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**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

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 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 546.34:548.55:004.942

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С ВВЕДЕНИЕМ ПРИМЕСНОГО ИОНА

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, Мурманская область, Академгородок, 26 а
ol_star@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.609

Аннотация: В работе исследовались процессы кластеризации в кристалле ниобата лития ($LiNbO_3$). Показано, что наиболее выгодным по энергии оказывается кластер с соотношением $Li/Nb \approx 0,945$, что близко к соотношению лития к ниобию в конгруэнтном кристалле. Установлено, что существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением Li/Nb . Введён примесной ион и произведен анализ энергетических оптимумов при различных концентрациях примеси.

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

1. Введение

Компьютерный эксперимент или компьютерное моделирование структуры и, соответственно, свойств материалов, в том числе, кристаллических, – мощный инструмент, являющийся составной частью общей стратегии современных исследований, определяемой успехами в развитии теоретических представлений о строении веществ и достижениями компьютерных технологий. Создание современных технологий монокристаллических материалов и исследования тонких особенностей их структуры, существенно влияющих на качество физических характеристик, требуют дополнения физического эксперимента виртуальным – компьютерным моделированием микро- и наноструктуры и их эволюции при изменении состава кристалла. Компьютерное моделирование незаменимо при подборе и оптимизации физических параметров тех или иных материалов под заданное приложение.

Кристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) относится к кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектрикам, характеризуется высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами, широким спектральным диапазоном пропускания в видимой области и находит широкое применение в современной электронной и оптической технике. При кристаллизации в условиях, далеких от термодинамического равновесия, в кристаллах $LiNbO_3$ могут образовываться доменные

структуры микронных и субмикронных размеров. Тип и размерность микроструктур существенно определяют физические характеристики материалов на основе монокристалла $LiNbO_3$. Характерной особенностью кристалла является и 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 октаэдров BO_6 и изменение порядка чередования основных (Nb^{5+}, Li^+), 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, прямое экспериментальное исследование структуры которых, особенно наноразмерных кластеров, и динамики их развития в зависимости от состава кристалла существенно затруднено [1].

Впервые сложные вакансионные сплит-модели для изучения структуры и дефектов катионной подрешетки кристалла ниобата лития были разработаны Доннербергом и Зотовым [2, 3]. Позже появился полнопрофильный рентгеноструктурный анализ (РСА), который дал возможность определения в структуре кристалла заселенность октаэдров основными и примесными катионами и распределение катионов по октаэдрам [4, 5]. Однако, лишь совмещая данные полнопрофильного РСА с компьютерными расчётами можно информативно исследовать структурные искажения кластеров, а также кластеры с различными примесными ионами.

Начато было традиционным путём: нами рассматривалась элементарная ячейка из 30 атомов, эти ячейки пристраивались друг к другу, образуя кластер объёма до четырёх тысяч ионов. Были рассмотрены так называемые сосульки – выстроенные в одну линию вдоль выбранной координатной оси ячейки. После этого вычислялось соотношение Li/Nb и сравнивалось с вакансионными моделями [2, 3]. Расчёты показали, что наибольший разброс в соотношении Li/Nb наблюдается, когда модельный фрагмент монокристалла выстраивается вдоль оси Z . При построении кислородно-октаэдрического кластера вдоль оси Y мы получили только один вариант, описываемый вакансионной сплит-моделью $M5/2$ с произвольным расположением избыточных катионов Nb 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 затем, 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 [6].

Далее последовал переход от элементарных ячеек к кислородным октаэдрам, что дало модели некоторое преимущество, поскольку позволило избежать разорванности октаэдров по краям кластера. Рассматривалось несколько вариантов формы ячейки, наиболее оптимальным был признан правильный шестигранник.

Минусы расчётов с применением элементарных ячеек:

1. Структура кластера разорвана по октаэдрам;
2. В разорванных частях октаэдров остаются добавочные катионы лития и ниобия, которых нет в реальных кристаллах. В рамках используемой модели они приводят к электронейтральности стехиометрического кристалла, не наблюдаемой в реальном кластере;
3. При трансляции элементарных ячеек начальным вариантом берется стехиометрическое соотношение, поэтому после минимизации состав кластера оказывается весьма близким к стехиометрическому, не включающему в себя структурные дефекты вида Nb_{Li}, Li_{Nb} и т.д.

4. Отсюда следует, что в рамках трансляции элементарных ячеек расчёты с механизмами вакансионных моделей сопоставить сложно, поскольку заброс катионов привязан к стехиометрическому соотношению;

5. К тому же нужно учитывать и физический смысл перехода: реальный кристалл растёт октаэдрами, а не элементарными ячейками.

