

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.736

AB INITIO РАСЧЕТ УПРУГИХ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© 2012 г. А. П. Дудка

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 08.02.2011 г.

Методом теории функционала плотности с учетом возмущений рассчитаны упругие и электромеханические (пьезоэлектрические) константы шести кристаллов семейства лангасита: $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения семейства лангасита обладают уникальным сочетанием люминесцентных, лазерных и электромеханических характеристик [1]. Кристаллы этого семейства не имеют температурных фазовых переходов, что рассматривается как существенное достоинство при применении этих материалов в устройствах на поверхностных и объемных акустических волнах [2]. Определение структурной обусловленности физических свойств этих кристаллов и установление возможности управления свойствами методом изоморфных замещений является актуальной задачей. Структурный анализ по дифракционным данным предоставляет прямую и наиболее полную информацию об атомном строении кристаллов [3]. Исследования обнаружили [2], что пьезомодуль d_{11} (e_{11}) кристаллов семейства лангасита возрастает с увеличением параметра элементарной ячейки a . В [4, 5] показано, что электромеханические (пьезоэлектрические) свойства кристаллов улучшаются с увеличением отношения между размерами определенных полиэдров структуры. Другой подход основан на использовании квантово-механических расчетов исходя из первых принципов (*ab initio*). Методы теории функционала плотности (DFT) [6, 7] и DFT с учетом возмущений [8, 9] могут быть применены для описания диэлектрических и пьезоэлектрических свойств материалов. В [10, 11] приведен расчет пьезомодулей для некоторых кристаллов семейства лангасита: $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{NbAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Ab initio теория пьезоэлектричества с учетом релаксации смещений атомов предложена в [12]. Можно выделить три вида элементарных возму-

щений, которые определяют пьезосвойства кристаллов [12]: смещения атомов из положения равновесия u ; однородные напряжения, деформации η_j , где индекс Войгта $j = 1...6$; однородные электрические поля ε_α , где индекс направления $\alpha = 1...3$. Тогда тензор упругих констант C и пьезоэлектрический тензор e равны смешанным производным энергии E по возмущениям:

$$\bar{C}_{jk} = \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k}, \quad \bar{e}_{\alpha j} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j}.$$

После учета релаксации координат ионов добавляется зависимость C и e от смещений атомов u [12].

Расчеты пьезоэлектрических свойств кристаллов семейства лангасита проведены по программе ABINIT [13] на кластер-компьютере ИК РАН. Расчеты для одного кристалла занимали приблизительно 20 сут. Основные параметры расчетов: температура абсолютного нуля, приближение локальной плотности (LDA, [7]), псевдопотенциалы – Troullier-Martins [14], обменно-корреляционный потенциал – Teter [15], энергия отсечки плоских волн – 50 Ha, волновые функции электронов в зоне Бриллюэна вычислялись по сетке $6 \times 6 \times 6$ [16] с учетом 80 зон. Исходные модели атомного строения кристаллов семейства лангасита задавались по результатам рентгеноструктурных исследований [17]. Сначала варьированием параметров элементарной ячейки и координат атомов была проведена минимизация общей энергии основного состояния (сходимость по потенциалу 10^{-20}). После структурной оптимизации остаточные силы, действующие на атомы, были меньше чем 10^{-6} – 10^{-7} Ha/Bohr. Затем получили первые производные волновых функций по указанным выше возмущениям. Далее по полученным данным вычисляли тензоры элементарных откликов, из которых рассчитали требуемые тензоры (вторые производные).

