

06,11

Сегнетоэлектрические свойства RbNbO_3 и RbTaO_3

© А.И. Лебедев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2014 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны фононные спектры кубических ниобата и танталата рубидия со структурой перовскита. На основе анализа неустойчивых мод в фононных спектрах определена симметрия возможных искаженных фаз, рассчитана их энергия и показано, что основным состоянием в RbNbO_3 является структура $R3m$. В RbTaO_3 сегнетоэлектрическая неустойчивость подавляется нулевыми колебаниями решетки. Для сегнетоэлектрических фаз RbNbO_3 рассчитаны спонтанная поляризация, пьезоэлектрические, нелинейно-оптические, электрооптические и другие свойства, а также ширина запрещенной зоны в приближениях LDA и GW. Свойства ромбоэдрического RbNbO_3 сопоставляются со свойствами ромбоэдрических KNbO_3 , LiNbO_3 и BaTiO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-00724).

Возможность появления сегнетоэлектричества в ниобате и танталате рубидия со структурой перовскита обсуждалась в работах Смоленского и Кожевниковой [1] и затем Megaw [2] еще в начале 50-х годов прошлого века. При этом авторы [1] ссылались на неопубликованные данные В.Г. Прохвятилова, который обнаружил тетрагональную фазу RbTaO_3 с $a = 3.92 \text{ \AA}$, $c = 4.51 \text{ \AA}$, испытывающую фазовый переход около 520 К, а в работе [2] эти данные были просто процитированы. В последующих исследованиях, однако, было установлено, что в отличие от ниобатов лития, натрия и калия при синтезе RbNbO_3 и RbTaO_3 при атмосферном давлении они кристаллизуются не в структуре перовскита, а в индивидуальных кристаллических структурах с триклинной ($P\bar{1}$) для RbNbO_3 и моноклинной ($C2/m$) для RbTaO_3 симметрией [3–5]. Чтобы получить эти материалы со структурой перовскита, их синтез необходимо проводить при высоких давлениях (65–90 kbar) [6]. Из-за сложности получения RbNbO_3 и RbTaO_3 со структурой перовскита свойства этих кристаллов изучены очень слабо.

Фазовые диаграммы систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ исследовались в работах [7,8]. RbNbO_3 образуется по перитектической реакции, разлагаясь выше 964°C [7]. RbTaO_3 разлагается выше 600°C , по-видимому также в результате перитектической реакции [8]. Рубидийсодержащие сегнетоэлектрические материалы в системе $\text{NaNb}_2\text{O}_6-\text{NaNbO}_3-\text{RbNbO}_3$ со структурой вольфрамовой бронзы обладают высокими электрооптическими характеристиками, которые заметно превышают характеристики ниобата лития [9,10]. В работе [11] обсуждалась возможность использования ниобата и танталата рубидия для фотоэлектрохимического разложения воды. В [12] было предложено использовать деляминацию структуры RbTaO_3 для получения пористых наномембран TaO_3 с размерами пор 1.3×0.6 и $1.1 \times 1.1 \text{ \AA}$, которые могут быть использованы для селективной фильтрации ионов лития.

Недостаточность знаний свойств обсуждаемых соединений проявляется, в частности, в противоречивости данных о сегнетоэлектрических свойствах RbTaO_3 . Так, в работе [1] указывалось на существование фазового перехода в тетрагональной фазе при 520 К, а по данным [6] синтезированный под давлением RbTaO_3 имеет кубическую или близкую к ней структуру перовскита. RbNbO_3 при 300 К имеет структуру, аналогичную орторомбическому BaTiO_3 , а данные дифференциально-термического анализа указывают на происходящие в нем фазовые переходы при 15, 155 и 300°C [6].

В настоящей работе на основе расчетов из первых принципов найдена равновесная структура RbNbO_3 и RbTaO_3 и рассчитаны спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость, пьезоэлектрические и упругие модули, нелинейно-оптические и электрооптические свойства, а также ширина запрещенной зоны в приближениях LDA и GW в этих кристаллах.

