

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{Me}^{1+}\text{Bi}^{3+}\text{Me}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6$ ($\text{Me}^{1+} = \text{Na, K, Rb}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Sc, Ga, In, Lu}$)

В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, В. С. Жандун, М. С. Павловский*

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 27 июля 2011 г.

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом поляризуемостей ионов рассчитаны постоянные решетки, высокочастотная диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна и частоты колебаний кристаллической решетки двойных перовскитов $\text{Me}^{1+}\text{Bi}^{3+}\text{Me}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6$, упорядоченных по катионам. В спектре колебаний всех исследуемых соединений имеются два типа неустойчивостей: неустойчивость, связанная с «поворотом» кислородного октаэдра, и сегнетоэлектрическая. Различные комбинации искажений по «поворотной» моде приводят к пяти наиболее энергетически выгодным искаженным фазам. Обсуждаются симметрия и энергетика этих фаз. В четырех из рассмотренных фаз искажения, связанные с поворотом кислородного октаэдра, приводят к полярным фазам, что позволяет говорить о несобственном сегнетоэлектричестве в этих соединениях. Одна фаза оказывается неполярной, но в ней сохраняются нестабильные полярные моды, при смещении по собственным векторам которых в кристалле возникает поляризация.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики ABO_3 со структурой перовскита изучаются уже в течение нескольких десятков лет. В последние годы особенно интенсивно изучаются сложные соединения, синтезированные на основе окислов ABO_3 . Сегнетоэлектрические свойства этих соединений существенно зависят от химического состава и наряду с простыми окислами со структурой перовскита находят свое применение в технологии электронных устройств, таких как сегнетоэлектрическая память, пьезоэлектрические сенсоры, пироэлектрические приборы и т. п.

С другой стороны, изучение этих соединений представляет интерес и с фундаментальной точки зрения, с целью понимания микроскопических причин их разнообразных, а иногда и уникальных физических свойств. Как правило, и в простых, и в сложных перовскитоподобных окислах вне зависимости от того, упорядочены или не упорядочены последние по катионам, имеются два типа неустойчивости решетки в высокосимметричной (кубической или тетрагональной) фазе: сегнетоэлектрическая и так на-

зываемая антиферродисторсионная неустойчивость, связанная с поворотом октаэдра BO_6 .

Сегнетоэлектрическая неустойчивость зависит от тонкого баланса между дальнедействующими диполь-дипольными и короткодействующими взаимодействиями. Благодаря высокой поляризуемости ионов кислорода и особенности структуры перовскита, большие диполь-дипольные взаимодействия притяжения способствуют полярным искажениям структуры, а короткодействующие взаимодействия отталкивания стабилизируют высокосимметричную фазу.

Антиферродисторсионная неустойчивость также зависит от баланса между короткодействующими силами отталкивания, которые, наоборот, способствуют искажениям, связанным с поворотом октаэдра и с дальнедействующими кулоновскими взаимодействиями точечных зарядов, которые препятствуют этим искажениям. Дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия не играют существенной роли в антиферродисторсионной неустойчивости. Обсуждению этих двух типов неустойчивостей в простых и сложных окислах со структурой перовскита посвящено большое число работ (см. недавние обзоры [1] и ссылки там).

*E-mail: zvi@iph.krasn.ru

Химический состав соединений, степень катионного упорядочения в сложных окислах также существенно влияют как на сегнетоэлектрическую, так и на антиферродисторсионную неустойчивость. Таким образом, исследование динамики кристаллической решетки и выяснение деталей отмеченного выше баланса между дальнедействующими и короткодействующими взаимодействиями, как уже известных, так и еще не синтезированных соединений, представляет интерес.

В данной работе рассматриваются практически не изученные соединения $\text{Me}^{1+}\text{Bi}^{3+}\text{Me}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6$ ($\text{Me}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$). В работе [2] сообщается о синтезе соединения NaBiScNbO_6 и предположительные сведения о его структуре с пространственной группой $Pnma$ и с параметрами элементарной ячейки $a = b = 5.631 \text{ \AA}$, $c = 7.963 \text{ \AA}$. Сведений об исследовании физических свойств этого соединения и о синтезе других соединений из перечисленного выше ряда мы в литературе не нашли. В работе [3] методом функционала плотности с использованием пакета «QUANTUM ESPRESSO» исследовано влияние иона Me^{1+} ($\text{Me}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) в $\text{Me}^{1+}\text{BiScNbO}_6$ на полярное поведение этих соединений. Авторы работы [3] рассматривали 40-атомную ячейку с упорядочением по обоим катионам типа NaCl, релаксировали структуру и в релаксированной структуре вычисляли углы поворота октаэдра NbO_6 , спонтанную поляризацию и эффективные заряды Борна. Вычисление динамики решетки в работе [3] не проводилось.

