

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $K_2Ba(NO_2)_4$ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2024 г. А. Ю. Белов*, Л. Ф. Кирпичникова

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва

*E-mail: belov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

На основе теории функционала плотности исследованы особенности атомной структуры сегнетоэластических кристаллов $K_2Ba(NO_2)_4$, обусловленные ориентационным беспорядком NO_2 -групп. Показано, что определенные методом рентгеноструктурного анализа (РСА) положения одной из трех кристаллографически неэквивалентных NO_2 -групп в параэластической фазе не являются равновесными. Расчетами из первых принципов получены равновесные положения атомов в сегнетоэластической фазе и предложена новая интерпретация результатов РСА атомной структуры параэластической фазы.

DOI: 10.31857/S0023476124010115, EDN: swfcgn

ВВЕДЕНИЕ

Впервые термин “ferroelastic” ввел в 1969 г. японский физик К. Аизу [1] для выделения особого класса ферроиков, представляющих собой механические аналоги сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Однако за несколько лет до появления работы [1] В.Л. Инденбом на основе теории Ландау показал [2], что изменение структуры при полиморфных фазовых превращениях может быть связано с появлением спонтанной деформации. Л.А. Шувалов предложил называть такие материалы сегнетоэластиками [3] по аналогии с сегнетоэлектриками (как было принято называть ферроэлектрики в российской литературе). Этот термин оказался крайне удачным и впоследствии стал общепринятым. Кроме того, на основе симметричного анализа Шувалов показал, что макроскопическая симметрия идеального полидоменного сегнетоэластика соответствует точечной группе симметрии парафазы, а утраченные при переходе элементы симметрии порождают все возможные ориентационные состояния (упругие домены). При этом число ориентационных состояний равно отношению порядка точечной группы парафазы к порядку точечной группы ферроидной фазы. Эти результаты стали классическими и часто используются при исследованиях доменной структуры. Отметим, что в лаборатории Шувалова были выполнены пионерские работы, связанные с экспериментальным исследованием свойств многих сегнетоэластиков. В частности, интересная проблема

была решена при исследовании доменной структуры суперионного сегнетоэластика $CsHSO_4$ (CHS) [4], имеющего в высокотемпературной параэластической фазе тетрагональную симметрию. При фазовом переходе (ФП) в сегнетоэластическую фазу CHS становится моноклинным. В [5] на основе теретико-группового анализа было сделано предположение, что этот кристалл имеет гипотетическую фазу прототип с кубической симметрией. Исследование доменной структуры CHS показало наличие 30° , 60° и 90° -ных доменов, что в случае тетрагональной парафазы однозначно доказывает наличие гипотетической фазы прототипа, что крайне важно при построении феноменологической теории фазового перехода в CHS.

Другим кристаллом, у которого сотрудниками лаборатории Шувалова — Л.Ф. Кирпичниковой и Н.Р. Ивановым были открыты сегнетоэластические свойства [6], стал нитрит калия-бария ($K_2Ba(NO_2)_4$, KBN). Особенностью этого кристалла является возможность существования ориентационного беспорядка у трех кристаллографически неэквивалентных NO_2 -групп. Степень их упорядочения связана с диполь-дипольным взаимодействием обладающих дипольным моментом жестких фрагментов O—N—O, зависит от температуры и изменяется в результате ФП типа порядок—беспорядок. Согласно [6] KBN имеет два несобственных сегнетоэластических ФП: при $T_c = 420$ и 200 К с изменением симметрии $P6/mmm$ ($Z = 1$) $\rightarrow Pbam$ ($Z = 2$) $\rightarrow C2/m$ ($Z = 8$) соответственно. Рентгеноструктурный

