

УДК 537.226

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3

Шостак Р.И., Яценко А.В.

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

В статье рассмотрены факторы, влияющие на дипольную электронную поляризуемость ионов кислорода в кристаллах ниобата лития. Установлено, что кроме изменения длины связей ($\text{Nb} - \text{O}$) на ДЭП ионов кислорода существенно влияет термическая подвижность электронов внешних электронных оболочек.

Ключевые слова: ниобат лития, электронная поляризуемость.

ВВЕДЕНИЕ

Электронная поляризуемость атомов и ионов является одной из наиболее фундаментальных физических характеристик, необходимых для анализа структуры и свойств монокристаллических материалов и веществ в конденсированном состоянии методом компьютерного моделирования [1]. Расчету дипольной (ДЭП) и квадрупольной (КЭП) электронных поляризуемостей различных атомов и ионов посвящено большое число публикаций, однако некоторые аспекты, в частности вопрос о температурной зависимости этих величин практически не изучены.

При температуре $T=1500$ К тепловая энергия электрона k_0T достаточно велика и составляет величину 0.2 эВ. Поэтому с ростом температуры объем внешних электронных оболочек (ЭО) любого атома или иона с частично или полностью заполненными внешними ЭО должен увеличиваться. Статистический анализ известных данных показывает, что значение ДЭП изовалентных ионов пропорционально R^3 , где R – ионный радиус [2], т. е. объему иона V . Таким образом, можно ожидать, что ДЭП ионов с развитой внешней электронной оболочкой должна зависеть от температуры. Поэтому основной целью данной работы был анализ влияния температуры на ДЭП ионов кислорода в кристаллах ниобата лития (НЛ) LiNbO_3 . Этот сегнетоэлектрик находит широкое применение в нелинейно-оптических, электрооптических и акустических устройствах и, что немаловажно, сохраняет симметрию и сегнетоэлектрические свойства вплоть до 1470 К [3].

1. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Одним из распространенных методов расчета показателей преломления оптически прозрачных кристаллов является применение уравнения Лоренц – Лоренца. Это уравнение позволяет связать показатели преломления кристалла в

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В
КРИСТАЛЛАХ...**

ближней ИК-области с ДЭП ионов, входящих в состав кристалла. В модифицированном виде это уравнение имеет следующий вид [4]:

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

где n_k – показатели преломления кристалла для ориентации электрической компоненты \mathbf{E} электромагнитной волны вдоль направления \mathbf{k} ($\mathbf{k} = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$); S – число структурно неэквивалентных ионов в элементарной ячейке; N_i – объемная концентрация ионов i -го сорта; $(\alpha_{eff})_{ik}$ – эффективная ДЭП ионов i -го сорта, которая определяется ближайшим (≤ 10 nm) окружением данного иона: Для случая ориентации вектора \mathbf{E} вдоль оси x кристалла и анизотропии ДЭП ионов i -го сорта $(\alpha_{eff})_{ix}$ приобретает вид:

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

где $(\alpha_{ll})_i$ – компоненты тензора ДЭП иона i -го сорта в собственной системе координат, θ_{lfi} – углы между l -й главной осью тензора ДЭП и направлением f , где $f = x, y, z$. Структурные суммы $(T_{ijx})_x$, $(T_{ijx})_y$ и $(T_{ijx})_z$ определяются как:

$$(T_{ijx})_g = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[\sum_{l=3}^3 \sum_f (\alpha_{ll})_j \cdot \cos \theta_{lxj} \cdot \cos \theta_{lfg} \cdot \sum_{m=1}^{M_j} \frac{3 \cdot G_{ijm} \cdot F_{ijm} - \delta_{gf} \cdot R_{ijm}^2}{R_{ijm}^5} \right]$$

где $g = x, y, z$; R_{ijm} – расстояние между данным ионом i -го сорта и m -м ионом сорта j ; G_{ijm} и F_{ijm} – проекции вектора \mathbf{R}_{ijm} на направления g и f ; M_j – количество ионов j -го сорта в области суммирования; δ_{gf} – символ Кронекера. Аналогичное выражение для $(\alpha_{eff})_{iz}$ получается из (2) перестановкой индексов ($x \leftrightarrow z$).