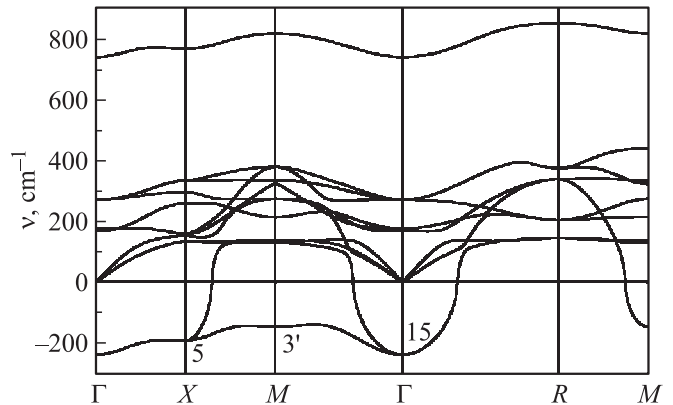
Расчеты из первых принципов проводились в рамках метода функционала плотности с помощью программы ABINIT [13]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA). Оптимизированные сохраняющие норму псевдопотенциалы для атомов Nb, Ta и O, использованные в расчетах, заимствованы из работы [14]. Нерелятивистский псевдопотенциал для атома Rb (электронная конфигурация $4s^2 4p^6 5s^0$) был построен по схеме [15] с помощью программы OPIUM [16]. Для построения псевдопотенциала были использованы следующие параметры: $r_s = 1.68$, $r_p = 1.72$, $r_d = 1.68$, $q_s = 7.07$, $q_p = 7.27$, $q_d = 7.07$, $r_{\min} = 0.01$, $r_{\max} = 1.52$, $V_{\text{loc}} = 1.58 \text{ а.у.}$ (обозначения параметров см. в работе [17]). Тестирование псевдопотенциала Rb на примере стабильных при атмосферном давлении фаз $P\bar{1}$ для RbNbO_3 и $C2/m$ для RbTaO_3 показало его достаточно высокое качество: расчетные параметры решетки и координаты атомов в этих фазах (табл. 1 и 2) хорошо согласуются с

Таблица 1. Расчетные параметры решетки и координаты атомов в изученных структурах $RbNbO_3$

Атом	Позиция	x	y	z
Фаза $P\bar{1}$				
$a = 5.0816 \text{ \AA}, b = 8.3047 \text{ \AA}, c = 8.7916 \text{ \AA},$ $\alpha = 114.0625^\circ, \beta = 93.3891^\circ, \gamma = 95.1160^\circ$				
Rb2	1a	+0.00000	+0.00000	+0.00000
Rb1	1b	+0.00000	+0.00000	+0.50000
Rb3	2i	+0.41251	+0.70257	+0.09488
Nb1	2i	+0.49674	+0.28138	+0.35602
Nb2	2i	+0.02746	+0.51037	+0.30988
O1	2i	+0.10125	+0.39078	+0.82160
O2	2i	+0.23664	+0.42747	+0.50994
O3	2i	+0.28650	+0.71922	+0.45293
O4	2i	+0.29777	+0.37205	+0.19910
O5	2i	+0.33951	+0.05579	+0.27137
O6	2i	+0.78420	+0.27571	+0.22313
Фаза $Pm\bar{3}m$				
$a = 4.0291 \text{ \AA}$				
Rb	1a	+0.00000	+0.00000	+0.00000
Nb	1b	+0.50000	+0.50000	+0.50000
O	3c	+0.00000	+0.50000	+0.50000
Фаза $P4mm$				
$a = 4.0037 \text{ \AA}, c = 4.1592 \text{ \AA}$				
Rb	1a	+0.00000	+0.00000	-0.00336
Nb	1b	+0.50000	+0.50000	+0.51818
O1	2c	+0.50000	+0.00000	+0.47446
O2	1b	+0.50000	+0.50000	-0.03654
Фаза $Amm2$				
$a = 3.9928 \text{ \AA}, b = 5.7742 \text{ \AA}, c = 5.7960 \text{ \AA}$				
Rb	2a	+0.00000	+0.00000	-0.00341
Nb	2b	+0.50000	+0.00000	+0.51447
O1	4e	+0.50000	+0.25496	+0.22842
O2	2a	+0.00000	+0.00000	+0.47735
Фаза $R\bar{3}m$				
$a = 4.0571 \text{ \AA}, \alpha = 89.8945^\circ$				
Rb	1a	-0.00308	-0.00308	-0.00308
Nb	1a	+0.51193	+0.51193	+0.51193
O	3b	-0.02115	+0.48415	+0.48415

экспериментальными данными [3,5]; небольшое занижение расчетных параметров решетки характерно для использованного приближения LDA.

Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарных ячейках находились из условия уменьшения остаточных сил, действующих на атомы, до значений менее $5 \cdot 10^{-6}$ Ha/Bohr (0.25 meV/\AA) при самосогласованном расчете полной энергии с точностью лучше 10^{-10} Ha. Максимальная энергия плоских волн составляла 30 Ha для $RbNbO_3$ и 40 Ha для $RbTaO_3$. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке Монхорста–Пака $8 \times 8 \times 8$. Спонтанная поляризация в сегнетоэлектрических фазах рассчитывалась методом

**Рис. 1.** Фононный спектр $RbNbO_3$ в кубической фазе $Pm\bar{3}m$. Цифры около кривых указывают симметрию неустойчивых мод.

фазы Берри. Расчеты фононного спектра, диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и упругих модулей проводились в рамках теории возмущений аналогично [17]. Нелинейно-оптические и электрооптические свойства рассчитывались по методике [18]. Все приводимые физические свойства рассчитывались для теоретического параметра решетки.

Фононный спектр $RbNbO_3$ в кубической фазе $Pm\bar{3}m$ показан на рис. 1. В этом спектре наблюдается полоса неустойчивых мод, характерная для цепочечной сегнетоэлектрической неустойчивости, которая была впервые обнаружена в $KNbO_3$ [19]. В центре зоны Бриллюэна эта мода имеет симметрию Γ_{15} , трехкратно вырождена и описывает сегнетоэлектрическое искажение структуры. Структуры, возникающие при конденсации мод X_5

Таблица 2. Расчетные параметры решетки и координаты атомов в изученных структурах $RbTaO_3$

Атом	Позиция	x	y	z
Фаза $C2/m$				
$a = b = 6.3396 \text{ \AA}, c = 8.0171 \text{ \AA},$ $\alpha = 86.1031^\circ, \beta = 93.8969^\circ, \gamma = 96.8997^\circ$				
Rb1	4i	+0.16000	-0.16000	+0.73758
Rb2	4g	+0.26494	+0.26494	+0.00000
Ta1	4h	+0.31104	+0.31104	+0.50000
Ta2	4i	+0.23924	-0.23924	+0.30214
O3	8j	+0.27303	+0.04639	+0.39643
O1	8j	+0.54749	-0.21209	+0.28704
O2	4i	+0.16752	-0.16752	+0.08653
O4	4i	+0.37705	-0.37705	+0.55235
Фаза $Pm\bar{3}m$				
$a = 3.9846 \text{ \AA}$				
Rb	1a	+0.00000	+0.00000	+0.00000
Ta	1b	+0.50000	+0.50000	+0.50000
O	3c	+0.00000	+0.50000	+0.50000

и M'_3 , характеризуются антипараллельной ориентацией поляризации в соседних цепочках $\dots -O-Nb-O-\dots$.

В табл. 3 приведены энергии всех фаз $RbNbO_3$, получающихся при конденсации найденных выше неустойчивых мод. Наименьшую энергию среди них имеет фаза $R3m$. Расчеты фононного спектра в фазе $R3m$ показывают, что частоты всех оптических фононов в центре зоны Бриллюэна и в высокосимметричных точках на ее границе положительны; детерминант и все угловые миноры, построенные из компонент тензора упругих модулей, также положительны. Это означает, что структурой основного состояния $RbNbO_3$ является фаза $R3m$. Расчетные параметры решетки и координаты атомов в этой фазе приведены в табл. 1. Поскольку в

Таблица 3. Относительные энергии низкосимметричных фаз $RbNbO_3$, получающихся из кубической фазы перовскита при конденсации неустойчивых фононов, фаз со структурами $6H$, $4H$, $9R$ и $2H$, а также фазы $P\bar{1}$, получающейся при синтезе при атмосферном давлении (жирным шрифтом выделена энергия наиболее устойчивой фазы)

Фаза	Неустойчивая мода	Энергия, meV
$Pm3m$	—	0
$P4/nmm$	M'_3	-31.3
$Pmma$	X_5	-34.8
$Cmcm$	X_5	-38.7
$P4mm$	Γ_{15}	-46.5
$Amm2$	Γ_{15}	-57.0
$R3m$	Γ_{15}	-58.6
$P\bar{1}$	—	+27.4
$P6_3/mmc$ ($6H$)	—	+121.4
$P6_3/mmc$ ($4H$)	—	+334.0
$R\bar{3}m$ ($9R$)	—	+568.1
$P6_3/mmc$ ($2H$)	—	+1752

