

УДК 537.226.4

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, НИЖЕ КОМНАТНОЙ

Шостак Р.И., Яценко А.В.

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: lab2@crimea.edu*

Проведен расчет внутрискристаллических электрических полей при различных сценариях поведения структуры ниобата лития LiNbO_3 при $T < 300\text{K}$. Показано, что монотонное изменение параметров элементарной ячейки, всех координат ионов кислорода и z-координаты ионов Li наиболее адекватно отвечает результатам экспериментального исследования пьезоэлектрических свойств и ЯМР ${}^7\text{Li}$ в кристаллах стехиометрического состава.

Ключевые слова: LiNbO_3 , структура, ЯМР, пьезоэлектрический эффект.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении структуры и физических свойств большинства сегнетоэлектрических кристаллов, которые находят практическое применение, особое внимание уделяется следующим температурным областям: окрестностям фазовых переходов, диапазону температур преимущественного практического применения, т.е. $T = (300 \div 400)\text{K}$ и, реже, области сверхнизких температур. Это приводит к тому, что физические свойства и структура многих кристаллов при $T < 300\text{K}$ исследованы недостаточно. Так, данные о температурной зависимости параметров элементарной ячейки и координат ионов кристаллов ниобата лития (НЛ) в этом температурном диапазоне крайне неполны и противоречивы [1-3].

Ранее было показано [4], что использование электростатического подхода для моделирования температурной зависимости спонтанной поляризации P_s кристалла НЛ и температурной зависимости главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) V_{zz} на ядрах ${}^7\text{Li}$ при $T > 300\text{K}$ приводит к получению результатов, которые достаточно близки к экспериментальным.

Целью данной работы является решение обратной задачи – на основании моделирования температурной зависимости P_s и V_{zz} на ядрах ${}^7\text{Li}$ и сравнения результатов моделирования с экспериментальными уточнить поведение структуры кристаллов НЛ при $T < 300\text{K}$.

1. АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Рассмотрим известную информацию о влиянии температуры на структуру кристаллов НЛ для диапазона температур $(300 \div 1200)\text{K}$. На рис.1 и рис.2 представлены зависимости постоянных элементарной ячейки a и c от температуры для кристаллов НЛ конгруэнтного [5] и стехиометрического состава [6]. Экспериментально установлено, что координаты всех ионов в элементарной ячейке

как стехиометрического, так и конгруэнтного НЛ при $T \geq 300\text{K}$ в пределах ошибки также монотонно меняются при изменении температуры [6, 7].

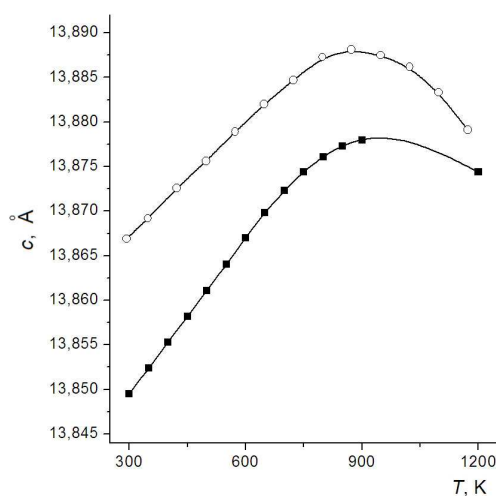


Рис. 1. Температурная зависимость постоянной c элементарной ячейки в конгруэнтном (\circ) и стехиометрическом (\blacksquare) кристалле НЛ, согласно [5] и [6].

