

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

**выпуск 12**

**ТВЕРЬ 2020**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**  
<https://www.physchemaspects.ru>

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučenija klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный  
университет, 2020

## **ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕГО ИОНА НА ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В МОДЕЛИРУЕМЫХ КЛАСТЕРАХ НИОБАТА ЛИТИЯ**

О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального  
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
184209, Россия, Мурманская область, Анатиты, Академгородок, 26а  
ol\_star@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.180

**Аннотация.** Разработанный нами подход к расчету кластеров в структуре кристалла ниобата лития на основе не элементарных ячеек, а кислородных кластеров, позволяет не допустить разорванности структур на границах кластера и сохранить электронейтральность модельного кластера. Обнаружены оптимальный размер кластера, имеющий минимум энергии, и структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла ниобата лития, подтверждающая энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла. При введении легирующего иона  $3+$  во всех трёх случаях концентраций наблюдается энергетический оптимум именно вблизи конгруэнтного соотношения  $Li / Nb$ . Также наблюдается понижение энергии после оптимизации модельного кластера, что согласуется с данными спектрального анализа об образовании внутри кристалла микрокластеров с локальным упорядочением структуры.

**Ключевые слова:** *ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансационные модели, дефекты подрешётки, монокристаллы, сегнетоэлектрики.*

### **1. Введение**

Нецентросимметричный монокристалл  $LiNbO_3$  – один из наиболее широко востребованных в настоящее время нелинейно-оптических материалов для телекоммуникационных технологий передачи информации и преобразования оптического излучения. Качество материалов существенно определяется их композиционной однородностью и эффектом фоторефракции. Монокристалл  $LiNbO_3$  – сегнетоэлектрик с глубоко дефектной кислородно-октаэдрической структурой, являющийся, к тому же, нестехиометрической фазой переменного состава [1-3]. Наличие обширного спектра дефектов разной природы с локализованными на них электронами приводят к аномально большим значениям напряженности внутренних электрических полей, оказывающих значительное влияние на эффект фоторефракции и многие другие практически значимые свойства кристалла [4-7]. Состояние дефектной структуры кристалла  $LiNbO_3$  можно эффективно регулировать в широких пределах путем легирования катионами различных металлов с различными зарядовыми состояниями. При этом октаэдрическая координация катионов анионами кислорода допускает значительные геометрические искажения («возмущения»)

кислородно-октаэдрических кластеров  $LiO_6, NbO_6, MeO_6, VO_6$  ( $Me$  – металл,  $V$  – вакантный октаэдр) без изменения их симметрии. Этот факт, наряду с большим количеством точечных дефектов катионной подрешетки ( $Nb_{Li}, V_{Li}$  и др.) приводит к существенной композиционной и оптической неоднородности кристалла  $LiNbO_3$ , к формированию в основной (первичной) структуре кристалла сложных ионных комплексов и микроструктур (кластеров), т.е. к формированию широко развитой вторичной структуры кристалла [4, 6, 7].

Попытки компьютерного моделирования кластерообразования в структуре кристалла  $LiNbO_3$  предприняты в наших работах [8-10]. В номинально чистых нестехиометрических кристаллах  $LiNbO_3$  ( $R = Li / Nb < 1$ ) кластеры формируются обычно вблизи точечных дефектов  $Nb_{Li}, V_{Li}$  и др., а в легированных кристаллах, кроме того – вблизи легирующих катионов [5-7, 11]. Чем выше концентрация легирующего катиона и чем больше его ионный радиус, тем более разнообразны кластеры в структуре кристалла  $LiNbO_3$ , тем больше искажена кристаллическая матрица, тем выше структурная неоднородность кристалла. Существенным является то, что состав кластера и его структура, отличаются от состава и структуры кристаллической матрицы. Как правило, структура кластера обладает более низкой симметрией, чем структура основной матрицы. При этом основные  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$  и легирующие катионы в кластере оказываются в низкоэнергетических положениях, что приводит к «возмущению» кислородных октаэдров и к изменению спонтанной поляризации. Особенно сильное влияние легирующих металлов на вторичную структуру кристалла  $LiNbO_3$  наблюдается вблизи концентрационных порогов, когда происходит изменение механизма вхождения легирующего катиона в решетку, а также при легировании катионами с ионным радиусом, большим ионного радиуса лития и ниобия. При этом пространственная группа кристалла  $LiNbO_3$ , несмотря на значительное изменение состояния его дефектности не изменяется.

