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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей 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. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

УДК 546.34:548.55:004.942

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ КЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»
184029, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
ol_star@mail.ru

Аннотация: Выполнено исследование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров кристалла ниобата лития. Показано, что существует энергетически выгодный размер кластера, и из-за потери электронейтральности кластер стехиометрического состава не может существовать. Наиболее выгодным по энергии оказывается кластер с соотношением $Li/Nb \approx 0,945$, что близко к соотношению лития к ниобию в конгруэнтном кристалле.

Ключевые слова: ниобат лития, кластеры, моделирование.

1. Введение

В настоящее время получение кристаллических материалов развивается в двух направлениях: создание высокочистых оптически совершенных кристаллов с однородной структурой для преобразования лазерного излучения и искусственное формирование в реальной структуре кристалла микро- и макронеоднородностей фрактального типа или периодически поляризованных микро- и наноструктур [1-8]. Именно второе направление предоставляет уникальную и перспективную возможность увязать собственно кристаллохимию с нанотехнологиями, создавая структурированные определенным образом кристаллические материалы с заранее заданными свойствами, формируя микро- и наноструктуры различного типа, в частности, в нелинейно-оптическом монокристалле ниобата лития ($LiNbO_3$) [3, 5, 7, 9], являющемся одним из наиболее важных современных материалов акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной и нелинейной оптики [10-12].

Доннерберг и Зотов [13, 14] впервые создали сложные вакансионные сплит-модели для исследования дефектной структуры катионной подрешетки кристалла ниобата лития. Впоследствии с развитием компьютеров появился полнопрофильный рентгеноструктурный анализ, позволяющий в структуре кристалла определить заселенность октаэдров основными и примесными катионами и распределение катионов по октаэдрам и появилась возможность сравнивать данные расчетов на компьютерных моделях с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) [15-17]. Однако РСА позволяет выявить только усредненное распределение катионов по октаэдрам в достаточно большом объеме

кристалла, без учета кластеризации (микронеоднородности) реальной структуры кристалла ниобата лития.

Важную информацию о кластеризации кристаллической структуры можно получить методом компьютерного моделирования, используя данные полнопрофильного РСА. Компьютерное моделирование структурных искажений кислородно-октаэдрических кластеров в кристаллах ниобата лития имеет актуальное практическое значение, позволяя достаточно наглядно и информативно исследовать структурное строение кластеров, их структурные искажения, а также кластеры с различными примесными ионами. На основании данных, полученных в результате компьютерных расчетов, становится возможным прогнозирование изменения физических характеристик кристалла ниобата лития при изменении его стехиометрии и легировании.

2. Структура кристалла ниобата лития

Структура кристалла ниобата лития хорошо известна и описана в литературе [2, 4] Кристалл относится к пространственной группе $R3$ с $(C3v)$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Согласно фазовой диаграмме ниобата лития [2] структура кристалла устойчива в области концентрации Li_2O от 47 до 50 мол. %, причем расплав конгруэнтного состава соответствует концентрациям окислов $48,6$ мол. % Li_2O и $51,4$ 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. Однако конгруэнтные кристаллы характеризуются дефицитом по литию (около 6 мол. %), то есть изначально содержат значительное число структурных («собственных») дефектов, основными из которых являются дефекты Nb_{Li} [2, 4]. Ряд применений и фундаментальных задач требует выращивания «бездефектных», то есть в данном контексте стехиометрических кристаллов [1, 4], с чем связана важность задачи моделирования кластерообразования в кристаллах стехиометрического состава.

3. Методика расчетов

Были выполнены расчеты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере, состоящем из октаэдров BO_6, с использованием программы KeClast и разработанного нами комплекса программ минимизации энергии с выявлением так называемых «критических» атомов, «мешающих» равновесию системы. В расчетах каждый атом рассматривается как точечный заряд. Работа программы

KeClast завершается тогда, когда удаление из кластера «критических» атомов начинает повышать общую энергию кластера, то есть делают его менее стабильным. Параметры рассчитываемого кластера следующие: общее количество атомов кислорода 7623; общее количество кислородных октаэдров 6620.

Данные для расчетов брались из опубликованных результатов рентгеноструктурного анализа [17]. Для моделирования упорядочения структуры кристалла нами был создан комплекс программ, который позволил минимизировать энергию кластеров за счет движения или удаления «критических» атомов. Здесь «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.