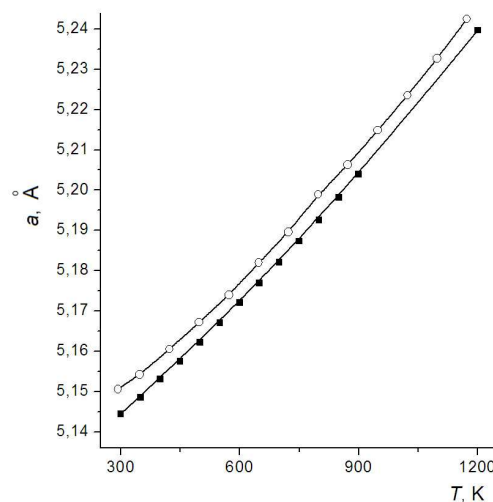


Рис. 2. Температурная зависимость постоянной a элементарной ячейки в конгруэнтном (\circ) и стехиометрическом (\blacksquare) НЛ, согласно [5] и [6].

Подробная информация о температурной зависимости параметров элементарной ячейки и координат ионов в НЛ при $T < 300\text{K}$ отсутствует, однако в [1] была исследована температурная зависимость объема элементарной ячейки V кристалла НЛ с $R=48.98\%$, где R определяет молярное содержание Li_2O в образце, вплоть до $T=10\text{K}$. Эти и другие известные данные о влиянии температуры на V представлены на рис.3. Известно, что коэффициенты линейного температурного расширения НЛ в области температур (213÷523)К меняются незначительно и монотонно [8], поэтому можно предположить, что зависимость $V(T)$ для кристаллов конгруэнтного и стехиометрического составов при $T < 300\text{K}$ будет качественно подобна полученной в [1].

Из анализа результатов, полученных в [1-3], вытекают три возможных сценария изменения структуры НЛ при уменьшении температуры относительно комнатной:

- монотонное изменение параметров элементарной ячейки, z координат Li и O^{2-} при неизменных x и y координат ионов кислорода [1];
- монотонное изменение параметров элементарной ячейки, всех координат ионов кислорода; сохранение неизменной z -координаты ионов Li [3];
- монотонное изменение параметров элементарной ячейки, всех координат ионов кислорода; монотонное изменение z -координаты ионов Li [2].

Дополнительно нами была проведена систематизация данных о влиянии состава НЛ на параметры элементарной ячейки и координаты ионов при комнатной

температуре по данным работ [1-6, 9], что необходимо для сравнения структурных данных при $T < 300\text{K}$ у кристаллов с разным значением R .

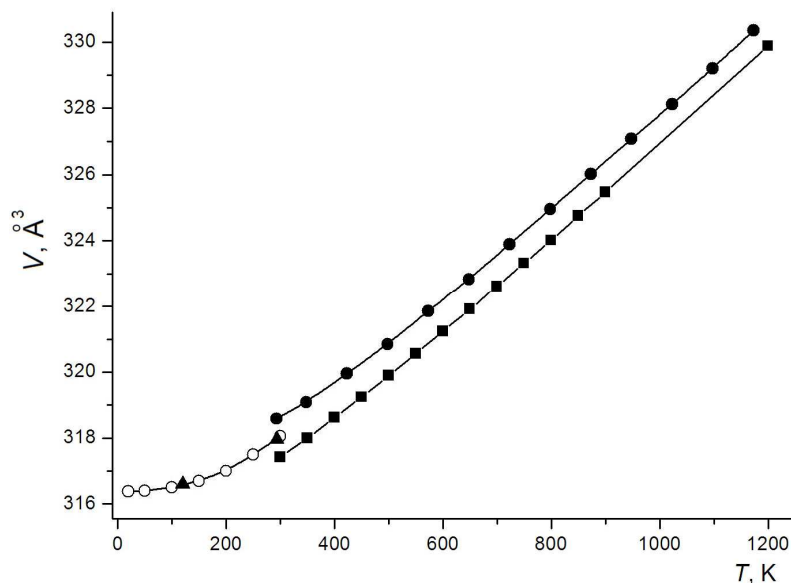


Рис. 3. Температурная зависимость V для кристаллов НЛ различного состава: (●) – конгруэнтный [5]; (■) – стехиометрический [6]; (○) и (▲) – данные [1, 2].

