

Научная статья

УДК 543.422.3:546.34:548.4:548.55:004.942

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.016

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Ольга Ростиславна Стародуб¹, Николай Васильевич Сидоров², Михаил Николаевич Палатников³

^{1, 2, 3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*o.starodub@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9035-881X>*

²*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

В рамках полуклассического атомистического подхода и разработанной нами модели на основе кислородных октаэдров было выполнено компьютерное моделирование процессов упорядочения структурных единиц, происходящих при образовании в номинально чистых и легированных кристаллах энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в кристалле ниобата лития (LiNbO_3) с разным отношением Li/Nb . Показано, что существует энергетически выгодный, имеющий оптимум энергии, размер кластера, внутри которого организуется определённая структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла. Определено также, что из-за потери электронейтральности кластер строго стехиометрического состава не может существовать.

Ключевые слова:

ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели, точечные дефекты катионной подрешётки, монокристаллы, сегнетоэлектрики

Для цитирования:

Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. Компьютерное моделирование состояния дефектной структуры кристалла ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 95–99. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.016

Original article

COMPUTER SIMULATION OF THE STATE OF THE DEFECT STRUCTURE OF A LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

Olga R. Starodub¹, Nikolay V. Sidorov², Mikhail N. Palatnikov³

^{1, 2, 3}*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, Apatity, Russia*

¹*o.starodub@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9035-881X>*

²*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

Within the framework of the semiclassical atomistic approach and our model based on oxygen octahedrons, we performed computer simulation of the processes of ordering of structural units that occur during the formation of energetically equilibrium oxygen-octahedral clusters in nominally pure and doped crystals in a lithium niobate (LiNbO_3) crystal with different Li/Nb ratio. It is shown that there is an energetically favorable size of a cluster, having an energy optimum, within which a certain structure is organized, tending to the structure of a congruent crystal. It was also determined that, due to the loss of electroneutrality, a cluster of strictly stoichiometric composition cannot exist.

Keywords:

lithium niobate, modeling, clusters, vacancy models, point defects of the cationic sublattice, single crystals, ferroelectrics

For citation:

Starodub O. R., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Computer simulation of the state of the defect structure of a lithium niobate crystal // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 95–99. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.016

Монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) — один из наиболее востребованных современных нелинейно-оптических материалов. Кислородно-октаэдрическая структура кристалла ниобата лития, как фазы переменного состава, позволяет эффективно регулировать его физические свойства путём

варьирования состава, который можно изменять либо путем изменения величины $R = \text{Li}/\text{Nb}$, либо путем легирования как металлическими, так и неметаллическими катионами [1, 2]. Многочисленные точечные дефекты катионной подрешетки в виде катионов и вакансий (V) располагаются в структуре кристалла LiNbO_3 вдоль полярной оси (Nb_{Li} , Nb_{V} , V_{Li} и др.) не равномерно, а ассоциируются в кластеры, размеры которых могут достигать несколько десятков элементарных ячеек. Такие крупные кластеры из точечных дефектов формируют особенности спонтанной поляризации и поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (где Me — Nb^{5+} , Li^+ , V, примесный катион), определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла LiNbO_3 . Особенности формирования кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в структуре кристалла LiNbO_3 в настоящее время являются предметом интенсивных исследований, поскольку именно они оказывают существенное влияние на такие практически значимые физические характеристики, как композиционная однородность кристалла и его стойкость к повреждению лазерным излучением [3]. Основными точечными дефектами, оказывающими влияние на фотоиндуцированное изменение показателя преломления (эффект фоторефракции — optical damage), являются катионы ниобия, расположенные в позициях катионов лития (Nb_{Li}), являющиеся глубокими электронными ловушками [2, 4, 5]. Легирование катионами с постоянной валентностью, как и увеличение отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$, уменьшает в кристалле концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} [2, 4]. Легирование кристалла ниобата лития является наиболее эффективным способом изменения физико-химических и, прежде всего, оптических свойств кристалла. Так, легирование редкоземельными элементами улучшает эмиссионные свойства кристаллов, что важно для осуществления лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов и преобразования частоты лазерного излучения.

В настоящее время эффективным способом исследования особенностей расположения (в том числе особенностей кластеризации) основных и примесных катионов вдоль полярной оси кристалла LiNbO_3 является компьютерное моделирование в сочетании с экспериментальными данными дифракционных (полнопрофильный рентгеноструктурный анализ, метод Ритвельда) и динамических (комбинационное рассеяние света, электронный парамагнитный резонанс) методов исследования структуры вещества. При этом необходимо решать две взаимосвязанные задачи: определение порядка расположения катионов вдоль полярной оси кристалла и определение геометрии кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 .

