

# Сравнительный анализ фононных мод в $\text{AgNbO}_3$ и $\text{NaNbO}_3$

© С.А. Просандеев

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: pros@aaanet.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 февраля 2005 г.)

Проведены сравнительные расчеты из первых принципов динамики решетки в ниобате натрия и ниобате серебра. Проанализированы нестабильные моды, которые носят характер вращения кислородных октаэдров и сегнетоэлектрического смещения атомов. Показано, что существование сегнетоэлектрических мод обусловлено в основном нестабильным положением атомов натрия и серебра в решетке. Проведены расчеты динамических зарядов. В соответствии с экспериментом получено, что основное состояние ниобата натрия и ниобата серебра (при  $T = 0$ ) содержит сегнетоэлектрическое смещение атомов и замороженное вращение октаэдров, но в ниобате серебра вращательные методы октаэдров соответствуют точке  $M$  зоны Бриллюэна, а в ниобате натрия — точке  $R$ .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-02-16103).

## 1. Введение

Ниобаты серебра (НС) и натрия (НН) [1–5] являются перспективными материалами для применения в радиотелефонной промышленности. Легирование этих кристаллов может приводить к поведению, свойственному релаксорам, что также обещает широкие применения. Фазовые диаграммы НН и НС усложнены большим количеством фаз, связанных с поворотами (tilting) кислородных октаэдров и сегнетоэлектрическими смещениями. При низких температурах оба кристалла являются сегнетоэлектриками. Сегнетоэлектричество появляется и при воздействии поля. Повороты кислородных октаэдров сосуществуют с сегнетоэлектрическими смещениями атомов при низких  $T$ .

Последовательность фаз в НН при изменении температуры была определена как (см. ссылки в [4])

$$N \xleftrightarrow{173\text{K}} P \xleftrightarrow{633\text{K}} R \xleftrightarrow{753\text{K}} S \xleftrightarrow{793\text{K}} T(1) \xleftrightarrow{848\text{K}} T(2) \xleftrightarrow{913\text{K}} C, \quad (1)$$

где основное состояние  $N$  описывает ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу. Эта фаза содержит одновременно и замороженные вращения октаэдров типа  $a^-a^-a^-$  в обозначениях Megaw [2] и замороженные ромбоэдрические сегнетоэлектрические смещения атомов. Указанная последовательность фазовых переходов обсуждалась в связи с проблемами определения этой последовательности в высокотемпературной области [4,5]. В то же время основное состояние не подвергалось сомнению.

В НС последовательность фазовых переходов немного отличается от приведенной для НН (см. ссылки в [4])

$$M_1 \xleftrightarrow{340\text{K}} M_2 \xleftrightarrow{540\text{K}} M_3 \xleftrightarrow{626\text{K}} O_1 \xleftrightarrow{634\text{K}} O_2 \xleftrightarrow{660\text{K}} T \xleftrightarrow{852\text{K}} C. \quad (2)$$

Основное состояние НС  $M_1$  соответствует замороженному смещению кислородных октаэдров типа  $a^+a^+b^0$  в обозначениях Megaw одновременно с замороженными сегнетоэлектрическими смещениями.

В настоящей работе мы обращаем внимание на тот факт, что основные состояния в НН и НС различны. Этот факт надежно установлен, хотя это отличие существует только в криогенной области температур. В то же время термодинамика возбужденных термодинамических состояний (стабилизирующихся при относительно высоких температурах) обычно зависит от структуры основного состояния, связи с этим структура основного состояния и его природа представляют особый интерес.

Структура основного состояния кристалла ( $T = 0$ ) определяется константами межатомного взаимодействия, и эти же константы определяют частоты атомных колебаний. Таким образом, эти явления связаны между собой. Действительно, согласно закону Кокрэна, при фазовом переходе в низкосимметричную фазу колебательная мода, соответствующая симметрии этой фазы, зануляется. Этот факт используется в расчетах из первых принципов, т.е. в расчетах, в которых нет подгоночных параметров, а вычисления проводятся на основе базовых законов квантовой механики, обычно в приближении метода функционала плотности.

Для определения симметрии низкосимметричной фазы в *ab initio* расчетах часто используют возможность найти нестабильные моды в высокосимметричной фазе. Нестабильные моды в высокосимметричной фазе имеют комплексную частоту, а их собственный вектор указывает на направление и относительные величины смещений атомов в низкосимметричной фазе (при условии, что эти смещения невелики, т.е. нелинейные эффекты не сильно изменяют результат). Расчет нестабильных мод (с комплексными величинами частот) требует относительно небольших затрат компьютерного времени, а его результаты позволяют определить искажения кристалла, понижающие энергию системы. Для уточнения этих результатов с учетом нелинейных эффектов необходимо провести самосогласованный расчет атомных координат в низкосимметричной фазе.