Нами была получена функция, описывающая зависимость количества октаэдров (позиций Li, Nb или вакансий) от количества кислородных слоев кластера структуры ниобата лития. Показано, что функция имеет минимум, что позволяет определить наиболее энергетически выгодный размер кластера. Уже в этот момент были обнаружено, что стехиометрические кристаллы существовать в своей идеальной форме не могли, поскольку соотношение $Li/Nb=1$ приводило к потере электронейтральности кластера. Соотношение Li/Nb , соответствующее конгруэнтному кристаллу, оказалось оптимальным по энергии. Кроме того, выяснилось, что существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением Li/Nb . Следующим этапом работы является введение примесного иона в моделируемый кластер.

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, разработанного нами, что позволило минимизировать энергию кластеров не только за счет удаления «критических» атомов, но и за счёт их движения. «Критическими» при данных расчётах считаются те атомы, чья суммарная энергия парных взаимодействий с другими атомами положительна, а всякое движение или удаление «критических» атомов будет приводить к понижению энергии кислородно-октаэдрического кластера. Работа KeClast завершается в тот момент, когда удаление из кластера «критических» атомов начинает повышать общую энергию кластера. По полученным данным производится сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии. Расчётные данные брались из результатов рентгеноструктурного анализа [7].

Для формирования нужной структуры кластера элементарные ячейки достраиваются до целых кислородных октаэдров. Расчёт ведется именно на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек. Модельный кластер с полными октаэдрами изначально имеет положительную энергию, забрасывание ионов его энергию уменьшает. В каркас из кислородных октаэдров помещаются катионы Li^+ и Nb^{5+} , вакансии и примесные ионы. Поскольку размер кластера достаточно велик, применяется метод случайного заброса: используя генератор псевдослучайных чисел с добавлением вихря Мерсена, выбираются ионы лития, ниобия, вакансии или примесной ион с зарядом $3+$. 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 уже невозможна. Данная итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров. По умолчанию заброс производится в центр октаэдра, однако имеется возможность заброса ионов или вакансии в любую позицию внутри октаэдра.

3. Результаты и их обсуждение

В статьях [6, 8] рассмотрены предыдущие этапы расчётов кластеров в ниобате лития. Данные для расчетов брались из статей [5, 7]. С помощью программы KeClast дефекты моделируются непосредственно в структуре кластеров. Разработанный нами специальный пакет программ позволяет учитывать структурные дефекты в катионной подрешетке и геометрические искажения кислородных октаэдров для сильно разупорядоченных структур, подобных ниобату лития, что дало возможность для уточнения расположения ионов ниобия в кислородных октаэдрах и расстояния $Nb-O-Nb$.

В качестве входных параметров использовались типы атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных, представленных в [7]. Для получения равновесных конфигураций энергия кислородно-октаэдрических кластеров была минимизирована 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. Поскольку псевдопотенциалы для элементов с d -электронами, используемые в методах *ab initio*, не очень хорошо работают, применение эмпирических потенциалов для ниобата лития имеет свои преимущества. 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.

В проведенных ранее расчётах [8] показано, что в области соотношения Li/Nb именно для конгруэнтного кристалла обнаруживается небольшой минимум, что подтверждается экспериментальными данными о максимальной устойчивости структуры конгруэнтного кристалла. Также было показано, что нельзя получить кластер ниобата лития стехиометрического состава, поскольку не сохраняется электронейтральность для кластера с полными кислородными октаэдрами. Сохранить электронейтральность возможно только при уходе от стехиометрического к конгруэнтному кластеру.

Также наши расчёты показали, что имеется определённый размер кластера, при котором обнаруживается максимум в рассчитанном соотношении Li/Nb . Этот максимум наблюдается при всех соотношениях Li/Nb и хорошо просматривается на графике (см. рис. 1). Однако при этих же размерах кластера наблюдается максимум энергии, то есть максимум по соотношению Li/Nb является наименее выгодным по энергетическим параметрам [9]. 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.

На новом этапе в моделируемый кластер был введен примесной ион, имеющий заряд $3+$. Была произведена минимизация кластера с примесным

ионом при различных исходных соотношениях Li/Nb и рассчитана энергия после минимизации для разных количеств примеси. Рассматривались три варианта количества примеси: 1,67% октаэдров, занятых ионом $3+$, 2,33% и 3,33%.