В данной работе, опираясь на данные рентгеноструктурного анализа кристалла LiNbO_3 , легированного эрбием [6], выполнено моделирование особенностей формирования кластеров ErO_6 . Полученные нами расчетные данные приведены в таблице.

Энергия кластера до и после оптимизации

Исходное отношение Li/Nb	Конечное отношение Li/Nb		Энергия до оптимизации		Энергия после оптимизации	
	БК	ЛК	БК	ЛК	БК	ЛК
0,92	0,885390	0,897816	-130,1501	-217,5270	-241,8938	-250,7727
0,95	0,911545	0,923972	-128,2540	-215,8165	-241,9212	-249,1462
0,96	0,922278	0,933481	-128,23	-213,6450	-242,8900	-248,3951
0,97	0,937434	0,948517	-126,7215	-213,8088	-243,5790	-247,7550
0,98	0,944850	0,955373	-119,02	-214,8086	-246,2900	-250,5516
1,00	0,965041	0,976307	-124,2239	-214,3362	-242,5227	-252,0593

Примечание. БК — кристалл без примесных ионов; ЛК — кристалл, легированный ионом $3+$.

Из приведенных данных видно значительное искажение в легированных кристаллах по сравнению с номинально чистыми кристаллами кислородных октаэдров O_6 , а также порядка чередования катионов вдоль полярной оси. На основе этих данных рассчитывались координаты ионов в кластере с использованием элементарной гексагональной ячейки кристалла ниобата лития, состоящей из 30 ионов. Для моделирования были рассмотрены кластеры с разным отношением Li/Nb (от 0,92 до 1,00), а также с разным процентным содержанием эрбия (5, 7 и 10 мольных процентов). Полученные гексагональные координаты с помощью разработанного нами программного пакета были переведены в декартовы координаты и оттранслированы на объем моделируемых кластеров (порядка семи тысяч ионов). При этом кластер строится на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, что даёт определённые преимущества. Прежде всего,

при таком подходе, предотвращается разорванность кислородных октаэдров по краям модельного кластера, а также сохраняется его электронейтральность. К тому же разработанный нами специальный пакет программ учитывает искажения кислородных октаэдров и переводит их в состояние с наименьшей энергией методами молекулярной динамики. При этом используются различные потенциалы, в том числе потенциал Букингема. Заброс ионов в кислородные октаэдры проводится случайным порядком с использованием вихря Мерсена.

На втором этапе работы модельный кластер пропускается через программу KeKlast, которая минимизирует энергию кластера, удаляя так называемые критические атомы [7]. Входными параметрами для программы KeKlast являются виды и заряды ионов, а также координаты ионов. При минимизации энергии кластера применялся механизм пошаговой оптимизации критических атомов. Удаление критических атомов продолжается до тех пор, пока уменьшается энергия исследуемого кластера. Из кластера удаляется ион с самой высокой энергией, и энергия кластера пересчитывается заново. Сравниваются энергии до и после удаления иона. Если суммарная энергия оказывается меньше, значит, кластер стал более устойчивым. В противном случае удалённый ион возвращается в систему, и мы переходим к следующему критическому иону. Расчёт производится до тех пор, пока не будут удалены все критические ионы, позволяющие минимизировать энергию кластера. На этом этапе моделируются точечные дефекты в структуре кластера и уточняется отношение Li/Nb [8].

Инновацией в расчётах является то, что моделирование ведётся на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, что улучшило качество модели, поскольку реальный кристалл растёт октаэдрами (кластерами MeO_6), а не элементарными ячейками. Применение элементарных ячеек изначально несёт в себе следующие недостатки: 1) структура кластера разывается по октаэдрам, при этом в разорванных частях октаэдров остаются добавочные катионы лития и ниобия, которых нет в реальных кристаллах, что приводит к несоблюдению электронейтральности стехиометрического кристалла, не наблюдаемой в реальном кластере; 2) начальным вариантом берется стехиометрическое соотношение $\text{Li/Nb} = 1$ при трансляции элементарных ячеек, поэтому после минимизации состав кластера оказывается весьма близким к стехиометрическому, не включающему в себя структурные дефекты вида Nb_{Li} , Li_{Nb} и т. д. К стехиометрическому соотношению привязан и заброс катионов, поэтому в рамках трансляции элементарных ячеек сложно сравнить расчёты с механизмами вакансионных моделей.

