

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 9

ТВЕРЬ 2017

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 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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 546.34:548.55:004.942

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРОВ КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ И ДИНАМИКИ ИХ РАЗВИТИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА

В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
ol_star@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.140

Аннотация: Методом компьютерного моделирования исследованы особенности формирования в структуре сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) энергетически равновесных дипольных кислородно-октаэдрических кластеров. Показано, что существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением Li / Nb .

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

1. Введение

Для создания современных технологий получения высокосоввершенных оптических монокристаллических материалов необходима информация о тонких особенностях структуры монокристаллов, поскольку именно они определяют качество наиболее важных физических характеристик кристаллов. Монокристаллические материалы на основе сегнетоэлектриков характеризуются развитой дефектной структурой, содержат микро- и наноструктуры (кластеры) различного типа, информацию о структуре которых затруднительно получить путем прямого эксперимента. Компьютерное моделирование в настоящее время оказывается незаменимым для получения информации об образовании и структурных искажениях дипольных кислородно-октаэдрических кластеров и существенно дополняет реальный эксперимент. Моделирование позволяет достаточно просто и наглядно исследовать строение кластеров, изменение величины дипольного момента (определяющего спонтанную поляризацию и сегнетоэлектрические свойства кристалла) при изменении характеристик и состава кластеров. На основании компьютерных расчётов становится возможным спрогнозировать физические характеристики кристалла $LiNbO_3$ при изменении стехиометрии (отношения Li / Nb), легировании, изменении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки.

Ниобат лития – нестехиометрическая фаза переменного состава со структурой кислородно-октаэдрического типа и широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, находящий разнообразное

применение в современной электронной и оптической технике. Характерной особенностью кристалла является то, что его сегнетоэлектрические и нелинейнооптические характеристики определяются, главным образом, деформацией октаэдров BO_6 и состоянием дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки (B – основной (Nb^{5+}, Li^+) или примесный катион). При изменении состава катионной подрешетки (путем изменения отношения Li/Nb или легированием) происходит деформация кислородных октаэдров BO_6 и изменение порядка чередования основных ионов (Li^+, Nb^{5+}), а также легирующих катионов и вакантных октаэдров, влияющее на состояние дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. При этом в кристалле происходит образование разнообразных дипольных кислородно-октаэдрических кластеров [2, 4-6], прямое экспериментальное исследование структуры которых, особенно наноразмерных кластеров, исследование динамики их развития в зависимости от состава кристалла существенно затруднено. Кластеры, как и точечные дефекты катионной подрешетки, нарушают трансляционную инвариантность структуры без изменения общей симметрии элементарной ячейки. Дефекты в виде кислородно-октаэдрических кластеров с различными примесными ионами дают фотохромный эффект и являются аккумуляторами кислорода, что существенно ухудшает оптическое качество кристалла. Кроме того, на дефектах локализуются электроны, что оказывает влияние на эффект фоторефракции [5-7].

Ранее, в работе [8], нами было выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития в зависимости от состава. При этом полученные результаты были сопоставлены с данными вакансионных сплит-моделей. Основной задачей [8] была оценка кластеро- и дефектообразования в катионной подрешетке при изменении отношения Li/Nb при изменении размеров кислородно-октаэдрических кластеров. При изменении геометрии и состава такого кластера может происходить значительная перестройка структуры как внутри кластера, так и вне его, в кристаллической матрице.

Доннербергом и Зотовым [9, 10] были впервые разработаны сложные вакансионные сплит-модели для исследования структуры катионной подрешетки кристалла ниобата лития и дефектов в ней. Позже появился полнопрофильный рентгеноструктурный анализ (РСА), давший возможность определения в структуре кристалла заселенность октаэдров основными и примесными катионами и распределение катионов по октаэдрам. [6, 11, 12]. Однако, вся информация, получаемая из анализа картин рассеяния поликристаллическими объектами, является усредненной

по объему облучаемого образца. Лишь совмещая данные полнопрофильного РСА с компьютерными расчётами можно наглядно и информативно исследовать структурные искажения кластеров, а также кластеры с различными примесными ионами.

2. Методика расчётов

Расчёты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере выполнялись программой KeClast и комплекса программ минимизации энергии с выявлением так называемых «критических» атомов, разработанного нами. Работа KeClast завершается в тот момент, когда удаление из кластера «критических» атомов начинает повышать общую энергию кластера. Параметры рассчитываемого кластера следующие: общее количество атомов кислорода 7623; общее количество кислородных октаэдров 6620. Расчётные данные брались из результатов рентгеноструктурного анализа [12].

Для моделирования структуры кристалла нами был создан комплекс программ, который позволил минимизировать энергию кластеров не только за счет удаления «критических» атомов, но и за счёт их движения. При расчётах в данном случае «критическими» считаются те атомы, чья суммарная энергия парных взаимодействий с другими атомами положительна и всякое движение или удаление «критических» атомов будет приводить к понижению энергии кислородно-октаэдрического кластера. По полученным данным был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии.