Целью настоящей работы являются неэмпирический расчет равновесных параметров ячейки, высокочастотной диэлектрической проницаемости, эффективных зарядов Борна, упругих постоянных и динамики решетки соединений $\text{Me}^{1+}\text{BiMe}^{3+}\text{NbO}_6$ ($\text{Me}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$) в кубической, упорядоченной по катионам (Me^{1+} , Bi) и (Me^{3+} , Nb) вдоль направления [111] структуры перовскита, исследование структур и энергетики фаз с полярными и антиферродисторсионными искажениями и расчет величины спонтанной поляризации в искаженных фазах.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет проводился методом функционала плотности в рамках модели ионного кристалла Гордона–Кима с поляризуемыми ионами. Детали модели описаны в обзоре [4]. Расчет параметров элементарной ячейки, упругих постоянных, диэлектрической

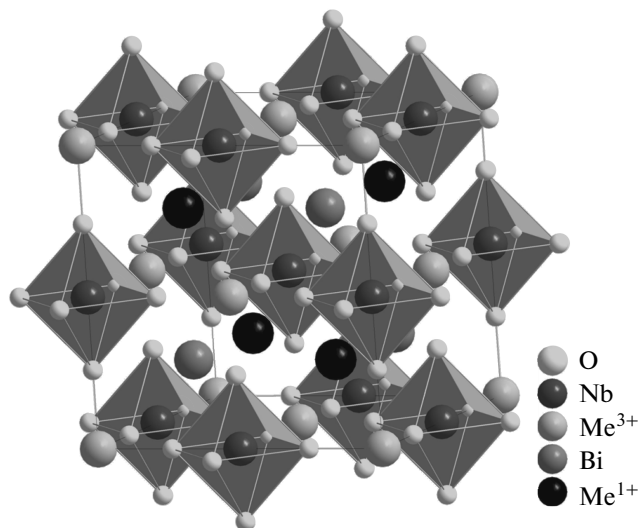


Рис. 1. Структура кубической фазы упорядоченно по катионам соединения $\text{Me}^{1+}\text{BiMe}^{3+}\text{NbO}_6$

константы, эффективных зарядов Борна и спектра частот колебаний решетки был проведен для ГЦК-решетки с пространственной группой $F-43m$ ($T2d$) с одной молекулой $\text{Me}^{1+}\text{BiMe}^{3+}\text{NbO}_6$ в элементарной ячейке, как это показано на рис. 1. При этом ионы занимают следующие позиции:

$$\text{Me}^{1+} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \text{Bi} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right),$$

$$\text{Me}^{3+} (0, 0, 0), \text{Nb} (1, 1, 1), \text{O} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z \right).$$

Расчет динамики решетки, углов поворота октаэдра NbO_6 , величины спонтанной поляризации в искаженных фазах проводился для 40-атомной простой кубической ячейки с удвоенным параметром ячейки перовскита.

Величины смещений ионов из их положений в кубической фазе вычислялись следующим образом: на первом этапе проводились смещения ионов по собственным векторам поворотных мод колебаний и соответствующие углы поворота находились из минимизации полной энергии кристалла по амплитуде этих смещений. Затем проводилась релаксация структуры методом итераций. Для этого на каждом ионе вычислялись силы

$$f_j^\alpha = \frac{\partial E^{tot}}{\partial r_i^\alpha},$$

E^{tot} — полная энергия кристалла, представляющая собой сумму вкладов, $E^{tot} = E^{coul} + E^{short} + E^{dip}$.

Следует отметить, что все вклады в полную энергию кристалла в используемой нами модели имеют аналитические выражения (см. обзор [4]) и, таким образом, первая производная от энергии вычислялась не численным дифференцированием, а для нее также записывались аналитические выражения, которые можно легко получить из выражения для полной энергии, приведенной в обзоре [4]. Далее каждый ион смещался по направлению действующей на него силы, после этого опять вычислялись действующие на ионы силы, и процедура повторялась до тех пор, пока силы на каждом ионе не превышали величины $\delta = 2$ мэВ/А. После релаксации проводился расчет предельных частот колебаний 40-атомной релаксированной решетки кристалла. Если в спектре колебаний релаксированной структуры имелись мнимые частоты, то структура искажалась по собственным векторам этих нестабильных полярных мод и снова проводилась процедура релаксации.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Динамика кристаллической решетки