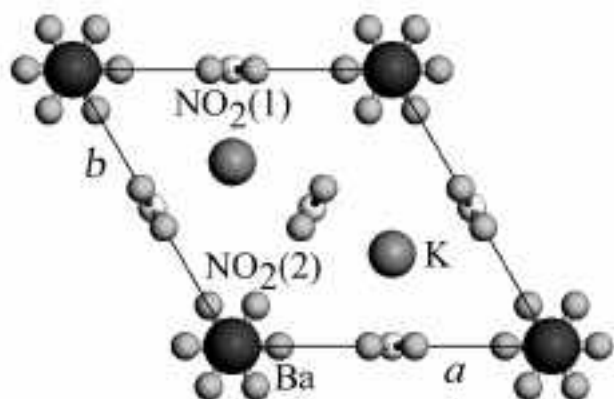


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры кристалла KBN на плоскость XOY в параэластической фазе [11]. Атомы азота N(2) и кислорода O(2) находятся в одной плоскости с атомами K.

анализ (РСА) механизма ФП при 420 К показал [7], что образование сегнетоэластической фазы *Pbam* и возникновение спонтанных деформаций обусловлены упорядочением только одной из трех NO_2 -групп, $\text{NO}_2(2)$ [7], тогда как две другие остаются полностью разупорядоченными. Высокотемпературный ФП происходит с удвоением элементарной ячейки, определяя характер доменной структуры KBN, а также особенности атомной структуры доменных стенок [8, 9], которые являются стенками *W*-типа по классификации [10]. Модель структуры параэластической фазы *P6/mmm* была предложена Харадой [7], исходя только из структуры сегнетоэластической фазы и предположения, что при ФП происходит лишь ориентационное упорядочение группы $\text{NO}_2(2)$. Однако выполненный Петрашко [11] РСА показал, что структура параэластической фазы отличается от модели Харады, следовательно, высокотемпературный ФП должен сопровождаться не только упорядочением группы $\text{NO}_2(2)$, но и дополнительным смещением образующих ее атомов. Действительно, согласно [11], как атомы азота N(2), так и атомы кислорода O(2) в параэластической фазе находятся в плоскости $z/c = 0.5$ с атомами K (рис. 1), что не согласуется с моделью Харады. Поэтому главной целью данной работы стало уточнение атомной структуры KBN непосредственно с помощью квантово-механических расчетов, основанных на теории функционала плотности [12]. Результаты выполненных расчетов позволяют сделать вывод о том, что приведенные в [11] экспериментальные значения атомных координат соответствуют средним значениям, отвечающим усреднению по двум симметрично эквивалентным ориентациям (с противоположным направлением дипольного момента) группы $\text{NO}_2(2)$ в параэластической фазе.

МЕТОДИКА ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

В настоящее время расчеты из первых принципов фактически стали общепринятым методом исследования структуры и физических свойств кристаллов. В их основе лежит теория функционала плотности (ТФП) [12]. В рамках ТФП можно вычислить полную энергию основного состояния системы взаимодействующих валентных электронов в поле ионов

$$E^{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\}) = E^{\text{el}}[n(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}\}] + V^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}\}). \quad (1)$$

Здесь $\{\mathbf{R}\}$ — координаты ионов, $V^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}\})$ энергия межионного взаимодействия зависит от величины зарядов ионов и типа используемого псевдопотенциала, а энергия $E^{\text{el}}[n(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}\}]$ основного состояния валентных электронов в поле ионов является функционалом их плотности $n(\mathbf{r})$ (в рамках адиабатического приближения она также зависит от ионных координат как от параметров). В данной работе расчеты полной энергии (1) проводили с помощью программы ABINIT [13], в которой реализован итерационный метод самосогласованного решения системы уравнений Кона—Шэма [14] для периодических структур с разложением одноэлектронных блоховских функций валентных электронов по плосковолновому базису. Для обменно-корреляционной энергии валентных электронов использовали градиентное приближение [15], а их взаимодействие с электронами ионного остова учитывали посредством нормосохраняющих псевдопотенциалов [16, 17], построенных для изолированных атомов Ba, K, N и O на основе того же обменно-корреляционного функционала. В ионный остов при построении псевдопотенциалов [17] были включены электроны следующие оболочки (указаны в скобках): Ba [$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$] $5s^2 5p^6 6s^2$, K [$1s^2 2s^2 2p^6$] $3s^2 3p^6 4s^1$, N [$1s^2$] $2s^2 2p^3$ и O [$1s^2$] $2s^2 2p^4$. Критическим параметром, контролирующим сходимость полной энергии по отношению к расширению плосковолнового базиса, является максимальная энергия плоских волн, для которой использовалось значение $E_{\text{cut}} = 120$ Ha (1 Ha = 27.2 эВ).

АТОМНАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Расчет атомной структуры KBN в сегнетоэластической фазе выполняли для экспериментальных значений параметров 30-атомной элементарной ячейки: $a = 6.604$, $b = 11.427$, $c = 6.161$ Å [7]. Наличие ориентационного беспорядка у групп $\text{NO}_2(1)$ и $\text{NO}_2(3)$ моделировали посредством удвоения параметра a и использования набора ориентаций нитритных ионов $\text{NO}_2(1)$ и $\text{NO}_2(3)$ в 60-атомной вычислительной сверхячейке, отвечающего нулевому суммарному дипольному моменту (рис. 2).

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения межатомных расстояний d_{N-O} и углов θ_{O-N-O} между связями в нитритных группах, а также расстояния d_{Ba-X} между атомами Ba и остальными атомами X в элементарной ячейке (согласно определению в [7])

	ТФП	Эксперимент [7]
θ_{O-N-O} , град		
O(1)–N(1)–O(1)	114.71	114.11
O(2)–N(2)–O(2)	115.94	110.34
O(3)–N(3)–O(3)	114.76	116.59
d_{N-O} , Å		
N(1)–O(1)	1.268	1.265
N(2)–O(2)	1.266	1.229
N(3)–O(3)	1.267	1.262
d_{Ba-X} , Å		
Ba–N(1)	3.486 3.157	3.468 3.134
–O(1)	2.999 3.987	2.976 3.967
–N(2)	2.832 3.329	2.752 3.410
–O(2)	2.893 3.683	2.890 3.598
–N(3)	3.526 3.072	3.572 3.032
–O(3)	3.035 3.949	3.101 3.849
–K	4.916 5.030	4.837 4.901

Примечание. Расчет проводился при $E_{cut} = 120$ Ha и $N_k = 5 \times 3 \times 5$.

Последующий расчет подтверждает устойчивость структуры при таком выборе начальных ориентаций. Равновесные положения атомов в сверхъячейке находили из условия минимизации сил Хеллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Максимальные значения (по абсолютной величине) остаточных сил, действующих на атомы, не превышали 5.1×10^{-2} эВ/Å. Сходимость результатов расчетов полной энергии по отношению к расширению базиса E_{cut} показана на рис. 3 для двух наборов, $N_k = 3 \times 1 \times 3$ и $5 \times 3 \times 5$, представительных значений волнового вектора (k -точек), использовавшихся для интегрирования по зоне Бриллюэна при самосогласованном решении уравнений Кона–Шэма. Результаты расчета атомной структуры сегнетоэластической фазы при $E_{cut} = 120$ Ha приведены в табл. 1. Несмотря на приближенный характер описания ориентационного беспорядка у групп $NO_2(1)$ и $NO_2(3)$, результаты расчета из первых принципов хорошо согласуются с экспериментальными данными [7].

С помощью найденных равновесных положений атомов в элементарной ячейке были исследованы электронные свойства KBN в сегнетоэластической фазе. На рис. 4 приведен график плотности электронных состояний, исходя из которого

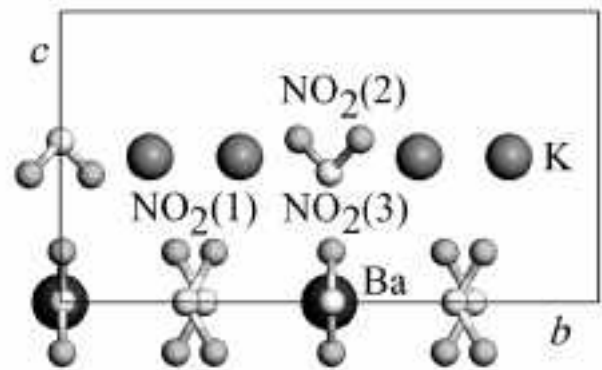


Рис. 2. Расположение атомов в сверхъячейке (проекция на плоскость YOZ), используемой для моделирования сегнетоэластической фазы.