Для описания частотной зависимости показателей преломления оптически одноосных кристаллов, к которым относится и НЛ, обычно используется уравнение Зельмейера, которое в обобщенном виде может учитывать температуру и

отклонение состава кристалла от стехиометрического. Было показано [5], что показатели преломления обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей в беспримесном LiNbO_3 могут быть описаны как

$$n_i = \frac{50 + c_{\text{Li}}}{100} \frac{A_{0,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{50 - c_{\text{Li}}}{100} \frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i} + \mu_{1,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{\text{IR},i} \lambda^2 + A_{\text{UV}} \quad (3)$$

где c_{Li} – содержание Li_2O в кристалле (в мол. %), λ – длина волны, $A_{0,i}$, $A_{1,i}$, $A_{\text{IR},i}$, A_{UV} , $\lambda_{0,i}$, $\lambda_{1,i}$, $\mu_{0,i}$, $\mu_{1,i}$ – подгоночные параметры; F – функция температуры, определяемая как $F = f(T) - f(T_0)$, где $T_0 = 297.5$ К и

$$f(T) = T^2 + 4.0238 \times 10^5 \left[\coth\left(\frac{261.6}{T}\right) - 1 \right].$$

Параметры уравнения Зельмейера, полученные в [4] дают хорошую аппроксимацию экспериментальных данных в диапазоне температур (50 ÷ 600) К и длине волны $\lambda = (400 \div 1200)$ нм. В [6] было показано, что при использовании несколько другого набора параметров удастся получить вполне удовлетворительную аппроксимацию известных экспериментальных данных [7 ÷ 8] для беспримесных кристаллов НЛ различного состава в существенно расширенном температурном диапазоне – вплоть до 1173 К. Таким образом, предварительный расчет температурных зависимостей показателей преломления при помощи уравнения (3) и последующее использование уравнения Лоренц – Лоренца позволяет исследовать температурную зависимость ДЭП ионов, входящих в состав кристалла.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе вычислений в соответствии с параметрами уравнения Зельмейера, полученными в [6] был проведен расчет температурных зависимостей n_o и n_e кристалла НЛ стехиометрического состава во всем диапазоне существования сегнетоэлектрической фазы. Расчеты ДЭП проводились с использованием структурных данных [3] в приближении поляризуемости связей ($\text{Nb} - \text{O}$) и аксиальной симметрии тензора ДЭП ионов кислорода [4]. При этом полагалось, что главная ось тензора ДЭП ионов кислорода “3” совпадает с направлением короткой связи ($\text{Nb} - \text{O}$), а $\alpha_{\text{Li}} = 0.032 \cdot 10^{-24}$ см³. Результаты расчета температурные зависимости компонент α_{11} и α_{33} тензора ДЭП при некоторых фиксированных значениях α_{Nb} приводятся на рис.1.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В
КРИСТАЛЛАХ...**

Для дальнейшего анализа удобно ввести в рассмотрение среднюю ДЭП ионов кислорода $\langle \alpha_o \rangle$. Согласно [9] она определяется как:

$$\langle \alpha_o \rangle_1 = \frac{1}{3} (2 \cdot \alpha_{11} + \alpha_{33}). \quad (4)$$

Выше уже отмечалось, что значение ДЭП изовалентных ионов пропорционально объему иона V . Очевидно, что при анизотропии ДЭП пространственное распределение электронной плотности $\rho(V)$ внешних электронных оболочек этого иона не будет сферически симметричным и в первом приближении можно считать, что анизотропия тензора ДЭП соответствует асимметрии $\rho(V)$. В этом случае объем иона V будет пропорционален произведению $(b_{11} \cdot b_{22} \cdot b_{33})$ и среднее значение ДЭП можно определить несколько иначе:

$$\langle \alpha_o \rangle_2 = (b_{11} \cdot b_{22} \cdot b_{33})^{1/3} \quad (5)$$

Температурные зависимости $\langle \alpha_o \rangle_1$ и $\langle \alpha_o \rangle_2$, полученные на основании данных рис.1 представлены на рис.2.