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 было определено, что стехиометрические кластеры существовать в своей идеальной форме не могут, так как соотношение $\text{Li/Nb} = 1$ приводит к потере электронейтральности кластера [8]. Оптимальным по энергии оказалось соотношение Li/Nb , соответствующее конгруэнтному кристаллу, что также подтверждается экспериментом. Кроме того, выяснилось, что существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением Li/Nb .

Использованный нами подход позволяет избежать потери электронейтральности кластера, разорванности октаэдров по краям исследуемой структуры, кроме того, нет необходимости в расчетах использовать обычно применяемые вакансионные сплит-модели [9–11]. Катионы Li^+ и Nb^{5+} , Er^{3+} и вакансии помещаются методом случайного заброса с использованием энергетического подбора каждой позиции: ион или вакансия забрасывается туда, где энергия кластера минимальна. Здесь ион или вакансия фиксируются, возможность замены ионом другого сорта невозможна. Данная итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров. Расчёт ведётся именно на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек. По умолчанию заброс производится в центр октаэдра, однако имеется возможность заброса ионов или вакансий в любую позицию внутри октаэдра. Данная итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров. Общее понижение энергии при введении примесного иона также обнаруживает большую упорядоченность легированного кристалла.

Предыдущие этапы расчётов кластеров в ниобате лития описаны в статьях [7, 8]. Разработанный нами специальный пакет программ позволяет учитывать как структурные точечные дефекты в катионной подрешетке типа Nb_{Li} , Nb_{V} , V_{Li} и др., так и искажения кислородных октаэдров O_6 , что дает возможность

уточнения расположения ионов в кислородных октаэдрах. При этом дефекты моделируются не по всему объему кристалла, а непосредственно в структуре кластеров.

В качестве входных параметров используются типы атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных [6]. Энергия кластеров рассчитывается с применением различных эмпирических и полуэмпирических потенциалов методами молекулярной динамики [7–9]. На основе проведенной минимизации энергии можно выполнить сравнительный анализ структур кислородно-октаэдрических кластеров в кристалле ниобата лития до и после оптимизации, а также оценить влияние примесного иона на упорядоченность структур кластера.

Расчеты показывают, что после оптимизации отношение Li/Nb снижается примерно на 0,35 у беспримесных кристаллов и на 0,3 у легированных. При увеличении соотношения Li/Nb немного снижается доля стехиометрической структуры в кластере. Полученная после оптимизации энергия беспримесного кластера имеет явно выраженный минимум как раз при соотношении, близком к конгруэнтному ($\text{Li/Nb} = 0,946$), что подтверждено экспериментальными данными о максимальной устойчивости беспримесных кристаллов с конгруэнтным соотношением.

Было проведено моделирование кластеров без легирующего иона с различным соотношением Li/Nb и моделирование кластеров с примесным ионом, имеющим заряд 3^+ , тоже с различными соотношениями Li/Nb . Количество примесных ионов было взято в соотношении десятой части к ионам лития. Проведенные нами расчёты с примесным ионом 3^+ обнаружили максимум энергии кластера при $R = \text{Li/Nb} = 0,946$ (конгруэнтный состав беспримесного кристалла) и резкое уменьшение энергии на выходе после минимизации при приближении отношения $R = \text{Li/Nb}$ к 1, что свидетельствует об упорядочении структуры кластера.

Таким образом, 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 . Однако при этих же размерах кластера наблюдается максимум энергии, то есть максимум по соотношению Li/Nb является наименее выгодным по энергетическим параметрам. Резкое падение энергии происходит после увеличения размера кислородно-октаэдрического кластера MeO_6 до 3500 октаэдров. До этого размера в кластере происходит насыщение катионами лития, что дает как увеличение отношения Li/Nb , так и максимум энергии. Полученные нами данные дают также основание полагать, что для получения максимально композиционно однородного кристалла LiNbO_3 легирование кристалла оптимальнее проводить при соотношении Li/Nb , близком к стехиометрическому.

