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 izučeniâ 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

УДК 34.882.4.536.361

Краткое сообщение

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 , ВЫРАЩЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛЮСА B_2O_3

Р.А. Титов, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, 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, Апатиты, Академгородок, 26а
n.tepliakova@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.206

Аннотация: Показано, что элемент B^{3+} в следовых количествах ($\approx 10^{-4}$ масс. %) может встраиваться в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ в грани кислородных тетраэдров кристаллической структуры LiNbO_3 . При этом бор заметно искажает анионный каркас кристалла, изменяя длины $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$ связей, улучшает упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, изменяет поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$), определяющую сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, оксид бора, ИК-спектроскопия поглощения, комбинационное рассеяние света, компьютерное моделирование.

1. Введение

Подход к получению номинально чистых кристаллов LiNbO_3 с применением флюса B_2O_3 является сравнительно новым и малоизученным. При определенных концентрациях B_2O_3 можно выращивать кристаллы высокой композиционной однородности (близкой к таковой для конгруэнтных кристаллов). В то же время, по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ близки к кристаллу стехиометрического состава, но обладают значительно меньшим эффектом фоторефракции [1, 2]. При этом не вполне ясно, какие именно особенности структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ повышают их композиционную однородность и уменьшают эффект фоторефракции. Несмотря на высокое содержание B_2O_3 в шихте (до $\approx 2,0$ мол.%), концентрация бора в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ составляет $\sim 4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ мол.% B_2O_3 , т.е. находится на уровне следовых количеств многочисленных металлических примесей [1, 2]. Катион B^{3+} имеет малый размер ионного радиуса ($0,15 \text{ \AA}$, ионные радиусы Li^+ и $\text{Nb}^{5+} = 0,76$ и $0,64 \text{ \AA}$, соответственно [3]), поэтому октаэдрическая координация иона B^{3+} по кислороду в структуре кристалла ниобата лития (как у ионов Li^+ , Nb^{5+} и ионов легирующих металлов) невозможна, т.е. ион B^{3+} не может встраиваться в кислородные октаэдры O_6 структуры.

2. Постановка задачи

В данной работе с целью выяснения возможных мест локализации иона B^{3+} выполнено моделирование электростатического взаимодействия точечных зарядов в структуре кристалла $LiNbO_3:B$, содержащего малые концентрации элемента B^{3+} в составе группы $[BO_3]^{3-}$.

3. Результаты и обсуждение

Расчёт суммарной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов U [эВ] кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития (Li^+ , Nb^{5+} , O^{2-}) с B^{3+} , рассматриваемым в sp^2 -гибридном состоянии в составе плоских треугольников $[BO_3]^{3-}$ был выполнен с использованием потенциала:

$$U = k \cdot q_1 \cdot q_2 / r_{12}, \quad (1)$$

где q_1 и q_2 – заряды в долях заряда электрона, r_{12} – расстояние между центрами взаимодействующих зарядов [Å], $k = 14,41971$ эВ·Å.

Рассмотренная нами система (кластер), состоящая из двух катионов Li^+ , двух катионов Nb^{5+} , одного катиона B^{3+} и двадцати анионов кислорода O^{2-} не является электронейтральной. Мы рассматриваем только кластер, состоящий из шести кислородных октаэдров O_6 , «вырванных» из большой электронейтральной системы с целью изучения тенденции изменения энергии взаимодействия элемента B^{3+} с окружающим его фрагментом структуры кристалла $LiNbO_3$ в зависимости от позиционирования B^{3+} в тетраэдрических пустотах. Изучение взаимодействия бора в большем фрагменте структуры нецелесообразно, поскольку в рамках работы рассматривается электростатическое взаимодействие точечных зарядов, для которого характерно сильное уменьшение вклада энергии с расстоянием. Позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} в октаэдрах соответствуют структуре сегнетоэлектрической фазы $LiNbO_3$: литий смещён к нижней кислородной плоскости, ниобий – к верхней кислородной плоскости [4]. За основу расчётов были взяты структурные данные конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ [5]. В работе смоделированы два процесса. В первом случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента B^{3+} с фрагментом структуры конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ (6 октаэдров O_6). При этом координаты фрагмента структуры соответствуют координатам базиса ячейки, изменяющимся с ростом температуры, но с неизменными параметрами решётки: a и c равные 5,1489 Å и 13,8631 Å, соответственно [4]. Во втором случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента B^{3+} с тем же фрагментом структуры $LiNbO_3$, но с различными параметрами решётки a и c . Для этого была произведена нормировка

