

06,03,16,13

## Неэмпирические расчеты свойств кристаллов $\text{KNbO}_3$ и $\text{RbNbO}_3$

© Р.А. Эварестов<sup>1</sup>, С.С. Новиков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: r.evarestov@spbu.ru

Поступила в Редакцию 15 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2025 г.

Принята к публикации 16 февраля 2025 г.

В рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием HSE06 функционала рассчитаны электронные и механические свойства ниобатов калия и рубидия, образующих в зависимости от температуры решетку в кубической, тетрагональной, орторомбической или ромбоэдрической сингонии. Исходя из полученных дисперсионных кривых для данных перовскитов, было установлено, что во всех фазах, кроме ромбоэдрической  $\text{KNbO}_3$  имеет мнимые моды, свидетельствующие о неустойчивости структур. Однако для  $\text{RbNbO}_3$  подобной картины не наблюдалось, и кроме фазы с кубической структурой мнимые частоты в дисперсионных зависимостях отсутствовали. Для всех фаз кристаллов  $\text{RbNbO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  рассчитаны электронные зоны, высокочастотная диэлектрическая проницаемость, энергия образования кристаллической решетки и другие свойства.

**Ключевые слова:** ниобат рубидия, ниобат калия, фазовые переходы, электронные и механические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59979.32-25

### 1. Введение

Кристаллы перовскитного типа, такие как  $\text{BaTiO}_3$ , широко известны как сегнетоэлектрики. Эти соединения были широко исследованы в 1960-х и 1970-х годах. Характерной особенностью этих материалов является наличие сегнетоэлектрических переходов, связанных с кристаллическими структурными (фазовыми) переходами. Анализ изменения симметрии при фазовых переходах в кристаллах обычно применяется для решения одной из двух задач [1]. Первая задача заключается в предсказании возможных групп симметрии низкотемпературных фаз, когда известна симметрия высокотемпературной фазы. Первую проблему обычно называют проблемой Ландау. Обратная проблема Ландау — это предсказание фаз с более высокой симметрией относительно выбранной фазы с более низкой симметрией.

В настоящей работе мы изучаем фазовые переходы и свойства перовскитных структур ниобата калия ( $\text{KNbO}_3$ ) и рубидия ( $\text{RbNbO}_3$ ), относящихся к семейству  $\text{ABO}_3$  ( $A = \text{K}, \text{Ta}, \dots$ ,  $B = \text{Ba}, \text{Nb}, \dots$ ). Отметим, что кристаллы  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{RbNbO}_3$  изоструктурны с кристаллами  $\text{BaTiO}_3$  и имеют ту же последовательность фазовых переходов [2].

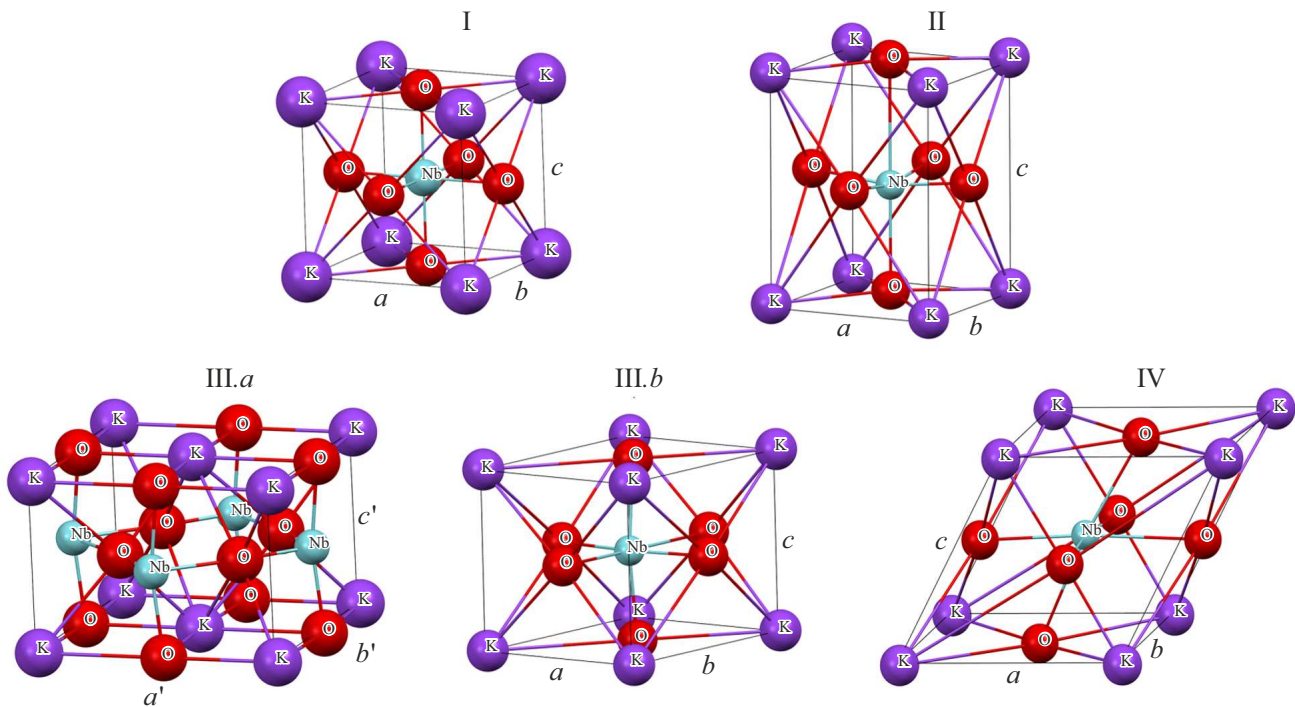
В случае  $\text{KNbO}_3$  экспериментально наблюдались четыре фазы: кубическая (Pm-3m, SG 221), тетрагональная (P4mm SG 99), орторомбическая (Amm2, SG 38) и ромбоэдрическая (R3m, SG160) [3]. Все эти фазы показаны на рис. 1. В эксперименте для  $\text{KNbO}_3$  обнаружены три последовательных температурно-обратимых фазовых перехода (кубический-тетрагональный-орторомбический-