В табл. 1 представлены вычисленные величины параметров ячейки, модулей упругости, высокочастотной диэлектрической проницаемости для всех рассматриваемых соединений в кубической фазе. Там же приведен параметр ячейки кристалла NaBiScNbO_6 , пересчитанный из экспериментальных данных для ромбической фазы [2]. (Следует отметить, что, судя по приведенной пространственной группе и величинам параметров ячейки, в работе [2] исследовано полностью разупорядоченное по катионам Na, Bi и Sc, Nb соединение.) Как видно, вычисленный параметр элементарной ячейки на 1.5% меньше экспериментального. Как и следовало ожидать, по мере увеличения радиуса ионов Me^{1+} и Me^{3+} параметр ячейки возрастает. В то же время, как это следует из табл. 1, величина диэлектрической проницаемости практически не меняется при замене $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$ и существенно изменяется при замене $\text{Sc} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Lu}$. На рис. 2 показан спектр колебаний кристаллической решетки для NaBiScNbO_6 (для остальных соединений спектры мало отличаются от приведенного и они здесь не даны). Как видно на рис. 2, в спектре колебаний имеются два типа нестабильных мод в центре зоны Бриллюэна: наиболее нестабильная трехкратновырожденная неполярная мода и менее нестабильная трехкратновырожденная полярная мода. (На рис. 2 показан фононный спектр с учетом макроско-

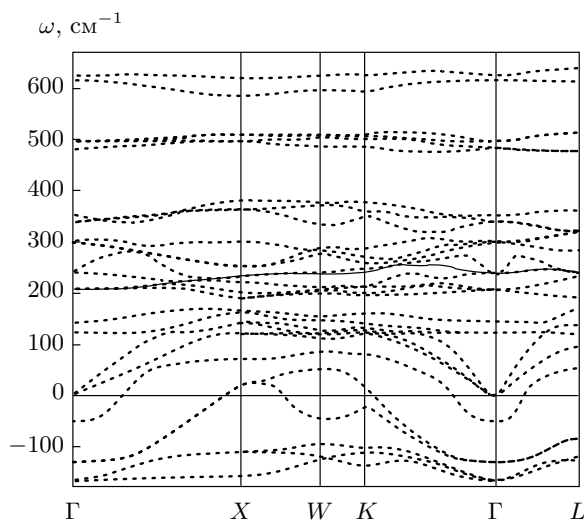


Рис. 2. Фононный спектр соединения NaBiScNbO_6 . Мнимые частоты показаны отрицательными значениями

пического поля в ЛО-колебаниях.) Также видно, что неполярная нестабильная мода занимает весь объем фазового пространства, а полярная мода нестабильна в большей части этого пространства.

Разложение механического представления рассматриваемых соединений по неприводимым представлениям центра зоны Бриллюэна ГЦК-решетки имеет вид

$$T = A_1 + E + 2F_1 + 7F_2.$$

Величины наиболее нестабильных мод колебаний решетки в центре и в граничной точке X зоны Бриллюэна для кубической фазы всех соединений приведены в табл. 2. Собственные векторы этих мод показаны на рис. 3.

Собственные векторы трехкратновырожденной моды F_1 ($q = 0$) и однократной моды X_2 ($q = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$) соответствуют антиферродисторсионному искажению структуры. Однако собственные векторы этих мод отличаются от случаев простых перовскитов (модам F_1 и X_2 в этом случае соответствуют моды R_{25} в граничной точке R ($q = \frac{\pi}{2}(1, 1, 1)$) и M_3 в граничной точке M ($q = \frac{\pi}{a}(1, 1, 0)$) структуры перовскита) и двойных перовскитов состава Me_2ABO_6 со структурой эльпосолиита (модам F_1 и X_2 в этом случае соответствуют моды Γ_{1g} ($q = 0$) и X_3 ($q = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$)). В собственных векторах мод F_1 и X_2 кроме смещений ионов кислорода, соответствующих чистому повороту октаэдров NbO_6 и Me^{3+}O_6 , имеются смещения тех же ионов кислорода, соответствующих «изгибу»

Таблица 1. Параметры ячейки, свободная координата кислорода, модули упругости и высокочастотная диэлектрическая проницаемость соединений $Me^{+1}BiMe^{+3}NbO_6$ в кубической фазе

	$a, \text{Å}$	O: $[1/2; 1/2; z]$	$C_{11}, \text{ГПа}$	$C_{12}, \text{ГПа}$	$C_{44}, \text{ГПа}$	ϵ_∞
NaBiScNbO ₆	7.83	0.74	249.22	82.25	80.14	6.65
NaBiGaNbO ₆	7.89	0.74	244.37	78.64	76.82	5.43
NaBiInNbO ₆	8.05	0.735	244.00	68.78	66.51	5.34
NaBiLuNbO ₆	8.13	0.735	245.24	64.47	62.23	4.26
KBiScNbO ₆	7.87	0.74	244.47	84.63	82.67	6.54
KBiGaNbO ₆	7.92	0.74	241.15	81.23	79.36	5.49
KBiInNbO ₆	8.08	0.735	239.95	70.88	68.80	5.33
KBiLuNbO ₆	8.16	0.735	240.69	66.35	64.41	4.33
RbBiScNbO ₆	7.91	0.74	238.38	86.11	84.32	6.52
RbBiGaNbO ₆	7.96	0.74	234.88	82.63	81.01	5.57
RbBiInNbO ₆	8.11	0.735	233.24	72.03	70.37	5.33
RbBiLuNbO ₆	8.19	0.735	235.33	67.69	65.99	4.43