Спонтанная поляризация кристалла P_s и, особенно, ГЭП на узлах кристаллической решетки очень чувствительны к изменениям структуры кристалла. Поэтому можно ожидать, что проведение расчетов локального электрического поля E_{loc} в диапазоне температур (100÷300)К с использованием указанных выше сценариев изменения структуры НЛ и сравнение результатов расчета P_s и V_{zz} с известными экспериментальными данными позволит выделить такой сценарий, который в максимальной степени отвечает результатам эксперимента.

2. РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В НЛ ПРИ $T < 300\text{K}$

Использованная нами методика расчета E_{loc} и спонтанной поляризации кристалла в рамках модифицированной модели точечных мультиполей подробно описана в [10, 11]. При проведении расчетов E_{loc} учитывалась анизотропия дипольной электронной поляризуемости (ДЭП) ионов кислорода и реальные “размеры” индуцированных дипольных моментов этих ионов.

Согласно данным [1-3] в температурном диапазоне (100÷300)К кратчайшее расстояние между ионами ниобия и кислорода в структуре НЛ практически не меняется, поэтому можно считать, что и эффективные заряды ионов постоянны, а их величины составляют: $q_{Li} = 0.98 |e|$; $q_{Nb} = 3.376 |e|$; $q_O = -1.452 |e|$, где $|e|$ - модуль заряда электрона [10].

В работах [1-3] были приведены координаты всех ионов в элементарной ячейке НЛ при комнатной температуре и при температурах (50÷200)К [1], 120К [2] и 77К [3]. По принципу подобия нами было выполнено приведение этих структурных данных к кристаллу стехиометрического состава и расчеты E_{loc} при $T < 300$ К проводились с использованием этих приведенных координат, а в области температур $T > 300$ К использовались данные работы [6].

На основании расчетов E_{loc} в соответствии с каждым из сценариев было проведено моделирование температурной зависимости спонтанной поляризации P_s кристалла НЛ и температурной зависимости главной компоненты тензора ГЭП V_{zz} на ядрах ${}^7\text{Li}$ для диапазона температур (100÷600)К.

Расчеты показали, что и первичный пирозлектрический коэффициент $\gamma_1 = -\partial P_s / \partial T$, и поведение V_{zz} в области температур (100÷300)К, рассчитанные по первому и, особо, второму сценарию изменения структуры качественно не отвечают известным экспериментальным данным. В то же время расчеты, проведенные по третьему сценарию, достаточно близки к экспериментальным. Результаты расчета ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$ и соответствующие экспериментальные данные для кристаллов НЛ стехиометрического и конгруэнтного представлены на рис.4 и рис.5. Следует отметить, что экспериментально установленные зависимости $V_{zz}(T)$ для кристаллов НЛ конгруэнтного состава при $T > 300$ К полученные в [12] и [13] совпадают в пределах погрешности эксперимента, поэтому появление излома в зависимости $V_{zz}(T)$ на рис.4 не является неожиданным.

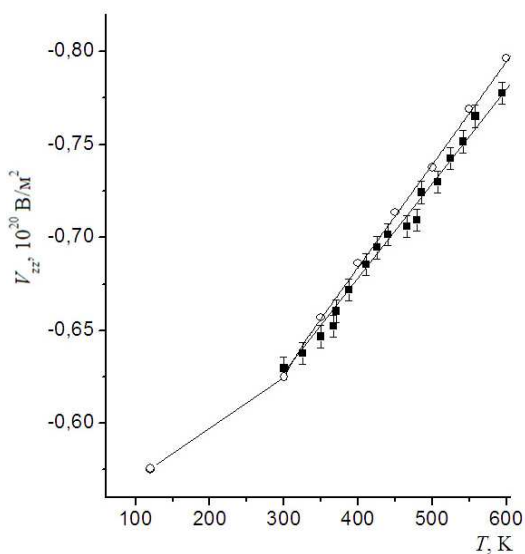


Рис. 4. Температурная зависимость V_{zz} на ядрах ${}^7\text{Li}$ в стехиометрическом НЛ: (■) – данные ЯМР [12]; (○) – результаты расчета.