параметров ячейки по температуре 297 К [6]. По причине аналогичных результатов, полученных при моделировании в первом и втором случаях, в дальнейшем будут обсуждаться только данные эксперимента с постоянными параметрами a и c .

Фрагмент структуры (6 кислородных октаэдров), взятый для моделирования, представлен на рис. 1. Нами рассматривались 7 возможных расположений катиона бора: в центрах тетраэдрических граней первого и второго октаэдрических слоёв, граничащих с соответствующими октаэдрами (литиевым, ниобиевым и вакантным), а также в плоскости кислородной тройки, разделяющей октаэдрические слои. При этом в расчётах не учитывалось замещение лития ниобием. Максимальное значение энергий для обоих случаев соответствует нахождению катиона бора в составе группы $[BO_3]^{3-}$, граничащей с ниобиевыми октаэдрами. Для остальных возможных расположений бора сумма энергии кулоновского взаимодействия значительно ниже, что может рассматриваться как теоретически возможное расположение катионов B^{3+} в структуре кристалла.

Рис. 1. Ниобиевый (Nb_1), литиевый (Li_1) и вакантный (V_1) кислородные октаэдры структуры кристалла $LiNbO_3$, образующие тетраэдрическую пустоту. Второй слой кислородных октаэдров (Nb_2 , Li_2 , V_2) расположен выше.

Влияние бора, находящегося в тетраэдрической грани, на точечные заряды вне рассматриваемой системы нами не учитывалось, поскольку с расстоянием это влияние будет существенно уменьшаться. Необходимо отметить, что катион бора, встраиваясь в тетраэдрические пустоты структуры кристалла в процессе роста, привносит в систему избыточный положительный заряд. При этом для достижения минимума энергии системы бору будет выгодно занять позиции, прежде всего, в тетраэдрических пустотах, граничащих с литиевыми или с вакантными октаэдрами, либо в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-

октаэдрические слои. Образование точечных дефектов Nb_{Li} , при нахождении бора в тетраэдрической грани будет маловероятным, поскольку в данном случае это приведёт к росту суммарной энергии из-за высокой локализации положительных зарядов. Таким образом, согласно расчётам, нахождение бора в структуре кристалла может препятствовать образованию глубокой ловушки электронов – Nb_{Li} , как минимум в пределах рассматриваемой нами системы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что флюс B_2O_3 оказывает заметное комплексное влияние на структурные особенности монокристаллов $LiNbO_3$. Флюс B_2O_3 определенным образом структурирует расплав, изменяя микроскопические механизмы кристаллизации, и, тем самым, выравнивает и приближает к единице коэффициенты распределения лития и ниобия в кристалле $LiNbO_3:B$. Кроме того, он уменьшает образование точечных дефектов Nb_{Li} , по меньшей мере, на количество катионов B^{3+} , встроившихся в тетраэдрические пустоты структуры, соответствующих концентрации бора в кристалле $LiNbO_3:B$ ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %).