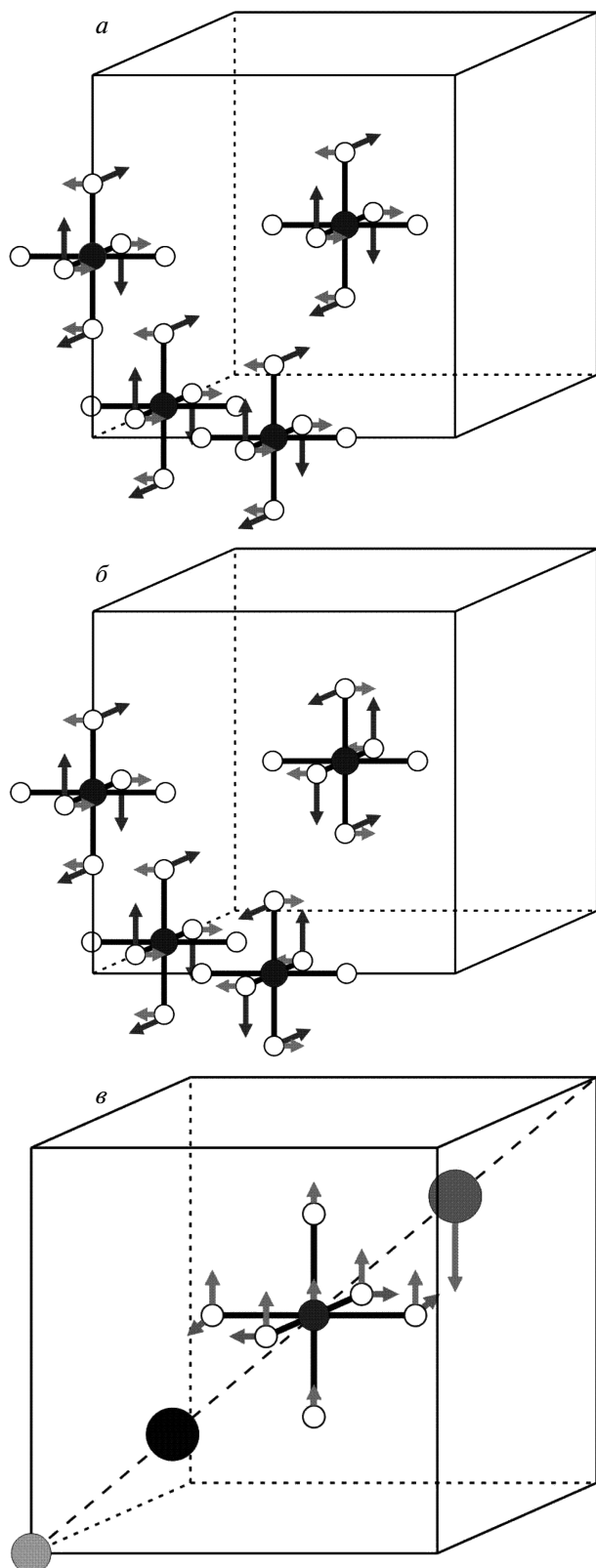
Таблица 2. Мнимые частоты колебаний (см^{-1}) соединений $Me^{+1}BiMe^{+3}NbO_6$ в кубической фазе в центре и в граничной точке зоны Бриллюэна

	$\Gamma (q = 0)$		X ($q = 2\pi/a(1; 0; 0)$)
	СЭ (F_2)	АФД (F_1)	АФД
NaBiScNbO ₆	132i	188i	183i
NaBiGaNbO ₆	127i	192i	186i
NaBiInNbO ₆	134i	215i	209i
NaBiLuNbO ₆	133i	221i	215i
KBiScNbO ₆	134i	182i	174i
KBiGaNbO ₆	128i	186i	178i
KBiInNbO ₆	134i	210i	202i
KBiLuNbO ₆	133i	216i	208i
RbBiScNbO ₆	136i	177i	168i
RbBiGaNbO ₆	129i	182i	171i
RbBiInNbO ₆	134i	206i	196i
RbBiLuNbO ₆	132i	213i	202i

связей Nb–O–Me³⁺ (амплитуда изгибных смещений примерно в 2 раза меньше амплитуд смещений, соответствующих повороту кислородного октаэдра), как это видно на рис. 3а и 3б. В дальнейшем искажения, связанные с модами $F_1 (q = 0)$ и $X_2 (q = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0))$, $Y_2 (q = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0))$, $Z_2 (q = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1))$ мы будем обозначать соответственно φ и ψ .