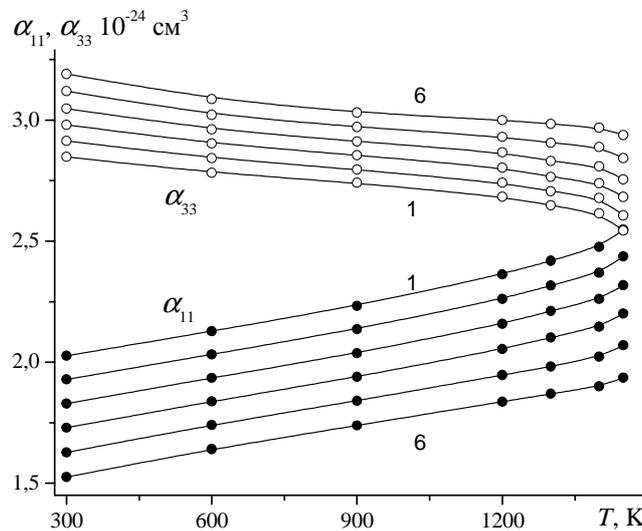


Рис. 1. Температурные зависимости α_{11} и α_{33} тензора ДЭП ионов кислорода для: (1) $\alpha_{Nb}=0$; (2) $\alpha_{Nb}=0.1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; (3) $\alpha_{Nb}=0.2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; (6) $\alpha_{Nb}=0.5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

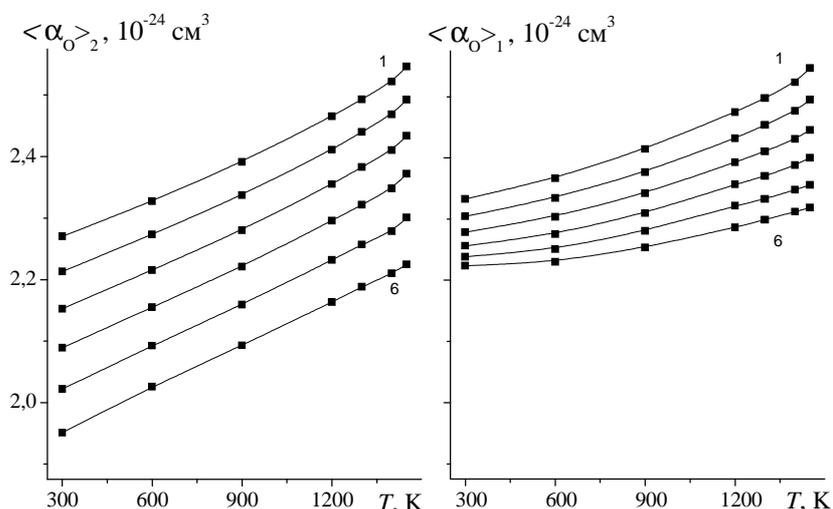


Рис. 2. Температурные зависимости средних значений ДЭП ионов кислорода.

Как видно из рис.2, значения $\langle \alpha_{O^2} \rangle$ с ростом T монотонно увеличиваются и в области температур (1000 ÷ 1470) К этот эффект может быть объяснен увеличением длины короткой связи (Nb – O) [3]. Однако для диапазона $T = (300 \div 1000)$ К рост значения $\langle \alpha_{O^2} \rangle$ можно связать только с изменением V вследствие увеличения кинетической энергии электронов внешних ЭО.

В соответствии с упрощенной моделью электронной поляризуемости ДЭП должна быть пропорциональна заряду деформируемых внешним полем ЭО иона [10]. Дипольобразующий заряд свободного иона O^{2-} $q_d = -2.848 |e|$, где $|e|$ - модуль заряда электрона [1], поэтому значение $\langle \alpha_{O^2} \rangle$ при фиксированной температуре связано с эффективным зарядом q_O ионов кислорода следующим образом:

$$\langle \alpha_{O^2} \rangle = \alpha_{free} \frac{(q_O - q_d + 2)}{q_d} \quad (6)$$

где α_{free} – ДЭП свободного иона O^{2-} , которая равна $2.402 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Если при помощи выражения (6) проанализировать данные, представленные на рис.2, то окажется, что значение q_O при $T=300$ К, рассчитанное по $\langle \alpha_{O^2} \rangle_1$ существенно больше известных значений: $q_O = -(1.36 \div 1.55)|e|$ [11]. Второй вариант определения среднего значения ДЭП ионов кислорода (5) вполне согласуется с вышеприведенными значениями q_O при $\alpha_{Nb} \geq 0.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, что вполне отвечает характеру связей (Nb – O). Следует отметить, что на основании расчета и анализа внутрикристаллических электрических полей в кристалле НЛ ранее был сделан вывод о том, что $\alpha_{Nb} \leq 0.1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [11, 12], что не согласуется с характером связей (Nb – O). Последнее, вероятно, вызвано тем, что в проводившихся ранее расчетах не был учтен дополнительный вклад в локальное электрическое поле от квадрупольных электрических моментов ионов кислорода.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛАХ...

