

## Математическое моделирование кластерообразования в кристаллах ниобата лития

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

*Выполнено исследование процессов кластеризации в сегнетоэлектрической фазе стехиометрического кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ). Показано, что наиболее выгодным по энергии оказывается кластер с соотношением  $\text{Li/Nb} \approx 0,945$ , что близко к соотношению лития к ниобию в конгруэнтном кристалле. Обнаружено, что кластер стехиометрического состава не может существовать из-за потери электронейтральности. В результате выполненного компьютерного моделирования установлены особенности кристаллической структуры при формировании энергетически равновесных дипольных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), а именно, существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением  $\text{Li/Nb}$ .*

*Ключевые слова:* ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели, дефекты подрешетки, монокристаллы, сегнетоэлектрики.

### Введение

Современные технологии создания монокристаллических материалов и исследования тонких особенностей их структуры, существенно влияющих на качество физических характеристик, требуют дополнения физического эксперимента виртуальным, а именно, компьютерным моделированием микро- и наноструктур и их эволюции при изменении состава кристалла. В этом случае компьютерное моделирование оказывается незаменимым при подборе и оптимизации физических параметров материалов под заданное приложение.

Весьма актуально компьютерное моделирование образования и структурных искажений дипольных кислородно-октаэдрических кластеров в кристаллах ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ . Это имеет важное практическое значение, поскольку с его помощью возможно достаточно просто и наглядно

исследовать строение кластеров, оказывающее влияние на величину дипольного момента, спонтанную поляризацию и другие сегнетоэлектрические характеристики. На основании данных компьютерных расчетов становится возможным спрогнозировать физические характеристики кристалла при изменении стехиометрии (отношения  $\text{Li/Nb}$ ), легировании, изменении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки.

Основной задачей данной работы была оценка кластеро- и дефектообразования в катионной подрешетке при изменении отношения  $\text{Li/Nb}$  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, т. е. в кристаллической матрице.

### Теоретические и экспериментальные основы

Ниобат лития – нестехиометрическая фаза переменного состава со структурой кислородно-октаэдрического типа и широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. Ниобат лития находит разнообразное применение в современной электронной и оптической технике. При кристаллизации в условиях, далеких от термодинамического равновесия, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  могут образовываться доменные структуры микронных и субмикронных размеров [1–4], тип и размерность которых в основной степени влияют на физические характеристики материалов на основе моно-

---

Стародуб Ольга Ростиславна, с.н.с., к.х.н.  
Воскресенский Вячеслав Михайлович, м.н.с.  
Сидоров Николай Васильевич, зав. сектором, д.ф.-м.н.  
Палатников Михаил Николаевич, зав. лаб., д.х.н.  
Институт химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья (ИХТРЕМС) КНЦ РАН.  
Россия, 184209, Мурманская область, г. Апатиты,  
Академгородок, 26а.  
Тел. 8(81555) 79-297. E-mail: ol\_star@mail.ru;  
voskr\_vm@chemy.kolasc.net.ru; sidorov@chemy.kolasc.net.ru;  
palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2018 г.

---

© Стародуб О. Р., Воскресенский В. М., Сидоров Н. В.,  
Палатников М. Н., 2018

кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [5]. Характерной особенностью кристалла является и то, что его сегнетоэлектрические и нелинейнооптические характеристики определяются, главным образом, деформацией октаэдров  $\text{VO}_6$  и состоянием дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки (В – основной ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Li}^+$ ) или примесный катион). При изменении состава катионной подрешетки (путем изменения отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  или легированием) происходит деформация октаэдров  $\text{VO}_6$  и изменение порядка чередования основных ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ), 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]. В этом случае прямое экспериментальное исследование их структуры (особенно наноразмерных кластеров) и динамики их развития в зависимости от состава кристалла существенно затруднено.

Ранее, в работе [7], 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. При ассоциации точечных дефектов (основных и примесных катионов, находящихся не в своих позициях) могут образовываться кислородно-октаэдрические кластеры, размер которых составляет несколько элементарных ячеек (нано-объекты) [4, 8]. Они, как и точечные дефекты катионной подрешетки, также 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, 6, 8].

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), который дал 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.

### Структура кристалла ниобата лития

Кристалл относится к пространственной группе  $R3c$  ( $C3v$ ) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [1, 2]. Основу структуры кристалла составляют слегка деформированные кислородные октаэдры  $\text{NbO}_6$ , соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра (структура псевдоильменита). Кислородные октаэдры в структуре располагаются винтообразно, вдоль положительного направления полярной оси кристалла, совпадающей с кристаллофизической осью  $Z$ . В сегнетоэлектрической фазе подрешетка катионов лития и ниобия смещена относительно центров октаэдров, что приводит к понижению локальной симметрии кристалла с  $3m$  до  $3$  [2, 5].

