

# Расчет электронной поляризуемости ионов и параметров межсионного отталкивания в кристаллах $\text{LiNbO}_3$

© А.В. Яценко

Симферопольский государственный университет,  
95007 Симферополь, Украина  
E-mail: roton@ccssu.crimea.ua

(Поступила в окончательном виде 24 февраля 2000 г.)

Рассматривается методика расчета анизотропии электронной поляризуемости ионов  $\text{O}^{2-}$  в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках. Показано, что при смешанном ионно-ковалентном характере внутрискристаллических связей расчет поляризуемости в приближении независимых ионов приводит к неправильным результатам. Для сегнетоэлектрика  $\text{LiNbO}_3$  рассчитаны значения главных компонент тензора поляризуемости ионов  $\text{O}^{2-}$ , определено вероятное значение электронной поляризуемости ионов  $\text{Nb}^{5+}$ . На основании анализа устойчивости структуры  $\text{LiNbO}_3$  проведена проверка полученных данных.

В настоящее время широкое развитие получило компьютерное моделирование структуры и физических свойств веществ в монокристаллическом состоянии, основанное в первую очередь на анализе электростатических взаимодействий [1]. Этот метод эффективен лишь при наличии достаточно полной информации о величине эффективных зарядов ионов, их электронной поляризуемости и параметрах межсионного отталкивания, вызванного перекрытием электронных оболочек. Корректность этих данных особо существенна при изучении веществ с частично ковалентной связью, например, сегнетоэлектриков типа смещения, классическим представителем которых является ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$ .

Ранее для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  были рассчитаны поляризуемости ионов  $\text{Li}^+$  и кластеров  $(\text{NbO}_3)^-$  [2], а в [3] были получены значения поляризуемости всех ионов, входящих в структуру:  $\alpha_{\text{Li}} = 0.03 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.945 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{\text{O}} = 1.976 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . Расчеты проводились в приближении изотропии поляризуемости ионов. Однако известно, что в монокристаллах ниобата лития (оптический диапазон) поляризуемость связей  $(\text{Nb}-\text{O})$  нелинейна [4]. Электронные оболочки ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и ближайших ионов  $\text{O}^{2-}$  существенно перекрываются, что приводит к несферической симметрии внешних электронных оболочек ионов  $\text{O}^{2-}$ . Таким образом, электронная поляризуемость ионов  $\text{O}^{2-}$  должна описываться тензором 2-го ранга. Далее рассматривается методика расчета анизотропии электронной поляризуемости ионов в монокристаллических соединениях и проводится анализ устойчивости структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ .

## 1. Методика расчета

Рассмотрим действие на сегнетоэлектрический кристалл линейно поляризованной электромагнитной волны оптического диапазона. Если амплитуда электрической компоненты достаточно мала, то связь между напряженностью электрического поля световой волны  $\mathbf{E}$  и приращением поляризации кристалла  $\Delta\mathbf{P}$

определяется линейным приближением

$$\Delta P_k = \varepsilon_0(\varepsilon_k - 1)E_k, \quad (1)$$

где  $E_k$  и  $P_k$  — компоненты соответствующих векторов вдоль направления  $\mathbf{k}$ ,  $\varepsilon_k$  — диэлектрическая проницаемость кристалла. С другой стороны, приращение поляризации можно записать как

$$\Delta\mathbf{P} = \sum_{i=1}^S N_i \Delta\mathbf{p}_i, \quad (2)$$

где  $S$  — число сортов структурно-неэквивалентных ионов,  $N_i$  — объемная концентрация ионов  $i$ -го сорта,  $\Delta\mathbf{p}_i$  — индуцированное светом приращение электрического дипольного момента иона  $i$ -го сорта.