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов, полученных выше, дает основания считать, что на значение ДЭП ионов кислорода в кристаллах НЛ в пределах существования сегнетоэлектрической фазы существенно влияет термическая подвижность электронов, локализованных на внешних ЭО. Аналогичный эффект должен проявляться не только для ионов кислорода, но и у других ионов с развитой электронной оболочкой.

Список литературы

1. de Leeuw N.H., Parker S.C., Catlow C.R.A., Price G.D. Modelling of the effect of water on the surface structure and stability of forsterite // *Phys. Chem. Minerals*. – 2000. – V.27. – p.332-341.
2. Iwodate Y., Shirao K., Fukushima K. Electronic polarizability of a Sm^{3+} ion estimated from refractive indexes and molar volumes of molten SmCl_3 // *J. Alloys and Compounds*. – 1999. – V.284. – p.89-91.
3. Lehnert H., Boysen H., Frey F. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO_3 // *Z. Kristallogr.* – 1997. – V.212. – p.712-717.
4. Yatsenko A.V. Calculation of the electronic polarizability of an O^{2-} ion in stoichiometric LiNbO_3 // *Physica B: Condensed Matter*. – 2001. – V.305, №3-4. – p.287-292.
5. Schlarb U., Betzler K. Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V.48, №21. – p.15613-15620.
6. Shostak R.I., Yatsenko A.V. Calculations of the dipole electronic polarizability of ions in lithium niobate crystals at temperature range (273 ÷ 873)K. // *Functional Materials* – 2004. – V.11, №3. – p.583-585.
7. Семенченко В.К., Боднар І.Т., Яруничев В.П. Температурная зависимость показателей преломления ниобата лития. // *Оптика и спектроскопия*. – 1983. – т.54, №4. – с.685-687.
8. Боднар І.Т., Яруничев В.П. Оптические проявления фазовых переходов в кристаллах LiNbO_3 . // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – т.80, №5. – с.785-788.
9. Canuto S., Castro M., Mukherjee P. Isotropic and anisotropic static dipole polarizabilities of the first-row stable atomic anions // *Phys. Rev. A*. – 1994. – V.49, №5. – p.3515-3518.
10. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела, т.2 / М. – Мир. – 1979. – 399 с.
11. Яценко А.В. Расчет эффективных зарядов ионов в сегнетоэлектриках типа смещения // *Кристаллография*, 2003, Т.48, №3, с.545 - 548.
12. Яценко А.В., Расчет электронной поляризуемости ионов и параметров межсионного отталкивания в кристаллах LiNbO_3 // *ФТТ* – 2000. – Т.42, №7. – с. 1673-1677.

Шостак Р.І., Яценко О.В. Особливості електронної поляризованості іонів кисню в кристалах LiNbO_3 . // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2007. – Серія «Фізика». – Т. 20 (59). – № 1. – С. 78 - 83.

В статті досліджуються фактори, що впливають на дипольну електронну поляризованість іонів кисню у кристалах ніобата літію. Встановлено, що крім зміни довжини зв'язків (Nb – O) на ДЕП іонів кисню суттєво впливає термічна рухливість електронів зовнішніх електронних оболонок.

Ключові слова: ніобат літію, електронна поляризованість.

Shostak R.I., Yatsenko A.V. Peculiarities of electronic polarizability of oxygen ion in LiNbO_3 crystals. // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo*. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). – № 1. – P. 78 - 83.

The factors influenced the electronic polarizability of oxygen ions in lithium niobate crystals are considered. It is concluded, that not only the changes of the (Nb – O) bond length is influenced DEP of oxygen ion, but the thermoinduced mobility of its outer electrons too.

Keywords: lithium niobate, electronic polarizability.

Поступила в редакцію 9.01.2007 г.