В данной работе выполнено компьютерное моделирование кластерообразования в кристалле  $LiNbO_3$ , легированном катионами  $Y^{3+}$  ( $LiNbO_3 : Y$ ). Кристаллы  $LiNbO_3 : Y$  интересны тем, что в них, по сравнению с кристаллами  $LiNbO_3$  легированными другими «нефоторефрактивными» металлами, наблюдается аномально быстрое (в течении  $\approx 1$  с с момента воздействия лазерного излучения) раскрытие спекл-структурой индикаторы фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) [11]. Для всех остальных кристаллов  $LiNbO_3$ , номинально чистых и легированных, время раскрытия составляет  $\approx 60$  с. Факт быстрого раскрытия спекл-структурой

индикатрисы ФИРС свидетельствует о существенном доминировании в кристалле  $LiNbO_3:Y$  фотовольтаического механизма эффекта фоторефракции по сравнению с диффузионным механизмом. Причины этого в настоящее время остаются не выясненными. Возможно это обусловлено особенностями сложной дефектной структуры кристалла  $LiNbO_3:Y$ , поскольку диффузионный механизм – более медленный. В этой связи нами были выполнены расчеты кластеров и ширины запрещенной зоны в кристаллах.

## **2. Методика расчетов**

Расчёты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере выполнялись программой KeClast и комплекса программ минимизации энергии с выявлением так называемых «критических» атомов (т.е. таких, чья суммарная энергия парных взаимодействий с другими атомами положительна), разработанного нами и позволяющего минимизировать энергию кластеров не только за счет удаления «критических» атомов, но и за счёт их движения. По полученным данным производился сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии. Расчётные данные взяты из результатов рентгеноструктурного анализа [12]. Подробнее о методике работы в работах [8, 10].

Программа KeClast работает следующим образом: рассчитываются энергии парного взаимодействия ионов друг с другом с использованием кулоновского потенциала. После этого находится исходная (сдвоенная) энергия исследуемого кластера путем сложения энергий всех ионов. Для минимизации энергии кластера выявляют «критические» ионы, то есть ионы, у которых энергия взаимодействия с соседними ионами положительна. Энергия кластера пересчитывается после удаления из системы самого «критического» иона, после чего сравниваются энергии кластера до и после удаления. Если энергия кластера после удаления «критического» иона улучшилась (минимизировалась), такой кластер считается более устойчивым, в противном случае удаленный ион возвращается в систему. Работа программы завершается, когда либо удалены все «критические» ионы, либо оставшиеся «критические» ионы при их удалении повышают общую энергию кластера, то есть делают его менее стабильным. Таким образом, моделируются точечные дефекты в структуре кластера. Следующим этапом является моделирование упорядочения структуры кристалла при помощи созданного нами комплекса программ KeClast-2, в котором процесс оптимизации представляет собой уже два последовательных этапа: как движение, так и удаление критических ионов, что должно приводить к понижению энергии

кислородно-октаэдрического кластера. В качестве входных параметров использовались следующие структуры: сорта ионов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных. Для расчета полной энергии кластера использовались потенциал кулоновского притяжения и потенциал Борна-Майера, который аппроксимирует ионное парное обменное взаимодействие. При минимизации энергии кластера применялся механизм пошаговой оптимизации критических ионов. В результате расчетов получаем данные, по которым производится сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии.

Расчет ведется на основании именно кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек. Забрасывание ионов уменьшает изначально положительную энергию моделируемого кластера. Катионы  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$ , а также вакансии помещаются в каркас из кислородных октаэдров методом случайного заброса. [9] В результате подбора по энергетической составляющей для каждой позиции, ион или вакансия помещается в такую позицию, в которой энергия кластера оказывается минимальной. На этом месте ион (или вакансия) фиксируется, замена ионом другого сорта не предполагается. Имеется возможность заброса ионов или вакансии не только в центр октаэдра, но и в любую позицию внутри него. Итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров.