ромбоэдрический). Однако указанные переходы протекают с гистерезисом, что свидетельствует о том, что это фазовые переходы первого рода. Более того, хотя пространственные группы всех фаз являются подгруппами группы кубической фазы, в последовательности тетрагонально-орторомбических фаз их пространственные группы не связаны отношением группа—подгруппа. Говоря о  $\text{RbNbO}_3$ , картина фазовых переходов в значительной степени меняется, и среди литературных данных нет единого мнения о стабильности наиболее низкотемпературной фазы. В частности, рядом авторов утверждается, что при нулевой температуре должна быть устойчива ромбоэдрическая фаза [4], в то время как другие авторы утверждают, что наиболее устойчива может быть другая кристаллическая решетка [5,6].

### 2. Методика расчетов

Вычислительное описание устойчивости кристаллических фаз требует высокой точности расчета фононных частот, поскольку они определяются вторыми численными производными полной энергии по атомным смещениям. По этой причине в суммировании по прямой решетке требуется высокий порядок учета одноэлектронных, кулоновских и обменных интегралов. Мы учитывали этот момент при выборе деталей вычислений.

В настоящей работе использовался гибридный обменно-корреляционный функционал HSE06 [7], реализованный в программе CRYSTAL17 [8]. Эта программа



**Рис. 1.** Различные фазы  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{RbNbO}_3$ : (I)  $Pm\bar{3}m$ , кубическая, (II)  $P4mm$ , тетрагональная, (III)  $Amm2$ , орторомбическая ( $a$ : обычная орторомбическая элементарная ячейка,  $b$ : примитивная ромбическая элементарная ячейка), и (IV)  $R3m$ , ромбоэдрическая.

предназначена для моделирования периодических систем, где для аппроксимации блоховских кристаллических орбиталей используются локализованные атомные гауссовы функции. Сравнение с экспериментальными данными для ромбоэдрической фазы  $\text{KNbO}_3$  результатов наших расчетов с пятью различными функционалами плотности (PBE, PBE0, B3LYP, HSE06) показывает приоритет гибридного функционала плотности HSE06 для корректного получения структуры и энергетической щели  $\text{KNbO}_3$ . Этот вывод согласуется с результатами работы [9], где расчеты электронной структуры  $\text{KNbO}_3$  HSE были проведены после сравнения результатов, полученных для пяти DFT-функционалов (LDA, PBE, PBEsol, AM05, RTPSS). Наборы атомных базисов были взяты с сайта кода CRYSTAL [8,10]. Для атомов K и O использовались наборы электронных базисов DZVP [11]. Для атома Nb применялся релятивистский псевдопотенциал и соответствующие наборы базисов TZVP для валентных электронов [12].

Для суммирования по зоне Бриллюэна (ЗБ) использовалась сетка Монкхорста–Пака [13] с  $8 \times 8 \times 8$   $k$ -точками и точностями 8, 8, 8, 8, 16 для одноэлектронных, кулоновских и обменных интегралов. Кратко говоря, эти значения указывают на то, что при суммировании по прямой решетке одноэлектронные интегралы и двухэлектронные кулоновские интегралы меньше  $10^{-8}$  оцениваются мультипольным разложением, а двухэлектронные обменные интегралы меньше  $10^{-16}$

игнорируются. Для дисперсионной поправки, необходимой для воспроизведения ван-дер-ваальсовых взаимодействий, использовалось приближение DFT-D2 [14]. При решении одноэлектронных уравнений была достигнута самосогласованность по энергии с точностью  $3 \cdot 10^{-9}$  eV. Геометрия всех рассматриваемых систем полностью оптимизировалась до тех пор, пока силы на атомах не превышали значения  $0.003$  eV/Å.