Расчет индуцированных дипольных моментов ионов в кристаллической решетке обычно выполняется итерационным методом. Уравнение первой итерации при изотропной поляризуемости ионов имеет вид

$$\Delta\mathbf{p}_i = \alpha_1 \left[ \mathbf{E}' + \sum_{j=1}^S \mathbf{E}_{ij}(\alpha_j \mathbf{E}') \right], \quad (3)$$

где  $\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \Delta\mathbf{P}/3\varepsilon_0$  — напряженность макроскопической компоненты внутрискристаллического поля, вызванного световой волной,  $\alpha_i$  — поляризуемость иона  $i$ -го сорта,  $\mathbf{E}_{ij}$  — локальное поле, создаваемое на ионе  $i$ -го сорта  $j$ -й дипольной подсистемой. Для ионов, находящихся на оси симметрии 3-го порядка,  $\mathbf{E}' \parallel \mathbf{E}_{ij}$ , и компоненты  $\mathbf{E}_{ij}$  в декартовой системе координат могут быть записаны следующим образом:

$$E_{ijk} = \frac{\alpha_j E'_k}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{m=1}^{M_j} \frac{3K_{ijm}^2 - R_{ijn}^2}{R_{ijm}^5} = \alpha_j E'_k D_{ijk}, \quad (4)$$

где  $k = x, y, z$ ;  $R_{ijm}$  — расстояние от выделенного иона  $i$ -го сорта до  $m$ -го иона  $j$ -го сорта,  $K_{ijm}$  —  $k$ -я компонента  $R_{ijm}$ ,  $M_j$  — количество ионов  $j$ -го сорта в выбранной области суммирования,  $D_{ijk}$  — соответствующая структурная сумма.

Если при расчете  $\Delta p_i$  ограничиться только первой итерацией, уравнение (3) можно покомпонентно разделить на  $E'_k$  и получить выражения для эффективных поляризуемостей  $(\alpha_{\text{эф}})_{ik}$  иона  $i$ -го сорта с учетом действия локального окружения

$$(\alpha_{\text{эф}})_{ik} = \frac{\Delta p_{ik}}{E'_k} = \alpha_i \left[ 1 + \sum_{j=1}^s \alpha_j D_{ijk} \right] \alpha_j b_{ik}. \quad (5)$$

Объединяя выражения (1)–(5), получаем уравнение Лорентц–Лоренца с поправкой на действие ближайшего дипольного окружения

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^s N_i b_{ik} \alpha_i, \quad (6)$$

где  $n_k$  — коэффициент преломления кристалла при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{K}$ . Подобный подход к расчету поляризуемостей был использован в [2].

При анизотропии поляризуемости ионов  $j$ -го сорта компоненты вклада в локальное поле на ионе  $i$ -го сорта (внешнее поле  $\mathbf{E}$  направлено по оси  $\mathbf{x}$ ) от  $j$ -й дипольной подсистемы записываются следующим образом:

$$(E_{ijx})_x = E'_x \left[ \sum_{l=1}^3 \sum_f (\alpha_{ll})_j \cos \theta_{lxj} \cos \theta_{l fj} D_{ijxf} \right] = E'_x (T_{ijx})_x,$$

$$(E_{ijx})_y = E'_x \left[ \sum_{l=1}^3 \sum_f (\alpha_{ll})_j \cos \theta_{lxj} \cos \theta_{l fj} D_{ijyf} \right] = E'_x (T_{ijx})_y,$$

$$(E_{ijx})_z = E'_x \left[ \sum_{l=1}^3 \sum_f (\alpha_{ll})_j \cos \theta_{lxj} \cos \theta_{l fj} D_{ijzf} \right] = E'_x (T_{ijx})_z,$$

где  $\theta_{l fj}$  — углы между  $l$ -й главной осью тензора поляризуемости и направлением  $\mathbf{f}$ ,  $(\alpha_{ll})_j$  — компоненты тензора поляризуемости ионов  $j$ -го сорта в системе собственных осей,  $f = x, y, z$ . Структурные суммы  $D_{ijkf}$  и  $D_{ijkk}$  находятся как

$$D_{ijkf} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=1}^{M_j} \frac{3K_{ijm} F_{ijm} - \delta_{kf} R_{ijm}^2}{R_{ijm}^5}, \quad (7)$$

где  $F_{ijm}$  определяется аналогично  $K_{ijm}$  и  $\delta_{kf}$  — символ Кронекера.