В системе $Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$ отсутствуют области гомогенности бора и его соединений с ниобатом лития [7], и единственной кристаллизующейся фазой должен быть только $LiNbO_3$ конгруэнтного состава. Однако, по причине связывания в расплаве соответствующего состава избытка ниобия бором, происходит увеличение доли лития в структуре растущего кристалла, что приближает структуру кристаллов $LiNbO_3:B$ к структуре стехиометрического кристалла. Это подтверждают данные спектроскопии КРС и ИК-поглощения: ширины линий в спектрах КРС и ИК-поглощения кристаллов $LiNbO_3:B$ меньше соответствующих ширин линий в спектре конгруэнтного кристалла и близки к таковым в спектре стехиометрического кристалла [1, 2]. В то же время, увеличение содержания лития дополнительно подтверждается расчётом концентрации Li_2O в выращенных кристаллах по росту температуры Кюри для $LiNbO_{3\text{ конг}}$ и $LiNbO_3:B$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) – 1145 и 1189°C, соответственно [1].

В кристаллах $LiNbO_3$, выращенных с применением флюса B_2O_3 , согласно данным спектроскопии КРС, наблюдается повышенное упорядочение структурных единиц катионной подрешётки [1]. Бор не входит в кислородные октаэдры кристалла $LiNbO_3$, но, входя в малых количествах в тетраэдрические пустоты кристалла, согласно нашим расчетам, изменяет длины $\langle O-O \rangle$ связей, тем самым изменяя размеры кислородных октаэдров O_6 и распределение катионов Nb^{5+} и Li^+ по октаэдрам. Вследствие чего в кристалле устанавливается более

энергетически выгодное распределение катионов по октаэдрам, при котором порядок расположения катионов вдоль полярной оси повышается. Действительно, анионная подрешётка структуры кристалла $LiNbO_3:B$ оказывается более искажённой (кислородные октаэдры менее совершенны) по сравнению с подрешёткой конгруэнтного кристалла и при этом поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($Me - Li, Nb$), определяющая нелинейно-оптические свойства кристалла, изменяется [1, 8].

4. Заключение

Расчётами установлено, что элемент бор может встраиваться в грани кислородных тетраэдров кристаллической структуры $LiNbO_3$, граничащие с литиевым или с вакантным кислородными октаэдрами, либо встраиваться в кислородную плоскость, разделяющую кислородно-октаэдрические слои. Следовые количества бора в структуре кристалла $LiNbO_3:B$, по-видимому, подчиняясь определённому механизму встраивания в кислородные тетраэдры, подобно пороговым механизмам для легирующих металлов, приносят в систему дополнительный положительный заряд, тем самым предотвращая образование точечных дефектов Nb_{Li} . С другой стороны, встраиваясь в кислородные тетраэдры, бор заметно искажает анионный каркас структуры кристалла и изменяет поляризуемость кислородных октаэдров, которая определяет нелинейно-оптические свойства кристалла. Причем, при искажении октаэдров O_6 одновременно происходит упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Таким образом, в работе впервые показано, что элемент бор, локализуясь в тетраэдрических пустотах в следовых количествах, оказывает многоэтапное и комплексное влияние на структурные и оптические свойства кристалла $LiNbO_3$. При этом номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$, выращенные из шихты содержащей бор, по составу и отчасти по вторичной структуре приближаются к стехиометрическим кристаллам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).

Библиографический список:

1. **Sidorov, N.V.** Structural features, physicochemical, and optical characteristics of lithium niobate crystals grown from boron-doped melts / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, R.A. Titov, M.N. Palatnikov // Technical Physics. – 2018. – V. 63. – I. 12. – P. 1762-1770. DOI: 10.1134/S1063784218120198.
2. **Sidorov, N.V.** Photovoltaic fields and the secondary structure of nominally pure lithium niobate crystals grown from a boron-doped furnace charge / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, R.A. Titov, M.N. Palatnikov // Technical Physics. – 2020. – V. 90. – I. 4. – P. 652-659. DOI:

10.1134/S1063784220040192.

3. **Shannon, R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. 32. – I. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

4. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.

5. **Abrahams, S.C.** Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24 ° and 1200 °C / S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, J.M. Reddy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – I. 6-7. – P. 1019-1026. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90074-6.