Расчеты фононных частот проводились по следующей методике (см. применение этой методики для расчетов [15] фононных частот в четырех фазах  $\text{BaTiO}_3$ ). Сначала была найдена равновесная геометрия. В кубической фазе оптимизировался параметр решетки, полностью определяющий структуру. В сигнетоэлектрических фазах оптимизировались параметры решетки и дробные смещения атомов. Атомная и ячейочная релаксации проводились при критерии сходимости сил на атомах, установленном на  $0.005$  eV/Å. Порог изменения энергии между шагами оптимизации для самосогласованных циклов составлял  $10^{-8}$  eV для оптимизации структуры и  $10^{-10}$  eV и для расчетов фононных частот.

### 3. *Ab initio* расчеты электронных свойств $\text{KNbO}_3$ и $\text{RbNbO}_3$

Кристаллические структуры всех упомянутых четырех фаз перовскитов  $\text{RbNbO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  были определены

**Таблица 1.** Результаты расчетов атомной структуры и ширины запрещенной зоны с помощью функционала HSE06. Параметры решетки приведены в Å. Экспериментальные данные приведены в скобках и взяты из Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)

Пространственная группа	Параметры решетки	RbNbO <sub>3</sub>	KNbO <sub>3</sub>
SG 221	Параметры решетки		
	<i>b</i> , Å	4.025 (4.025)	3.983 (4.025)
	<i>b</i> , Å	4.025 (4.025)	3.983 (4.025)
	<i>c</i> , Å	4.025 (4.025)	3.983 (4.025)
	$\alpha$ , °	90°	90°
	$\beta$ , °	90°	90°
	$\gamma$ , °	90°	90°
	Энергия атомизации, eV	28.872	30.611
	Диэлектрическая проницаемость	5.202	4.89
	Борновские эффективные заряды		
	Rb(K)	1.112	1.059
	Nb	9.269	9.177
	O <sub>1</sub>	-3.461	-3.412
	O <sub>2</sub>	-3.461	-3.412
	O <sub>3</sub>	-3.461	-3.412
	Запрещенная зона, eV	2.73, 2.37**	2.82, 3.14*
G 99	Параметры решетки		
	<i>a</i> , Å	3.852 (3.997)	3.967 (3.996)
	<i>b</i> , Å	3.852 (3.997)	3.967 (3.996)
	<i>c</i> , Å	5.275 (4.064)	4.066 (4.063)
	$\alpha$ , °	90°	90°
	$\beta$ , °	90°	90°
	$\gamma$ , °	90°	90°
	Энергия атомизации, eV	29.066	30.638
	Диэлектрическая проницаемость	3.814, 2.828	4.673, 4.015
	Борновские эффективные заряды		
	Rb(K)	1.236	1.084
	Nb	6.271	8.185
	O <sub>1</sub>	-1.630	-2.756
	O <sub>2</sub>	-2.938	-3.256
	O <sub>3</sub>	-2.938	-3.256
	Запрещенная зона, eV	2.88, 2.58**	2.88, 3.23*
SG 38	Параметры решетки		
	<i>a</i> , Å	3.966 (3.974)	3.961 (3.971)
	<i>b</i> , Å	4.141 (4.037)	4.024 (4.034)
	<i>c</i> , Å	4.141 (4.037)	4.024 (4.034)
	$\alpha$ , °	89.63° (89.73)	89.84° (89.72)
	$\beta$ , °	90°	90°
	$\gamma$ , °	90°	90°
	Энергия атомизации, eV	29.014	30.643
	Диэлектрическая проница	4.536, 4.144, 3.733	4.612, 4.334, 4.066
	Борновские эффективные заряды		
	Rb(K)	1.170	0.656
	Nb	4.976	5.316
	O <sub>1</sub>	-3.069	-2.764
	O <sub>2</sub>	-1.538	-1.604
	O <sub>3</sub>	-1.538	-1.604
	Запрещенная зона, eV	3.31, 3.25**	3.30, 3.59*

Таблица 1 (продолжение)

Пространственная группа	Параметры решетки	$\text{RbNbO}_3$	$\text{KNbO}_3$
SG 160	Параметры решетки		
	$a, \text{Å}$	4.072 (4.013)	4.003 (4.013)
	$b, \text{Å}$	4.072 (4.013)	4.003 (4.013)
	$c, \text{Å}$	4.072 (4.013)	4.003 (4.013)
	$\alpha, ^\circ$	$89.82^\circ$ (89.82)	$89.90^\circ$ (89.82)
	$\beta, ^\circ$	$89.82^\circ$ (89.82)	$89.90^\circ$ (89.82)
	$\gamma, ^\circ$	$89.82^\circ$ (89.82)	$89.90^\circ$ (89.82)
	Энергия атомизации, eV	29.001	30.645
	Диэлектрическая проницаемость	4.349, 3.874	4.420, 4.108
	Борновские эффективные заряды	1.147	1.099
Rb(K)	7.101	7.846	
Nb	-2.749	-2.982	
O <sub>1</sub>	-2.749	-2.982	
O <sub>2</sub>	-2.749	-2.982	
O <sub>3</sub>	-2.749	-2.982	
Запрещенная зона, eV	3.96, 3.57**	3.53, 3.80*	

