

УДК 546.34:548.55:004.942

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И КЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин
*Учреждение российской академии наук Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, Апатиты, Академгородок, 26 а
starodub@chemy.kolasc.net.ru*

Аннотация: На качественном уровне выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе стехиометрического кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$). Показано, что наиболее выгодной по энергии оказывается кластер с соотношением $Li/Nb = 0,98$, что соответствует экспериментальным данным по выращиванию кристаллов с K_2O .

Ключевые слова: ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели.

Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития и твердые растворы на его основе с кислородно-октаэдрической структурой находят широкое применение в современной электронной технике [1-3]. От других нелинейно-оптических материалов сегнетоэлектрические кристаллы с кислородно-октаэдрической структурой отличаются высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами, а также более широким спектром пропускания в видимой области. Характерной особенностью таких кристаллов является то, что их физические характеристики определяются, главным образом, октаэдрами VO_6 (V – основной или примесный катион), т.е. состоянием упорядочения структурных единиц (основных или примесных катионов и вакансий в катионной подрешетке). Возможность управления физическими свойствами в широких пределах путем варьирования состава (типа легирования и стехиометрии) является одним из важнейших преимуществ кристаллов с кислородно-октаэдрической структурой. К числу свойств, наиболее сильно зависящих от состава, относится фоторефрактивный эффект. Существование этого эффекта обуславливает две альтернативные практические задачи: поиск путей его подавления (т.е. получение нефоторефрактивных материалов) и оптимизация фоторефрактивных свойств. Обе эти задачи также тесно связаны с изучением упорядочения структурных единиц катионной подрешетки [4-6].

В кристаллах ниобата лития весьма часто наблюдается наличие точечных дефектов, что приводит к изменению оптических и фоторефрактивных свойств кристалла. Дефекты вызваны внедрением в

кристаллическую решетку ниобата лития ионов различных металлов, а также отклонением состава самого кристалла от стехиометрического, вследствие чего наблюдается избыток ионов ниобия, которые замещают, в том числе, и позиции ионов лития [3, 4].

Кристаллохимия развивается в настоящее время в двух направлениях. Первое направление – это создание высокооднородных кристаллов в качестве оптических преобразований. Второе направление – это изучение структурированности кристалла (кластеры, фракталы, наноразмерные микронеоднородности), как единственная возможность увязать кристаллохимию с областью нанотехнологий – наиболее передовым, перспективным и значимым современным и фьючерсным направлением.

В настоящее время компьютерное моделирование является передовым, мощным и наиболее дешевым инструментом исследования, потому что стоимость даже современного мощного персонального компьютера неизмеримо ниже, чем стоимость экспериментальных установок. Компьютерное моделирование оказывается незаменимым инструментом при решении таких задач, целью которых является оптимизация тех или иных материалов под заданное приложение. Большое преимущество при этом заключается в том, что, рассчитывая сравнительные характеристики различных объектов, можно обойтись без необходимости их реального синтеза, который часто является слишком дорогостоящей задачей, чтобы отбор можно было произвести на основании реальных измерений.

В этой связи компьютерное моделирование структурных искажений кислородно-октаэдрических кластеров в кристаллах ниобата лития имеет чрезвычайно актуальное практическое значение, поскольку позволяет достаточно просто и наглядно исследовать структурное строение кластеров, структурные искажения, а также кластеры с различными примесными ионами. К тому же, на основании данных, полученных в результате компьютерных расчетов, становится возможным прогнозирование поведения кристалла и его свойств при изменении стехиометрии и легировании.

Доннерберг (1989) и Зотов (1994) [7, 8] первые создали сложные вакансионные модели – так называемые, сплит-модели. Однако на тот момент не было экспериментальных методов для подтверждения этих моделей. Впоследствии с развитием компьютеров появился полнопрофильный рентгеноструктурный анализ, позволяющий определить координаты атомов в поликристаллах и появилась возможность сравнивать данные расчетов на компьютерных моделях с данными рентгеноструктурного анализа [3, 9]. В то же время рентгеноструктурный

анализ позволяет выявить только усредненное распределение примесей по объему кристалла, поэтому получаемая информация является усредненной по облучаемому в процессе рентгенографического эксперимента объему образца, вследствие чего проведение компьютерного моделирования структурного беспорядка кластеров с различными точечными дефектами весьма актуально с точки зрения изучения реальной структуры кристалла.

В настоящей работе исследовалось явление упорядочения структурных искажений кислородно-октаэдрических кластеров кристалла ниобата лития в рамках полуклассической атомистической модели. В работе [10] нами было выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) в зависимости от состава, а также полученные результаты сопоставлены с данными вакансионных моделей.