В общем случае локальное поле не совпадает по направлению с  $\mathbf{E}$ , поэтому общее выражение для эффективной поляризуемости ионов  $i$ -го сорта приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} (\alpha_{\text{эф}})_{ix} = & \sum_{l=1}^3 (\alpha_{ll})_i \cos^2 \theta_{lxi} \left[ 1 + \sum_{j=1}^s (T_{ijx})_x \right] \\ & + \sum_{l=1}^3 (\alpha_{ll})_i \cos \theta_{lxi} \cos \theta_{lyi} \sum_{j=1}^s (T_{ijx})_y \\ & + \sum_{l=1}^3 (\alpha_{ll})_i \cos \theta_{lxi} \cos \theta_{lzi} \sum_{j=1}^s (T_{ijx})_z. \end{aligned} \quad (8)$$

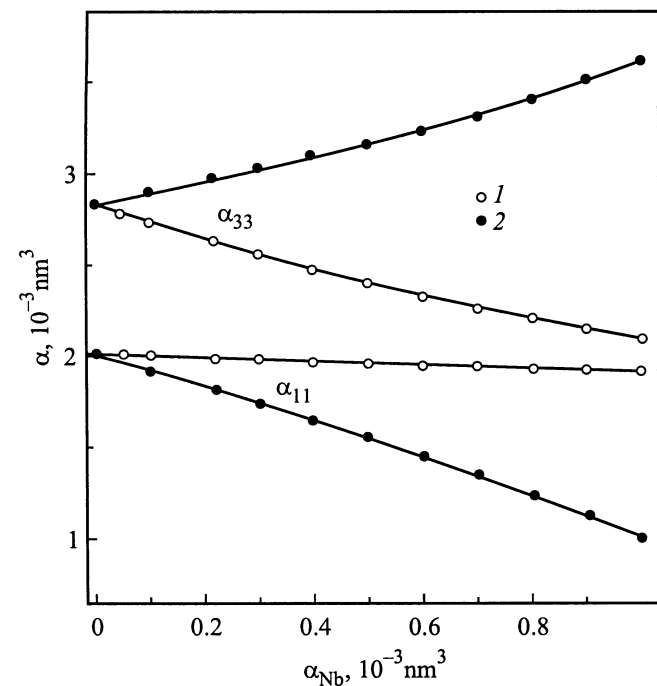
Аналогичное выражение для  $(\alpha_{\text{эф}})_{iz}$  (вектор  $\mathbf{E}$  направлен вдоль оси  $\mathbf{Z}$ ) получается из (8) при перестановке индек-

сов ( $x \leftrightarrow z$ ). Таким образом, подстановка полученных выражений в (6) позволяет расширить применимость уравнения Лорентц–Лоренца на случай анизотропии электронной поляризуемости ионов, входящих в состав кристалла.

## 2. Расчет поляризуемости ионов $\text{O}^{2-}$ в кристалле $\text{LiNbO}_3$

Отметим существенное отличие в подходах к расчету поляризуемости, использованных в [2,3]. Согласно [3], все ионы структуры рассматриваются как независимые, с игнорированием перекрытия электронных оболочек ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ . В [2] определяется поляризуемость кластера  $(\text{NbO}_3)^-$ , рассматриваемого как точечный заряд, что, вероятно, более корректно, но менее информативно. Альтернативой представляется рассмотрение поляризуемости коротких ( $0.1878 \text{ nm}$ ) связей ( $\text{Nb-O}$ ) как суммы поляризуемостей ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , определяемых независимо. Принципиальным при этом является то, что в расчете структурных сумм должны опускаться диполь-дипольные взаимодействия между ионами в коротких связях ( $\text{Nb-O}$ ).

В дальнейших расчетах предполагалось, что поляризуемость ионов  $\text{Li}^+$  изотропна и равна  $0.032 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  [2]. Поляризуемость ионов  $\text{Nb}^{5+}$   $\alpha_{\text{Nb}}$  также полагалась изотропной и варьировалась в широких пределах относительно табличного значения  $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  [5].



**Рис. 1.** Зависимости главных значений тензора электронной поляризуемости ионов  $\text{O}^{2-}$   $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$  в структуре  $\text{LiNbO}_3$  от поляризуемости ионов  $\text{Nb}^{5+}$   $\alpha_{\text{Nb}}$ . 1 — расчет по ППИ. 2 — расчет по ППС.