экспериментально, и соответствующие данные можно найти в Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Последние по времени публикации по структуре приведены в табл. 1 (в скобках). Для орторомбической фазы  $\text{Amm}2$  и ромбоэдрической фазы  $\text{R}3\text{m}$  данные о структуре приведены для примитивной элементарной ячейки (эта установка отличается от общепринятой). В табл. 1 также приведено сравнение наших результатов по расчету структуры и ширины запрещенной зоны с результатами из работы [9] для  $\text{KNbO}_3$  (отмечены\*). Эти результаты были получены с использованием плосковолновой реализации DFT в коде VASP [16]. Использовался нелокальный гибридный функционал HSE с долей точного обмена Хартри–Фока 30% (в наших расчетах HSE06 эта доля составляла 25%). Электронные волновые функции были расширены до кинетической энергии 600 eV. Для рубидиевого аналога также имеются расчетные литературные данные по ширине запрещенной зоны в работе [4] (отмечены\*\*), где расчет проводился в программном коде ABINIT в приближении GW. Табл. 1 демонстрирует хорошее согласие наших расчетных данных как с результатами расчета HSE [9] для  $\text{KNbO}_3$  и расчета GW для  $\text{RbNbO}_3$  [4], так и с экспериментальными структурными данными.

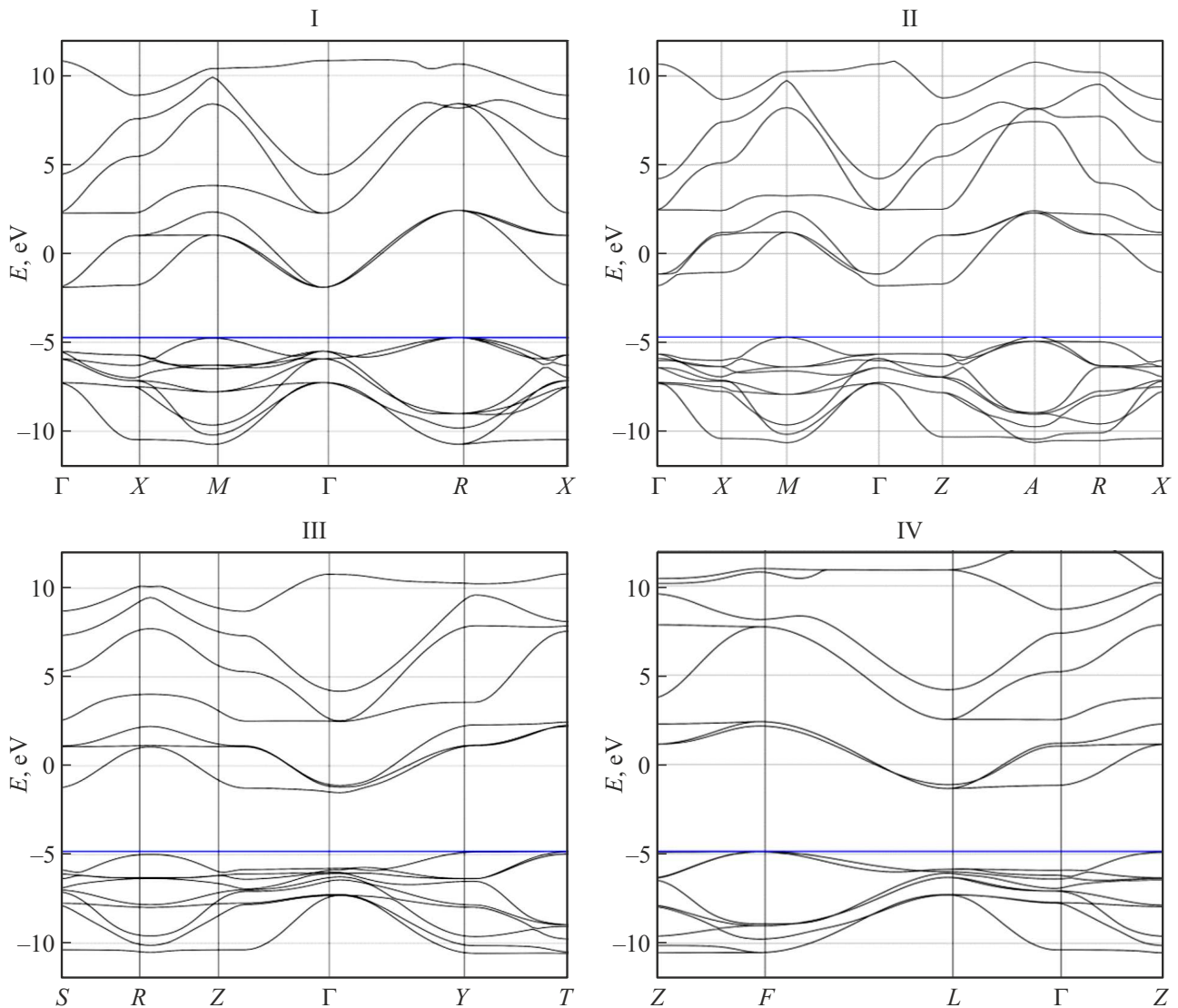
В случае  $\text{KNbO}_3$  видно, что рассчитанная энергия образования кристаллической решетки уменьшается в правильном порядке с понижением устойчивости структуры (с повышением температуры существования данной фазы), в то время как значение ширины запрещенной увеличивается при переходе от высокотемпературной кубической фазы к низкотемпературной ромбоэдрической ячейке, что также согласуется с теоретическими представлениями о зависимости ширины

