

Расчеты *ab initio* зарядов Борна для сегнетоэлектриков со структурой перовскита

© О.Е. Квятковский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2008 г.)

Предложен метод расчета эффективных зарядов Борна для соединений с кубической структурой перовскита, основанный на возможности разделения из первых принципов вкладов ближкодействия и межъядерного диполь-дипольного взаимодействия в тензор Борна $Z_{ij}(s)$ в кристаллических диэлектриках. Показано, что вклад ближкодействия $Z_{ii}^{sr}(s)$ в компоненты тензора Борна можно найти из расчетов *ab initio* для многоатомных кластеров. Представлены результаты расчетов $Z_{ii}^{sr}(s)$ для кубической фазы BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 , BaZrO_3 , PbZrO_3 , KNbO_3 и KTaO_3 с использованием для расчета электронной структуры методов Хартри–Фока и теории функционала плотности. Для BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 и KTaO_3 найдены также компоненты полного тензора Борна. Найденные значения $Z_{ij}(s)$ находятся в хорошем согласии с результатами расчетов в рамках теории линейного отклика и метода фаз Берри.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 06-02-17305).

PACS: 77.22.-d, 77.84.Dy, 78.20.Bh

Тензор эффективного заряда Борна для s -й подрешетки $Z_{ij}(s)$ описывает линейный отклик электрической поляризации \mathbf{P} на полярные оптические смещения атомов (однородный сдвиг s -й подрешетки) $\mathbf{u}(s)$ в нулевом электрическом поле [1]

$$Z_{ij}(s)e/v_0 = (\partial P_i / \partial u_j(s))_{\mathbf{E}=0}, \quad (1)$$

где v_0 — объем примитивной ячейки. Тензор Борна определяет величину спонтанной поляризации сегнетоэлектриков типа смещения, силы осцилляторов и величину LO–TO-расщепления для полярных (ИК-активных) длинноволновых оптических мод колебаний решетки [1,2]. Как показано в работах [3–6], основанных на рассмотрении из первых принципов, тензор эффективного заряда Борна определяет (наряду с тензором высокочастотной (электронной) диэлектрической проницаемости ϵ_{ij}^∞) величину дестабилизирующего вклада межъядерного диполь-дипольного взаимодействия в частоты полярных длинноволновых поперечных оптических (ТО) мод колебаний решетки кристаллических диэлектриков. На основе этих результатов в работах [7] и [4,8,9] было показано, что наличие anomalно больших значений зарядов Борна является ответственным за сегнетоэлектрическую неустойчивость кубической фазы в соединениях IV–VI и оксидах со структурой перовскита соответственно.

В работах [3–6] был предложен и развит подход из первых принципов к формулировке теории диэлектрических свойств кристаллов, основанный на точном решении проблемы эффектов локального поля в поляризованных кристаллических диэлектриках. В частности, была показана возможность корректного (безмодельного) разделения вкладов ближкодействующего взаимодействия и дальнодействующего межъядерного диполь-дипольного

взаимодействия в тензор Борна. Было найдено, что тензор эффективного заряда Борна $Z_{ij}(s)$ можно представить в виде [3–5]

$$Z_{ij}(s) = Z_{ij}^{sr}(s) + Z_{ij}^{dd}(s), \quad (2)$$

где $Z_{ij}^{sr}(s)$ формируется ближкодействием, а вклад межъядерного диполь-дипольного взаимодействия $Z_{ij}^{dd}(s)$ определяется равенством

$$Z_{ij}^{dd}(s) = \sum_{kl} (\epsilon_{ik}^\infty - \delta_{ik}) A_{ki} Z_{lj}^{sr}(s). \quad (3)$$

Тензор дипольных структурных констант для решетки Браве A_{ij} кристалла определяется равенством [1]

$$\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{R} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) = -\frac{4\pi}{v_0} \frac{q_i q_j}{q^2} + A_{ij}, \quad (4)$$

справедливом при выполнении условий $qa_0 \ll 1$, $qL > 1$ (\mathbf{R} — вектор пространственной решетки Браве, a_0 — постоянная решетки, L — линейный размер кристалла). Для кубической структуры перовскита

$$Z_{ij}(s) = Z_{ii}(s)\delta_{ij}, \quad \text{где } Z_{ii}(s) = (\epsilon_\infty + 2)Z_{ii}^{sr}/3. \quad (5)$$

