

УДК 537.226.4

Шостак Р.И., Яценко А.В.

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ИОНОВ O^{2-} В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $LiNbO_3$

Компьютерное моделирование структуры и свойств монокристаллических соединений, основанное на анализе кулоновских взаимодействий и энергии межионного отталкивания получило в настоящее время широкое развитие [1]. Корректное применение этого метода возможно лишь тогда, когда имеется достаточно точная информация о величине эффективных зарядов ионов, их электронной поляризуемости (ЭП), а также о параметрах потенциала межионного отталкивания.

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития $LiNbO_3$ являются материалом, который нашел широкое практическое применение в устройствах опто- и акустоэлектроники. Известно, что свойства этих кристаллов в диапазоне температур 273÷350К имеют ряд аномалий [2], определяемых, вероятно, особенностями динамики структуры. В частности, из анализа данных по ЯМР 7Li в этом кристалле было установлено, что при $T=324K$ наблюдается скачок температурного коэффициента смещения ионов Li^+ относительно ближайшей кислородной плоскости [3]. Ионы Li^+ при $T=293K$ обладают достаточно высокой подвижностью, вследствие чего нейтронографический и рентгеноструктурный анализ в данном случае малоинформативны. Поэтому применение метода компьютерного моделирования к анализу структуры кристаллов $LiNbO_3$ в этом температурном диапазоне может обеспечить эксклюзивные результаты. Основная проблема при проведении моделирования связана с тем, что в кристаллах с ионно - ковалентной связью, к которым относится и ниобат лития, ЭП ионов кислорода обычно анизотропна, существенно отличаясь от значения ЭП, рассчитанного для “свободного” иона [4].

В [5] был предложен метод расчета ЭП ионов в оптически одноосных кристаллах, при помощи которого были определены компоненты тензора ЭП ионов O^{2-} в кристалле $LiNbO_3$ стехиометрического состава при $T=293K$. Предполагалось, что главная ось тензора ЭП совпадает по направлению с короткой связью ($Nb-O$), а сам тензор имеет аксиальную симметрию. В основе метода лежит использование модифицированного уравнения Лорентц – Лоренца:

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^S N_i \cdot (\alpha_{eff})_{ik}$$

где n_k – коэффициенты преломления кристалла при ориентации электрической компоненты поля световой волны \mathbf{E} вдоль \mathbf{k} оси кристалла; $k = x, y, z$; S – количество сортов структурно - неэквивалентных ионов; N_i – объемная концентрация ионов i -го сорта, $(\alpha_{eff})_{ik}$ – эффективная электронная поляризуемость иона i -го сорта. Для кристаллов с симметрией ниже кубической $(\alpha_{eff})_{ik}$ определяется не только конфигурацией электронной оболочки “свободного” иона, но и его ближайшим (≈ 12 нм) окружением [5]. Этот же метод расчета ЭП использован ниже.

Для определения температурной зависимости коэффициентов преломления кристаллов $LiNbO_3$, необходимой для дальнейших расчетов, было использовано обобщенное уравнение Зельмейера, которое очень хорошо аппроксимирует экспериментальные значения n_x и n_z в широком диапазоне температур (50÷600K) и длин волн λ (400÷1200 нм) при содержании Li_2O в образце от 47 до 50 мол.% [6]. Температурные зависимости n_x и n_z кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава рассчитанные для $\lambda=1200$ нм представлены на рис. 1.

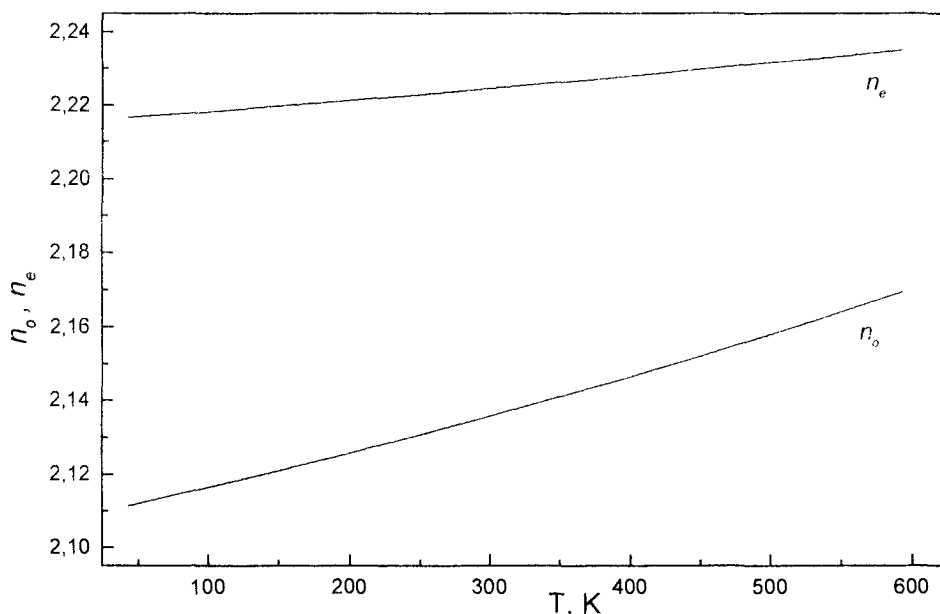


Рис.1. Температурная зависимость коэффициентов преломления кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава

Расчет структурных сумм, входящих в выражение для определения $(\alpha_{eff})_{ik}$ [5] проводился с использованием рентгенографических данных о структуре кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава для температурного диапазона 300÷600K [7], с последующей интерполяцией до 93K. Предполагалось, что постоянные решетки

кристалла и координаты ионов в элементарной ячейке в этом температурном диапазоне меняются по линейному закону.