запрещенной зоны от температуры. Однако в случае  $\text{RbNbO}_3$  зависимость становится не такой однозначной, и если ширина запрещенной зоны увеличивается, то энергия образования кристаллической решетки убывает в ряду орторомбическая–тетраэдрическая–ромбоэдрическая–кубическая решетка. Также стоит отметить различия в поведении диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) при изменении симметрии решетки. Так, в случае калиевого перовскита наблюдается монотонное уменьшение диэлектрической постоянной, в то время как для  $\text{RbNbO}_3$   $\epsilon$  принимает минимальное значение в орторомбической решетке. Данный факт может указывать на то, что наиболее низкотемпературная фаза в случае ниобата рубидия имеет орторомбическую симметрию.

Представленные на рис. 2 и рис. 3 электронные зоны подтверждают тот факт, что обоим перовскитам во всех фазах свойствен непрямой электронный переход из валентной зоны в зону проводимости, что согласуется с результатами других расчетов электронных структур. Также в согласии с литературными данными находится и ширина запрещенной зоны [17–21].

#### 4. Расчеты фононных и механических свойств

Фононные частоты были получены методом замороженных фононов [22,23] в гармоническом приближении, при оптимизированных равновесных параметрах кристаллической структуры. Частоты фононов в центре зоны Бриллюэна (собственные значения динамической матрицы) определяются из численных производных второго порядка от энергии по смещениям основного



**Рис. 2.** Электронные зоны для различных фаз  $\text{KNbO}_3$ : I — кубическая фаза (SG 221); II — тетрагональная фаза (SG 99); III — орторомбическая фаза (SG 38); IV — ромбоэдрическая фаза (SG 160).

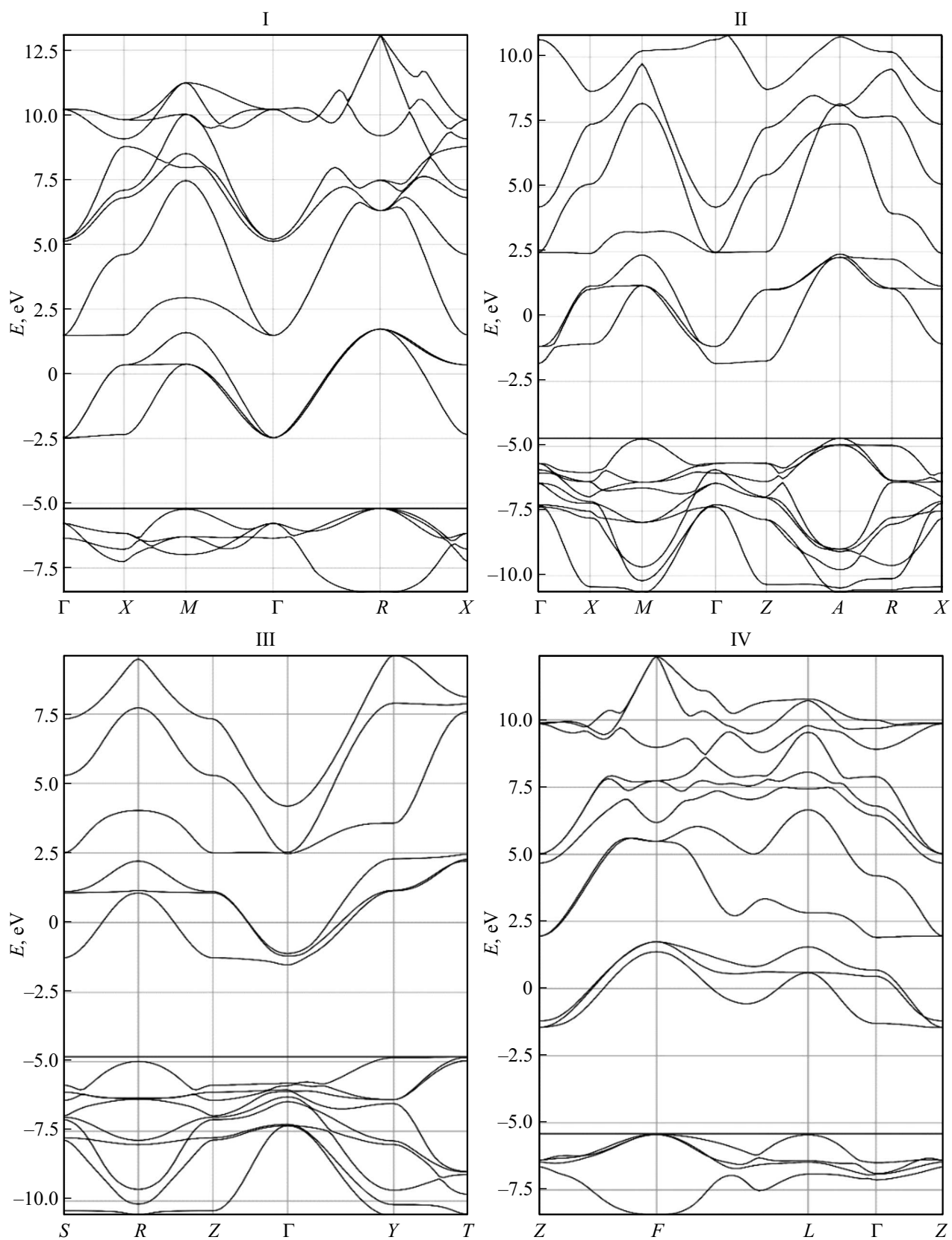
состояния. Для этого рассчитывается полная энергия, найденная для каждой кристаллической фазы оптимизированной структуры. Для получения частот фононов при ненулевых волновых векторах используется подход суперъячеек. Сходимость фононных частот и дисперсионных кривых в зависимости от размера суперъячейки была изучена в *ab initio* расчетах замороженных фононов.