Трехкратновырожденная нестабильная мода $F_2 (q = 0)$ полярна, одна компонента ее собственного вектора показана на рис. 3в. Здесь также имеется существенное отличие от структур перовскита и эльпасолита. Кроме «чистых» смещений ионов вдоль одной декартовой координаты имеются еще смещения части кислородов в плоскости, перпендикулярной этому направлению, соответствующие «схлопыванию» октаэдра NbO₆. Необходимо отметить, что в нестабильной полярной моде F_2 наибольшие смещения испытывают ионы Bi³⁺ и часть кислородов, как это показано на рис. 3в. В дальнейшем полярные искажения мы будем обозначать p .

В табл. 3 приведены значения динамических зарядов Борна для всех рассматриваемых соединений. Из нее следует, что динамические заряды иона висмута и компоненты заряда кислорода O_\perp перпендикулярной связи Nb–O–Me³⁺ нечувствительны как к изменению щелочного металла, так и к изменению трехвалентного иона в октаэдре Me³⁺O₆. В то



же время динамический заряд самого иона Me^{3+} и, соответственно, компоненты динамического заряда кислорода $O_{||}$, параллельной связи $Nb-O-Me^{3+}$, существенно уменьшается по мере увеличения номера трехвалентного иона в Периодической таблице. Физическая причина такого резкого изменения динамических зарядов Me^{3+} и $O_{||}$ может быть в следующем. В используемой здесь модели ионных кристаллов с поляризуемыми ионами высокочастотная диэлектрическая проницаемость и динамические заряды Борна представляются в виде [5]

$$\epsilon_{\infty} = 1 + \frac{4\pi}{\Omega} \alpha_{eff} \left(1 - \frac{4\pi}{3\Omega} \alpha_{eff} \right)^{-1},$$

$$Z_{din}(i) = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} Z_{eff}(i),$$

где $Z_{eff}^{\alpha\beta}(i)$ и $\alpha_{eff}^{\alpha\beta}$ — соответственно эффективные заряд и поляризуемость иона в кристалле:

$$\alpha_{eff,ij}^{\alpha\beta} = \alpha_j \left[\delta_{\alpha\beta} + \alpha_i \left(\gamma_{ij}^{\alpha\beta} + \Gamma_{ij}^{\alpha\beta} \right) \right]^{-1},$$

$$Z_{eff}^{\alpha\beta}(i) = Z_{ion}(i) \delta_{\alpha\beta} -$$

$$\sum_{j,\gamma} \alpha_{eff,ij}^{\alpha\gamma} \left(T_{ji}^{\gamma\beta} - \left(\frac{4\pi}{3\Omega} \delta_{\gamma\beta} - \gamma_{ji}^{\gamma\beta} \right) Z_{ion}(j) \right).$$

Здесь $\gamma_{ij}^{\alpha\beta}$ характеризует отличие внутреннего поля на ионе от поля Лоренца, а матрицы $\hat{\Gamma}$ и \hat{T} описывают короткодействующие взаимодействия соответственно между протяженными диполями и между протяженными диполями и сферическими распределениями заряда иона. Величины динамических зарядов катионов в октаэдре и компоненты $O_{||}$ определяются конкуренцией между этими вкладами. В оксидах с перовскитоподобными структурами из-за высокой поляризуемости иона кислорода и особенности структуры значения нелоренцевых констант $\gamma_{ij}^{\alpha\beta}$ велики в направлениях связи $Nb-O-Me^{3+}$, что

Рис. 3. Смещения ионов по собственным векторам нестабильных мод: а) одна компонента трехкратно вырожденной моды F_1 ($\varphi 00$ -искажение); б) мода X_2 ($\psi 00$ -искажение); в) одна компонента трехкратно вырожденной моды F_2 ($00p$ -искажение). Относительные смещения ионов условно показаны величиной стрелок. Для полярной моды смещения ионов Me^1 и Me^{3+} не показаны из-за их пренебрежимо малой величины

Таблица 3. Динамические заряды Борна (в единицах заряда электрона) соединений $\text{Me}^{+1}\text{BiMe}^{+3}\text{NbO}_6$ в кубической фазе