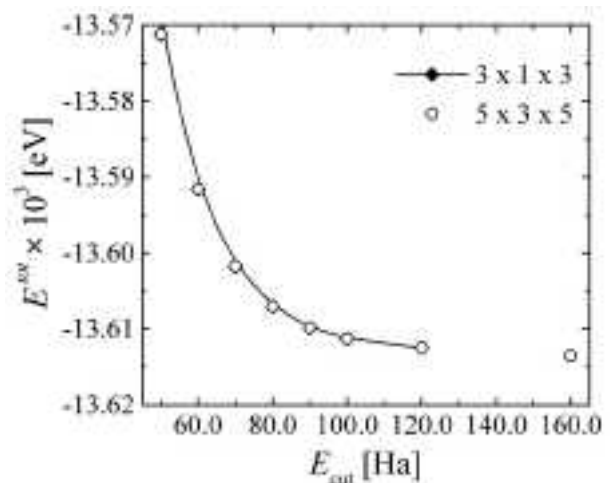


Рис. 3. Зависимость энергии сверхъячейки от максимального значения энергии плоских волн E_{cut} .

можно оценить величину ширины запрещенной зоны. Она составляет 2.2 эВ, что несколько меньше значения 3.4 эВ, полученного с помощью ТФП для кристалла нитрата калия-бария, $K_2Ba(NO_3)_4$ [18].

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПАРАЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Характер сегнетоэластического ФП при 420 K ставит вопрос о правильности интерпретации данных РСА для параэластической фазы [11]. Поскольку в результате ФП типа порядок–беспорядок происходит только ориентационное упорядочение в группе $NO_2(2)$, то взаимные расположения атомов этой группы в пара- и сегнетоэластической фазе не должны сильно различаться. Однако из приведенных в этой работе структурных данных для парафазы следует, что позиции атомов N(2)

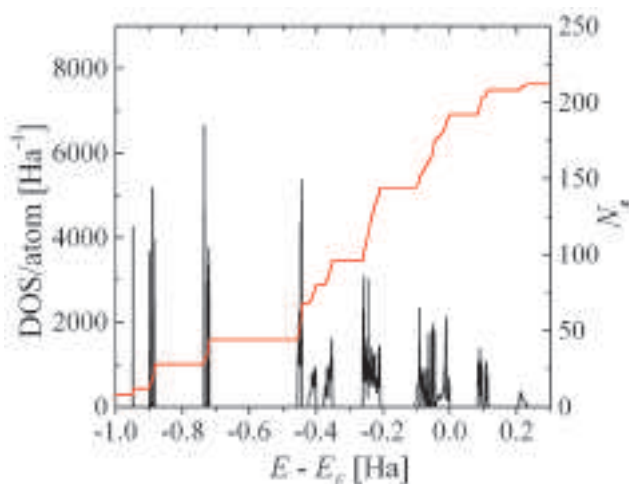


Рис. 4. Плотность электронных состояний (собственных значений системы уравнений Кона–Шэма) на атом $dN(E)/n_a dE$ для сверхъядчейки, используемой в качестве модели сегнетоэластической фазы. Здесь $N(E)$ – число состояний с энергией, не превышающей E . Для функции $N(E)$ справедлива нормировка $\int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE = N_e$, где E_F – энергия Ферми, $n_a = 30$ – число атомов в структурной единице $Z = 2$ ($K_4Ba_2(NO_2)_8$), а $N_e = N(E_F) = 192$ – число валентных электронов в данной структурной единице.