Рис. 1. Зависимость соотношения Li/Nb от размера кластера: 1 – $Li/Nb=1,000$, 2 – $Li/Nb=0,980$, 3 – $Li/Nb=0,978$, 4 – $Li/Nb=0,975$, 5 – $Li/Nb=0,960$.

Рис. 2. Зависимость энергии после минимизации от соотношения Li/Nb для разных концентраций примесного иона $3+$: 1 – 1,67%, 2 – 2,33%, 3 – 3,33%.

При начальном анализе мы видим, что энергия возрастает при

увеличении соотношения Li/Nb , однако при исходном соотношении $Li/Nb=0,98$ добавки примесного иона $3+$ в 2,33% и 3,33%. октаэдров дают резкий минимум (см. рис. 2), что позволяет предположить наличие при данном соотношении некоторого упорядочения структуры кластера. В данном случае соотношение Li/Nb на выходе будет близко к конгруэнтному, вследствие удаления «критических» ионов в кластере, что ещё раз доказывает энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла.

4. Заключение

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

При проведении расчётов был выявлен кластер 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.

Из расчётов также видно, что кластер стехиометрического состава не может существовать, поскольку не даёт возможность сохранить электронейтральность.

Введение примесного иона в моделируемый кластер увеличивает энергию этого кластера, разупорядочивая структуру. Однако в области полученного после минимизации соотношения Li/Nb , близкого к конгруэнтному, имеется резкий минимум энергии при концентрации кислородных октаэдров с примесным ионом более 2% от общего количества октаэдров.

Библиографический список:

1. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. **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.
3. **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.
4. **Черная, Т.С.** Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин и др. //

Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 612-617.

5. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p.

6. **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.

7. **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.

8. **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.

9. **Воскресенский, В.М.** 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 и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 140-145.

References:

1. **Kuz'minov, Yu.S.** Elektroopticheskiy i nelinejnoopticheskiy kristall niobata litiya / Yu.S. Kuz'minov. – M.: Nauka, 1987. – 264 p.

2. **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.

3. **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.

4. **Chernaya, T.S.** Porogovye koncentracii v dopirovannykh cinkom kristallakh niobata litiya i ih strukturnaya obuslovlennost' / T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin i dr. // Kristallografiya. – 2008. – V. 53. – no. 4. – P. 612-617.

5. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p.

6. **Voskresenskij, V.M.** Modelirovanie klasteroobrazovaniya v nelinejnoopticheskom kristalle niobata litiya / V.M. Voskresenskij, O.R. Starodub, N.V. Sidorov i dr. // Kristallografiya. – 2011. – V. 56. – no. 2. – P. 246-251.

7. **Fedorova, E.P.** Issledovanie haraktera uporyadocheniya kationov v kristallakh niobata litiya / E.P. Fedorova, L.A. Aleshina, N.V. Sidorov i dr. // Neorganicheskie materialy. – 2010. – V. 46. – no. 2. – P. 247-252.

8. **Voskresenskij, V.M.** Issledovanie klasteroobrazovaniya v kristallakh niobata litiya metodom komp'yuternogo modelirovaniya / V.M. Voskresenskij, O.R. Starodub, N.V. Sidorov i dr. // Kristallografiya. – 2017. – V. 62. – no. 2. – P. 213-217.

9. **Voskresenskij, V.M.** Komp'yuternoe modelirovanie struktury i razmerov kislorodno-oktaedricheskikh klasterov v kristalle niobata litiya i dinamiki ih razvitiya pri izmenenii sostava / V.M. Voskresenskij, O.R. Starodub, N.V. Sidorov i dr. // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 140-145.

**MATHEMATICAL SIMULATION OF CLUSTER FORMATION IN LITHIUM NIOBATE
CRYSTALS WITH INTRODUCTION OF THE IMPURITY ION**

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

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre
«Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.609

Abstract: Processes of clustering in a lithium niobate crystal (LiNbO_3) were studied. It is shown that the cluster with the ratio $\text{Li} / \text{Nb} \approx 0,945$, which is close to the ratio of lithium to niobium in a congruent crystal, is the most energy-efficient cluster. It was found that because of the loss of electroneutrality, a cluster of stoichiometric composition can not exist. It is established that there is an optimal relationship between the energy of the cluster, its size and the Li / Nb ratio.

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

Стародуб Ольга Ростиславна – к.х.н., старший научный сотрудник 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»

Воскресенский Вячеслав Михайлович – младший научный сотрудник 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»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, и.о. главного научного сотрудника с исполнением обязанностей зав. 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 of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Vyacheslav M. Voskresenskij – Junior Researcher of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. 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, I.V. 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, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»