Так как ЭП ионов Nb^{5+} в структуре LiNbO_3 невелика и, вероятно, не превышает значения $0.05 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [5], расчет температурной зависимости главных компонент тензора ЭП α_{11} и α_{33} ионов O^{2-} проводился лишь при $\alpha_{\text{Nb}} = 0$. Результаты расчета $\alpha_{11}(T)$ и $\alpha_{33}(T)$ представлены на рис.2. Там же приведена температурная зависимость длины короткой связи ($\text{Nb} - \text{O}$) [7].

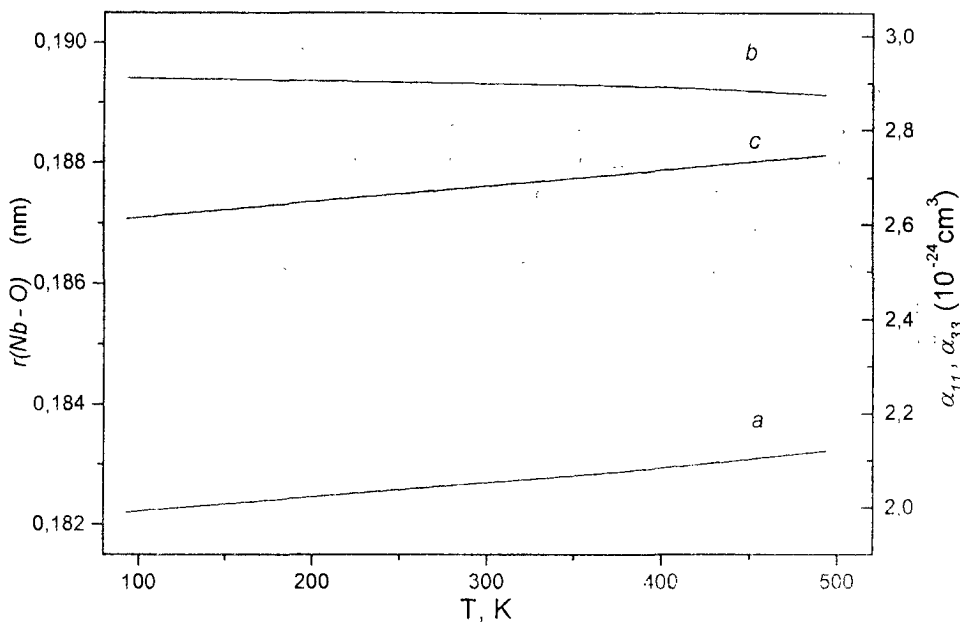


Рис.2. Температурные зависимости главных компонент тензора ЭП ионов O^{2-} : (a) α_{11} ; (b) α_{33} ; и (c) кратчайшего расстояния между ионами Nb^{5+} и O^{2-} $r(\text{Nb}-\text{O})$.

Из рис.2 наглядно видно, что с увеличением длины короткой связи ($\text{Nb} - \text{O}$) анизотропия ЭП ионов O^{2-} уменьшается. Таким образом, подтверждается предположение о том, что анизотропия ЭП ионов O^{2-} в LiNbO_3 определяется в первую очередь степенью перекрытия электронных оболочек ионов Nb^{5+} и O^{2-} [5]. Полученные данные позволяют при помощи обычных электростатических методов проводить достаточно точные расчеты дипольного вклада во внутрикристаллическое электрическое поле на структурно-неэквивалентных ионах кристаллической решетки ниобата лития. С использованием этих результатов можно провести вычисление температурной зависимости эффективных зарядов ионов, входящих в состав кристалла и, таким образом, проводить дальнейшее изучение особенностей динамики структуры кристаллов LiNbO_3 в практически важном диапазоне температур 100 ÷ 500К.

Список литературы

1. Luty B.A., Tironi I.G., van Gunsteren W.F. J.Chem.Phys. 101 (1995) С.3014-3021.
2. Li Baiqin, Wang Yening and Xu Ziran. NMR study of anomalous properties of $LiNbO_3$ crystals at 292-363 K. J.Phys.C: Solid State Phys. 21 (1988) №9 L251-L255.
3. Яценко А.В. Особенности динамики структуры кристаллов $LiNbO_3$ по данным ЯМР 7Li . ФТТ.- 37 (1995) №7. С. 2203-2207.
4. Kirsch R., Gérard A., Wautelet M. Nuclear quadrupole couplings and polarizability of the oxygen ion in spinel-structure compounds. J. Phys. C: Solid State Phys. 7 (1974) С.3633-3644.
5. Яценко А.В. Расчет электронной поляризуемости ионов и параметров межионного отталкивания в кристаллах $LiNbO_3$. ФТТ.- 42 (2000) №9. С.1673-1677.
6. Schlarb U., Betzler K. Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit. Phys. Rev.B. 48. (1993) №21. С.15613- 15620.
7. Lehnert H., Boysen H., Frey F. A neutron powder investigation of the high temperature structure and phase transition in stoichiometric $LiNbO_3$. Zeitschrift Für Kristallographie. 212 (1997) С.712-719.

Статья поступила в редакцию 03.04.2001 г.