Список источников

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. С. 264.
2. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. P. 250.
3. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // *Appl. Phys. Rew.* 2015. 2, 040602. doi:10.1063/1.4934203
4. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals / M. Schröder, A. Haußmann, A. Thiessen, et al. // *Advanced Functional Materials.* 2012. V. 22, Issue 18. P. 3936–3944.
5. Влияние кластерных дефектов переменного состава на оптические и радиационные характеристики оксидных кристаллов / С. Ф. Бурачас, А. А. Васильев, М. С. Ипполитов и др. // *Кристаллография.* 2007. Т. 52, № 6. С. 1124–1130.
6. Кадетова А. В., Палатников М. Н., Сидорова О. В. Структурные особенности кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными и щелочноземельными элементами // XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII): сб. тез. (Екатеринбург, 25–28 августа 2021 г.). Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2021. С. 112–113.
7. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования. / В. М. Воскресенский, О. Р. Стародуб, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин // *Кристаллография.* 2017. Т. 62, № 2. С. 200–204.
8. Влияние легирующего иона на процессы дефектообразования в моделируемых кластерах ниобата лития / О. Р. Стародуб, В. М. Воскресенский, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. под общ. ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова.* Тверь: Твер. гос. ун-т. 2020. Вып. 12. С.180–189. doi:10.26456/pcascnn/2020.12.180

9. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of crystal by nondestructive methods / L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, E. D. Mishina, S. D. Lavrov, T. R. Volk // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 105, I. 14. P. 142901-1–142901-4.
10. Computer-simulation studies of intrinsic defects in crystals / H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer // *Physical Review B*. 1989. V. 40, I. 17. P. 11909–11916.
11. Cation substitution models of congruent 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.

References

1. Kuz'minov Yu. S. *Elektroopticheskiy i nelinejnoopticheskiy kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka, 1987, 264 p. (In Russ.).
2. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, p. 250.
3. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, 2, 040602, doi:10.1063/1.4934203
4. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A. et al. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22, issue 18, pp. 3936–3944.
5. Burachas S. F., Vasil'yev A. A., Ippolitov M. S. et al. Vliyaniye klasternykh defektov peremennogo sostava na opticheskiye i radiatsionnyye kharakteristiki oksidnykh kristallov [Influence of cluster defects of variable composition on optical and radiation characteristics of oxide crystals]. *Kristallografiya* [Crystallography], 2007, vol. 52, no. 6, pp. 1124–1130. (In Russ.).
6. Kadetova A. V., Palatnikov M. N., Sidorova O. V. Strukturnyye osobennosti kristallov niobata litiya, legirovannykh redkozemel'nymi i shchelochnozemel'nymi elementami [Structural features of lithium niobate crystals doped with rare-earth and alkaline-earth elements]. *XXII Vserossiyskaya konferentsiya po fizike segnetoelektrikov (VKS-XXII): sb. tez.* [XII All-Russian Conference on Ferroelectric Physics (VKS-XXII): collection of abstracts] (Yekaterinburg, 25–28 August 2021 g.). Yekaterinburg, Ural'skiy federal'nyy universitet, 2021, pp. 112–113. (In Russ.).
7. Voskresenskii V. M., Starodub O. R., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Investigation of the Cluster Formation in Lithium Niobate Crystals by Computer Modeling Method. *Crystallography Reports*, 2017, vol. 62, issue 2, pp. 205–209.
8. Starodub O. R., Voskresenskiy V. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Vliyaniye legiruyushchego iona na protsessy defektoobrazovaniya v modeliruyemykh klasterakh niobata litiya [The influence of the doping ion on the processes of defect formation in simulated lithium niobate clusters]. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: mezhvuz. Sb. nauch. tr. pod obshchey redaktsiyey V. M. Samsonova, N. Yu. Sdobnyakova* [Physico-chemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials: inter-university. Sb. scientific. tr. under the general editorship V. M. Samsonova, N. Y. Sdobnyakova]. Tver, Tver State University, 2020, vol. 12, pp. 180–189. (In Russ.). doi:10.26456/pcascnn/2020.12.180
9. Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Mishina E. D., Lavrov S. D., Volk T. R. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of crystal by nondestructive methods. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, issue 14, pp. 142901-1–142901-4.
10. Donnerberg H., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer O. F. Computer-simulation studies of intrinsic defects in crystals. *Physical Review B*, 1989, vol. 40, issue 17, pp. 11909–11916.
11. Zotov N., Boysen H., Frey F. et al. Cation substitution models of congruent investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, vol. 55, issue 2, pp. 145–152.

Информация об авторах

О. Р. Стародуб — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

O. R. Starodub — Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher;

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Technology), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.