Таблица 4. Относительные энергии низкосимметричных фаз $RbTaO_3$, получающихся из кубической фазы перовскита при конденсации неустойчивых фононов, фаз со структурами $6H$, $4H$, $9R$ и $2H$, а также фазы $C2/m$, получающейся при синтезе при атмосферном давлении (жирным шрифтом выделена энергия наиболее устойчивой фазы)

Фаза	Неустойчивая мода	Энергия, meV
$Pm3m$	—	0
$P4mm$	Γ_{15}	-1.80
$Amm2$	Γ_{15}	-1.87
$R3m$	Γ_{15}	-1.90
$C2/m$	—	+38.5
$P6_3/mmc$ ($6H$)	—	+113.3
$P6_3/mmc$ ($4H$)	—	+352.2
$R\bar{3}m$ ($9R$)	—	+589.0
$P6_3/mmc$ ($2H$)	—	+1839

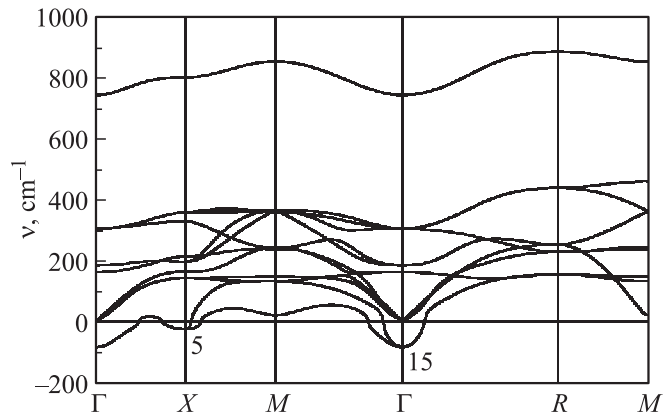


Рис. 2. Фононный спектр $RbTaO_3$ в кубической фазе $Pm3m$. Цифры около кривых указывают симметрию неустойчивых мод.

ниобате рубидия со структурой перовскита предполагается та же последовательность фаз, что и в $BaTiO_3$ [6], параметры решетки и координаты атомов в двух других сегнетоэлектрических фазах также представлены в этой таблице. Расчетные параметры решетки для орторомбического $RbNbO_3$ хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при 300 К ($a = 3.9965 \text{ \AA}$, $b = 5.8360 \text{ \AA}$, $c = 5.8698 \text{ \AA}$ [6]).

В $RbTaO_3$ частота колебаний неустойчивого фонона Γ_{15} в фононном спектре (рис. 2) и выигрыш энергии при переходе в сегнетоэлектрические фазы (табл. 4) достаточно малы, поэтому необходимо дополнительно проверить устойчивость сегнетоэлектрического искажения относительно нулевых колебаний решетки. Для этого мы воспользовались методикой, предложенной в [20]. Выигрыш энергии при переходе из фазы $Pm3m$ в фазу $R3m$ равен $E_0 = 1.90 \text{ meV}$, а частота неустойчивого фонона в точке Γ в фазе $Pm3m$ $\nu = 84 \text{ cm}^{-1}$. Поскольку отношение энергий $h\nu/E_0 \approx 5.51$ превышает критическое значение 2.419, полученное в работе [20], энергия наименьшего колебательного уровня в двухъямном потенциале оказывается выше верхней точки энергетического барьера, разделяющего потенциальные ямы, и сегнетоэлектрическое упорядочение разрушается нулевыми колебаниями. Поэтому единственной устойчивой фазой $RbTaO_3$ со структурой перовскита является кубическая фаза. Расчетный параметр решетки этой фазы приведен в табл. 2; его значение удовлетворительно согласуется с данными эксперимента ($a = 4.035 \text{ \AA}$ [6]).