Октаэдрические пустоты структуры кристалла ниобата лития только на две трети заполнены катионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  (или примесными катионами), а остальные октаэдры остаются вакантными [5, 9]. Последовательность расположения катионов и вакансий вдоль полярной оси в идеальном кристалле стехиометрического состава ( $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$ ) следующая: ..., Li, Nb, вакансия, Li, Nb, вакансия, ... [1, 13]. Но классические дифракционные методы исследования не учитывают кластерообразования внутри структуры, которое приводит к формированию микро и наноструктур фрактального типа, оказывающих существенное влияние на физические характеристики материала.

### 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. 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  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  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

Предыдущие расчеты кластеров в ниобате лития подробно рассмотрены в статьях [7, 14]. Для расчета также использована программа KeClast. С её помощью моделируются дефекты непосредственно в структуре кластеров. Данные для расчетов 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.

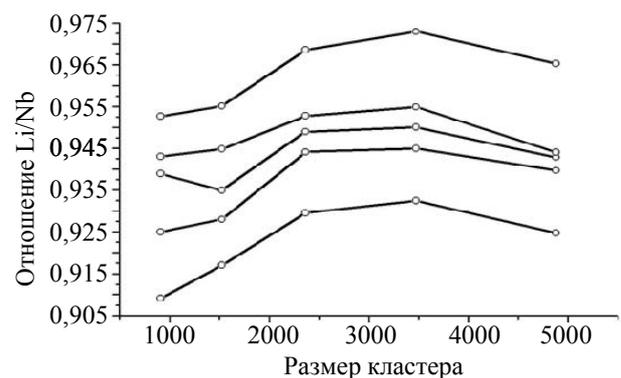


Рис. 1. Зависимость соотношения  $\text{Li/Nb}$  от размера кластера в кислородных октаэдрах. Снизу вверх заданное соотношение:  $\text{Li/Nb} = 0,960$ ,  $\text{Li/Nb} = 0,975$ ,  $\text{Li/Nb} = 0,978$ ,  $\text{Li/Nb} = 0,980$ ,  $\text{Li/Nb} = 1,000$ .

Для расчета полной энергии кластера использовались потенциал кулоновского притяжения и потенциал Борна-Майера, который аппроксимирует ионное парное обменное взаимодей-

ствии. 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.

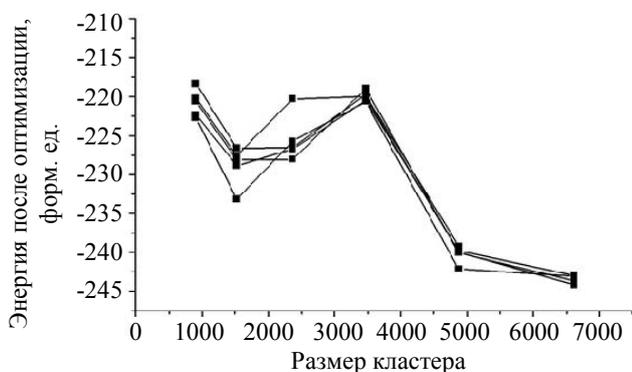


Рис. 2. Зависимость уровня энергии от размера кластера в кислородных октаэдрах. Снизу вверх заданное соотношение:  $Li/Nb = 0,960$ ,  $Li/Nb = 0,975$ ,  $Li/Nb = 0,978$ ,  $Li/Nb = 0,980$ ,  $Li/Nb = 1,000$ .

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 наблюдается при всех соотношениях  $Li/Nb$  и хорошо просматривается на графике (рис. 1). Однако при этих же размерах кластера наблюдается максимум энергии (рис. 2), то есть максимум по соотношению  $Li/Nb$  является наименее выгодным по энергетическим параметрам. Резкое падение энергии происходит после увеличения размера кислородно-октаэдрического кластера до 3500 октаэдров. До этого раз-

мера в кластере происходит насыщение катионами лития, что даёт 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

Примененный в работе подход к расчету кластеров в структуре кристалла ниобата лития 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. Из расчётов также видно, 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. При этом расчет кластера, включающего примерно 3500 ионов, приводит к максимальному соотношению  $Li/Nb$ , которое одновременно является наименее энергетически выгодным. Расчет кластеров, размер которых превышает 3500 ионов, обнаруживает резкое уменьшение их энергии. Из полученных графиков (рис. 1 и 2) видно, что наиболее энергетически выгодными являются кластеры размером порядка 7000 ионов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. – М.: Наука. 1987.
2. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.: МИСИС, 2000.
3. Гапонов А. Ю., Сюй А. В., Максименко В. А. // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. 2013. Т. 1. С. 224.
4. Смирнова А. Н., Азанова И. С., Геродовский М. М., Первадчук В. П., Кичигин В. И., Петухов И. В., Батурин И. С. // Вестник пермского университета. Сер. Физика. 2013. № 2(24). С. 76.
5. Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Mishina E. D., Lavrov S. D., Volk T. R. // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 105. No. 14. P. 142901.
6. Черная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612.