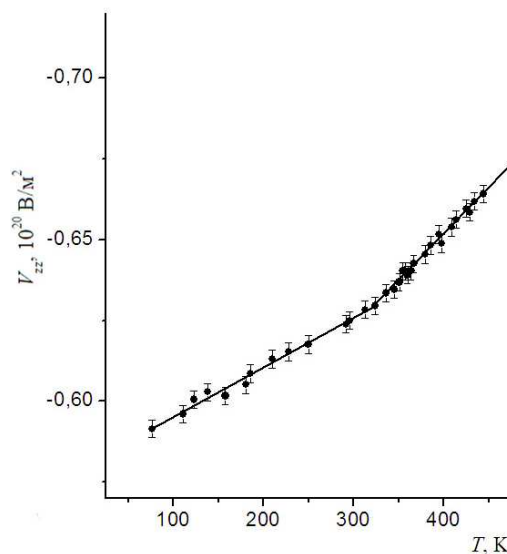


Рис. 5. Температурная зависимость V_{zz} на ядрах ${}^7\text{Li}$ в кристалле НЛ конгруэнтного состава, полученная методом ЯМР [13].

Данные экспериментального исследования и результаты расчета температурной зависимости первичного пьезоэлектрического коэффициента γ_1 в кристаллах НЛ стехиометрического состава по третьему сценарию представлены на рис.6.

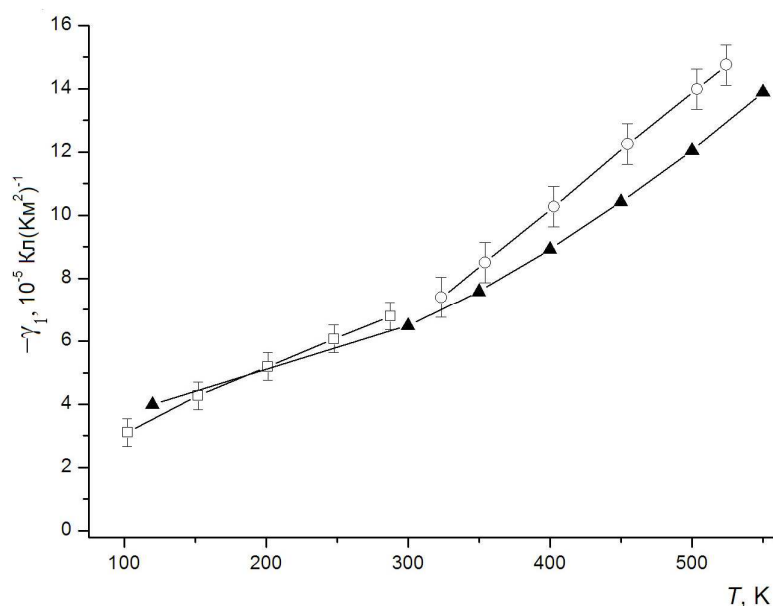


Рис. 6. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента кристаллов НЛ стехиометрического состава: (▲) – расчетные значения; (□) и (○) – экспериментальные данные, приведенные в [14, 15].

ВЫВОДЫ

Как показано выше, третий сценарий влияния изменения температуры на структуру кристаллов НЛ при $T < 300\text{K}$ не противоречит известным результатам исследования ЯМР ^7Li и пьезоэлектрических свойств НЛ в температурном диапазоне (100÷300)К. Именно такое поведение структуры НЛ нужно учитывать при исследовании или моделировании других физических свойств этого кристалла при низких температурах.

Список литературы

1. Fernández-Ruiz R. Anomalous structural feature of LiNbO_3 observed using neutron diffraction / Fernández-Ruiz R., Martín y Marero D., Bermúdez V. // Phys. Rev.B. – 2005. – V.72. – P.184108.
2. A synchrotron X-ray diffraction analysis of near-stoichiometric LiNbO_3 / Etschmann B., Ishizawa N., Streltsov V., Oishi S. // Z. Kristallogr. – 2001. – V.216. – P.455-461.
3. Neutron and X-ray study of stoichiometric and doped $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}_{0,08}$ / Sulyanov S., Maximov B., Volk T. et al. // Appl. Phys. A. – 2002. – V.74(Suppl.). – P.S1031-1033.
4. Шостак Р.И. Анализ температурной зависимости спонтанной поляризации кристаллов LiNbO_3 / Шостак Р.И., Евдокимов С.В., Яценко А.В. // Кристаллография. – 2009. – Т.54, №3. – С. 518-525.

