

Моделирование фотоупругих свойств кристалла ниобата лития в теории функционала плотности

В.А. Салеев¹, А.В. Шпилова¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. Проведен квантово-механический (*ab initio*) расчет фотоупругих и оптических свойств ферроэлектрической фазы кристалла ниобата лития LiNbO_3 методами теории функционала плотности в широком диапазоне длин волн, от дальних инфракрасных до ультрафиолетовых. Мы изучали частотную зависимость фотоупругих констант, диэлектрического тензора и связанных с ним величин, таких как, показатели преломления и отражения, коэффициент поглощения и др. Наши вычисления выполнены в программе CRYSTAL14, в которой используется полноэлектронный базис атомных орбиталей гауссовского типа. Сравнение предсказаний, полученных в подходе обобщенных градиентов с обменно-корреляционным функционалом PBESOL и в гибридном подходе с функционалом PBESOL0, показывает, что расчеты с гибридным функционалом PBESOL0 наилучшим образом описывают экспериментальные данные.

1. Введение

Ниобат лития (НЛ) кристаллизуется в две различные фазы в зависимости от температуры: ферроэлектрическую и параэлектрическую. Основное состояние НЛ (группа симметрии $R3c$) претерпевает фазовый переход при температуре около 1480 К в параэлектрическую фазу высокой симметрии (группа симметрии $R-3c$). Основное состояние кристалла НЛ характеризуется широким набором диэлектрических, пьезоэлектрических, фотоупругих, электрооптических и нелинейно-оптических свойств. Эти свойства делают НЛ превосходным материалом для использования в различных областях нанофотоники. Обзор экспериментально изученных физических свойств НЛ представлен в обзоре [1], более поздняя подборка экспериментальных данных может быть найдена в базе данных [2]. Параметры упругих и пьезоэлектрических свойств НЛ, извлеченные из различных экспериментов, собраны в работе [3]. Полный набор упругих и фотоупругих констант НЛ представлен в работе [4].

Теоретическое изучение оптических свойств НЛ в рамках теории функционала плотности (ТФП) [5,6] основывается на линейной теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. В данной работе мы проводим квантово-механический расчет комплексного диэлектрического тензора ферроэлектрического кристалла НЛ и связанных с ним оптических свойств в программе CRYSTAL14 [7]. Изучается частотная зависимость оптических свойств в широком диапазоне, от дальнего инфракрасного (включая статический предел) до мягкого ультрафиолета. Мы последовательно учитываем вклад ионной и электронной компонент в диэлектрический тензор для его описания в области промежуточных частот, где оба вклада являются важными.

2. Физическая модель

Основные оптические свойства кристалла, такие как коэффициенты преломления, поглощения и отражения, напрямую связаны с комплексным диэлектрическим тензором $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_1 + i\boldsymbol{\varepsilon}_2$. Таким образом, если мы знаем вещественную и мнимую части диэлектрического тензора, то мы можем вычислить вещественную и мнимую части комплексного показателя преломления, $\sqrt{\boldsymbol{\varepsilon}} = \boldsymbol{n}^* = \boldsymbol{n} + i\boldsymbol{k}$, где

$$n = \left[\frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_1 + \boldsymbol{\varepsilon}_2)^{1/2} + \boldsymbol{\varepsilon}_1}{2} \right]^{1/2} \quad \text{и} \quad k = \left[\frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_1 + \boldsymbol{\varepsilon}_2)^{1/2} - \boldsymbol{\varepsilon}_1}{2} \right]^{1/2}.$$

Коэффициенты нормального отражения и поглощения определены формулами

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}.$$

Комплексный диэлектрический тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$, записанный в диагональной форме, может быть представлен для каждого неэквивалентного направления поляризации как сумма электронной ("высокочастотной") и ионной ("низкочастотной") составляющих:

$$\varepsilon_{ii}(\nu) = \varepsilon_{el,ii}(\nu) + \varepsilon_{ion,ii}(\nu) \quad (1)$$

Вклад ионной компоненты, которая доминирует в инфракрасной области, в модели эффективных осцилляторов записывается в виде

$$\varepsilon_{ion,ii}(\nu) = \sum_p \frac{f_{p,ii} \nu_p^2}{\nu_p^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_p} \quad (2)$$