Таблица 1. Анализ нестабильных мод в НС

Кристалл	Частота [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Атомы	Точка в ЗБ	Обозначение	Тип	Вырождение
НС	184i	O	M	$a^+a^+a^0$	$(\pi/a, \pi/a, 0)$	3
	178i	O	R	$a^-a^-a^-$	$(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$	3
	122i	Ag, Nb, O	$\Gamma$		$T_{1u}$	3
	65i	Nb, O	$\Sigma$		$(\pi/2a, \pi/2a, 0)$	6
	34i	Nb	M		$(\pi/a, \pi/a, 0)$	3
НН	140i	O	R	$a^-a^-a^-$	$(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$	3
	138i	O	M	$a^+a^+a^0$	$(\pi/a, \pi/a, 0)$	3
	121i	Na, Nb, O	$\Gamma$		$T_{1u}$	3

В настоящей работе представлены результаты сравнительных *ab initio* вычислений динамики решетки в НН и НС при  $T = 0$  в кубической фазе. Целью этих расчетов является определение нестабильных мод в обоих кристаллах, а также их собственных векторов. Обсудим природу сегнетоэлектрической и ротационной мод в НН и НС (вращение октаэдров). Мы не ставим цель найти равновесные координаты атомов и частоты атомных колебаний в основном состоянии. Такой расчет потребовал бы значительно больше компьютерных ресурсов. Все расчеты проведены для кубической симметрии. Это, с одной стороны, не позволяет провести прямое сравнение полученных равновесных (в рамках данной симметрии) атомных координат и частот атомных колебаний с экспериментом, но, с другой стороны, дает наиболее быстрый путь к определению нестабильных мод.

## 2. Результаты расчетов

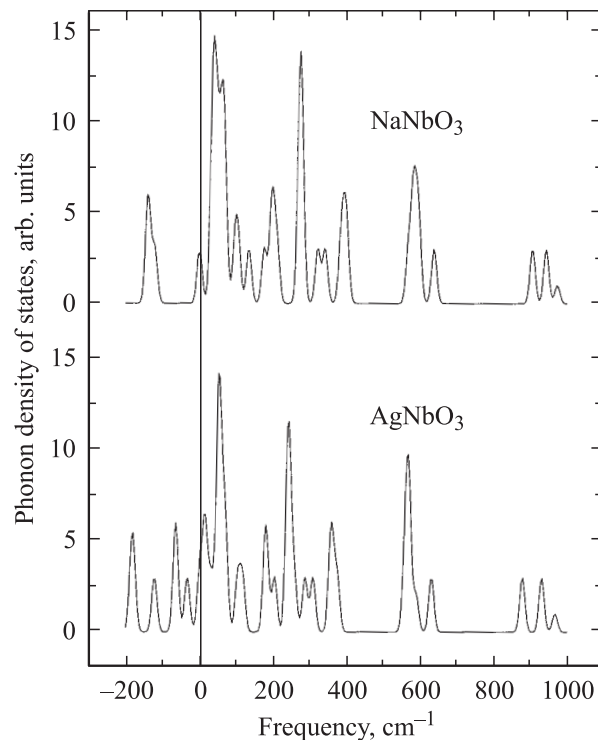
Расчеты выполнены с помощью программы Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [6,7]. Эта программа позволяет проводить самосогласованный квантомеханический расчет электронного строения на основе использования ультрамягких атомных потенциалов, а также расчет равновесных атомных координат в кристаллических структурах. VASP не использует какие-либо параметры. При каждом данном наборе атомных координат проводится расчет электронных волновых функций и сил, действующих со стороны электронов и ионов на отдельные ядра. Минимизация сил производится по эффективной схеме.

Для решения поставленной задачи проведен расчет равновесных параметров кристаллических структур с сохранением ограничения кубической структуры. Во обоих случаях (НН и НС) использована суперъячейка из 40 атомов, которая является увеличенной в 8 раз примитивной ячейкой кристаллов  $\text{ABO}_3$ . В обратном пространстве использован  $6 \times 6 \times 6$  Monkhorst-Pack Grid. После полной релаксации решетки с сохранением кубической симметрии получено  $a = 7.9088 \text{ \AA}$  для НС и  $7.9033 \text{ \AA}$  в НН. Хотим обратить внимание на то, что прямое сравнение этих данных с экспериментом было

бы неправильным, так как основное состояние обоих оксидов сильно деформировано поворотами кислородных октаэдров.