Упругие и пьезоконстанты кристаллов семейства лангасита

| Константа | Метод определения | CTGS | STGS | BTGS | LTG | LNG | LGS |
|-----------|-------------------|-----------------------------------|---------|--------|----------|---------|---------|
| | | Источник экспериментальных данных | | | | | |
| | | [19] | [20] | нет | [21] | [21] | [21] |
| c_{11} | 1 | 1.448 | 1.491 | 1.6047 | 1.5657 | 1.5702 | 1.5658 |
| | 2 | 1.232 | 1.569 | | 1.8852 | 1.9299 | 1.898 |
| c_{12} | 1 | 0.666 | 0.682 | 0.7736 | 0.8169 | 0.8175 | 0.9000 |
| | 2 | 0.330 | 0.696 | | 1.19556 | 1.080 | 1.058 |
| c_{13} | 1 | 0.786 | 0.805 | 0.8547 | 0.8752 | 0.8797 | 0.8222 |
| | 2 | 0.448 | 0.702 | | 1.0336 | 1.0225 | 1.022 |
| c_{14} | 1 | 0.0096 | 0.050 | 0.0303 | 0.0359 | 0.0359 | 0.0774 |
| | 2 | 0.0044 | 0.025 | | 0.1351 | 0.1485 | 0.144 |
| c_{33} | 1 | 1.816 | 2.015 | 1.709 | 1.7059 | 1.7199 | 1.7361 |
| | 2 | 1.781 | 1.882 | | 2.6180 | 2.6465 | 2.635 |
| c_{44} | 1 | 0.573 | 0.653 | 0.633 | 0.5379 | 0.5402 | 0.5016 |
| | 2 | 0.409 | 0.508 | | 0.5110 | 0.4956 | 0.5416 |
| e_{11} | 1 | -0.616 | -0.659 | -0.547 | -0.7517 | -0.7499 | -0.9069 |
| | 2 | -0.41 | -0.4198 | | -0.456 | -0.452 | -0.43 |
| e_{14} | 1 | 0.023 | 0.065 | 0.0758 | -0.01529 | -0.0252 | 0.1409 |
| | 2 | 0.42 | 0.1381 | | 0.094 | 0.061 | 0.148 |

Примечание. Упругие константы c_{ij} , 10^2 [GPa], пьезокоэффициенты e_{ij} , [C/m²] и d_{ij} , 10^{-12} [C/N] связаны соотношением $e_{ij} = d_{kk}c^{ijkl}$. Краткие обозначения кристаллов: Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ (CTGS), Sr₃TaGa₃Si₂O₁₄ (STGS), Ba₃TaGa₃Si₂O₁₄ (BTGS), La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ (LTG), La₃Nb_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ (LNG), La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS). 1 – расчетные величины, данная работа; 2 – экспериментальные данные из литературы.

При проведении рентгеноструктурного анализа исследуемых кристаллов [17] получено хорошее совпадение между экспериментальными и вычисленными структурными факторами (лучше 1%). Данные таблицы показывают, что совпадение между рассчитанными в данной работе и экспериментальными упругими и пьезоконстантами не столь хорошее. Но, во-первых, различие констант из разных экспериментов иногда достигает 40%. Во-вторых, очевидно, что *ab initio* методы постоянно совершенствуются. Например, начальные расчеты без учета релаксации атомов давали заметно худшие результаты. Также явно меньшую точность имеют результаты для кристаллов со смешанными атомными позициями (LTG, LNG и LGS), которые трудно моделировать и в структурном анализе, и в методах *ab initio*.

Данная работа показывает, что теоретические расчеты дают вполне адекватные результаты, которые могут быть использованы, например, в структурном анализе кристаллов. Расчетные значения упругих констант были применены при коррекции на тепловое диффузное рассеяние для кристалла Ba₃TaGa₃Si₂O₁₄ [17]. Результаты расчетов *ab initio* оказались весьма полезны при установлении структурной обусловленности пьезо-

электрических свойств кристаллов семейства лангасита [18].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00444-а и 11-02-12089-офи-м-2011), а также гранта поддержки Ведущих научных школ (№ НШ-4034.2010.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев И.А. // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. № 6. С. 80.
2. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 133.
3. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. М.: Наука, 1979. 384 с.
4. Iwataki T., Oshato H., Tanaka K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 1409.
5. Araki N., Oshato H., Kakimoto K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4099.
6. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
7. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
8. Baroni S., Giannozzi P., Testa A. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1861.

9. *Gonze X.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 52. P. 1086.
10. *Chen J., Zheng Y., Kong H., Shi E.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 012901.
11. *Xin J., Zheng Y., Kong H., Shi E.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 252901.
12. *Wu X., Vanderbilt D., Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 035105.
13. *Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 25. P. 478. <http://www.abinit.org>
14. *Troullier N., Martins J.L.* // Solid State Commun. 1990. V. 74. P. 613.
15. *Goedecker S., Teter M., Huetter J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 1703.
16. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
17. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1440.
18. *Дудка А.П., Симонов В.И.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1075.
19. *Shi X., Yuan D., Yin X. et al.* // Solid State Commun. 2007. V. 142. P. 173.
20. *Yu F.P., Yuan D.R., Zhang S.J. et al.* // J. Phys. D. 2009. V. 42. P. 085112.
21. *Smythe R.C.* // Proc. IEEE Freq. Con. Symp. 1998. P. 761.