Рассмотрим кристалл с одним смещенным атомом. Такой кристалл теряет периодичность, но приобретает локальный дипольный момент $\mathbf{d}^{\text{loc}}(s)$, который в линейном приближении можно записать в виде

$$\mathbf{d}_i^{\text{loc}}(s) = e \sum_j Z_{ij}^{\text{loc}}(s) \mathbf{u}_j(s). \quad (6)$$

Кристалл с однородным сдвигом s -й подрешетки (все атомы данной подрешетки смещены на один и тот же

Таблица 1. Вклад близкодействия в заряды Борна $Z_{ij}^{sr}(s)$, вычисленные в кластерном приближении

| Соединение | A | | B | | O | | O _⊥ | |
|--------------------|------|-------|-----------------------------------|----------------------|-----------------|-------|----------------|-------|
| | HF | B3LYP | HF | B3LYP | HF | B3LYP | HF | B3LYP |
| BaTiO ₃ | 1.34 | 0.88 | I: 4.63 VII: 4.60 XIX: 3.88 | 4.01 3.94 3.55 | -3.06 | -2.74 | -1.06 | -0.87 |
| SrTiO ₃ | 1.33 | 0.89 | 3.74 | 3.48 | -3.02 | -2.74 | -0.90 | -0.87 |
| CaTiO ₃ | 1.33 | 0.89 | 3.89 | 3.65 | -3.03 | -2.76 | -1.06 | -0.86 |
| PbTiO ₃ | 2.2 | 1.21 | 3.50 | 3.10 | -2.65 | -2.36 | -1.2 | -0.91 |
| BaZrO ₃ | 1.49 | 1.12 | 3.90 | 3.85 | -3.10 | -3.03 | -1.09 | -0.94 |
| PbZrO ₃ | 2.30 | 1.73 | 3.25 | 2.93 | -2.64 | -2.51 | -1.25 | -0.98 |
| KNbO ₃ | 0.55 | 0.38 | 5.64 | 5.10 | -4.21 | -3.66 | -0.94 | -0.76 |
| KTaO ₃ | 0.65 | 0.46 | 5.50 | 4.80 | -4.10 | -3.84 | -0.92 | -0.78 |

вектор $\mathbf{u}(s)$ сохраняет периодичность и приобретает в линейном приближении дипольный момент

$$d_i = N d_i^{\text{loc}}, \quad (7)$$

где N — число ячеек в кристалле, и макроскопическую поляризацию

$$P_i = d_i^{\text{loc}}/v_0. \quad (8)$$

Учитывая (1), (6), (7), (8), находим, что в линейном приближении

$$Z_{ij}^{\text{loc}}(s) \equiv Z_{ij}(s). \quad (9)$$

Равенство (8) следует из линейности электронного отклика относительно атомных смещений в (1) и (5). Различие заключается в том, что сдвиг одного атома порождает локальный (и хорошо определенный) дипольный момент, а однородный сдвиг подрешетки порождает макроскопическую поляризацию. При этом, сохраняя периодичность решетки, такой сдвиг подрешетки не создает макроскопического электрического поля. Это позволяет применить для расчетов $d_i^{\text{loc}}(s)$ кластерный метод, рассматривая некоторый фрагмент кристалла, содержащий смещенный атом. В этом случае можно показать, что для определенным образом выбранного кластера отклик на смещение центрального атома тот же, что и для кристалла, но все вклады, содержащие A_{kl} , обращаются в нуль при суммировании по эквивалентным узлам решетки Браве. В результате для такого кластера с учетом (2) и (3) расчеты дают приближенное значение для $Z_{ij}^{sr}(s)$, точность которого определяется размером и формой кластера. В перовскитах существенный вклад в $Z_{ij}^{sr}(s)$, убывающий с размерами кластера L_{cl} как L_{cl}^{-5} [4], вносят большие нелоренцевские поправки к локальному полю в узлах решетки. Именно этот вклад приводит к аномально большим значениям зарядов Борна $Z(B)$ для подрешетки B и продольных компонент $Z_{||}(O)$ для кислородных подрешеток. Можно ожидать поэтому, что в перовскитах наиболее медленной сходимостью с ростом размеров кластера обладают именно эти (большие) компоненты тензора Борна.