Далее каждый атом смещался в каждом из трех возможных направлений на  $0.01 \text{ \AA}$  и снова проводился самосогласованный квантово-механический расчет, при этом поддерживалась все время высокая точность. На основе полученных значений сил, действующих между атомами, были рассчитаны межатомные силовые константы и составлены динамические матрицы для НН и НС. Далее проанализируем результаты диагонализации этих матриц.

На рисунке представлены рассчитанные плотности фононных состояний. Видно, что в области стабильных состояний оба спектра похожи друг на друга. Однако



Плотность фононных состояний в НС и НН. Плотность при отрицательных частотах соответствует комплексным частотам и нанесена на одной оси для наглядности.

Таблица 4. Выборочные значения силовых констант ( $eV/\text{Å}^2$ ), полученные в расчете РН и НС

Атом, смещение	x	y	z	Атом, смещение	x	y	z	НН	НС					
Nbz	0	0	0	Oz	1/2	0	0	1.053	0.607					
					0	0	1/2	2.746	3.157					
					1	0	1/2	-0.171	-0.196					
					1/2	1	0	0.084	0.112					
					1/2	0	1	-2.027	-1.792					
					1/2	1	1	-0.063	-0.140					
					1	1	1/2	0.006	0.011					
Az	1/2	1/2	1/2	Nbz	0	0	0	0.176	0.133					
					Oz	1/2	0	0	-0.182	-0.046				
					0	0	1/2	0.496	0.315					
Nbz	0	0	0	Nbz	0	0	1	23.180	20.154					
					1	0	0	-0.358	-0.393					
					1	1	0	-0.191	-0.409					
					1	0	1	0.482	0.483					
					1	1	1	0.179	0.410					
					Az	1/2	1/2	1/2	Az	1/2	1/2	1/2	0.360	0.390
										1 1/2	1/2	1/2	-0.121	-0.171
1 1/2	1 1/2	1/2	-0.064	-0.111										
1 1/2	1/2	1 1/2	0.113	0.183										
1 1/2	1 1/2	1 1/2	0.063	0.102										
Oz	0	1/4	0	Oy	0	0	1/4	-1.308	-1.248					
					Oz	1	0	1 1/2	10.544	10.369				
Oz	1	0	1/2	Oz	1/2	0	1	1.447	1.304					
					0	1/2	1	-0.003	-0.003					
					0	0	1/2	-1.715	-1.343					
					0	1	1/2	-0.530	-0.310					
					0	1	1 1/2	0.537	0.396					
					0	0	1 1/2	2.177	1.948					
					Oz	1/2	0	0	Oz	0	1/2	0	-0.393	-0.458
										1/2	1	0	-0.061	-0.058
										1 1/2	1	0	0.027	0.021
										1 1/2	0	0	0.623	0.545
1/2	0	1	0.322	0.273										
Oz	1/2	0	0	Oz	1 1/2	0	1	0.502	0.484					
					1/2	1	1	0.044	0.053					
					1	1/2	1	0.124	0.136					

Примечание. Координаты атомов даны в единицах постоянной решетки примитивной решетки.

в области комплексных частот (для наглядности мы переместили плотность комплексных частот в область отрицательных частот с тем же модулем) имеются заметные различия. Для того чтобы их проанализировать, в табл. 1, 2 дана подробная информация об этих модах. Видно, что основной нестабильной модой в НС является  $a^+a^+a^0$ , а в НН —  $a^-a^-a^-$ . Это соответствует тому, что нестабильность, имеющая место в НС в точке  $M$

зоны Бриллюэна (ЗБ), перемещается в НН в точку  $R$ . Это можно связать с несколько меньшим размером атома натрия по сравнению с атомом серебра.

В НН отличие частот между основным состоянием и первым возбужденным ( $a^+a^+a^0$ ) очень мало (табл. 1). Отсюда следует, что стабильная фаза в НН в растворе НН–НС должна исчезать уже при очень малых концентрациях НС.

**Таблица 2.** Содержание собственного вектора нестабильной  $T_{1u}$  моды в НН и НС

Атом	НН	НС
Ag	0.106	0.082
Nb	0.063	0.109
O <sub>par</sub>	-0.087	-0.113
O <sub>perp</sub>	-0.144	-0.194

**Таблица 3.** Результаты расчета динамических зарядов  $Z_{zz}$  в НН и НС в кубических структурах

Атом	НН	НС
$A = Na, Ag$	1.102	1.044
Nb	9.718	10.055
O <sub>x</sub>	-2.270	-2.387
O <sub>y</sub>	-2.270	-2.387
O <sub>z</sub>	-6.280	-6.325

Наряду с поворотными модами нестабильными в обоих случаях являются и сегнетоэлектрические моды. Они имеют примерно одинаковую в НН и НС частоту ( $121 \text{ cm}^{-1}$ ), но в НС нестабильной оказывается значительная часть этой моды вдоль направления  $[110]$ , а в НН колебательная мода на границе ЗБ в направлении  $[110]$  стабильна.