5. Sugak Yu. High-temperature behaviour of LiNbO₃ structure at different atmospheres/ Sugak Yu., Sugak D., Vasylechko L., Ubizkii S., Trots D. // HASYLAB annual reports. – 2007. – P.591-592.
6. Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat H., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO₃. // Z. Kristallogr. – 1997. – V.212. – P.712-719.
7. Abrahams S.C. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C / Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. // J. Phys.Chem.Solids. – 1966. – V.27. – P.1019-1026.
8. Gallagher P. Thermal expansion and transitions of single crystal lithium niobates from -60° to 250° C / Gallagher P., O'Bryan H., Gyorgy E., Krause J. // Ferroelectrics. – 1987. – V.75. – P.71-77.
9. Iyi N. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different composition / Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. // J. Solid St. Chem. – 1992. – V.101. – P.340-352.
10. Яценко А.В. Электростатическая модель пироэлектрика α -LiIO₃ // Кристаллография. – 2005. – Т.50, №6. – С.1047-1052.
11. Яценко А.В. Расчет эффективных зарядов ионов в сегнетоэлектриках типа смещения. // Кристаллография. – 2003. – Т.48, №3. – С.545-548.
12. Charnaya E.V. ⁷Li NMR in LiNbO₃ crystals with different nonstoichiometry / Charnaya E.V., Gabrielyan V.T., Kasperovich V.S., Klimko S. // Ferroelectrics. – 1997. – V.202. – P.115-119.
13. Яценко А.В. Особенности динамики структуры монокристаллов LiNbO₃ по данным ЯМР ⁷Li // ФТТ. – 1995. – Т.37, №7. – С.2203-2207.
14. Shaldin Yu. Pyroelectric properties of real LiNbO₃ single crystals / Shaldin Yu., Matyjasik S., Rabadanov M., Gabrielyan V., and Grunski O. // Doklady Physics. – 2007. – V.52, №11. – P.579-582
15. Pyroelectric coefficients of LiNbO₃ crystals of different compositions / Bartholomäus T, Buse K., Deuper C., Krätzig E. // Phys. stat. sol.(a). – 1994. – V.142. – P.55-57.

Шостак І. Особливості структури кристалів LiNbO₃ за температурами, нижче кімнатної/ Шостак І., Яценко О.В. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2011. – Т. 24(63), №2. – С. 157-162.

Проведено розрахунки внутрішньокристалічного електричного поля за різними сценаріями поведінки структури ніобата літій LiNbO₃ за $T < 300\text{K}$. Показано, що монотонна зміна параметрів елементарної комірки, координат іонів кисню та z-координати іонів Li найбільш адекватно відповідає результатам експериментального дослідження піроелектричних властивостей та ЯМР ⁷Li в кристалах НЛ стехіометричного складу.

Ключові слова: LiNbO₃, структура, ЯМР, піроелектричний ефект.

Shostak R.I. The peculiarities of the LiNbO₃ crystal structure at the temperatures below room temperature / Shostak R.I., Yatsenko A.V. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2011 – Vol. 24(63), No.2 – P. 157-162.

Calculations of the local electric field according to the different scenario of LiNbO₃ structure behavior at $T < 300\text{K}$ have been realized. It is shown that monotonous changes of the unit cell parameters, all coordinates of the oxygen ions and z-coordinate of the Li ion vs temperature is most adequately describe the results of experimental investigation of pyroelectric properties and ⁷Li NMR in the stoichiometric crystal.

Поступила в редакцію 03.09.2011 г.