Из соображений симметрии очевидно, что одна из главных осей тензора поляризуемости ионов  $O^{2-}$  (3) должна совпадать с направлением связи (Nb–O) и, вероятно, тензор поляризуемости имеет аксиальную симметрию, так что  $\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$ , поэтому предполагалось, что вторая главная ось (2) лежит в кислородной плоскости. Все дальнейшие вычисления проводились с использованием данных о структуре кристаллов  $LiNbO_3$  стехиометрического состава, полученных в [6]. Структурные суммы (7) рассчитывались при учете действия дипольных моментов, расположенных в сфере радиусом 12 nm с центром в точке нахождения рассматриваемого иона, что обеспечило сходимость с точностью лучше 1%.

В расчетах использовались значения показателей преломления кристаллов  $LiNbO_3$  стехиометрического состава для дальней ИК-области  $n_x = 2.2032$ ;  $n_z = 2.1187$  [7]. Зависимости компонент тензора электронной поляризуемости ионов  $O^{2-}$   $\alpha_{11} = \alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  от  $\alpha_{Nb}$ , полученные как в приближении поляризуемости отдельных ионов (ППИ), так и в приближении поляризуемости связей (ППС) представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, как при использовании ППИ, так и ППС наблюдается анизотропия поляризуемости ионов  $O^{2-}$ , но полученные результаты существенно различаются и требуют дополнительного анализа.

### 3. Анализ устойчивости структуры $LiNbO_3$

Возможным методом проверки этих результатов является использование полученных данных для расчета локальных электрических полей  $E_{loc}$  на структурно-неэквивалентных ионах решетки  $LiNbO_3$  и проведение последующего анализа устойчивости структуры.

Кроме полученных зависимостей  $\alpha_{11}(\alpha_{Nb})$  и  $\alpha_{33}(\alpha_{Nb})$  для расчетов  $E_{loc}$  были использованы следующие значения эффективных зарядов ионов решетки:  $q_{Li} = 0.98|e|$ ,  $q_{Nb} = 3.67|e|$ ,  $q_O = -1.55|e|$  ( $|e|$  – модуль заряда электрона), полученные в [8] методом ЛКАО. Расчет дипольного вклада в  $E_{loc}$  проводился итерационным методом (4 итерации), расчет ионного вклада — по методу, предложенному в [9].

Зависимости  $z$ -компоненты напряженности локального электрического поля  $E_z$  на ионах  $O^{2-}$ ,  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$ , а также одной из компонент тензора градиента электрического поля на ионе  $Nb^{5+}$   $V_{zz}(Nb)$  от  $\alpha_{Nb}$  приведены на рис. 2 и 3.

Поскольку ион  $Nb^{5+}$  в первом приближении можно рассматривать как сферически симметричный, уравнение баланса сил, действующих на него, записывается в виде

$$q_{Nb}E_z(Nb) + p_z(Nb)V_{zz}(Nb) + F_z(Nb) = 0, \quad (9)$$

где  $E_z(Nb)$  —  $z$ -компонента  $E_{loc}$  на ионе  $Nb^{5+}$ ,  $p_z(Nb)$  —  $z$ -компонента его дипольного момента,  $F_z(Nb)$  — результирующая сила отталкивания в октаэдре  $NbO_6$ . Уравнение баланса сил, действующих на ион  $Li^+$ , имеет аналогичный вид.