Требования к симметрии кластера двойственные: с одной стороны, он должен обладать точечной симметрией, соответствующей центральному атому в кристалле (например, O_h для Ti и Ba и D_{4h} для кислорода в кубическом титанате бария); с другой стороны, субкластер, построенный из атомов кластера, принадлежащих той же подрешетке, что и центральный атом, должен обладать кубической симметрией. Последнее условие необходимо для полного сокращения вкладов межъядерного диполь-дипольного взаимодействия в эффективные заряды $Z_{ij}^{\text{loc}}(s)$.

Для расчетов были использованы удовлетворяющие этим условиям кластеры: кластер VIII $[AO_{12}A'_6B_8(OH)_{24}]^{n-}$ для подрешетки A , кластеры I $[B(OH)_6]^{n-}$, VII $[BO_6B'_6A_8(OH)_{30}]^{n+}$ и XIX $[BB'_6A_8A'_2O_{30}(OH)_{54}]^{n+}$ ($A' = Rb$ при $A = Sr$ и $A' = Cs$ при $A = Ba$) для подрешетки B , XII $[OB_{12}A_{12}O_{14}(OH)_{42}(OH_2)_4]$ для кислородных подрешеток. Использование пассивированных атомами водорода кластеров позволяет насытить оборванные связи кислород-переходный металл и существенно уменьшить заряд кластера. Используемый кластерный подход подробно описан в работе [10].

Электронная задача решалась в рамках теории Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности с функционалом в приближении локальной плотности (DFT/LDA) и с гибридным функционалом (DFT/B3LYP) с использованием метода MO LCAO SCF из версии PC GAMESS [11] пакета программ GAMESS [12]. Расчеты были выполнены с использованием следующих наборов атомных гауссовых базисных функций. Для атомов кислорода использован набор TZV (10s6p)/[5s3p] [13] с поляризующей d -функцией ($\xi = 0.85$) [14], для атомов водорода — набор DZ (4s)/[2s] Данинга [15]. Для атомов в позиции A в центре кластеров VIII использованы следующие базисные наборы: (17s, 12p, 4d)/[6s, 5p, 3d] для K и Ca из работы [16] и (18s, 12p, 9d)/[6s, 5p, 3d] для атомов Sr (27s, 20p, 14d), Ba (30s, 23p, 17d) и Pb (28s, 24p, 18d, 12f) из работ [17]. Для атома титана Ti в центре кластера VII и XIX использован базисный набор (14s, 11p, 6d, 3f)/[8s, 6p, 4d, 1f] из работ [18] с

поляризующими *f*-функциями $(3f)/[1f]$ из работы [19], для атома Zr в центре кластера VII — базисный набор $(18s, 12p, 9d)/[6s, 5p, 3d]$ из работы [20], для атомов Nb и Ta в центре кластера VII — базисные наборы $(27s, 20p, 17d)$ и $(28s, 21p, 18d, 12f)$ соответственно из работ [17]. Для остальных атомов K, Sr, Ba, Pb в кластерах VII, VIII, XII и XIX, а также для атомов Ta в кластерах VII и VIII был использован эффективный остоновый потенциал (ЕСР) с соответствующими базисными наборами для валентных орбиталей [21], для атомов Ti, Zr и Nb — наборы $(13s7p5d)$ и $(14s8p7d)$ соответственно из работы [22].

Таблица 2. Заряды Борна $Z_{ii}^*(s) = (\epsilon^* + 2)Z_{ii}^{sr}(s)/3$, найденные по результатам кластерных расчетов для $Z_{ii}^{sr}(s)$

| Соединение | Атом | Кластер | $Z_{ii}^*(s)$ | |
|---|--|---|---------------|------|
| BaTiO ₃ $\epsilon_\infty = 5.24$ [23] | Ba | VIII | 2.1 | |
| | | I | 9.7 | |
| | Ti | VII | 9.5 | |
| | | XIX | 8.6 | |
| | | O | XII | -6.6 |
| SrTiO ₃ $\epsilon_\infty = 5.18$ [23] | Sr | VIII | 2.1 | |
| | | VII | 8.9 | |
| | Ti | XIX | 8.3 | |
| | | O | XII | -6.6 |
| | | O _⊥ | XII | -2.1 |
| CaTiO ₃ $\epsilon_\infty = 5.81$ [23] | Ca | VIII | 2.3 | |
| | | VII | 9.5 | |
| | Ti | O | XII | -7.2 |
| | | O _⊥ | XII | -2.3 |
| | | PbTiO ₃ $\epsilon_\infty = 8.64$ [23] | Pb | VIII |
| VII | 11.0 | | | |
| Ti | O | | XII | -8.4 |
| | O _⊥ | | XII | -3.2 |
| | KNbO ₃ $\epsilon_\infty = 4.69$ [23] | | K | VIII |
| VII | | 11.4 | | |
| Nb | | O | XII | -8.2 |
| | | O _⊥ | XII | -1.7 |
| | | KTaO ₃ $\epsilon_\infty = 4.35$ [24] | K | VIII |
| VII | 10.2 | | | |
| Ta | O | | XII | -8.1 |
| | O _⊥ | | XII | -1.7 |