На следующем этапе работы модельный кластер строился с использованием кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, поскольку при построении модельного кластера с помощью трансляций элементарных ячеек октаэдры по поверхности кластера получаются неполными, разорванными. В каркас из кислородных октаэдров помещаются катионы Li^+ и Nb^{5+} и вакансии. При этом, поскольку размер кластера достаточно велик, используется метод случайного заброса. Система с полными октаэдрами изначально имеет положительную энергию, и забрасывание атомов уменьшает энергию. Также необходимо отметить, что в наших расчетах заброс того или иного катиона или вакансии по умолчанию производился в центр октаэдра, хотя программа позволяет возможность заброса в любую позицию в октаэдре.

Случайный заброс заключался в следующем: случайным образом (генератор псевдослучайных чисел плюс вихрь Мерсена) выбирается ион: Li^+, Nb^{5+} или вакансия. Осуществлялся энергетический подбор каждой позиции и ион забрасывался туда, где в результате проверки энергия кластера оказывалась наименьшей. В этой позиции ион (или вакансия) фиксируются, и ионом другого сорта уже не заменяются. Операция забрасывания ионов и вакансий выполняется до полного заполнения всех октаэдров.

При минимизации энергии полученного кластера происходит удаление критических атомов. В 90% случаев критическими атомами в кластере ниобата лития являются атомы кислорода. При этом атом кислорода, являющийся общим для нескольких октаэдров, оказывается более устойчив к удалению. При анализе полученного модельного

кластера на изображение полученной структуры накладывалась сетка структуры кристалла стехиометрического состава, причем эти сетки могут начинаться с лития, ниобия или вакансии. Структур, соответственно, будет три. Затем проводилась минимизация энергии сформированного модельного кластера, что позволяющая оценить полученные структуры кластеров (вероятностное распределение).

4. Результаты и их обсуждение

Из проведённых расчётов (см. рис. 1) видно, что на графике зависимости количества кислородных октаэдров от количества октаэдрических кислородных слоёв имеется минимум, который указывает на существование оптимального размера кластера.

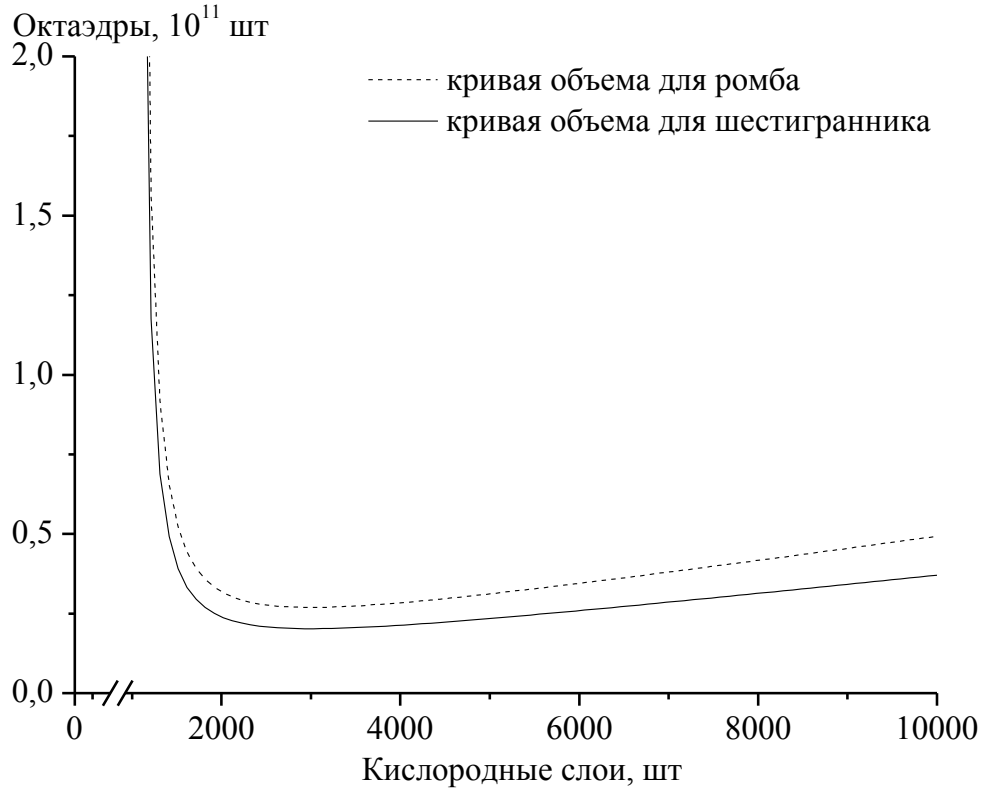

Рис.1. Зависимость количества кислородных октаэдров в кластере ниобата лития от количества октаэдрических кислородных слоёв.