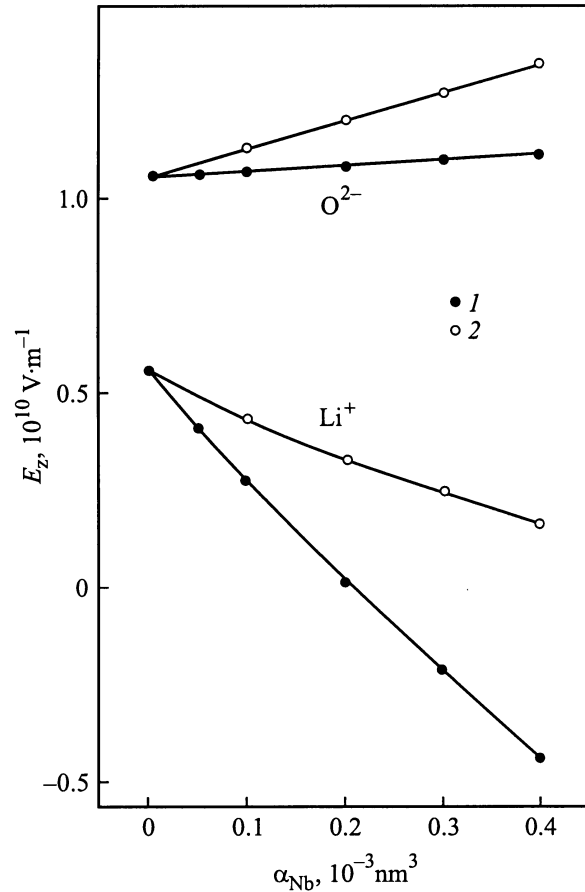


Рис. 2. Зависимости  $z$ -компоненты локального электрического поля  $E_z$  на ионах  $Li^+$  и  $O^{2-}$  от  $\alpha_{Nb}$ . 1 — расчет по ППИ. 2 — расчет по ППС.

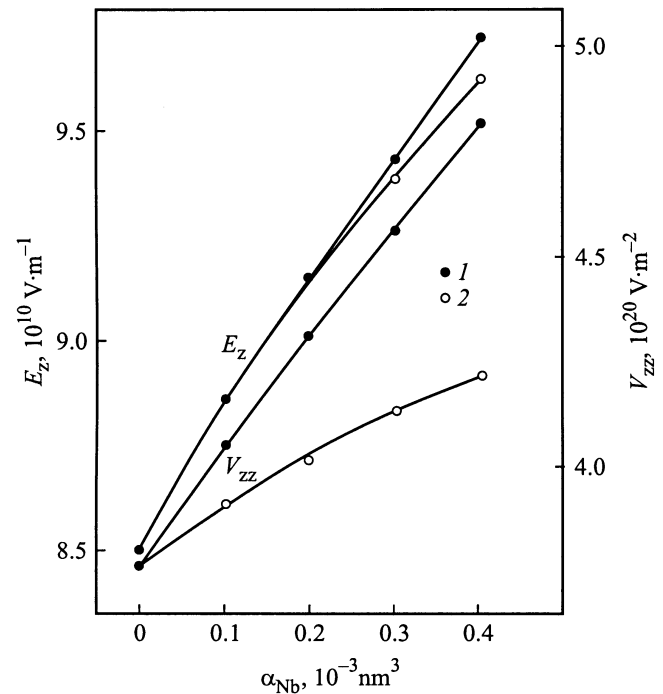


Рис. 3. Зависимости  $z$ -компоненты локального электрического поля  $E_z$  на ионах  $Nb^{5+}$  и  $V_{zz}(Nb)$  от  $\alpha_{Nb}$ . 1 — расчет по ППИ. 2 — расчет по ППС.

При расчетах устойчивости структуры кристалла обычно предполагается, что сила отталкивания, вызванная искажением и перекрытием электронных оболочек двух ионов, удовлетворяет представлению Борна-Майера

$$F_r = -A\rho^{-1} \exp(-r\rho^{-1}), \quad (10)$$

где  $A$  и  $\rho$  — параметры, характеризующие данное взаимодействие;  $r$  — расстояние между ионами. Используя выражения (9), (10), можно определить связь между параметрами  $A$  и  $\rho$  для взаимодействий  $(\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-})$  и  $(\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-})$  при различных значениях  $\alpha_{\text{Nb}}$ . Известные значения параметров рассматриваемых парных взаимодействий приведены в таблице.

Параметры потенциалов отталкивания

Взаимодействие	A, eV			$\rho$ , nm		
	I	II	III	I	II	III
$\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-}$	262	862		0.0347	0.0260	
$\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$	1796	1113	1333	0.0346	0.0388	0.0364
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764	22764	22764	0.0149	0.0149	0.0149

I — согласно эмпирическим расчетам в структурах  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [10].  
 II — согласно расчетам "ab initio" в структуре  $\text{LiNbO}_3$  [10].  
 III — согласно расчетам "ab initio" в структуре  $\text{KNbO}_3$  [1].