Известно, что для перовскитов ABO_3 с фактором толерантности $t > 1$, к которым относятся исследуемые соединения, характерно появление фаз со структурами гексагонального $BaNiO_3$ (политип $2H$), гексагонального $BaMnO_3$ (политип $4H$), гексагонального $BaTiO_3$ (политип $6H$) и ромбоэдрического $BaRuO_3$ (политип $9R$). Наши расчеты показали, что для обоих соединений рубидия энергия этих фаз заметно выше энергии кубической фазы (табл. 3 и 4). Эти результаты объясняют,

Таблица 5. Ненулевые компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов e_{iv} (в C/m^2), а также тензоров квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости d_{iv} и линейного электрооптического эффекта r_{iv} (в pm/V) в ромбоэдрических фазах $RbNbO_3$, $KNbO_3$, $LiNbO_3$ и $BaTiO_3$

Коэффициент	$RbNbO_3$	$KNbO_3$	$LiNbO_3$	$BaTiO_3$
e_{11}	-3.0	-4.2	-2.4	-4.0
e_{15}	+4.8	+6.8	+3.5	+7.3
e_{31}	+2.4	+2.3	+0.1	+3.5
e_{33}	+2.9	+3.1	+1.1	+5.1
d_{11}	+12.7	+11.9	+2.3	+4.4
d_{15}	-23.6	-21.9	-11.5	-16.1
d_{31}	-23.6	-21.9	-11.5	-16.1
d_{33}	-29.4	-27.3	-37.4	-31.1
r_{11}	-12.8	-17.7	-5.6	-13.7
r_{15}	+27.6	+39.2	+17.1	+43.3
r_{31}	+18.0	+23.9	+10.1	+25.3
r_{33}	+30.1	+40.6	+27.3	+48.9

почему при нагревании $RbNbO_3$ не удавалось наблюдать переход в гексагональную структуру [6], аналогичный происходящему в $BaTiO_3$. Высокие энергии этих фаз и, в особенности, фазы $2H$, по-видимому, связаны с большим размером и сильным электростатическим отталкиванием ионов Nb^{5+} , которые в этих структурах располагаются в октаэдрах, объединенных общей гранью.

Рассмотрим некоторые свойства сегнетоэлектрического $RbNbO_3$. Расчетная поляризация в $RbNbO_3$ равна $0.46 C/m^2$ в фазе $P4mm$ и $0.50 C/m^2$ в фазах $Amm2$ и $R3m$; эти значения несколько превышают расчетную поляризацию в тех же фазах $KNbO_3$ (0.37 , 0.42 и $0.42 C/m^2$ соответственно). Тензор статической диэлектрической проницаемости в фазе $R3m$ характеризуется двумя собственными значениями: $\epsilon_{||}^0 = 21.1$ и $\epsilon_{\perp}^0 = 35.8$; собственные значения тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости равны $\epsilon_{||}^{\infty} = 5.31$ и $\epsilon_{\perp}^{\infty} = 5.91$. В кубической фазе упругие модули равны $C_{11} = 412$ ГПа, $C_{12} = 84$ ГПа, $C_{44} = 102$ ГПа; модуль всестороннего сжатия равен $B = 193.5$ ГПа. Ненулевые компоненты тензоров пьезоэлектрических коэффициентов e_{iv} , квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости d_{iv} и линейного электрооптического эффекта (эффекта Поккельса) r_{iv} в фазе $R3m$ ниобата рублидия сравниваются с соответствующими характеристиками других ромбоэдрических сегнетоэлектриков в табл. 5. Видно, что в ромбоэдрическом $RbNbO_3$ (как и в других его полярных фазах) пьезоэлектрические модули несколько ниже, чем в $KNbO_3$. Значения нелинейно-оптических коэффициентов в $RbNbO_3$ превышают соответствующие значения в $KNbO_3$, хотя по величине d_{33} ниобат рублидия немного не дотягивает до ниобата лития. По электрооптическим свойствам ромбоэдрический $RbNbO_3$ немного уступает $KNbO_3$, но тем не менее заметно превосходит ниобат лития. В орторомбической фазе $RbNbO_3$ (фаза, устойчивой при 300 К) нелинейно-оптические свойства не

уступают характеристикам аналогичной фазы ниобата калия: так, значения модуля d_{33} равны $-30.8 pm/V$ в $RbNbO_3$ и $-30.4 pm/V$ в $KNbO_3$.

В кубическом $RbTaO_3$ высокочастотная диэлектрическая проницаемость равна $\epsilon_{\infty} = 5.58$. Статическая диэлектрическая проницаемость может быть оценена только в ромбоэдрической фазе и равна ~ 140 . Упругие модули в кубическом танталате рублидия равны $C_{11} = 466$ ГПа, $C_{12} = 91.5$ ГПа, $C_{44} = 120$ ГПа; $B = 216$ ГПа. Пьезоэлектрические модули, квадратичная нелинейно-оптическая восприимчивость и электрооптические коэффициенты в кубической фазе равны нулю.