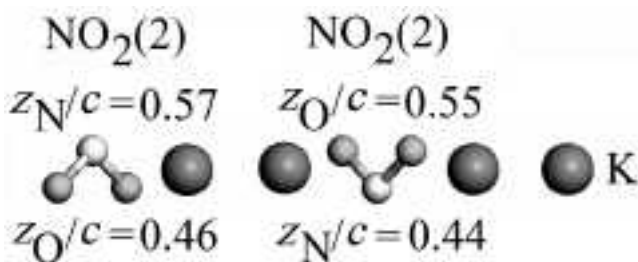


Рис. 5. Смещение атомов N(2) и O(2) из плоскости $z/c = 0.5$ с атомами K в параэластической фазе. Ориентационный беспорядок у $NO_2(2)$ -групп связан с наличием у атомов N(2) и O(2) эквивалентных позиций, получаемых зеркальным отражением в этой плоскости.

и O(2) находятся в одной плоскости с атомами K ($z/c = 0.5$). Отметим, что нитритные группы являются довольно жесткими, и искажения угла между азот-кислородными связями в структуре [11] являются энергетически невыгодными. Данное противоречие можно разрешить в рамках альтернативной интерпретации результатов [11], согласно которой найденные позиции атомов N(2) и O(2) являются результатом статистического усреднения по двум ориентациям групп $NO_2(2)$ с противоположным направлением дипольного момента

(параллельного оси z). Для проверки этого предположения была выполнена оптимизация положений атомов в 60-атомной сверхъядчейке, в которой начальные положения атомов N(2) и O(2) находились в одной плоскости. Однако, как показали расчеты, данные позиции оказались неустойчивыми, в результате минимизации энергии атомы смещались в положения, показанные на рис. 5. Таким образом, данные Петрашко отвечают не реальным позициям атомов N(2) и O(2) в элементарной ячейке, а их усредненным значениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные в результате первопринципных расчетов равновесные положения атомов в сегнетоэластической фазе, несмотря на использование достаточно простого приближения для моделирования ориентационного беспорядка, находятся в хорошем согласии с данными РСА [7]. Результаты выполненных расчетов позволили предложить новую интерпретацию структурных данных для параэластической фазы [11]: приведенные в этой работе экспериментальные значения координат атомов групп $NO_2(2)$ соответствуют средним значениям, отвечающим усреднению по двум эквивалентным ориентациям (с противоположным направлением дипольного момента) групп $NO_2(2)$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aizu K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. P. 387. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.387>
2. Инденбом В.Л. // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 115.
3. Шувалов Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 1554.
4. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 381.
5. Шахматов В.С. // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 1021.
6. Иванов Н.Р., Кирпичникова Л.Ф., Константинова В.П. и др. // Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 788.
7. Harada M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. P. 3448. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.3448>
8. Белов А.Ю., Кирпичникова Л.Ф., Соболева Л.В., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1997. Т. 42. С. 1101.
9. Kirpichnikova L.F., Belov A. Yu. // Ferroelectrics. 2003. V. 290. P. 133. <https://doi.org/10.1080/00150190390222376>
10. Sapriel J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 5128. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.5128>

11. *Кирпичникова Л.Ф., Шахматов В.С., Петраш-ко А.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. С.
<https://doi.org/1100.10.1134/1.1523522>
12. *Кон В.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. С. 336.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203e.0336>
13. *Martin R.M.* Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge: Cambridge University Presss, 2004. 624 p.
14. *Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 25. P. 478.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(02\)00325-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(02)00325-7)
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
16. *Goedecker S., Teter M., Tutter J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 1703.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>
17. *Krack M.* // Theor. Chem. Acc. 2005. V. 114. P. 145.
<https://doi.org/10.1007/s00214-005-0655-y>
18. *Isaenko L.I., Korzhneva K.E., Goryainov S.V. et al.* // Phys. B: Condens. Matter. 2018. V. 531. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.035>