### **3. Результаты и их обсуждение**

В расчётах, выполненных ранее, рассматривалось построение модельного кластера-сосульки вдоль каждой из трех кристаллографических осей. Из них следует, что наиболее упорядоченным кислородно-октаэдрический кластер образуется при росте в направлении оси  $Y$ . В этом случае строение кластера можно описать одним вариантом вакансационной сплит-модели Зотова-Доннерберга, а именно  $M5/2$  [13,14], подразумевающей произвольное расположение избыточных катионов  $Nb^{5+}$  в позициях  $Li^+$  и в соседних пустых октаэдрах. В нашем случае в зависимости от размера исследуемого кластера в сплит-модели  $M5/2$  изменяется параметр  $x$  [8].  $M5$  – сплит-модель по ниобию, сочетающая в себе модели  $M1$  и  $M3$  с произвольным расположением избыточных катионов ниobia в позициях лития и соседних пустых октаэдрах, причем с учетом стехиометрии предложены 2 сплит-модели по ниобию:  $[Li_{1-10x}Nb_{5x}][Nb_{5x}][Nb_{1-8x}]O_3$ ,  $x=0,0059$  и  $[Li_{1-5x}Nb_{4x}][Nb_x][Nb_{1-4x}]O_3$ ,  $x=0,010$ . [13, 14]

Для кристалла конгруэнтного состава наиболее вероятна модель литиевых вакансий (обозначается символом  $\square$ ), частично заполненных катионами  $Nb^{5+}$ . Отношение  $Li/Nb$  при этом равно 0,942, а структурная

формула записывается в виде:  $[Li_{0,954}Nb_{0,013}\square_{0,033}]NbO_3$ , что хорошо согласуется с литературными данными:  $[Li_{0,95}Nb_{0,01}\square_{0,04}]NbO_3$  [10].

Выполненные в дальнейшем расчеты для функции, описывающей отношение количества октаэдров (позиций  $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$  или вакансий) кластера ниобата лития к количеству кислородных слоев, показывают, что существует минимум, позволяющий определить наиболее энергетически выгодный размер кластера [10]. Также было доказано, что модельные кластеры следует строить, основываясь на кислородных кластерах, а не элементарных ячейках. Тогда сохраняется электронейтральность кристалла и целостность кислородно-октаэдрических кластеров по границам моделируемого кристалла. На основании проведённых нами расчётов установлено, что после оптимизации отношение  $Li/Nb$  понижается примерно на 0,3. Чтобы получить на выходе конгруэнтный кластер, необходимо задать исходное соотношение  $Li/Nb = 0,975 - 0,98$ .

Выполненное моделирование с введением в моделируемый кластер ниобата лития примесного иона с зарядом +3 в различных концентрациях показало, что во всех трёх случаях при исходном отношении  $Li/Nb = 0,975$  наблюдается точка перегиба (см. рис. 1). После оптимизации оказывается, что точка перегиба соответствует конгруэнтному соотношению  $Li/Nb$  (см. Таблицу 1). Причём, из полученных данных видно, что с введением легирующего иона  $3+$  энергия после оптимизации оказывается ниже, чем в беспримесном кластере. Возможно предположение, основанное на данных спектрального анализа, что легирующая добавка иттрия некоторым образом упорядочивает структуру стехиометрического кристалла.

Таблица 1. Энергия после оптимизации в кластере ниобата лития различного состава.

Исходное отношение $Li/Nb$	Полученное отношение $Li/Nb$	Энергия, эВ	Концентрация примесного иона $3+$ , мол. %		
			1,67	2,33	3,33
0,92	0,889	-437687,892	-449279,608	-451717,276	-442702,469
0,95	0,914	-437069,014	-450544,562	-450436,648	-447569,537
0,96	0,930	-439884,190	-453678,912	-449523,963	-454448,111
0,975	0,941	-437468,360	-452002,179	-449102,222	-430906,796
0,98	0,950	-437207,841	-466894,631	-453841,324	-439634,830
1,00	0,965	-437294,767	-481863,858	-457808,773	-460912,324

Уточнение координат атомов кристалла, легированного  $Y^{3+}$ , показало, что катионы  $Y^{3+}$  располагаются в позициях  $Nb^{5+}$ , при этом часть катионов  $Nb^{5+}$  оказываются в вакансационных октаэдрах. С одной стороны, при легировании иттрием наблюдается разупорядочение структуры, связанное с тем, что иттрий, замещая  $Nb^{5+}$  в ниобиевом положении ( $Nb_{Nb}$ ),