На рис. 4 показаны дисперсионные кривые фононов для различных фаз  $\text{KNbO}_3$ . Видно, что только для ромбоэдрической фазы (SG160) мнимые фононные частоты исчезают. Это подтверждает экспериментальные данные о стабильности этой фазы при низких температурах. Одна в случае  $\text{RbNbO}_3$  дисперсионные зависимости отличается (рис. 5), и ни в одной из изученных фаз, кроме кубической, не наблюдается мнимых частот. Данный факт может говорить о том, что соответствующие

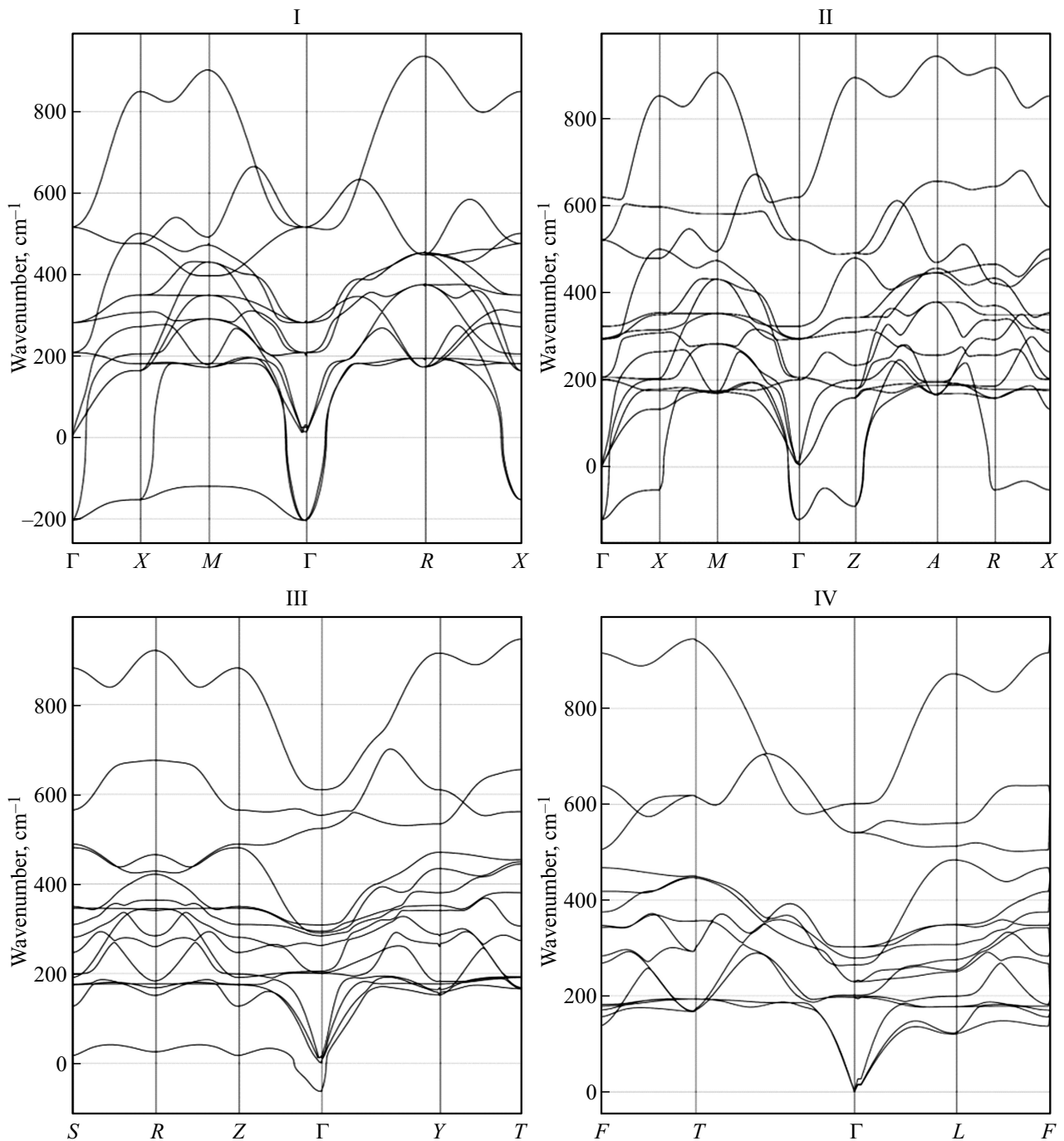
**Таблица 2.** Зависимость модуля объемного сжатия от симметрии элементарной ячейки