где ii индексы задают направление поляризации, ν , ν_p и γ_p - собственные частоты колебаний, силы осцилляторов и коэффициент затухания p -ой моды колебаний, соответственно. Спектр частот фононов ν_p вблизи Γ точки может быть получен после диагонализации матрицы Гесса, составленной из вторых производных от энергии по смещениям атомов [8]:

$$H_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{1}{\sqrt{M_a M_b}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai} \partial u_{bj}} \right), \quad (3)$$

где $M_{a,b}$ массы атомов, u_{ai} и u_{bj} смещения атомов a и b в ячейке в i и j направлениях декартовых координат, соответственно. E - полная энергия кристалла, которая вычисляется в ТФП при фиксированных позициях атомов. Энергия кристалла вычисляется в отсутствие внешнего электромагнитного поля и предполагается, что частоты и силы осцилляторов не зависят от частоты и интенсивности рассеянного света, т.е. в линейном приближении. В статическом пределе ($\nu \rightarrow 0, \lambda \rightarrow \infty$), компоненты диэлектрического тензора являются вещественными константами, $\varepsilon_{ii}(0) = \varepsilon_{el,ii}(0) + \sum_p f_{p,ii}$.

Высокочастотный спектр включает видимое и ультрафиолетовое излучение вплоть до частот, которые соответствуют электронным переходам в отдельных атомах, ($\lambda < 10^4$ нм или $\nu > 10^3$ см⁻¹). В этой области ионный вклад обнуляется и диэлектрический тензор вычисляется в приближении квазисвободных электронов методом СРHF/СРKS [9]. Это пертурбативный метод, который основан на описании релаксации электронных орбиталей кристалла после наложения внешнего электрического поля. Полученная возмущенная волновая функция используется затем для вычисления диэлектрических свойств, как производных от энергии кристалла.

Ab initio вычисление фотоупругих констант является одним из функционалов пакета CRYSTAL14 [10]. Эти константы являются компонентами фотоупругого тензора 4-го ранга и определяются следующим образом:

$$p_{uv} = \frac{\partial \Delta \varepsilon_u^{-1}}{\partial \eta_v}, \quad (4)$$

где $\Delta \varepsilon_u^{-1}$ - разность обратных диэлектрических тензоров для свободной и напряженных структур, η_v - тензор 2-го ранга чистых деформаций, в обозначениях Фоггта $u, v = 1, \dots, 6$ ($1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$). Диэлектрический тензор равновесной структуры и каждой напряженной конфигурации вычисляется в рамках схемы СРHF/KS в двух режимах. Первый отвечает бесконечно большой длине волны (статический предел), а второй - случаю, когда учитывается конечная длина волны внешнего электрического поля.

Чтобы показать самосогласованность наших вычислений, мы также рассчитали значения компонент тензора упругости и пьезоэлектрического тензора кристалла НЛ и сравнили их с

имеющимися данными. Упругие константы вычисляются как вторые производные от полной энергии в расчете на ячейку объемом V ,

$$C_{uv} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_u \partial \eta_v} \right). \quad (5)$$

Пьезоэлектрический тензор e описывает поляризацию P индуцированную деформацией η . Декартовы компоненты вектора поляризации P_i могут зависеть от деформации следующим образом: $P_i = \sum_v e_{iv} \eta_v$, так что при постоянном электрическом поле

$$e_{iv} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \eta_v} \right). \quad (6)$$

В программе CRYSTAL14, поляризация может быть рассчитана используя метод локализованных функций Ванье или метод фазы Берри. Последний имплементирован в CRYSTAL14 для автоматического вычисления пьезоэлектрических констант. При этом константы вычисляются как производные от фазы Берри φ_l по заданным деформациям:

$$e_{iv} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_i a_{li} \frac{\partial \varphi_l}{\partial \eta_v}, \quad (7)$$

где a_{li} - i -ая декартова компонента l -го базисного вектора прямой решетки.

При проведении самосогласованных расчетов энергии в ТФП мы используем обменно-корреляционные функционалы двух типов: в приближении обобщенных градиентов, PBESOL, и в гибридном подходе, PBESOL0 [11] (с 25 % примесью Хартри-Фоковского обменного члена). Для атомов лития и кислорода используются полноэлектронные базисные наборы Li-5-11(1d)G и O-8-411(1d)G волновых функций гауссовского типа, соответственно. Для описания электронной компоненты атома ниобия применен метод псевдопотенциала с кором HAYWSC и 4-валентный базисный набор волновых функций Nb-SC-HAYWSC-31(31d)G. Данные базисные наборы были оптимизированы для расчета свойств кристалла НЛ в работе [12]. Точность вычисления энергий кулоновских и Хартри-Фоковских обменных энергий контролируется в CRYSTAL14 параметром параметров TOLINTEG, который выбирался равным {8, 8, 8, 8, 30}. Энергия при самосогласованном итерационном расчете вычислялась с точностью 10^{-7} а.е. при структурной оптимизации ячейки и 10^{-8} а.е. при расчете спектра частот. Релаксация параметров ячейки и атомных позиций до равновесных значений проводилась до тех пор, пока эффективное давление в структуре не становилось меньше, чем 0.02 ГПа.