	Z_{din}^A	$Z_{din}^{A'}$	Z_{din}^B	$Z_{din}^{B'}$	$Z_{din}^{O_{\parallel}}$	$Z_{din}^{O_{\perp}}$
NaBiScNbO_6	1.20	4.32	5.66	6.95	-6.23	-1.42
NaBiGaNbO_6	1.18	4.15	3.01	5.93	-3.99	-1.57
NaBiInNbO_6	1.21	4.19	2.66	6.41	-3.83	-1.70
NaBiLuNbO_6	1.19	4.01	1.37	5.35	-2.32	-1.82
KBiScNbO_6	1.36	4.38	5.56	6.87	-6.15	-1.46
KBiGaNbO_6	1.30	4.22	3.12	5.95	-4.08	-1.61
KBiInNbO_6	1.33	4.24	2.82	6.37	-3.90	-1.74
KBiLuNbO_6	1.27	4.07	1.57	5.38	-2.43	-1.86
RbBiScNbO_6	1.28	4.46	5.48	6.78	-6.11	-1.44
RbBiGaNbO_6	1.22	4.31	3.23	5.95	-4.16	-1.60
RbBiInNbO_6	1.29	4.30	2.97	6.30	-3.97	-1.73
RbBiLuNbO_6	1.22	4.14	1.76	5.38	-2.54	-1.86

приводит к увеличению эффективной поляризуемости иона кислорода и, соответственно, к большим значениям динамических зарядов. Короткодействующее диполь-дипольное взаимодействие также способствует увеличению динамических зарядов. Однако короткодействующие взаимодействия между протяженными диполями и сферически распределенной плотностью заряда ионов существенно уменьшают величины зарядов Борна (например, численные оценки различных вкладов в динамические заряды для окислов со структурой эльпасолита приведены в работе [6]).

В рассматриваемых здесь соединениях на величину динамического заряда Me^{3+} влияние оказывают как дальнедействующие, так и короткодействующие взаимодействия. С одной стороны, малые величины дипольных поляризуемостей ионов Ga^{3+} (примерно 0.1 \AA^3) и Lu^{3+} (примерно 0.06 \AA^3) по сравнению с дипольной поляризуемостью ионов Sc^{3+} и In^{3+} (примерно 0.3 \AA^3) существенно ослабляют диполь-дипольные вклады в эффективный заряд на ионах Ga^{3+} и Lu^{3+} по сравнению с этими вкладами на ионах Sc^{3+} и In^{3+} . Дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия также ослабляются с увеличением параметра ячейки при замене $\text{Sc} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Lu}$. С другой стороны, короткодей-

ствующие диполь-зарядовые взаимодействия кислорода с трехвалентным металлом, ослабляющие величину динамического заряда, нарастают с увеличением номера Me^{3+} в Периодической таблице. Например, если при одинаковых значениях параметра ячейки и поляризуемостей ионов Sc^{3+} и In^{3+} динамические заряды (в единицах заряда электрона) на них с учетом всех взаимодействий составляют соответственно 5.2 и 2.3, то при выключенном короткодействующем диполь-зарядовом взаимодействии пары O-Sc (In) эти величины равны соответственно 14.4 и 15.7.

3.2. Структура и энергетика искаженных фаз

Как следует из табл. 2, наиболее нестабильными модами для всех рассматриваемых соединений являются трехкратно вырожденные моды с собственными векторами (рис. 3а, 3б), соответствующими антиферродисторсионным искажениям, обозначенных выше φ и ψ . Полная энергия кристалла с 40-атомной элементарной ячейкой минимизировалась по амплитудам смещений ионов кислорода для различных комбинаций φ - и ψ -искажений. В табл. 4 приведены значения смещений ионов кислорода (выраженных в величинах угла поворота октаэдра NbO_6) только для таких комбинаций φ - и ψ -искажений, которые приводят к наиболее низкоэнергетическим искаженным фазам. Видно (см. табл. 4), что обсуждаемые здесь искаженные фазы, за исключением фазы с искажением $\varphi\psi\psi$, полярны. Полный анализ симметрии искаженных фаз для соединений $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{Me}^{III}\text{Me}^{IV}\text{O}_6$ с упорядочением катионов вдоль направления [111] структуры перовскита проведен в работе [7].

После минимизации энергии кристалла по комбинациям искажений φ и ψ проводилась релаксация структуры, описанная в разд. 2, и в релаксированных структурах вычислялись частоты колебаний решетки. В структурах с искажениями $\varphi\varphi\varphi$, $\varphi\varphi\psi$, $0\varphi\psi$ все моды колебаний оказались жесткими, а в полярной структуре $\varphi\varphi 0$ и в неполярной структуре $\varphi\psi\psi$ оставались нестабильные полярные моды. Поэтому для нахождения стабильного состояния для данных структур проводилась минимизация полной энергии по амплитудам смещений ионов с собственным вектором этой полярной моды. Энергии полученных стабильных искаженных фаз для рассматриваемых соединений приведены в табл. 5. Следует