6. **Lehnert, H.** A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric $LiNbO_3$ / H. Lehnert, H. Boysen, F. Frey, et. al. // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1997. – V. 212. – I. 10. – P. 712-719. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712.

7. **Can, H.** Subsolidus phase relations and the crystallization region of $LiNbO_3$ in the system $Li_2O-B_2O_3-Nb_2O_5$ / H. Can, W. Shichao, Y. Ning // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 502. – I. 1. – P. 211-214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.146.

8. **Abdi, F.** Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals / F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, et. al. // *Applied Physics B*. – 1999. – V. 68. – I. 5. – P. 795-799. DOI: 10.1007/s003400050706.

References:

1. **Sidorov, N.V.** Structural features, physicochemical, and optical characteristics of lithium niobate crystals grown from boron-doped melts / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, R.A. Titov, M.N. Palatnikov // *Technical Physics*. – 2018. – V. 63. – I. 12. – P. 1762-1770. DOI: 10.1134/S1063784218120198.

2. **Sidorov, N.V.** Photovoltaic fields and the secondary structure of nominally pure lithium niobate crystals grown from a boron-doped furnace charge / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, R.A. Titov, M.N. Palatnikov // *Technical Physics*. – 2020. – V. 90. – I. 4. – P. 652-659. DOI: 10.1134/S1063784220040192.

3. **Shannon, R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. 32. – I. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

4. **Kuz'minov, Yu.S.** Elektroopticheskie i nelineino-opticheskie kristall niobata litiya [Electrooptical and nonlinear optical lithium niobate crystal] / Yu.S. Kuz'minov. – М.: Nauka, 1987. – 264 p. (In Russian).

5. **Abrahams, S.C.** Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24 ° and 1200 °C / S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, J.M. Reddy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – I. 6-7. – P. 1019-1026. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90074-6.

6. **Lehnert, H.** A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric $LiNbO_3$ / H. Lehnert, H. Boysen, F. Frey, et. al. // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1997. – V. 212. – I. 10. – P. 712-719. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712.

7. **Can, H.** Subsolidus phase relations and the crystallization region of $LiNbO_3$ in the system $Li_2O-B_2O_3-Nb_2O_5$ / H. Can, W. Shichao, Y. Ning // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 502. – I. 1. – P. 211-214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.146.

8. **Abdi, F.** Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals / F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, et. al. // *Applied Physics B*. – 1999. – V. 68. – I. 5. – P. 795-799. DOI: 10.1007/s003400050706.

SIMULATION OF STRUCTURE OF LiNbO_3 CRYSTALS GROWN WITH USING OF
 B_2O_3 FLUX

R.A. Titov, V.M. Voskresenskiy, N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, 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/2020.12.206

Abstract: It is shown that the B^{3+} element is able to incorporate into the facets of oxygen tetrahedra of LiNbO_3 crystal structure ($[\text{BO}_3]^{3-}$ group) in a trace amounts ($\approx 10^{-4}$ wt. %). In this case, boron noticeably distorts the anion sublattice of the crystal, changing the lengths of the $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$ bonds, increasing the ordering of structural units of the cation sublattice. At the same time, boron changes the polarizability of the oxygen-octahedral MeO_6 clusters ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$) which determines the ferroelectric and nonlinear optical properties of the crystal.

Keywords: single crystal, lithium niobate, boron oxide, infrared absorption, Raman spectroscopy, computer simulation.

Титов Роман Алексеевич – аспирант 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 – старший инженер сектора 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»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник 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»

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник сектора 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., главный научный сотрудник 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»

Roman A. Titov – postgraduate student, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Vyacheslav M. Voskresenskiy – Senior Engineer 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»

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, 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»

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Senior Researcher 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., 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: 09.06.2020; после рецензирования/revised: 20.06.2020; принята/accepted 01.07.2020.