вынуждает  $Nb^{5+}$  внедряться в вакантные октаэдры, создавая кластеризацию в катионной подрешетке и тем самым, увеличивая разупорядочение катионов и вакансий вдоль полярной оси. Кроме того, катионы  $Y^{3+}$  заметно искажают кислородные октаэдры, поскольку ионный радиус  $Y^{3+}$  (0,106 нм), больше, чем радиус  $Nb^{5+}$  (0,069 нм). Структурная формула кристалла с примесным ионом выглядит следующим образом  $[Li_{0,998}][Nb_{0,058}][Nb_{0,927}Y_{0,0,75}]O_3$  [11].

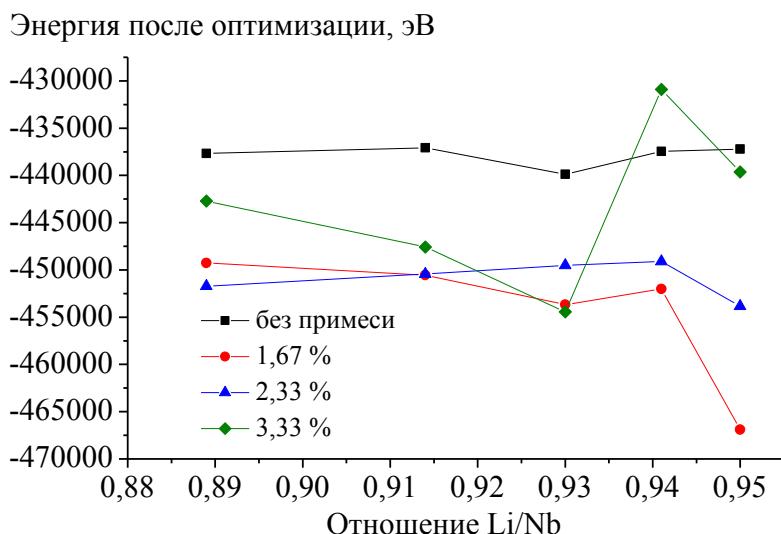


Рис. 1. Зависимость энергии кластера от отношения  $Li / Nb$  при разных концентрациях примесного иона с зарядом 3+.

Таблица 2. Основные параметры некоторых линий спектра КР монокристаллов ниобата лития разного состава. Здесь  $\lambda_0$  – длина волны возбуждения,  $\nu$  – частота малоинтенсивной линии,  $S$  – ширина малоинтенсивной линии с указанной частотой.

Кристалл	$\lambda_0 = 514,5$ нм		$\lambda_0 = 1064$ нм	
	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$S$ , см <sup>-1</sup>	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$S$ , см <sup>-1</sup>
$LiNbO_3$ стех	632	20	632	20
	693	80	697	76
$LiNbO_3$ конгр	632	26	631	27
	686	75	694	71
$LiNbO_3 : Y$ (0,46 мас.%)	631	30	632	29
	682	72	683	69

Однако в спектре комбинационного рассеяния (КР) были обнаружены малоинтенсивные линии, не относящиеся к фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. Ширины этих линий аномально уменьшаются при разупорядочении структуры кристалла в целом. Такое поведение линий обусловлено присутствием в монокристалле микроструктур (кластеров), в которых происходит локальное

упорядочение структуры. Ширина малоинтенсивной линии с частотой  $693 \text{ см}^{-1}$  обнаруживает аномальное поведение при переходе стехиометрический кристалл – конгруэнтный кристалл – конгруэнтный кристалл, легированный  $Y^{3+}$ , то есть, при переходе от кристалла с более упорядоченной катионной подрешеткой к кристаллу с менее упорядоченной катионной подрешеткой, ширина этой линии уменьшается, а ее частота понижается (см. Таблицу 2) [11, 15].

Таким образом, проведённые нами расчёты подтверждают данные спектрального анализа, что при легировании иттрием конгруэнтного кристалла ниобата лития происходит образование микрокластеров с локальным упорядочением структуры.

#### **4. Заключение**

Разработанный нами подход к расчету кластеров в структуре кристалла ниобата лития позволяет не допустить разорванности структуры кислородных октаэдров на границах кластера и сохранить электронейтральность модельного кластера.

