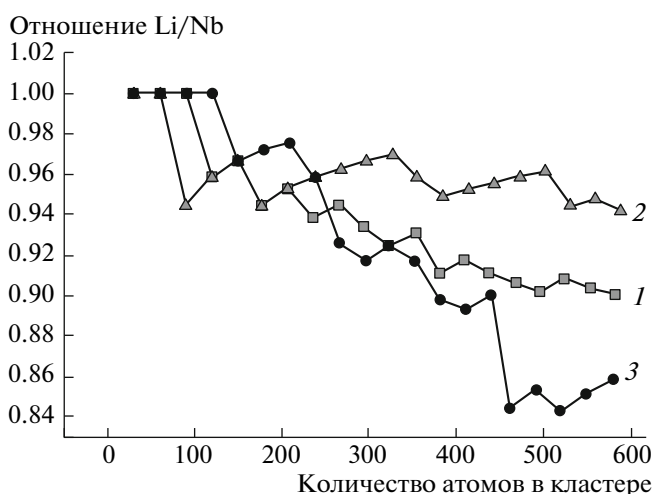
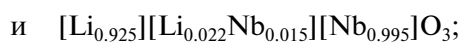


Рис. 2. График зависимости отношения Li/Nb от количества рассматриваемых атомов в кислородно-октаэдрическом кластере ниобата лития: 1 – кластер строится в направлении оси X ; 2 – в направлении оси Y ; 3 – в направлении оси Z .

$M8$ – сплит-модель по литию и ниобию, наиболее общая модель катионного замещения, построенная на основе моделей $M6$ и $M7$.

Из табл. 1–3 видно, что наибольший разброс в Li/Nb наблюдается, когда модельный фрагмент монокристалла выстраивается вдоль оси Z . При построении кислородно-октаэдрического кластера вдоль оси Y получается только один вариант, описываемый вакансионной сплит-моделью $M5/2$ с произвольным расположением избыточных катионов Nb^{5+} в позициях Li^+ и в соседних пустых октаэдрах. Причем в сплит-модели $M5/2$ меняется параметр x в зависимости от размера исследуемого кластера. При построении кислородно-октаэдрического кластера вдоль оси X его структура вначале описывается той же моделью $M5/2$, но при дальнейшем увеличении размера кластера происходит переход к модели $M5/1$, а затем и к модели $M4$ – модели взаимного замещения лития и ниобия в соответствующих позициях [12].

Анализ структурных изменений, реализуемых путем удаления при расчете “критических” атомов, показывает, что ионы ниобия не являются “критическими” и не удаляются ни в одном случае. Происходит вначале удаление ионов лития, а затем и ионов кислорода, что приводит к избытку Nb^{5+} в исследуемых кластерах. Электронейтральность кластера при этом сохраняется.

Таблица 3. Увеличение количества элементарных ячеек в направлении оси Z

Число ячеек	Общее число атомов	Число удаленных атомов			Число оставшихся атомов			Отношение Li/Nb в кристалле	Какой модели соответствует
		Li	Nb	O	Li	Nb	O		
1	30	0	0	0	6	6	18	1.0000	стехиометрическая
2	60	0	0	0	12	12	36	1.0000	стехиометрическая
3	90	0	0	0	18	18	54	1.0000	стехиометрическая
4	120	0	0	0	24	24	72	1.0000	стехиометрическая
5	149	1	0	0	29	30	90	0.9667	M5/2
6	179	1	0	0	35	36	108	0.9722	M5/2
7	209	1	0	0	41	42	126	0.9762	M5/2
8	238	2	0	0	46	48	144	0.9583	M5/2
9	266	4	0	0	50	54	162	0.9260	M5/1
10	295	5	0	0	55	60	180	0.9167	M4
11	325	5	0	0	61	66	198	0.9242	M5/1
12	354	6	0	0	66	72	216	0.9167	M4
13	382	8	0	0	70	78	234	0.8974	M4
14	411	9	0	0	75	84	252	0.8929	M4
15	441	9	0	0	81	90	270	0.9000	M4
16	462	15	0	3	81	96	285	0.8438	
17	492	15	0	3	87	102	303	0.8529	
18	520	17	0	3	91	108	321	0.8426	
19	550	17	0	3	97	114	339	0.8509	
20	581	17	0	2	103	120	358	0.8583	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития (LiNbO_3) в зависимости от состава. Полученные результаты сопоставлены с данными вакансионных моделей. Показано, что наиболее упорядоченной оказывается структура кластера, выстроенного в направлении кристаллографической оси Y , наименее упорядоченной – в направлении полярной оси Z . При построении кластера вдоль оси Y структура удовлетворительно описывается вакансионной моделью (M5/2) с произвольным расположением избыточных ионов Nb^{5+} в позициях Li^+ и в вакантных соседних октаэдрах. В направлении оси Z наблюдается наибольший разброс в величине $R = \text{Li}/\text{Nb}$. При построении кластера вдоль оси X его структура в зависимости от размера кластера последовательно описывается разными типами вакансионных моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузьминов Ю.С., Осико В.В., Прохоров А.М. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 8. С. 1621.
- Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. // Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб: Наука, 2001. С. 302.
- Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. // Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. С. 255.
- Кузьминов Ю.С. // Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. С. 264.
- Volk T., Wohlecke M. // Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Springer, 2008. P. 250.
- Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 17. P. 11909.
- Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 5. P. 3080.
- Abrahams S.C., March P. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 61.
- Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Материалы Междунар. науч. конф. "Оптика кристаллов и наноструктур", Хабаровск, 12–15 ноября 2008. С. 62.
- Бурачас С.Ф., Васильев А.А., Инполитов М.С. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1124.
- Максимов Е.Г., Зиненко В.И., Замкова Н.Г. // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1145.
- Zotov N., Boysen H., Frey F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 2. P. 145.
- Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 101 P. 340.
- Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 247.