В этом минимуме структура кластера наиболее приближена к идеальной. Причем, расчёты показывают невозможность построения кластера стехиометрического состава (см. Таблицу 1). Оказалось, что стехиометричность при моделировании соблюдается только тогда, когда количество ионов кислорода равно количеству октаэдров, построенных на этих ионах, при условии, что кластер является однородным по составу. При задании для модельного кластера стехиометрического отношения лития к ниобию немедленно падает доля упорядоченности кластера, а

отношение лития к ниобию опускается до $0,96$, т.е. становится близким к отношению в конгруэнтном кристалле.

Основанием рассчитываемого кластера (общее количество атомов кислорода 7623; общее количество кислородных октаэдров 6620) является правильный шестигранник со стороной, состоящей из 10 элементов налагаемой расчётной сетки и высотой в 20 октаэдрических слоёв. Доля стехиометрической структуры в кластере (см. Таблицу 1) – это доля совпадения структуры полученного кластера со стехиометрической. То есть совпадения известной бездефектной стехиометрической структуры $Li-Nb-\square-Li-Nb-\square...$ со структурой, полученной в результате расчётов. В расчетах рассматривались три случая соотношения лития к ниобию (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Расчёты свойств при трёх различных соотношениях Li/Nb.

	Количество ионов			Энергия до оптимизации	Энергия после оптимизации	Электронейтральность	Доля стехиометрической структуры	Отношение *Li/Nb*
	O	*Li*	*Nb*					
Отношение $Li/Nb=0,92$. Начальное количество ионов лития 2371, ниобия 2575								
1	7394	2222	2496	-333510,66	-569356,75	-86	0,894562	0,890224
2	7390	2224	2494	-333576,38	-582209,00	-86	0,897281	0,891740
3	7392	2212	2497	-332587,03	-592093,19	-87	0,895015	0,885863
4	7378	2214	2491	-308880,06	-596122,56	-87	0,891994	0,888800
5	7386	2219	2493	-327301,97	-587230,9	-88	0,894562	0,890092
Отношение $Li/Nb=0,95$. Начальное количество ионов лития 2436, ниобия 2562								
1	7386	2279	2562	-325928,09	-585399,06	-88	0,888218	0,889539
2	7386	2284	2480	-329555,63	-588141,13	-88	0,888822	0,920968
3	7389	2281	2482	-329258,13	-590456,56	-87	0,887160	0,919017
4	7379	2275	2479	-314789,66	-590961,75	-88	0,883988	0,917709
5	7381	2290	2477	-319162,44	-587287,56	-87	0,885347	0,924505
Отношение $Li/Nb=1,00$. Начальное количество ионов лития 2541, ниобия 2541								
1	7381	2373	2460	-313686,66	-589611,38	-89	0,877492	0,964634
2	7381	2379	2459	-323745,81	-590126,88	-88	0,877946	0,967466
3	7374	2371	2458	-308518,75	-595849,13	-87	0,875982	0,964605
4	7382	2371	2461	-314099,88	-589379,81	-88	0,877644	0,963430
5	7387	2376	2462	-318213,34	-597447,19	-88	0,874622	0,965069

Из Таблицы 1 видно, что меньше всего критических ионов оказывается у ниобия, что подтверждается и экспериментальными данными. Так же из Таблицы 2 видно, что в каждом случае отношение Li/Nb в результате оптимизации падает примерно на $0,3-0,35$, что следует учитывать при росте кристаллов. Чем выше требуемое соотношение Li/Nb на выходе, тем более высокое начальное соотношение следует брать (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Полученные расчетные данные по различным заданным отношениям Li/Nb.