Обнаружены оптимальный размер кластера, имеющий минимум энергии, и структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла ниобата лития, что подтверждает энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла. При увеличении размера кластера понижается энергия кластера при пересчёте на формульную единицу. Таким образом, увеличение размера кластера для ниобата лития оказывается более выгодным при любом соотношении  $Li / Nb$ .

При введении легирующего иона  $3+$  во всех трёх случаях концентраций наблюдается энергетический оптимум именно вблизи конгруэнтного соотношения  $Li / Nb$ , что также даёт основания считать это соотношение оптимальным для кристалла. Также наблюдается понижение энергии после оптимизации модельного кластера с примесным ионом по сравнению с беспримесным модельным кластером, что согласуется с данными спектрального анализа об образовании внутри кристалла микрокластеров с локальным упорядочением структуры.

#### **Библиографический список:**

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. Volk, T. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
3. Сидоров, Н.В. Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития методами комбинационного и фотоиндцированного рассеяния света / Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов – 2017. – Вып. 9. – С. 442-448. DOI:

- 10.26456/pcascnn/2017.9.442.
4. **Fontana, M.D.** Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M.D. Fontana, P. Bourson // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
5. **Schröder, M.** Conducting domain walls in lithium niobate single crystals / M. Schröder, A. Haußmann, A. Thiessen, et al. // Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22. – I. 18. – P. 3936-3944.
6. **Бурачес, С.Ф.** Влияние кластерных дефектов переменного состава на оптические и радиационные характеристики оксидных кристаллов / С.Ф. Бурачес, А.А. Васильев, М.С. Ипполитов и др. // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 1124-1130.
7. **Kokhanchik, L.S.** Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of  $LiNbO_3$  crystal by nondestructive methods / L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, E.D. Mishina, S.D. Lavrov, T.R. Volk // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – I.14. – P.142901-1-142901-4.
8. **Воскресенский, В.М.** Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров и др. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 246-251.
9. **Воскресенский, В.М.** Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинников // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 200-204. DOI: 10.7868/S002347611702031X.
10. **Стародуб, О.Р.** Анализ кластерообразования в моделируемых кристаллах ниобата лития / О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 232-240 DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.232.
11. **Сидоров, Н.В.** Комплексные исследования структурной и оптической однородностей кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, А.А. Крук и др. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – № 2. – С. 273-282. DOI: 10.7868/S0030403415020178.
12. **Федорова, Е.П.** Упорядочение катионов в кристаллах  $LiNbO_3$  и твердых растворов на его основе / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров и др. // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 247-252.
13. **Donnerberg, H.** Computer-simulation studies of intrinsic defects in  $LiNbO_3$  crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Schirmer // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11909-11916. DOI: 10.1103/physrevb.40.11909.
14. **Zotov, N.** Cation substitution models of congruent  $LiNbO_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90071-X.
15. **Scrymgeour, D.A.** Local electromechanical response at a single ferroelectric domain wall in lithium niobate / D.A. Scrymgeour, V. Gopalan // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V. 35. – Art. № 2287. – 4 p. DOI: 10.1007/s11661-006-0208-6.

**References:**

1. **Kuz'minov, Yu.S.** Ehlektroopticheskii i nelineinoopticheskii kristall niobata litiya