Пространственная группа	$\text{RbNbO}_3$	$\text{KNbO}_3$
<b>SG 221</b>	203.94 (GPa)	215.33 (GPa)
<b>SG 99</b>	34.06 (GPa)	137.89 (GPa)
<b>SG 38</b>	32.11 (GPa)	138.69 (GPa)
<b>SG 160</b>	104.20 (GPa)	142.63 (GPa)

фазовые переходы, связывающие орторомбическую, тетраэдрическую и ромбоэдрическую фазы могут быть фазовыми переходами первого рода. Говоря о зависимости модуля сжатия от симметрии решетки (табл. 2)



**Рис. 3.** Электронные зоны для различных фаз  $\text{RbNbO}_3$ : I — кубическая фаза (SG221); II — тетрагональная фаза (SG 99); III — орторомбическая фаза (SG 38); IV — ромбоэдрическая фаза (SG 160).



**Рис. 4.** Фононная дисперсия для различных фаз  $\text{KNbO}_3$ : I — кубическая фаза (SG 221); II — тетрагональная фаза (SG 99); III — орторомбическая фаза (SG 38); IV — ромбоэдрическая фаза (SG 160).

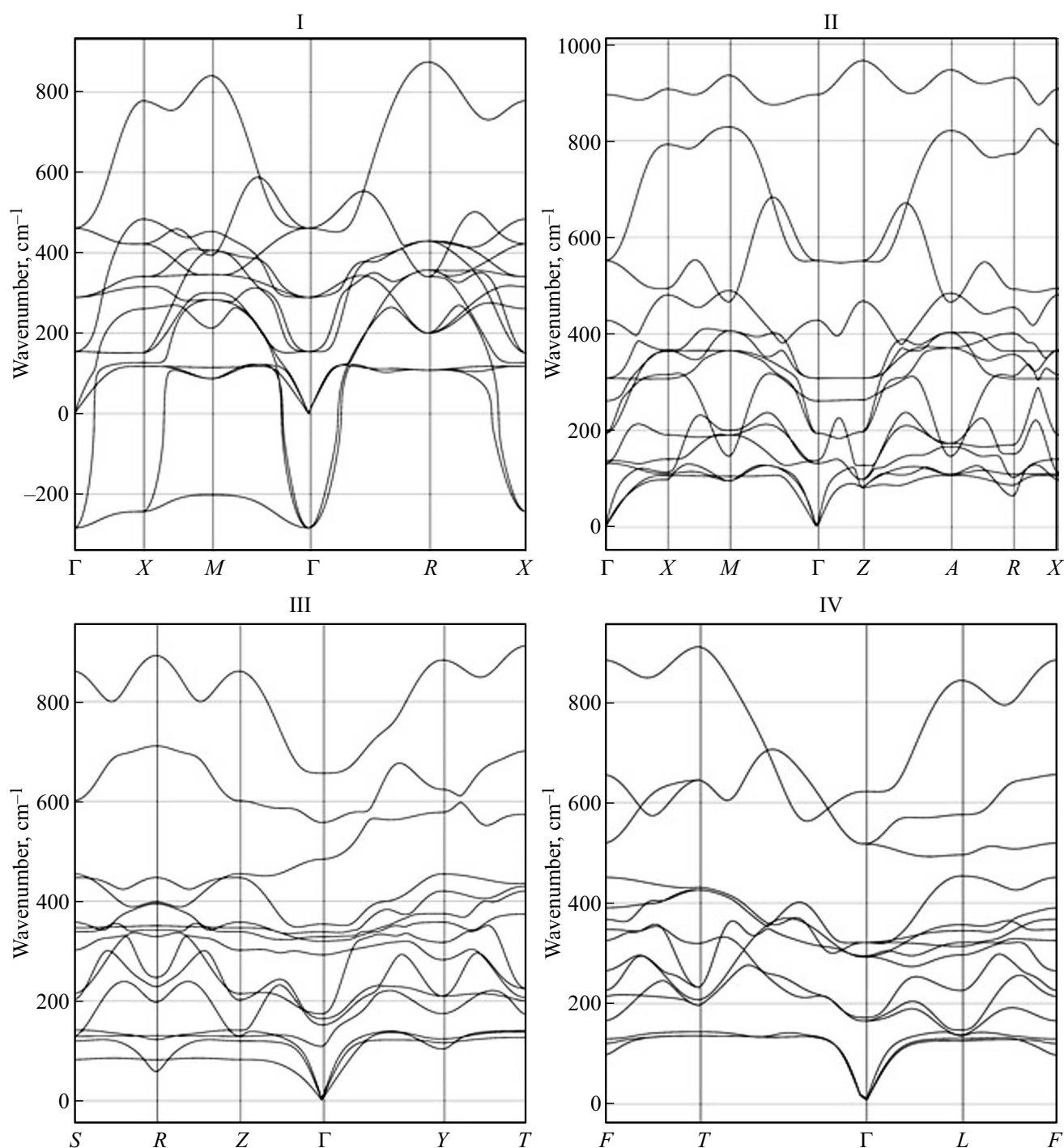
отметим, что у обоих кристаллов эта зависимость не монотонная и убывает при переходе от кубической до орторомбической решетки, после чего вновь возрастает при переходе к ромбоэдрической фазе.