На следующем этапе работы модельный кластер строился уже с использованием кислородных октаэдров. Поскольку рост кластера в кристалле ниобата лития происходит от октаэдра к октаэдру, то при моделировании кластера трансляциями элементарных ячеек кислородные октаэдры на поверхности кластера оказываются разорванными. Для формирования нужной структуры кластера элементарные ячейки достраивались так, чтобы все кислородные октаэдры оказались целыми. Модельный кластер с полными октаэдрами изначально имеет положительную энергию, забрасывание ионов уменьшает его энергию. В каркас из кислородных октаэдров помещаются катионы Li^+ и Nb^{5+} и вакансии. Поскольку размер кластера достаточно велик, применяется метод случайного заброса. Заброс по умолчанию производится в центр октаэдра, хотя имеется возможность заброса ионов или вакансии в любую позицию внутри октаэдра.

Метод случайного заброса был следующий: используя генератор псевдослучайных чисел с добавлением вихря Мерсена, выбираются ионы лития, ниобия или вакансии. Производится энергетический подбор каждой

позиции, вследствие чего ион забрасывается туда, где энергия кластера оказывается наименьшей. В этой позиции ион (или вакансия) фиксируется и замена ионом другого сорта будет невозможна. Операция повторяется до полного заполнения всех октаэдров.

При минимизации энергии полученного кластера также удаляются критические атомы, которыми в подавляющем большинстве случаев являются атомы кислорода. Заметим, что атом кислорода, общий для нескольких октаэдров, оказывается более устойчив к удалению. При анализе полученного в результате расчётов кластера на изображение модельной структуры накладываются три варианта сетки структуры стехиометрического кристалла, начинающиеся с лития, ниобия или вакансии. В дальнейшем рассматриваются все три варианта. Снова производится минимизация энергии сформированного модельного кластера для оценки полученных структур кластеров.

Результаты и их обсуждение

Преыдушие расчёты кластеров в ниобате лития подробно рассмотрены в статьях [7, 14]. С помощью программы KeClast моделируются дефекты непосредственно в структуре кластеров. Данные для расчётов брались из статей [12, 13]. Разработанный нами специальный пакет программ позволяет учитывать структурные дефекты в катионной подрешетке и геометрические искажения кислородных октаэдров, поскольку исходная программа не была предназначена для сильно разупорядоченных структур, подобных ниобату лития. Это позволило уточнить расположение ионов ниобия в кислородных октаэдрах и расстояния $Nb-O-Nb$. В качестве входных параметров использовались следующие структуры: типы атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных, представленных в [12]. Для получения равновесных конфигураций кислородно-октаэдрические кластеры были приведены в состояние с минимальной энергией методами молекулярной динамики с использованием различных эмпирических и полуэмпирических потенциалов, в том числе и потенциала Букингема, основанного на предположении об экспоненциальной зависимости сил отталкивания между молекулами от расстояния между ними. Псевдопотенциалы для элементов с d -электронами в оболочке, которые используются в методах *ab initio*, не очень хорошо работают, поэтому применение эмпирических потенциалов имеет свои преимущества для расчёта кластеров ниобата лития.

Для расчёта 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 атомов, включающий два последовательных этапа: движение и удаление критических атомов. В результате рассчитанных данных был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии.

Основанием модельного 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. Проведённые ранее расчёты [14] показали, что в области соотношения Li/Nb именно для конгруэнтного кристалла имеется небольшой минимум, что подтверждается экспериментальными данными о максимальной устойчивости структуры конгруэнтного кристалла. Также было показано, что получить кластер ниобата лития стехиометрического состава нельзя, поскольку не сохраняется электронейтральность для кластера с полными кислородными октаэдрами. Сохранить электронейтральность оказывается возможным только при уходе от стехиометрического к конгруэнтному кластеру, увеличивая количество катионов как лития, так и ниобия.

Дальнейшие наши расчёты показали, что имеется определённый размер кластера, при котором обнаруживается максимум в рассчитанном соотношении Li/Nb . Этот максимум расчётный наблюдается при всех заданных соотношениях Li/Nb и хорошо просматривается на графике (см. рис. 1).

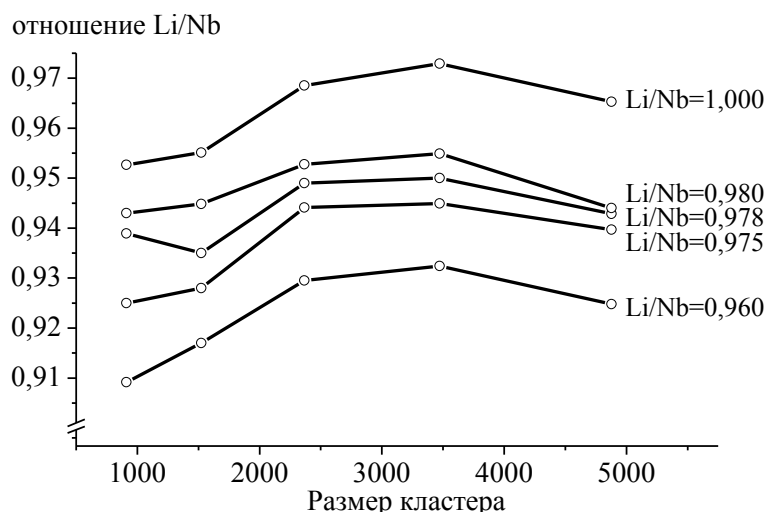


Рис. 1. Зависимость рассчитанного соотношения Li/Nb от размера кластера различных заданных соотношениях Li/Nb .