Неожиданным результатом расчетов, проведенных в настоящей работе, оказалось то, что в обоих исследованных соединениях фазы $P\bar{1}$ и $C2/m$, получающиеся при синтезе при атмосферном давлении, являются метастабильными. Этот результат, по-видимому, связан с эффективным сжатием решетки, всегда присутствующим в расчетах с использованием приближения LDA. То, что удельный объем фазы $Pm\bar{3}m$ заметно меньше удельного объема фаз $P\bar{1}$, $C2/m$, $P6_3/mmc$ и $R\bar{3}m$, позволяет ожидать, что под давлением наиболее устойчивой фазой будет фаза кубического перовскита. Для оценки максимальной величины этого давления были рассчитаны параметры решетки и положения атомов в структуре $C2/m$ танталата рублидия при различных давлениях и было показано, что объем ячейки, равный экспериментальному при 300 К, получается при изотропном давлении -24.7 kbar. При этом энтальпия фазы $C2/m$ становится на ~ 230 meV ниже энтальпии фазы $Pm\bar{3}m$, т.е. приходит в соответствие с экспериментальными данными. При указанном выше отрицательном давлении отношение hv/E_0 , определяющее устойчивость сегнетоэлектрической фазы в $RbTaO_3$, становится равным 1.90, т.е. чуть меньше порогового значения 2.419. Однако если учесть, что найденная выше величина отрицательного давления явно завышена, поскольку она включает эффект теплового расширения, можно предположить, что и с учетом систематической ошибки в определении параметра решетки в приближении LDA танталат рублидия будет оставаться кубическим вплоть до самых низких температур.

Наш вывод о том, что $RbTaO_3$ является виртуальным сегнетоэлектриком, в котором сегнетоэлектрическое упорядочение разрушено нулевыми колебаниями решетки, согласуется с данными [6], но противоречит данным работы [1], в которой указывается на фазовый переход около 520 К. Мы предполагаем, что из-за невысокой температуры перитектической реакции в образцах танталата рублидия, обсуждаемых в [1], могли возникать обогащенные танталом фазы (в частности, фаза со структурой вольфрамовой бронзы [8]), которые и могли приводить к наблюдаемой аномалии.

В работе [11] обсуждалась возможность использования различных оксидов со структурой перовскита, в частности $RbNbO_3$ и $RbTaO_3$, для создания фотоэлектронических ячеек, активируемых солнечным излучением. Мы провели расчеты ширины запрещенной зоны E_g

в этих соединениях как в рамках использованного в настоящей работе приближения LDA, так и с учетом многочастичных эффектов в рамках GW -приближения (техника последних расчетов была аналогична технике, применявшейся нами в [21–23]). В приближении LDA в кубическом RbNbO_3 без учета спин-орбитального взаимодействия $E_g^{\text{LDA}} = 1.275$ eV; в фазах $P4mm$, $Amm2$ и $R3m$ значения E_g^{LDA} составляют 1.314, 1.869 и 2.137 eV соответственно. В кубическом RbTaO_3 без учета спин-орбитального взаимодействия $E_g^{\text{LDA}} = 2.175$ eV. Экстремумы валентной зоны в кубической фазе обоих соединений располагаются в точке R , а экстремумы зоны проводимости — в точке Γ зоны Бриллюэна. Расчеты с помощью методики [23] дают величину спин-орбитального расщепления края зоны проводимости, равную $\Delta_{SO} = 0.111$ eV для RbNbO_3 и $\Delta_{SO} = 0.400$ eV для RbTaO_3 ; спин-орбитальное расщепление края валентной зоны отсутствует. После коррекции на величину сдвига края зоны проводимости ($\Delta_{SO}/3$) значения E_g с учетом спин-орбитального взаимодействия в приближении LDA составляют 1.238, 1.277, 1.832, 2.100 и 2.042 eV в четырех фазах RbNbO_3 и в кубическом RbTaO_3 соответственно.