## 5. Выводы и результаты

Проведены *ab initio* DFT-HSE06 LCAO расчеты с оптимизацией параметров решетки и атомных координат

для всех экспериментально наблюдаемых фаз  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{RbNbO}_3$ . Для электронных и структурных свойств обнаружено хорошее согласие с экспериментальными данными и расчетами DFT на плоских волнах.

Экспериментально наблюдалась температурно-обратимая последовательность фазовых переходов для  $\text{KNbO}_3$ . *Ab initio* DFT-HSE06 LCAO расчеты фононных дисперсионных кривых соответствуют температуре 0 К. Они подтвердили существование стабильной фазы толь-



**Рис. 5.** Фононная дисперсия для различных фаз  $\text{RbNbO}_3$ : I — кубическая фаза (SG221); II — тетрагональная фаза (SG 99); III — орторомбическая фаза (SG 38); IV — ромбоэдрическая фаза (SG 160).

ко для самой низкотемпературной ромбоэдрической структуры. Для остальных трех фаз появляются мнимые частоты (см. рис. 4), что означает нестабильность этих фаз для температуры 0 К. Однако для рубидиевого перовскита результаты расчетов не указывают на нестабильность какой-либо фазы, кроме кубической, более того, согласно расчетам энергии образования кристаллической решки, наибольший выигрыш в энергии по

сравнению с изолированными атомами дает решетка в орторомбической сингонии, и при этом наименьшее значение диэлектрической постоянной наблюдается в этой же фазе.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



## Список литературы

- [1] M. Damnjanović. Eur. J. Phys. **8**, 1 (1987).
- [2] R.A. Evarestov. Phys. Rev. B **83**, 134108 (2011).
- [3] S.L. Skjærvø, K. Høydalsvik, A.B. Blichfeld, M.-A. Einarsrud, T.R. Grande. Soc. Open. Sci. **5**, 180368 (2018).
- [4] А.И. Лебедев. ФТТ **57**, 316 (2015). [A.I. Lebedev. Phys. Solid State **57**, 331 (2015)].
- [5] A. Yamamoto, K. Murase, T. Sato, K. Sugiyama, T. Kawamata, Y. Inaguma, J.I. Yamaura, K. Shitara, R. Yokoi, H. Moriwake. Dalton Trans. **53**, 7044 (2024).
- [6] M. Fukuda, K. Yamaura. J. Ceram.Soc. Jpn **131**, 126 (2023).
- [7] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof. J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [8] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. Comput. Mol. Sci. **8**, 1360 (2018).
- [9] F. Schmidt, M. Landmann, E. Rauls, N. Argiolas, S. Sanna, W.G. Schmidt, A. Schindlmayr. Adv. Mater. Sci. Eng. **398**, 1317 (2017).
- [10] A. Dovesi, V.R.Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causá, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa, CRYSTAL17 User's Manual, University of Turin, Torino, Italy (2018).
- [11] D.V. Oliveira, M.F. Peintinger, J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **40**, 2364 (2019).
- [12] J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **43**, 839 (2022).
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [14] S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [15] R.A. Evarestov, A.V. Bandura. J. Comput. Chem. **33**, 1123 (2012).
- [16] G. Kresse, J. Furthmuller. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [17] S. Simsek, H. Koc, V.A. Trepakov, A.M. Mamedov, E. Ozbay. Ferroelectrics, **461**, 99 (2014).
- [18] C.M.I. Okoye, J. Phys. Condens. Matter **15**, 5945 (2003).
- [19] M.A. Faridi, S. Tariq, M.I. Jamil, A. Batool, S. Nadeem, A. Amin. Chin. J. Phys. **56**, 1481 (2018).
- [20] F.M. Michel-calendini, L. Castet. Ferroelectrics **13**, 367 (1976).
- [21] S. Azam, M. Irfan, Z. Abbas, M. Rani, T. Saleem, D. A. Younus, N. Akhtar, B. Liaqat, M. Shabbir, H. Abdullah, G. Al-Sehemi. Dig. J. Nanomater. Biostructures **14**, 751 (2019).
- [22] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. Phys. Rev. Lett. **78**, 4063 (1997).
- [23] R.A. Evarestov, M.V. Losev. J. Comput. Chem. **30**, 2645 (2009).

Редактор Ю.Э. Кутаев