Однако при этих же размерах кластера наблюдается максимум энергии (см. рис. 2), то есть максимум по соотношению Li/Nb является наименее выгодным по энергетическим параметрам.

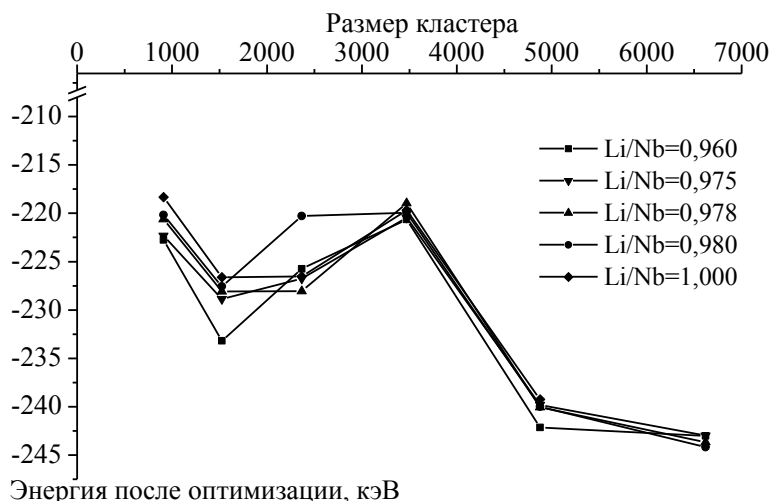


Рис. 2. Зависимость уровня энергии от размера кластера.

Резкое падение энергии происходит после увеличения размера кислородно-октаэдрического кластера до 3500 октаэдров. До этого размера в кластере происходит насыщение катионами лития, что дает и увеличение отношения Li/Nb , и максимум энергии. По достижении размера 8 единичных октаэдров в основании и по высоте 16 кислородных слоёв происходит сброс некоторого количества положительно заряженных ионов, в данном случае, лития и ниобия.

Заключение

Предпринятый в работе подход к моделированию кластеров в структуре кристалла ниобата лития (когда за структурную единицу берется не элементарная ячейка, а кислородный октаэдр) позволяет сохранить электронейтральность модельного кластера и не допустить разорванности структуры кислородных октаэдров на границах кластера. Проведённые расчёты выявили наличие кластера определённого размера, который имеет минимум энергии, и внутри которого образуется структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла ниобата лития. При конгруэнтном соотношении Li/Nb , существует минимум энергии, что доказывает энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла. Установлено, что кластер стехиометрического состава не может существовать, поскольку не даёт возможность сохранить электронейтральность. Выполненные исследования показывают, что в кристалле ниобата лития существует оптимальное соотношение между энергетическим оптимумом и величиной кластера. Причем, моделирование кластера, включающего примерно 3500 ионов, приводит к максимальному соотношению Li/Nb , которое одновременно является наименее энергетически выгодным. Расчёт энергии кластеров, размер которых превышает 3500 ионов обнаруживает резкое уменьшение их энергии. Из рис. 1 и 2 видно, что наиболее

энергетически выгодными являются кластеры, содержащие свыше 6500 ионов.

Библиографический список

1. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. **Блистанов, А.А.** Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А.А. Блистанов. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с.
3. **Гапонов, А.Ю.** Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития по угловым характеристикам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света / А.Ю. Гапонов, А.В. Сюй, В.А. Максименко // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – 2013. – Т. 1. – С. 224-228.
4. **Смирнова, А.Н.** Исследование доменной структуры ниобата лития / А.Н. Смирнова, И.С. Азанова, М.М. Неродовский и др. // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2013. – № 2(24). – С. 76-80.
5. **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 et al. // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – I. 14. – P. 142901-1-142901-4.
6. **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.
7. **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.
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. **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.
10. **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.
11. **Лобов, Д.В.** Структура наноразмерных частиц минералов по данным компьютерного и рентгенографического экспериментов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Лобов Денис Владимирович. – Петрозаводск: ПетрГУ, 2005. – 17 с.
12. **Федорова, Е.П.** Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров и др. // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 247-252.
13. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching/ T. Volk, M. Wohlecke – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 250 p.
14. **Воскресенский, В.М.** Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров и др. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 213-217.