3. Результаты расчетов

Параметры решетки для релаксированной модельной структуры с точностью около 1-2 % согласуются с экспериментальными значениями. При вычислениях с функционалом PBESOL параметры решетки наиболее близки к экспериментальным значениям, как показано в Таблице 1. Проверка механической стабильности структуры после релаксации основывается на проверке собственных значений матрицы упругих констант C_{uv} , которые должны принимать только положительные значения. Наборы упругих констант, полученных с функционалами PBESOL и PBESOL0, представлены в Таблице 2, также как и экспериментальные данные.

Таблица 1. Кристаллографические данные НЛ.

Функционал	a, Å	c, Å	ρ , г/см ³	Nb	Li	O
PBESOL	5.118	13.958	4.653	{0,0,0}	{1/3,2/3,0.9536}	{0.3187, 0.0237, 0.8962}
PBESOL0	5.084	13.842	4.756	{0,0,0}	{1/3,2/3,0.9536}	{0.3190, 0.0247, 0.8960}
Эксперимент [1]	5.151	13.876	4.648	{0,0,0}	{1/3,2/3,0.9513}	{0.3239, 0.0383, 0.8983}

Таблица 2. Упругие константы кристалла НЛ, ГПа.

Функционал	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
PBESOL	194	64	67	16	221	45	63
PBESOL0	213	66	70	18	242	51	71
Эксперимент [13]	203	53	75	9	245	60	75
Эксперимент [4]	200	56	70	8	240	60	72

Результаты вычислений пьезоэлектрических констант e_{iv} и их сравнение с экспериментальными данными [13,14] показаны в Таблице 3. В основном, наши предсказания совпадают с экспериментом с точностью 5-10 %.

Таблица 3. Пьезоэлектрические константы НЛ, Кл/м².

Функционал	e_{15}	e_{22}	e_{31}	e_{33}
PBESOL	3.62	2.23	0.17	1.24
PBESOL0	3.71	2.20	0.20	1.14
Эксперимент [14]	3.61	2.40	0.28	1.59
Эксперимент [13]	3.76	2.43	0.23	1.33

В программе CRYSTAL14 фотоупругие константы p_{uv} вычисляются, как это задано уравнением (4). По умолчанию, вклад электронной компоненты вычисляется в высокочастотном пределе, но далеко от области электронных возбуждений отдельных атомов. Результаты расчетов в высокочастотном пределе представлены в Таблице 4. Вычисления при конечном значении частоты проводятся с дополнительной опцией DYNAMIC и требуют существенно больших затрат времени.

Таблица 4. Фотоупругие константы НЛ.

Функционал	p_{11}	p_{12}	p_{13}	p_{33}	p_{14}	p_{44}
PBESOL	0.067	0.092	0.192	0.161	-0.187	0.234
PBESOL0	0.059	0.124	0.209	0.175	-0.168	0.206
Эксперимент [4]	-0.021	0.060	0.172	0.118	-0.052	0.121
Эксперимент [15]	0.034	0.072	0.139	0.060	0.066	0.300

Экспериментально, очень трудно или невозможно напрямую измерить изменение показателя преломления вызванного деформацией структуры из-за проблемы прецизионного определения тензора напряжений кристаллического образца. В альтернативном акустооптическом методе невозможно однозначно определить знак фотоупругих констант. Вот почему имеющиеся экспериментальные данные сильно отличаются друг от друга. Большая коллекция данных для фотоупругих констант собрана в обзоре [4]. Дополнительная проблема в сравнении рассчитанных фотоупругих констант с данными - это их зависимость от частоты. На рис. 1 показаны результаты расчетов с обменно-корреляционными функционалами PBESOL и PBESOL0. В интервале $300 < \lambda < 1000$ нм, фотоупругие константы быстро меняются с изменением частоты и только при $\lambda > 1000$ нм можно пренебречь их зависимостью от длины волны (частоты). Необходимо отметить, что наши вычисления могут быть некорректными при длине волны менее, чем 300 нм и это может быть причиной предсказываемого нерегулярного поведения p_{11} в этой области. Оценка на ширину оптической запретной зоны для НЛ дает значения $E_{gap} = 5.11$ эВ (PBESOL0) и $E_{gap} = 3.10$ эВ (PBESOL). Длина волны $\lambda = 300$ нм соответствует энергии фотона $h\nu = 4.13$ эВ, что близко совпадает с величиной запрещенной зоны, т.е. эффекты поглощения фотонов становятся в этой области существенными и их влиянием на расчет фотоупругих констант уже нельзя пренебрегать.