Заданное отношение Li/Nb	Полученное отношение Li/Nb	Доля стехиометрической структуры	Энергия после оптимизации
0,92	0,889	0,894	-585402,48
0,95	0,914	0,886	-588449,21
0,96	0,926	0,885	-596407,19
0,975	**0,944**	**0,882**	**-604148,00**
0,98	0,953	0,882	-594482,00
1,00	0,966	0,876	-592482,88

Проведённые расчёты показывают, что доля стехиометрической структуры в кластере оказывается примерно одинаковой, лишь немного снижаясь при увеличении соотношения лития к ниобию. Однако, полученная после оптимизации энергия кластера имеет явно выраженный минимум как раз при близком к конгруэнтному отношении Li/Nb (см. рис. 2). Из рис. 2 видно также, что даже в случае изначального задания стехиометрического соотношения, отношение Li/Nb затем опускается чуть выше конгруэнтного. При этом доля совпадения структуры кластера со стехиометрической оказывается несколько ниже, чем при соотношении $Li/Nb=0,92$.

При проведении дополнительных расчётов с соотношением $Li/Nb=0,95$ и $0,98$ на рис. 2 видно наличие небольшого минимума как раз в области соотношения для конгруэнтного кристалла, что опять-таки подтверждается экспериментальными данными об максимальной устойчивости структуры именно конгруэнтного кристалла. Однако, доля стехиометрической структуры в кластере, как видно из таблицы, снижается с увеличением отношения Li/Nb. Энергия же полученного после оптимизации кластера имеет минимум в зависимости от того же соотношения Li/Nb, и минимум этот приходится на полученное после оптимизации отношение $Li/Nb=0,926$.

Таким образом, наши расчеты показывают, что получить кластер ниобата лития стехиометрического состава нельзя, потому что не сохраняется электронейтральность в случае кластера, состоящего из полных октаэдров. Сохранить электронейтральность (устойчивость структуры) возможно только, если уйти от стехиометрического к конгруэнтному кластеру, увеличив количество катионов как лития, так и ниобия. Кластер стехиометрического состава возможен, но его структура будет отличаться от идеальной. Прежде всего, в нем остаётся меньше вакансий. К тому же, расчеты показывают, что стехиометрический кластер очень неоднороден по оси Z, однако размер неоднородностей весьма мал.