Структура кристалла ниобата лития

Кристалл ниобата лития принадлежит к структуре псевдоильменита, состоящей из шести планарных рядов атомов кислорода в искаженной гексагональной структуре с плотнейшей упаковкой [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 $Li-Nb-\square \dots Li-Nb-\square \dots$, 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. 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 (то есть соотношению $[Li_2O]/[Nb_2O_5] \approx 0,946$). Кристаллы конгруэнтного состава ($Li/Nb = 0,946$) обладают наилучшей однородностью распределения параметров физических свойств по объему, и, поэтому, именно они обычно используются в практике. Конгруэнтные

кристаллы характеризуются дефицитом по литию (около 6 мол.%), то есть изначально содержат значительное число структурных («собственных») дефектов [3, 4]. Однако ряд применений и фундаментальных задач требует выращивания «бездефектных», то есть в данном контексте кристаллов стехиометрического и близкого к стехиометрическому состава.

Точечные дефекты, и кластеры, существующие в кристалле ниобата лития, оказывают значительное влияние на его оптические свойства [4]. При изменении отношения Li/Nb и легировании изменяется структура катионной подрешетки кристалла, которая в свою очередь характеризуется высокой концентрацией дефектов в расположении основных и примесных структурных единиц. При ассоциации точечных дефектов в подрешетке могут образовываться кластеры, размер которых составляет несколько элементарных ячеек (нанообъекты). Они нарушают трансляционную инвариантность структуры кристалла без изменения общей симметрии элементарной ячейки.

Методика расчетов

Были выполнены расчеты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере и выявлены ионы, «мешающие» равновесию системы, так называемые «критические» атомы. Каждый атом рассматривался как точечный заряд. Данные для расчетов брались из опубликованных результатов рентгеноструктурного анализа, проведенного в Петрозаводском университете [3, 9]. Программа позволяет минимизировать энергию кластера за счет удаления тех ионов («критических» атомов), у которых энергия взаимодействия с соседними ионами положительна. Работа программы завершается тогда, когда удалены либо все «критические» атомы, либо оставшиеся «критические» атомы при их удалении из кластера повышают общую энергию кластера, то есть делают его менее стабильным.

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 нами 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 моделирования упорядочения структуры кристалла был использован созданный нами 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 результате расчетов были получены данные, по которым был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии [10].

На следующем этапе эталонный кластер строился с использованием кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, поскольку при построении эталонного кластера с помощью трансляций элементарных ячеек, модельный кластер получается с неполными, разорванными, октаэдрами. Рост кристалла ниобата лития происходит от октаэдра к октаэдру и, чтобы сформировать нужную нам структуру, используются все те же элементарные ячейки, но кислородные октаэдры достраиваются до полных октаэдров. В каркас из незаполненных кислородных октаэдров помещаются катионы лития и ниобия и вакансии, тем самым структура такого кластера изначально не является стехиометрической. При этом используются три варианта заброса: способ перебора, избирательный заброс, случайный заброс. Заброс того или иного атома или вакансии можно производить в любую позицию в октаэдре, но по умолчанию заброс катионов или вакансии производится в центр октаэдра. При забросе катионов и вакансий способом перебора строятся все возможные варианты модельных кластеров. Такой способ предпочтительно использовать при малом размере кластера. Избирательный заброс катионов и вакансий заключается в том, что перед забросом катиона или вакансии, производится оценка энергии всех незанятых октаэдров вместе с этим катионом или вакансией и выбирается тот октаэдр, энергия которого оказывается минимальной. Подобный способ заброса используется при кластерах средних размеров. Когда же размер кластера велик, то ни первый, ни второй способ не подойдут из-за больших затрат расчетного времени, поэтому используется случайный заброс.

Результаты и обсуждение.

Была проведена серия вычислений на основе оптимизации модельного кластера кристалла ниобата лития с изначально взятым стехиометрическим соотношением Li/Nb . Размер взятого кластера 5035 атомов, в нем задано 1007 атомов лития и 1007 атомов ниобия, а также 311 вакансий. После оптимизации и удаления «критических» атомов, получено соотношение Li/Nb , приведенное в Таблице 1. После каждой минимизации были получены значения энергии кластера, значения которой также приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии

	№ опыта	Количество оставшихся атомов			Размер полученного кластера	Отношение $R = Li/Nb$	Энергия до оптимизации, эВ	Энергия после оптимизации, эВ
		O	Li	Nb				
1	10	2908	932	966	4806	0,964803	-70712,8	-208026,5
2	2	2921	936	970	4827	0,964948	-82258,7	-204073,6
3	9	2902	933	964	4799	0,967842	-65857,0	-210719,6
4	6	2917	941	968	4826	0,972107	-90201,1	-202520,3
5	1	2907	942	965	4814	0,976166	-86910,5	-199719,8
6	8	2896	938	960	4794	0,977083	-65832,6	-207056,8
7	7	2911	944	965	4820	0,978238	-74710,0	-202865,2
8	5	2897	941	960	4798	0,980208	-57418,9	-214346,1
9	3	2902	944	962	4808	0,981289	-72142,9	-213750,5
10	4	2889	941	958	4788	0,982255	-55999,0	-209100,4

Из Таблицы 1 и рис. 1 видно, что наиболее выгодным соотношением Li/Nb является соотношение 0,981289 и 0,980208, что соответствует росту кристалла ниобата лития в присутствии K_2O .

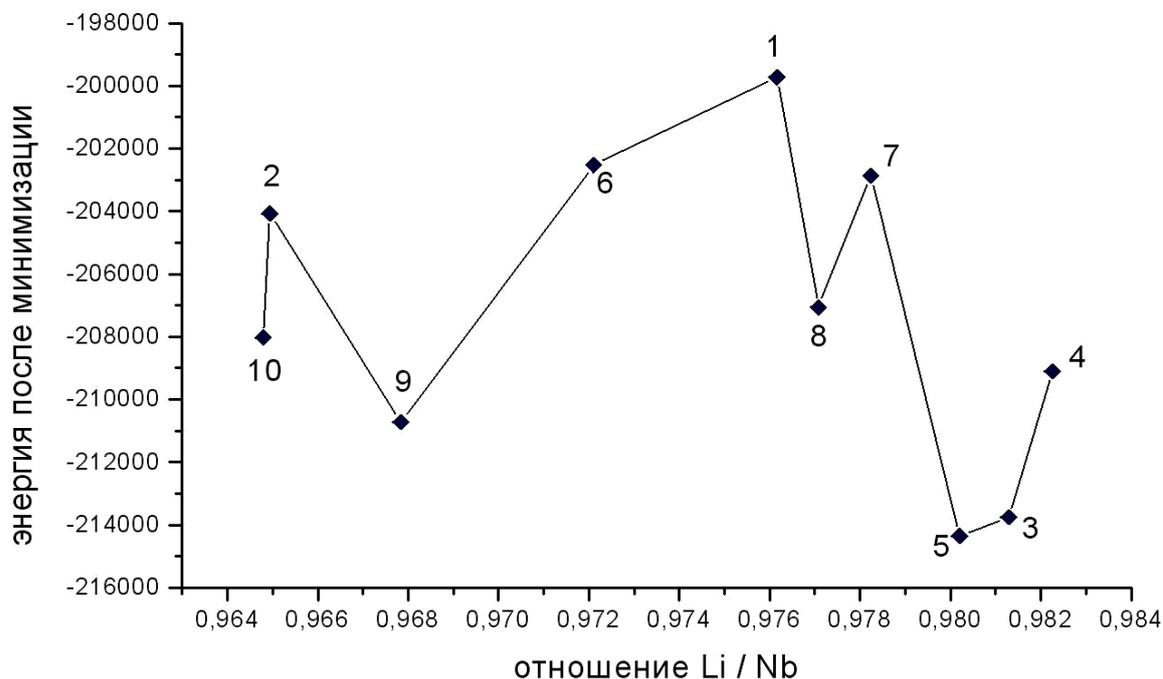


Рис.1. Зависимость энергии после минимизации кластера от соотношения Li/Nb

Библиографический список:

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптические и нелинейно-оптические свойства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков (обзор) / Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико, А.М. Прохоров // Квантовая электроника. – 1980. – Т.7. – №8. – С. 1621-1652.

2. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: Синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб.: Наука, 2002. – 304 с.
3. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
4. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
5. **Volk, T.** Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Springer, 2008. – 250 p.
6. **Сидоров, Н.В.** Микро- и наноразмерные неоднородности структуры в кристаллах ниобата лития разного состава и их влияние на эффект фоторефракции / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // Материалы международной научной конференции «Оптика кристаллов и наноструктур», Хабаровск (12-15 ноября 2008). – Хабаровск: Дальневосточный государственный университет путей сообщения. – С. 62-66.
7. **Donnerberg H.** Computer - simulation of intrinsic defects in LiNbO₃ crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R. A. Catlow, O.F. Schirmer // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – №17. – P. 11909-11913.
8. **Zotov N.** Cation substitution models of congruent LiNbO₃ investigated by X-Ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – № 2. – P. 145-152.
9. **Федорова, Е.П.** Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, А.А. Яничев, В.Т. Калинин, В.М. Воскресенский // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 2. – С. 247-252.
10. **Воскресенский, В.М.** Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 246-251.