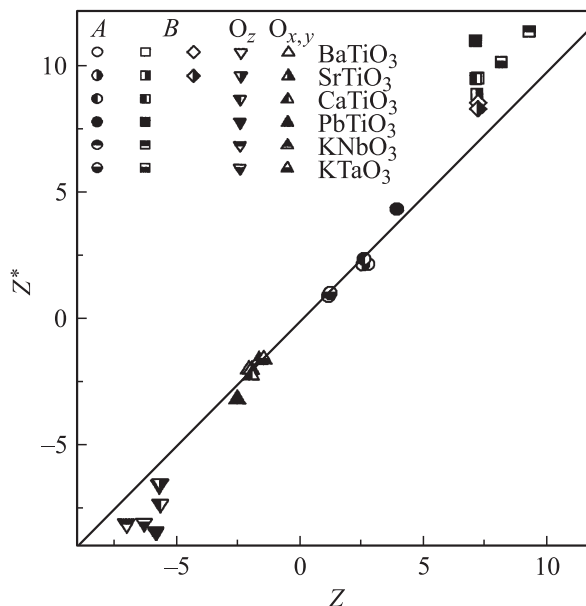


Диаграмма сравнения зарядов Борна $Z_{ii}^*(s)$, найденных в кластерном приближении для $Z_{ii}^{sr}(s)$, с зарядами Борна $Z_{ii}(s)$, найденными методом фаз Берри [23]. Точки на диаграмме стоят на пересечении изолиний $Z^* = Z_{ii}^*(s)$ и $Z = Z_{ii}(s)$. Сплошная линия описывается уравнением $Z^* = Z$. Для атомов в позиции B квадраты соответствуют расчетам для кластеров VII, а ромбы — для кластеров XIX (см. табл. 2).

Результаты расчетов $Z_{ij}^{sr}(s)$ кластерным методом приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены результаты расчетов $Z_{ii}^*(s) = (\epsilon_\infty + 2)Z_{ii}^{sr}(s)/3$ по данным из табл. 1 и известным экспериментальным значениям высокочастотной (электронной) диэлектрической проницаемости ϵ_∞ из [23,24]. На рисунке показана диаграмма, точки на которой стоят на пересечении изолиний $Z^* = Z_{ii}^*(s)$ и $Z = Z_{ii}(s)$, где $Z_{ii}(s)$ взяты из работы [23]. Видно, что для $Z(A)$ и для $Z_\perp(O)$ точки расположены вблизи линии $Z^* = Z$, а наибольшие отклонения от биссектрисы угла между осями наблюдаются для больших зарядов Борна $Z(B)$ и $Z_\parallel(O)$. Для титанатов стронция и бария с ростом размеров кластера в последовательности (I) → (VII) → (XIX) имеет место тенденция к сближению значений $Z_{ii}^*(s)$ и $Z_{ii}(s)$.

И наконец, в табл. 3 приведены для сравнения значения $Z_{ij}^{sr}(s)$ и $Z_{ii}^*(s) = (\epsilon_\infty + 2)Z_{ii}^{sr}(s)/3$ для ниоба-