Наши вычисления с гибридным функционалом PBESOL0 хорошо описывают зависимость от длины волны показателей преломления кристалла НЛ для необыкновенного (поляризованного перпендикулярно векторам \vec{a} или \vec{b}) и обыкновенного (поляризованного в плоскости векторов \vec{a} или \vec{b}) лучей, как это показано на рис. 2.

Результаты вычислений для вещественной и мнимой частей комплексного показателя преломления обыкновенного луча n_o^* показаны на рис. 3, в зависимости от длины волны. Мы получили приближенное согласие с экспериментом при расчетах с гибридным функционалом PBESOL0 в области длин волн $\lambda > 2 \cdot 10^5$ нм, предсказания с функционалом PBESOL сильно превышают экспериментальные значения. Расчеты показывают, что область поглощения ИК излучения кристаллом НЛ лежит в интервале, $2 \cdot 10^4 < \lambda < 2 \cdot 10^5$ нм. Экспериментальные данные для этой области длин волн отсутствуют, поэтому моделирование и предсказание свойств кристалла НЛ в этой области имеет большое значение для понимания упругих свойств и фононного спектра НЛ.

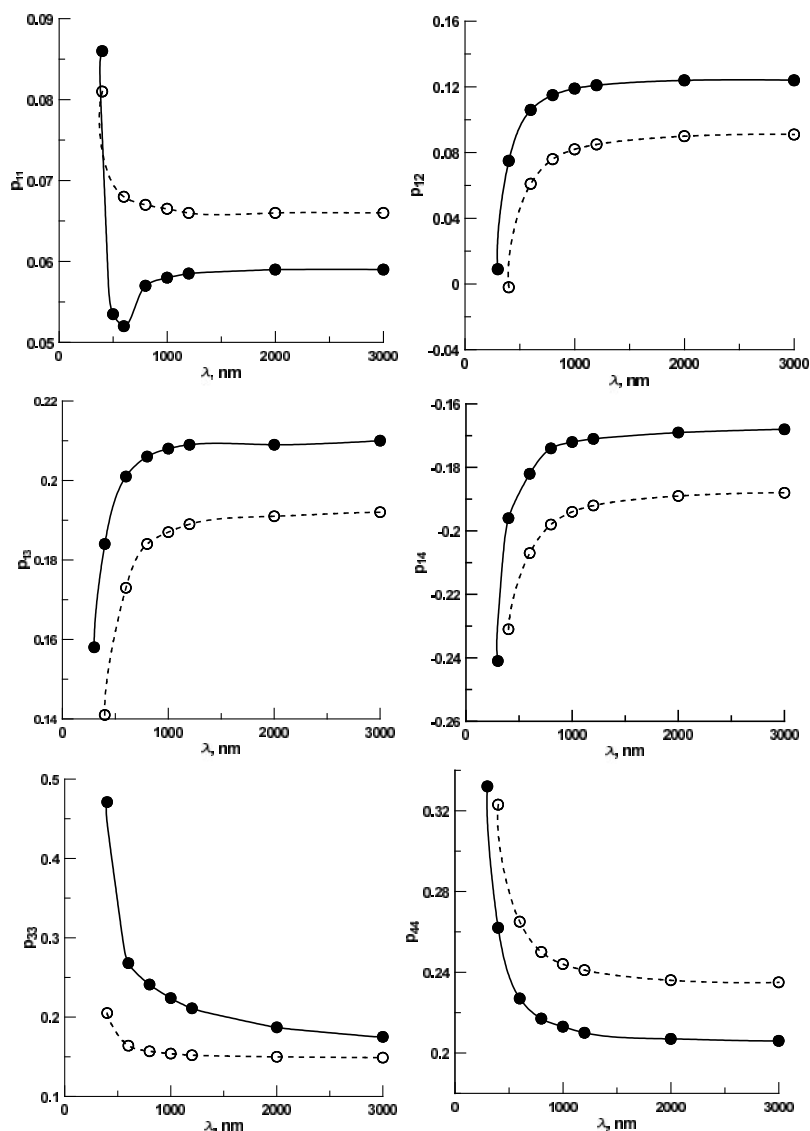


Рисунок 1. Зависимость фотоупругих констант от длины волны. Расчет с функционалами PBESOL и PBESOL0, пунктирная и сплошная кривые, соответственно.