Таблица 4. Угол «поворота» (градусы) октаэдра NbO_6 в разных искаженных фазах соединений $\text{Me}^{+1}\text{BiMe}^{+3}\text{NbO}_6$ (z — число молекул в элементарной ячейке)

Тип искажения	Группа симметрии		Sc	Ga	In	Lu
$\varphi\varphi\varphi$	$R3(z=1)$	Na	6.0	6.2	6.9	7.1
		K	5.2	5.4	6.5	6.7
		Rb	5.2	5.5	6.1	6.7
$\varphi\varphi\psi$	$Pc(z=2)$	Na	6.0	6.2	6.9	7.1
		K	5.2	5.4	6.5	6.7
		Rb	5.2	5.5	6.1	7.0
$\varphi\varphi 0$	$Cm(z=1)$	Na	7.3	7.3	8.2	8.4
		K	6.9	6.9	7.7	8.0
		Rb	6.5	6.5	6.1	7.9
$0\varphi\psi$	$C2(z=2)$	Na	7.3	7.3	8.4	8.6
		K	6.9	7.2	8.0	8.3
		Rb	6.5	6.8	7.7	8.3
$\varphi\psi\psi$	$P-4(z=4)$	Na	6.0	6.2	6.9	7.1
		K	5.2	5.9	6.5	6.7
		Rb	5.2	5.5	6.1	6.7

отметить, что наибольший вклад (равный примерно 68–70%) в разность энергий кубической и искаженной фаз вносят смещения ионов, связанные с φ - и (или) ψ -искажениями.

Величины компонент поляризации на одну структурную единицу кристалла в стабильных полярных фазах приведены в табл. 6, из которой следует, что для всех рассматриваемых соединений наиболее энергетически выгодной оказывается ромбоэдрическая фаза с одной молекулой в элементарной ячейке и направлением поляризации вдоль пространственной диагонали исходной кубической фазы. Величина поляризации при этом составляет примерно 40 мКл/см². (Отметим, что вычисленная здесь величина поляризации существенно отличается от вычисленного в работе [3] значения поляризации для скандиевых соединений, равного примерно 70–80 мКл/см².) Однако очень близко по энергии к ромбоэдрической фазе находится полярная моноклинная фаза $\varphi\varphi\psi$ с двумя молеку-

Таблица 5. Разница энергий (эВ) между кубической и искаженными фазами соединений $\text{Me}^{+1}\text{BiMe}^{+3}\text{NbO}_6$ (z — число молекул в элементарной ячейке)

Тип искажения	Группа симметрии		Sc	Ga	In	Lu
$\varphi\varphi\varphi$	$R3(z=1)$	Na	-0.405	-0.453	-0.760	-0.953
		K	-0.376	-0.411	-0.696	-0.858
		Rb	-0.377	-0.406	-0.683	-0.831
$\varphi\varphi\psi$	$Pc(z=2)$	Na	-0.393	-0.448	-0.749	-0.950
		K	-0.334	-0.382	-0.665	-0.831
		Rb	-0.308	-0.354	-0.629	-0.776
$\varphi\varphi 0+$ +Seg	$Cm(z=1)$	Na	-0.341	-0.399	-0.668	-0.840
		K	-0.303	-0.341	-0.604	-0.813
		Rb	-0.287	-0.304	-0.578	-0.721
$0\varphi\psi$	$C2(z=2)$	Na	-0.343	-0.396	-0.670	-0.843
		K	-0.291	-0.337	-0.601	-0.767
		Rb	-0.276	-0.312	-0.569	-0.722
$\varphi\psi\psi+$ +Seg	$P-4(z=4)$	Na	-0.320	-0.365	-0.617	-0.687
		K	-0.251	-0.297	-0.657	-0.677
		Rb	-0.327	-0.357	-0.484	-0.684

лами на элементарную ячейку с поляризацией в плоскости, при этом величина поляризации в этой фазе существенно меньше величины поляризации в ромбоэдрической фазе (см. табл. 6). Остальные три рассмотренные полярные фазы (две моноклинные и одна триклинная) менее выгодны по энергии, хотя в некоторых соединениях разница между энергиями этих фаз и энергиями фаз $\varphi\varphi\varphi$ и $\varphi\varphi\psi$ составляет 300–500 К и они могут реализоваться при высоких температурах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты работы.