Собственный вектор сегнетоэлектрической моды показывает, что атомы  $A$  (Na, Ag) и  $B$  (Nb) совместно движутся в противофазе с атомами кислорода. Если учесть, что атомная масса натрия намного меньше атомной массы ниобия, можно получить, что смещения ниобия в сегнетоэлектрической моде относительно малы в НН (для получения относительных смещений собственный вектор делят на корень квадратный из массы). Массы серебра и ниобия близки. Это приводит к тому, что в НС имеется заметный вклад ниобия в смещения, хотя смещение серебра все равно доминирует. Таким образом, сегнетоэлектрическая нестабильность в НС и особенно в НН в большей степени обязана нестабильности centrosymmetricного положения атома  $A$  (соответственно натрия и серебра), чем большому полю Лоренца на атомах ниобия (последнее имеет место в классических сегнетоэлектриках типа ниобата калия).

Существование сегнетоэлектрической нестабильности в оксидах обычно связывается с большими величинами динамических зарядов. Последние определяются производными поляризации  $\mathbf{P}$  по смещению  $i$ -го атома  $\mathbf{r}_i$  [8]

$$Z_{i\alpha\beta} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial r_{i\beta}}. \quad (3)$$

В современных расчетах из первых принципов поляризацию рассчитывают в полностью квантомеханическом подходе с учетом переноса заряда между атомами при смещении атомов, а также с полным учетом отличия

локального поля от среднего. В этих целях используется аппарат фаз Берри. VASP имеет возможность расчета фаз Берри, и мы провели расчеты динамических зарядов в этом подходе для НН и НС. Результаты представлены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что динамические заряды ниобия и кислорода в НС несколько превышают таковые в НН. Из этого можно сделать вывод о том, что поляризация в НС превышала бы поляризацию в НН при одинаковых смещениях ниобия и кислорода. Нам неизвестны данные о величинах поляризации в низкотемпературных фазах этих кристаллов.

В табл. 4 приведены выборочные значения силовых констант, полученные путем деления силы, действующей на атом при его смещении на величину смещения. Обратим внимание на то, что приведенные силовые константы соответствуют взаимодействию между подрешетками атомов, а не между отдельными атомами. Из этих данных видно, что взаимодействия между атомами формирует относительно большие значения диагональных элементов динамической матрицы. Мы получили в НН и НС  $79, 197, 248$  и  $695 \text{ cm}^{-1}$  и  $76, 182, 214$  и  $681 \text{ cm}^{-1}$  для атомов  $A = Na, Ag$ ,  $B = Nb$  и для смещения кислорода перпендикулярно и вдоль линии химической связи соответственно. Видно, что наименьшие значения получены для атомов  $A$ , что и определяет динамику решетки в соответствии с результатами, представленными в табл. 2. Наряду с этим имеются большие значения недиагональных элементов силовых констант, соответствующих вращению кислородных октаэдров. Комплексные значения коллективных частот полярных колебаний атомов и вращения кислородных октаэдров показывают, что оба движения нестабильны при  $T = 0$ .

### 3. Заключение

Проведенные первопринципные расчетные данные находятся в соответствии с имеющимися экспериментальными данными о различии основного состояния НН и НС [3]. В НН основным состоянием является замороженный поворот кислородных октаэдров в  $R$ -точке ЗБ, смешанный с ромбоэдрическими сегнетоэлектрическими смещениями, а в НС вращения октаэдров происходят в  $M$ -точке, и тоже оказываются смешанными с сегнетоэлектрическими смещениями. Полученные новые данные позволяют объяснить различие в основном состоянии кристаллов НН и НС ( $T = 0$ ) и разрешают в дальнейшем проводить расчеты твердых растворов в подобной схеме расчета. Полученная информация о природе нестабильных мод и их частотах может быть использована при дальнейшем изучении твердых растворов этих кристаллов.

## Список литературы

- [1] G.A. Smolenski, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov, N.K. Yushin. *Physics of Ferroelectric Phenomena*, Nauka, Leningrad (1985). 306 p.
- [2] H.D. Megaw. *Ferroelectrics* **7**, 87 (1974).
- [3] M. Ahtee, A.W. Hewat. *Acta Crystallogr Sect. A: Cryst. Phys. Diff. Theor. Gen. Crystallogr.* **34**, 309 (1978). *Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29**, 2171 (1973).
- [4] A. Kania, J. Kwapulinski. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8933 (1999).
- [5] C.N.W. Darlington, K. Knight. *Physica B* **266**, 368 (1999).
- [6] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [7] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [8] R. Resta. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).