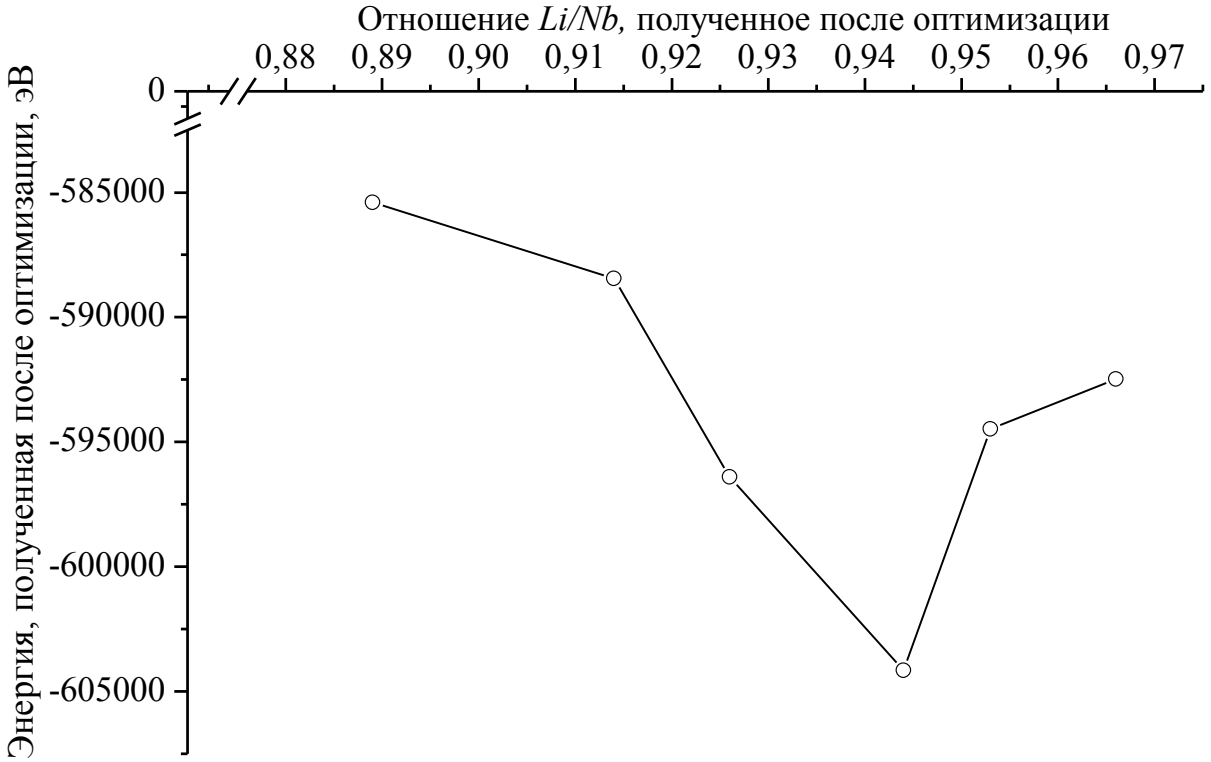

Рис. 2. Зависимость энергии кластера ниобата лития после оптимизации от соотношения Li/Nb.

5. Заключение

В данной работе впервые обоснован подход к расчету кластеров в структуре кристалла ниобата лития, когда за основу (структурную единицу) берется не элементарная ячейка, а кислородный октаэдр. Это позволяет сохранить электронейтральность кластера и не допустить разорванности структуры (кислородных октаэдров) на границах кластера. Выполненные нами расчёты показывают, что существует энергетически выгодный, имеющий оптимум энергии, размер кластера, внутри которого организуется определённая структура, стремящаяся к структуре

конгруэнтного кристалла ниобата лития. При соотношении Li/Nb, близком к конгруэнтному, обнаруживается минимум энергии, что показывает энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла. Расчеты также показывают, что из-за того, что сохранение электронейтральности оказывается невозможным, кластер стехиометрического состава не может существовать.

Библиографический список:

1. **Rosenman, G.** Ferroelectric domain engineering for quasiphase-matched nonlinear optical devices / G. Rosenman, A. Skliar, A. Arie // Ferroelectrics Review. – 1999. – V. l. – P. 263-326.
2. **Nakamura, K.** Periodic poling of magnesium-oxide-doped lithium niobate / K. Nakamura, J. Kurz, K. Parameswaran, M.M. Fejer // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91. – I. 7. – P. 4528-4533.
3. **Емелин, Е.В.** Периодические доменные структуры в стехиометрическом ниобате лития: формирование электронным лучом / Е.В. Емелин, Л.С. Коханчик, М.Н. Палатников // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 9. – С. 19-26.
4. **Kuroda, A.** Domain inversion in ferroelectric $MgO:LiNbO_3$ by applying electric fields / Atsuko Kuroda, Sunao. Kurima, Yoshiaki Uesu // Applied Physics Letters. – 1996. – V. 69. – I. 11. – P.1565-1567.
5. **Щербина, О.Б.** Синтез и свойства кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ с микро- и наноструктурами / О.Б. Щербина, М.Н. Палатников, Л.С. Коханчик. – Saarbrucken: Lambert Academic Publishing, 2013. – 168 с.
6. **Nutt, A.C.G.** Domain inversion in $LiNbO_3$ using direct electron-beam writing / A.C.G. Nutt, V. Gopalan, M.C. Gupta // Applied Physics Letters. – 1992. – V. 60. – I. 23. – P. 2828-2830.
7. **Коханчик, Л.С.** Особенности формирования доменов под электронным лучом в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3:Mg$ / Л.С. Коханчик, Е.В. Емелин, М.Н. Палатников // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 6. – С. 669-674.
8. Kurimura, S. Domain Inversion by an electron-beam-induced electric field in $MgO:LiNbO_3, LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / Sunao Kurimura, Ichiro Shimoya, Yoshiaki Uesu // Japanese Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 35. – Part 2. – № 1A. – P. L31-L32.
9. **Palatnikov, M.N.** Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalate single crystals / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov // Oxide electronics and functional properties of transition metal oxides. Chapter II. – Hauppauge, New York: Nova Science Publishers USA, 2014. – P. 31-168.
10. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
11. **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.

12. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников. – М.: Наука, 2003. – 255 с.

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.

14. **Zotov N.** Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ 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. – I. 2. – P.145-152.

15. **Черная, Т.С.** Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 612-617.

16. **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.

17. **Федорова, Е.П.** Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров, А.А. Чуфырев, А.А. Яничев, В.Т. Калинников, В.М. Воскресенский // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 247-252.