- [Electro-optical and non-linear optical lithium niobate crystal] / Yu.S. Kuz'minov. – M.: Nauka, 1987. – 264 p. (In Russian).
2. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
3. **Sidorov, N.V.** Issledovanie fotorefraktivnykh svoistv kristallov niobata litiya metodami kombinatsionnogo i fotoindutsirovannogo rasseyaniya sveta [Research of photorefractive properties in lithium niobate crystals by raman and photoinduced light scattering] / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2017. – I. 9. – P. 442-448. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.442. (In Russian).
5. **Schröder, M.** Conducting domain walls in lithium niobate single crystals / M. Schröder, A. Haußmann, A. Thiessen, et al. // Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22. – I. 18. – P. 3936-3944.
6. **Burachas, S.F.** Influence of cluster defects of variable composition on the optical and radiative characteristics of oxide crystals / S. F. Burachas, A.A. Vasil'ev, M.S. Ippolitov, et al. // Crystallography Reports. – 2007. – V. 52. – I. 6. – P. 1088-1093. DOI: 10.1134/S1063774507060259.
7. **Kokhanchik, L.S.** Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of  $LiNbO_3$  crystal by nondestructive methods / L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, E.D. Mishina, S.D. Lavrov, T.R. Volk // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – I.14. – P.142901-1-142901-4. DOI: 10.1063/1.4897279.
8. **Voskresenskii, V.M.** Modeling of cluster formation in nonlinear optical lithium niobate crystal / V.M. Voskresenskii, O.R. Starodub, N.V. Sidorov, et al. // Crystallography Reports. – 2011. – V. 56. – I. 2. – P. 221-226. DOI: 10.1134/S1063774511010251.
9. **Voskresenskii, V.M.** Investigation of the cluster formation in lithium niobate crystals by computer modeling method / V.M. Voskresenskii, O.R. Starodub, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov // Crystallography Reports. – 2017. – V. 62. – I. 2. – P. 205-209. DOI: 10.1134/S1063774517020316.
10. **Starodub, O.R.** Analiz klasteroobrazovaniya v modeliruemых kristallakh niobata litiya [Analysis of cluster formation in modeled lithium niobate crystals] / O.R. Starodub, V.M. Voskresenskij, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 232-240. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.232. (In Russian).
11. **Sidorov, N.V.** Complex investigations of structural and optical homogeneities of low-photorefractivity lithium niobate crystals by the conoscopic and photoinduced and Raman light scattering methods / N.V. Sidorov, O.Yu. Pikoul, A.A. Kruk et al. // Optics and Spectroscopy. – 2015. – V. 118. – I. 2. – P. 259-238. DOI: 10.1134/S0030400X15020174.
12. **Fedorova, E.P.** Stoichiometry and doping effects on cation ordering in  $LiNbO_3$  crystals / E.P. Fedorova, L.A. Aleshina, N.V. Sidorov, et al. // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46. – I. 2. – P. 206-211. DOI: 10.1134/S0020168510020214.
13. **Donnerberg, H.** Computer-simulation studies of intrinsic defects in  $LiNbO_3$  crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Schirmer // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11909-11916. DOI: 10.1103/physrevb.40.11909.
14. **Zotov, N.** Cation substitution models of congruent  $LiNbO_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90071-X.

15. Scrymgeour, D.A. Local electromechanical response at a single ferroelectric domain wall in lithium niobate / D.A. Scrymgeour, V. Gopalan // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V. 35. – Art. № 2287. – 4 p. DOI: 10.1007/s11661-006-0208-6.

*Original paper*

**INFLUENCE OF A DOPING ION ON THE PROCESSES OF DEFECT FORMATION IN  
SIMULATED LITHIUM NIOBATE CLUSTERS**

O.R. Starodub, V.M. Voskresenskii, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.180

**Abstract:** An approach developed by us to calculation of clusters in the structure of a lithium niobate crystal based not on unit cells, but on oxygen clusters, makes it possible to prevent disruption of structures at the boundaries of the cluster and to preserve the electroneutrality of the model cluster. An optimal cluster size with a minimum energy and a structure tending to the structure of a congruent lithium niobate crystal, confirming the energy optimality of a congruent crystal, are found. With the introduction of the dopant ion  $3+$ , in all three cases of concentrations, an energy optimum is observed precisely near the congruent ratio  $Li / Nb$ . A decrease in energy is also observed after optimization of the model cluster, which is consistent with the data of spectral analysis on the formation of microclusters with local ordering of the structure inside the crystal.

**Keywords:** lithium niobate, modeling, clusters, vacancy models, sublattice defects, single crystals, ferroelectrics.

Стародуб Ольга Ростиславна – к.х.н., старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
Воскресенский Вячеслав Михайлович – младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, и.о. главного научного сотрудника с исполнением обязанностей заведующего сектором колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., и.о. главного научного сотрудника с сохранением обязанностей заведующего лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

*Olga R. Starodub – Ph. D., Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Vyacheslav M. Voskresenskii – Junior Researcher Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Acting as Chief Researcher and as Head of Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Acting as Chief Researcher and as Head of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Поступила в редакцию/received: 12.07.2020; после рецензирования/revised: 31.07.2020; принята/accepted 02.08.2020.*