Расчеты зависимостей  $A(\rho)$  для взаимодействий  $(\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-})$  и  $(\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-})$ , проведенные по приведенной схеме с использованием результатов расчета  $E_{\text{loc}}$  для любого из определенных выше наборов ( $\alpha_{\text{Nb}}$ ,  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{33}$ ), показали, что параметр  $A$  аномально велик по сравнению с приведенными в таблице. Следует отметить, что индуцированный электрический дипольный момент ионов кислорода  $\mathbf{p}_\text{O}$  в структуре  $\text{LiNbO}_3$  велик ( $|\mathbf{p}_\text{O}| \cong 0.11|e|\text{nm}$ ). Поскольку  $\mathbf{p}_\text{O}$  определяется в первую очередь сдвигом центра внешних электронных оболочек иона  $\text{O}^{2-}$  относительно центра ядра, то при дипольобразующем заряде, равном  $6|e|$ , это смещение составляет 0.018 nm, т.е. 1/10 длины короткой связи  $(\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-})$ . Сила отталкивания  $F_r$  вызвана перекрытием именно внешних электронных оболочек ионов, поэтому в уравнении (10) под  $r$  необходимо понимать расстояние между центром иона металла и "центром" внешних электронных оболочек иона  $\text{O}^{2-}$ .

С использованием такого приближения были проведены повторные расчеты зависимостей  $A(\rho)$  для взаимодействий  $(\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-})$  и  $(\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-})$  при различных значениях  $\alpha_{\text{Nb}}$ , которые приводятся на рис. 4 и 5. Там же представлены данные из таблицы. Несмотря на очевидную упрощенность использованного подхода, при  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  (расчет по ППС) наблюдается вполне удовлетворительное соответствие с параметрами, рассчитанными из первых принципов [10,11].

Проведение аналогичных расчетов для взаимодействия  $(\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-})$  не представляется возможным, так как внешние электронные оболочки ионов  $\text{O}^{2-}$  не являются сферически симметричными.

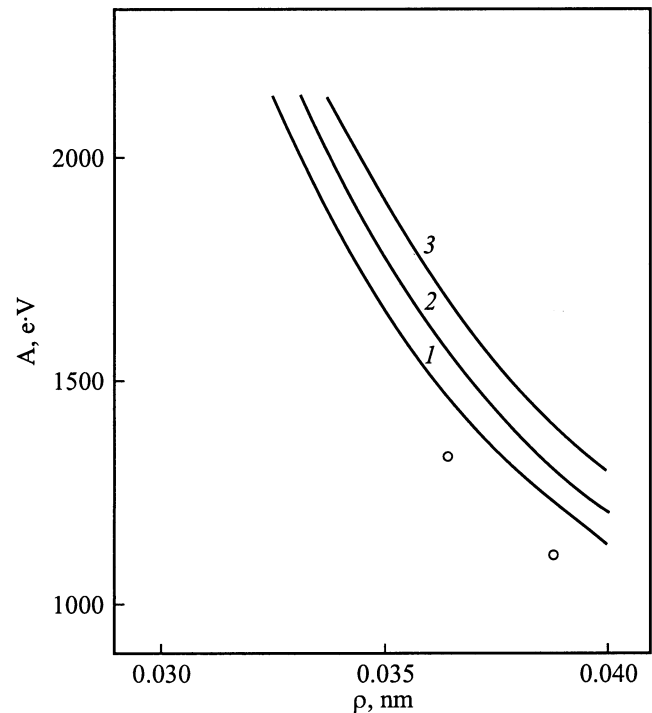


Рис. 4. Зависимости  $A(\rho)$  для взаимодействия  $(\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-})$ : 1 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0$ ; 2 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.10$ , ППИ; 3 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.20$ , ППИ. Зависимости, рассчитанные по ППС для  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.05$  и  $0.10 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ , идентичны 1. Данные таблицы обозначены светлыми кружками.