Таблица 3. Заряды Борна для KNbO₃, вычисленные в трех аппроксимациях: HF, DFT/B3LYP и DFT/LDA

| Соединение | Атом | Кластер | $Z^*(s) = (\epsilon_\infty + 2)Z^{sr}(s)/3$ | | | $Z(s)$ | | |
|--|-----------------|---------|---|-------|-------|------------|-------|-------|
| | | | HF | B3LYP | LDA | HF [25] | LDA | |
| | | | | | | | [23] | [26] |
| KNbO ₃ $\epsilon_\infty = 4.69$ [23] | K | VIII | 0.95 | 0.85 | 0.84 | 1.14 | 1.14 | 1.12 |
| | | | Nb | VII | 9.72 | 11.38 | 12.2 | 10.4 |
| $\epsilon_\infty^{LDA} = 6.33$ [25] | O | XII | | | -7.26 | -8.17 | -9.15 | -8.38 |
| | | | O _⊥ | -1.61 | -1.69 | -1.84 | -1.57 | -1.68 |

та калия, вычисленные в рамках трех приближенных методов решения электронной задачи: метода Хартри–Фока, метода теории функционала плотности с локальным функционалом (DFT/LDA) и метода теории функционала плотности с гибридным функционалом (DFT/B3LYP). Для сравнения в табл. 3 приведены также значения зарядов Борна $Z_{ii}(s)$, рассчитанные методом фазы Берри [23] (DFT/LDA), [25] (HF) и методом теории линейного отклика [26] (DFT/LDA). Интересно также сравнить результаты настоящей работы с результатами расчетов зарядов Борна неэмпирическим методом Гордона–Кима [27,28]. Если кластерный подход несколько завышает значения зарядов Бора $Z(B)$ и $Z_{||}(O)$, то модифицированный метод Гордона–Кима занижает значения больших компонент тензора Борна в оксидах со структурой перовскита [27,28].

Таким образом, в настоящей работе предложен метод расчета эффективных зарядов Борна из первых принципов, который как качественно, так и количественно правильно описывает наблюдаемые различия в величине зарядов Борна для различных сортов атомов и различных материалов, предсказывая аномально большие значения Z для атомов Ti, Nb, Ta и Pb, а также сильное различие продольных и поперечных компонент для атома кислорода. Простота метода делает его полезным для поиска материалов с большими эффективными зарядами Борна, которые могут быть кандидатами в сегнетоэлектрики.

Автор признателен В.И. Зиненко и Е.Г. Максимуму за многочисленные обсуждения результатов работы и ряд полезных замечаний.

Список литературы

- [1] M. Born, K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon, Oxford (1958). 420 p.
- [2] W. Cochran, R.A. Cowley. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 447 (1962).
- [3] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **27**, 2673 (1985).
- [4] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **35**, 2154 (1993).
- [5] О.Е. Kvyatkovskii. *Ferroelectrics* **237**, 33 (2000).
- [6] О.Е. Kvyatkovskii. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S 140 (1998).
- [7] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **28**, 983 (1986).
- [8] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **39**, 687 (1997).
- [9] О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 1060 (2000).
- [10] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **44**, 1087 (2002).
- [11] A.A. Granovsky. PC GAMESS version 7.0; <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [12] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [13] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
- [14] T.H. Dunning, P.J. Hay. In: *Methods of electronic structure theory* / Ed. H.F. Schaefer III. Plenum Press, N.Y. (1977). V. 3.
- [15] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).

- [16] P.O. Widmark, B.J. Persson, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **79**, 419 (1991).
- [17] S. Huzinaga, B. Miguel. *Chem. Phys. Lett.* **175**, 289 (1990); S. Huzinaga, M. Klobukowski. *Chem. Phys. Lett.* **212**, 260 (1993).
- [18] A.J.H. Wachters. *J. Chem. Phys.* **52**, 1033 (1970); A.J.H. Wachters. IBM Tech. Rept. RJ584 (1969).
- [19] C.W. Bauschlicher, jr., S.R. Langhoff, L.A. Barnes. *J. Chem. Phys.* **91**, 2399 (1989).
- [20] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- [21] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss. *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984); W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien. *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).
- [22] I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Benard. *J. Chem. Phys.* **75**, 3954 (1981).
- [23] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [24] J.D. Axe. *Phys. Rev.* **157**, 2, 429 (1967).
- [25] L. Fu, E. Yaschenko, L. Resca, R. Resta. *Solid State Commun.* **112**, 465 (1999).
- [26] C.-Z. Wang, R. Yu, H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11 161 (1996).
- [27] N.G. Zamkova, V.I. Zinenko, O.V. Ivanov, E.G. Maksimov, S.N. Sofronova. *Ferroelectrics* **283**, 48 (2003).
- [28] В.С. Жандун, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко. *ЖЭТФ* **133**, 1266 (2008).