В приближении GW ширина запрещенной зоны без учета спин-орбитального взаимодействия составляет $E_g^{\text{GW}} = 2.403, 2.616, 3.291$ и 3.609 eV соответственно в кубическом, тетрагональном, орторомбическом и ромбоэдрическом RbNbO_3 и 3.302 eV в кубическом RbTaO_3 . При учете спин-орбитального взаимодействия эти значения уменьшаются соответственно до 2.366, 2.579, 3.254, 3.572 и 3.169 eV. Найденные значения E_g заметно меньше значений, рассчитанных в [11] для кубических фаз (3.4 eV для RbNbO_3 и 4.3 eV для RbTaO_3).

Ряд авторов, исследовавших ниобат и танталат рубидия, указывает на их чувствительность к присутствию влаги. Безусловно, это может быть серьезным препятствием при практическом использовании этих материалов. Однако хотелось бы отметить, что этими свойствами обладают фазы, полученные при атмосферном давлении и имеющие „рыхлые“ структуры, удельный объем которых на 26–28% больше удельного объема фазы перовскита. В работе [8] было высказано предположение, что в действительности речь идет не о гидролизе этих соединений, а об интеркаляции молекул воды в „рыхлую“ структуру. Об этом же свидетельствуют возможность получения RbTaO_3 методом гидротермального синтеза [24] и низкая скорость ионного обмена RbTaO_3 в HCl при его деляминации [12]. Из этого следует, что обсуждаемые соединения со структурой перовскита могут быть вполне устойчивы к влаге.

Таким образом, проведенные в настоящей работе расчеты свойств RbNbO_3 и RbTaO_3 и их сравнение со свойствами других сегнетоэлектриков показывают, что ниобат рубидия является интересным сегнетоэлектрическим материалом с высокими нелинейно-оптическими и электрооптическими свойствами, а танталат рубидия является виртуальным сегнетоэлектриком.

Представленные в настоящей работе расчеты были проведены на лабораторном вычислительном кластере (16 ядер).

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, Н.В. Кожевникова. ДАН СССР **76**, 519 (1951).
- [2] H.D. Megaw. Acta Cryst. **5**, 739 (1952).
- [3] M. Serafin, R. Hoppe. J. Less-Common Met. **76**, 299 (1980).
- [4] M. Serafin, R. Hoppe. Angew. Chem. **90**, 387 (1978).
- [5] M. Serafin, R. Hoppe. Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 240 (1980).
- [6] J.A. Kafalas. In: Proc. of 5th Mater. Res. Symp. National Bureau of Standards Special Publ. (1972). N 364. P. 287–292.
- [7] A. Reisman, F. Holtzberg. J. Phys. Chem. **64**, 748 (1960).
- [8] H. Brusset, H. Gillier-Pandraud, M. Chubb, R. Mahé. Mater. Res. Bull. **11**, 299 (1976).
- [9] D.F. O’Kane, G. Burns, E.A. Giess, B.A. Scott, A.W. Smith, B. Olson. J. Electrochem. Soc. **116**, 1555 (1969).
- [10] G. Burns, E.A. Giess, D.F. O’Kane. New ferroelectric materials and process of preparation. U.S. Patent No 3,640,865 (1972).
- [11] I.E. Castelli, D.D. Landis, K.S. Thygesen, S. Dahl, I. Chorkendorff, T.F. Jaramillo, K.W. Jacobsen. Energy Environ. Sci. **5**, 9034 (2012).
- [12] K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, R. Ma, T. Sasaki. Inorg. Chem. **46**, 4787 (2007).
- [13] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated and other contributions; <http://www.abinit.org/>
- [14] А.И. Лебедев. ФТТ **52**, 1351 (2010).
- [15] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [16] Opium — pseudopotential generation project; <http://opium.sourceforge.net/>
- [17] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [18] M. Veithen, X. Gonze, P. Ghosez. Phys. Rev. B **71**, 125 107 (2005).
- [19] R. Yu, H. Krakauer. Phys. Rev. Lett. **74**, 4067 (1995).
- [20] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 757 (2009).
- [21] А.И. Лебедев. ФТТ **54**, 1559 (2012).
- [22] A.I. Lebedev. J. Alloys Comp. **580**, 487 (2013).
- [23] А.И. Лебедев. ФТТ **56**, 1000 (2014).
- [24] D. Gompel, M.N. Tahir, M. Panthofer, E. Mugnaioli, R. Brandscheid, U. Kolb, W. Tremel. J. Mater. Chem. A **2**, 8033 (2014).