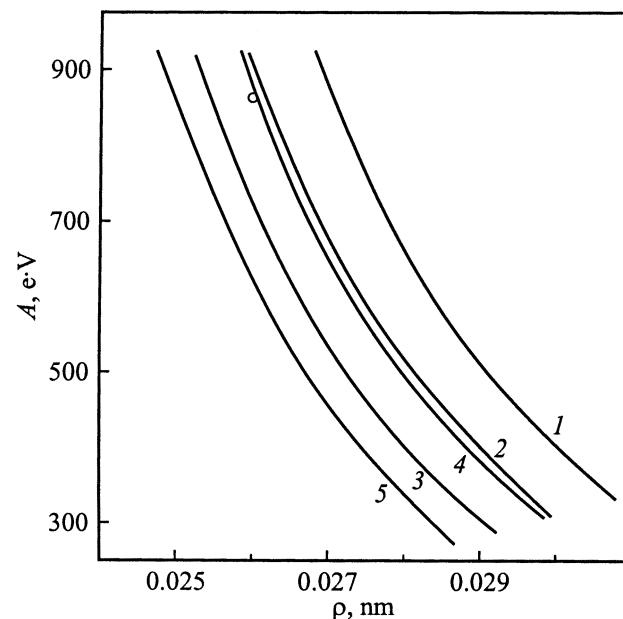


Рис. 5. Зависимости  $A(\rho)$  для взаимодействия  $(\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-})$ . 1 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0$ ; 2 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.10$ , ППИ; 3 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.20$ , ППИ; 4 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.05$ , ППС; 5 —  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.10$ , ППС. Данные таблицы обозначены светлыми кружками.

Отметим также, что значение спонтанной поляризации  $P_s$ , рассчитанное с использованием данных, полученных в ППС при  $\alpha_{\text{Nb}} = 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ , равно  $0.77 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$  и достаточно близко к экспериментальному значению  $P_s$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

Таким образом, при расчете электронной поляризуемости ионов  $\text{O}^{2-}$  в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках необходимо учитывать характер связей металл-кислород и, как следствие, возможную анизотропию поляризуемости.

Обобщая изложенные выше результаты, можно полагать, что электронная поляризуемость ионов  $\text{Nb}^{5+}$  в структуре  $\text{LiNbO}_3$  имеет значение  $0.05 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ , а компоненты тензора электронной поляризуемости ионов  $\text{O}^{2-}$   $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 1.97 \cdot 10^{-3}$  и  $\alpha_{33} = 2.86 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ .

Учет возможностей анизотропии поляризуемости ионов  $\text{Nb}^{5+}$ , а также проведение следующих итераций при расчете поля, создаваемого световой волной, вероятно, позволит несколько уточнить значения компонент тензора электронной поляризуемости ионов  $\text{O}^{2-}$ .

## Список литературы

- [1] B.A. Luti, I.G. Tironi, W.F. van Gunsteren. *J. Chem. Phys.* **103**, 3014 (1995).
- [2] N. Ramesh, R. Ethiraj. *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 757 (1994).
- [3] W. Kinase, K. Harada, H. Yagi, M. Inoue, M. Tashiro, S. Kashivakura, H. Takei. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S137 (1998).
- [4] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [5] M. Levalloic. *G. Allais. Phys. Stat. Sol. (a)* **40**, 181 (1977).
- [6] N. Iyi, K. Kitamura, F. Isumi, J.K. Jamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimira. *J. Solid. Stat. Chem.* **101**, 340 (1992).
- [7] U. Schlarb, K. Betzler. *J. Appl. Phys.* **73**, 7, 3472 (1993).
- [8] W.Y. Ching, Zong-Quan Gu, Yong-Nian Xu. *Phys. Rev.* **B50**, 3, 1992 (1994).
- [9] О.В. Яценко. *Укр. фіз. журн.* **44**, 3, 381 (1999).
- [10] H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Shirmer. *Phys. Rev.* **B40**, 17, 11 909 (1989).
- [11] H. Donnerberg. *Phys. Rev.* **B50**, 1, 9053 (1994).