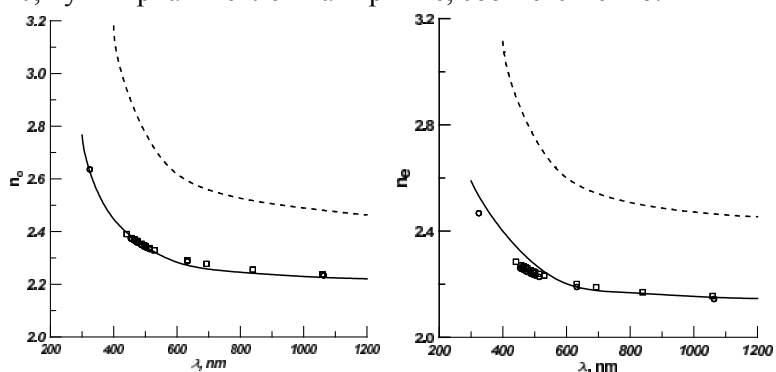


Рисунок 2. Зависимость показателей преломления n_0 и n_e от длины волны. Расчет с функционалами PBESOL и PBESOL0, пунктирная и сплошная кривые, соответственно. Экспериментальные данные [14,15].

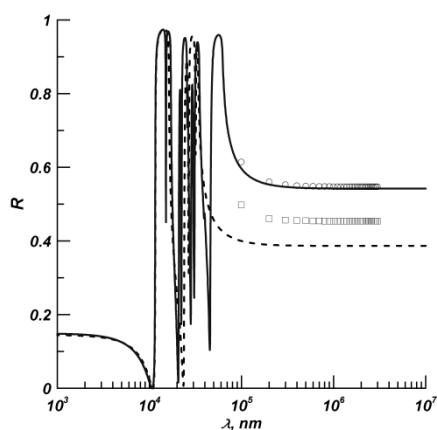


Рисунок 3. Зависимость коэффициента нормального отражения от длины волны. Сплошная линия для обыкновенного луча, пунктирная – необыкновенного. Расчет с функционалом PBESOL0. Экспериментальные данные [16].

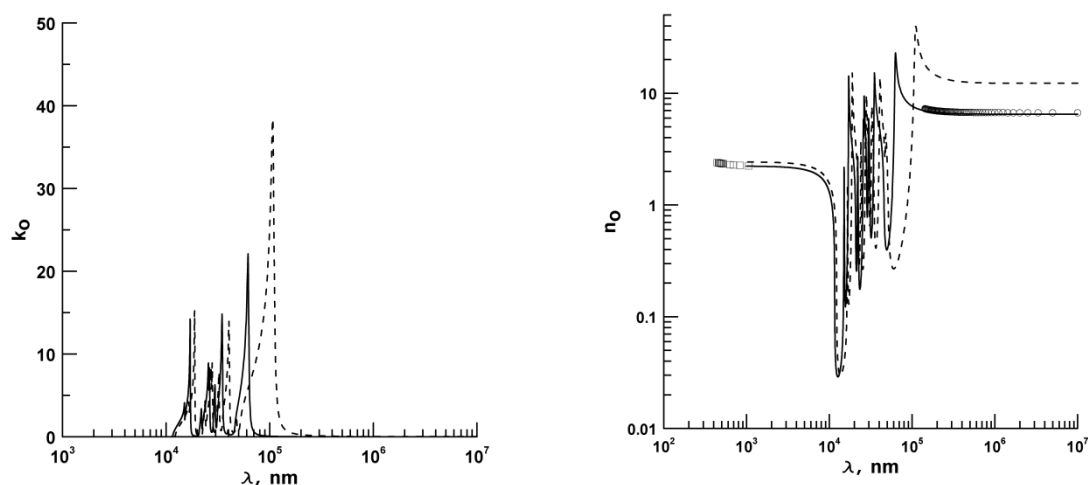


Рисунок 4. Зависимость показателей преломления n_o и экстинкции k_o от длины волны. Расчет с функционалами PBESOL и PBESOL0, пунктирная и сплошная кривые, соответственно. Экспериментальные данные [15,16].