7. Воскресенский В. М., Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Маврин Б. Н. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 246.
8. Schröder Mathias, Haußmann Alexander, Thiessen Andreas, Soergel Elisabeth, Woike Theo, Eng Lukas M. // *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22. Issue 18. P. 3936.
9. Donnerberg H., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer O. F. // *Physical Review B*. 1989. Vol. 40. No. 17. P. 11909.
10. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1994. Vol. 55. No. 2. P. 145.
11. Лобов Д. В. Структура наноразмерных частиц минералов по данным компьютерного и рентгенографического экспериментов: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2005.
12. Федорова Е. П., Алешина Л. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А., Калинин В. Т., Воскресенский В. М. // *Неорганические материалы*. 2010. Т. 46. № 2.
13. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photo-refraction and ferroelectric switching*. – Springer, 2008.
14. Воскресенский В. М., Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 200.

PACS: 07.05.Tp

## Mathematical modeling of cluster formation in lithium niobate crystals

*O. R. Starodub, V. M. Voskresensky, N. V. Sidorov, and M. N. Palatnikov*

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (ICTREMRM KSC RAS)  
26a Academgorodok, Apatity, Murmansk Region, 184209, Russia  
E-mail: ol\_star@mail.ru

*Received February 22, 2018*

***The study of clustering processes in the ferroelectric phase of a stoichiometric lithium niobate crystal (LiNbO<sub>3</sub>) is performed. It is shown that the cluster with the ratio Li/Nb ≈ 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 the cluster of stoichiometric composition can not exist because of a loss of electroneutrality. It was established as a result of the computer simulation of the crystal structure features in the formation of energetically equilibrium dipole oxygen-octahedral clusters in the ferroelectric phase of the lithium niobate crystal (LiNbO<sub>3</sub>), that there is an optimal relationship between the cluster energy, its size and the Li/Nb ratio.***

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

### REFERENCES

1. Yu. S. Kuzminov, *Electrooptical and Nonlinear Optical Crystals of Lithium Niobate*. (Moscow, Nauka; 1987) [in Russian].
2. A. A. Blistanov, *Crystals of quantum and nonlinear optics*. (Moscow, MISIS, 2000) [in Russian].
3. A. Yu. Gaponov, A. V. Syui, and V. A. Maksimenko, *Nauchno-Tekhnich. Sotrudnich. APR Stran v 21 Stoletii* **1**, 224 (2013).
4. A. N. Smirnova, I. S. Azanova, M. M. Nerodovskiy, V. P. Pervadchuk, V. I. Kichigin, I. V. Petukhov, and I. S. Baturin, *Bulletin of Perm University. Series: Physics*. No. 2(24), 76 (2013).
5. L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, E. D. Mishina, S. D. Lavrov, and T. R. Volk, *Appl. Phys. Lett.* **105** (14), 142901 (2014).
6. T. S. Chernaya, T. R. Volk, I. A. Verin, and V. I. Simonov, *Crystallogr. Rep.* **53** (4), 573 (2008).
7. V. M. Voskresenskii, O. R. Starodub, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, and B. N. Mavrin, *Crystallogr. Rep.* **56** (2), 221 (2011).
8. Mathias Schröder, Alexander Haußmann, Andreas Thiessen, Elisabeth Soergel, Theo Woike, Lukas M. Eng, *Advanced Functional Materials* **22** (18), 3936 (2012).
9. H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, and O. F. Schirmer, *Physical Review B*. **40** (17), 11909 (1989).
10. N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, and E. Born, *J. Phys. Chem. Solids*. 1994. **55** (2), 145 (1994).
11. D. V. Lobov, Extended Abstract of Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics (Petrozavodsk State Univ., Petrozavodsk, 2005) [in Russian].
12. E. P. Fedorova, L. A. Aleshina, N. V. Sidorov, P. G. Chufyrev, A. A. Yanichev, V. T. Kalinnikov, and V. M. Voskresensky, *Inorganic Materials* **46** (2), 247 (2010).
13. T. Volk and M. Wohlecke, *Lithium niobate. Defects, photorefracton and ferroelectric switching*. (Springer, 2008).
14. V. M. Voskresenskii, O. R. Starodub, N. V. Sidorov, and M. N. Palatnikov, *Crystallogr. Rep.* **62** (2), 205 (2017).