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла вычислены спектры колебаний решетки, диэлектрическая проницаемость, упругие модули и динамические заряды Борна соединений

Таблица 6. Величины компонент спонтанной поляризации (мкКл/см²) соединений $\text{Me}^{+1}\text{BiMe}^{+3}\text{NbO}_6$ в искаженных фазах (z — число молекул в элементарной ячейке)

Тип искажения	Группа симметрии		Sc			Ga			In			Lu		
			P_x	P_y	P_z	P_x	P_y	P_z	P_x	P_y	P_z	P_x	P_y	P_z
$\varphi\varphi\varphi$	$R3$ ($z = 1$)	Na	23	23	23	21	21	21	23	23	23	23	23	23
		K	24	24	24	22	22	22	24	24	24	24	24	24
		Rb	27	27	27	25	25	25	26	26	26	26	26	26
$\varphi\varphi\psi$	Pc ($z = 2$)	Na	8	8	0	5	5	3	6	6	4	15	0	0
		K	9	9	0	24	0	0	7	7	2	9	3	3
		Rb	11	11	0	8	8	0	9	9	0	6	6	3
$\varphi\varphi 0+$ +Seg	$P1$ ($z = 1$)	Na	23	0	0	19	0	0	19	0	0	18	0	0
		K	24	0	0	23	3	0	23	0	0	23	0	0
		Rb	31	0	0	30	0	0	12	12	0	24	0	0
$0\varphi\psi$	$C2$ ($z = 2$)	Na	20	0	0	16	0	0	18	0	0	17	0	0
		K	22	0	0	17	0	0	19	0	0	18	0	0
		Rb	36	0	0	21	0	0	21	0	0	20	0	0
$\varphi\psi\psi+$ +Seg	$P2$ ($z = 4$)	Na	10	4	0	8	1	0	13	2	1	15	2	0
		K	9	9	0	9	8	0	8	8	0	8	7	0
		Rb	16	0	0	7	0	0	23	0	0	27	0	0

$\text{Me}^{+1}\text{BiMe}^{+3}\text{NbO}_6$ ($\text{Me}^{+1} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Me}^{+3} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$) в кубической фазе. Во всех соединениях имеются два типа нестабильностей: антиферродисторсионная (трехкратновырожденная мода F_1 ($q = 0$) и однократная мода X_2 ($q = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$) и сегнетоэлектрическая (трехкратновырожденная мода F_2 ($q = 0$)). При этом собственные векторы этих мод отличаются от собственных векторов соответствующих мод в перовскитах и эльпасолитах.

Установлена симметрия пяти наиболее энергетически выгодных искаженных фаз. Искажения по комбинациям смещений ионов кислорода по собственным векторам неполярных мод F_1 ($q = 0$), X_2 ($q = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$) и Y_2 ($q = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$) и последующей релаксации, полученных в результате смещений ионов кислорода структур, приводят, за одним исключением, к полярным фазам. Спонтанная поляризация в этих фазах связана, главным образом, со смещением ионов Bi^{3+} из симметричных положений в кубической фазе. Таким образом, в четырех из пя-

ти обсуждаемых низкоэнергетических фаз поляризация кристалла появляется как вторичный эффект (несобственный сегнетоэлектрик).

Комбинация смещений ионов кислорода по одной компоненте моды F_1 и модам X_2 и Y_2 приводит к неполярной фазе, но при этом в спектре колебаний решетки для всех обсуждаемых соединений в этой фазе остается неустойчивая полярная мода колебаний. Последующие искажения структур по собственному вектору этой полярной моды приводят к полярной фазе со стабильными частотами колебаний решетки. Также сегнетоэлектрическая неустойчивость сохраняется в моноклинной полярной фазе, полученной в результате искажения кубической структуры по двум собственным векторам моды F_1 . В результате последующего искажения структуры этой фазы по собственному вектору неустойчивой полярной моды реализуется опять же моноклинная фаза с другим направлением вектора поляризации.

Полученные в данной работе результаты вычислений структурных и динамических свойств соединений $\text{Me}^{1+}\text{BiMe}^{3+}\text{NbO}_6$ в упорядоченной по катионам фазе показывают, что полярное поведение этих соединений существенно отличается от поведения известных простых и двойных оксидов со структурой перовскита, поэтому представляют интерес экспериментальные исследования свойств уже синтезированных соединений NaBiScNbO_6 и еще не синтезированных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00067) и в рамках программы поддержки ведущих научных школ (НШ-4645.2010.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Рабе, Ч. Г. Ан, Ж.-М. Трискон, *Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд*, Бином, Москва (2011).
2. Meghan C. Knapp, Ph. D. Dissertation, Ohio (2006).
3. S. Takagi, A. Subedi, V. R. Cooper, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 134108 (2010).
4. Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, *УФН* **174**, 1145 (2004).
5. О. Е. Квятковский, *ФТТ* **27**, 2673 (1985); О. Kvyatkovskii, *Ferroelectrics* **153**, 201 (1994).
6. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, Е. Г. Максимов, С. Н. Софронова, *ЖЭТФ* **132**, 702 (2007).
7. Н. Тер-Оганесян, в сб. *Тез. докл. 19 Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков*, Москва (2011).