4. Заключение

Проведен самосогласованный квантово-механический (*ab initio*) расчет упругих, фотоупругих и оптических свойств ферроэлектрического кристалла НЛ в области низких и высоких частот. Рассчитан коэффициент поглощения кристалла НЛ в инфракрасной области. Показано, что расчеты в ТФП с гибридным функционалом PBESOL0 наиболее адекватно описывают большую часть экспериментальных данных.

5. Благодарности

Авторы работы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках Программы повышения конкурентоспособности Самарского университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 годы, проект 3.5093.2017/8.9.

6. Литература

- [1] Weis, R.S. Lithium Niobate: Summary of physical properties and crystal structure / R.S. Weis, T.K. Gaylord // Appl. Phys. – 1985. – Vol. A37. – P. 191.
- [2] Springer Materials Web Site [Electronic recourse]. – Acces mode: <http://materials.springer.com>.

- [3] Jazbinsek, M. Material tensor parameters of LiNbO₃ relevant for electro- and elasto-optics / M. Jazbinsek and M. Zgonik // *Appl. Phys.* – 2002. – Vol. B74. – P. 407.
- [4] Andrushchak, A.S. Complete sets of elastic constants and photoelastic coefficients of pure and MgO-doped lithium niobate crystals at room temperature / A.S. Andrushchak et al. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 073510.
- [5] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136. – P. B864.
- [6] Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – P. A1133.
- [7] Dovesi, R. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi et al. // *Int. J. Quantum. Chem.* – 2014. – Vol. 114. – P. 1287.
- [8] Pascale, F. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code / F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi // *J. Comp. Chem.* – 2004. – Vol. 25. – P. 888.
- [9] Ferrero, M. The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. The implementation in the crystal code / M. Ferrero, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi // *J. Comp. Chem.* – 2008. – Vol. 29. – P. 1450.
- [10] Erba, A. Photoelasticity of crystals from theoretical simulations / A. Erba, R. Dovesi. // *Phys. Rev.* – 2013. – Vol. B88. – P. 045121.
- [11] Perdew, J.P. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 136406.
- [12] Sophia, G. First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites / G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* – 2013. – Vol. 86. – P. 1069.
- [13] Warner, A.W. Coquin. Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m) / A.W. Warner, M. Onoe, and G.A. Coquin // *J. Acoust. Soc. Am.* – 1967. – Vol. 42. – P. 1223.
- [14] Boyd, G.D. Refractive Index as a Function of Temperature in LiNbO₃ / G.D. Boyd, W.L. Bond, H.L. Carter // *J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 38. – P. 1941.
- [15] Junt, D.H. Optical properties of lithium-rich lithium niobate fabricated by vapor transport equilibration / D.H. Junt, M.M. Fejer, R.L. Byer // *J. Quant. Elec.* – 1990. – Vol. 26. – P. 135.
- [16] Schall, M. Far Infrared Properties of Electro-Optic Crystals Measured by THz Time-Domain Spectroscopy / M. Schall, H. Helm, S.R. Keiding // *Int. J. Infrared and Millimeter Waves.* – 1999. – Vol. 20. – P. 595. DOI: 10.1023/A:1022636421426.

Modeling of photoelastic properties of Lithium Niobate crystal in the density functional theory

V.A. Saleev¹, A.V. Shipilova¹

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

Abstract. We performed first-principles calculations of photoelastic properties for ferroelectric phase of LiNbO₃ crystal for visible and ultraviolet wavelengths using density functional theory. We have calculated photoelastic coefficients, refraction and reflection indices. Our calculation incorporate advantages of numerical approaches based on atomic-orbital all-electron Gaussian-type basis sets, as it is realized in CRYSTAL14 program. We have compared predictions obtained in general-gradient approach with PBEsol exchange-correlation functional and in hybrid approach with PBEsol0 functional, and we have found that hybrid PBEsol0 functional is more applicable to describe the wide set of the experimental data. We have predicted wavelengths dependence of photoelastic coefficients of LiNbO₃ in the first time.

Keywords: Lithium Niobate crystal, first-principles calculations, optical properties, density functional theory.