

立方相 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 和 $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 的电子结构和结构不稳定性的第一性原理比较研究*

周树兰^{1)†} 赵显²⁾ 江向平¹⁾ 韩晓东¹⁾

1)(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

2)(山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2014年3月17日收到; 2014年4月25日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法比较研究了 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 和 $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 的电子结构、离子位移势能面和 Γ 声子等性质. 结果表明, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 和 $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 的电子结构很相似, 价带由O 2p电子态主导并包含部分Ti 3d和Bi 6p电子态, 导带低能部分由Ti 3d空轨道构成; K取代Na后其Ti—O和Bi—O键的键强略有增加. 两者的离子位移势能面也很接近, O离子的偏心位移对结构不稳定性起主导作用, 且K取代Na后其作用增强. Γ 声子都存在3个软模, 分析表明软模主要来自 O_6 基团的振动, K取代Na后 A_{2u} 软模发生硬化.

关键词: 电子结构, 离子位移势能面, Γ 声子, 第一性原理

PACS: 71.20.-b, 77.84.-s, 62.60.+v

DOI: 10.7498/aps.63.167101

1 引言

现在制作传感器、加速计等器件的材料主要为铅基压电铁电材料^[1], 然而其在制备、使用和废弃物处理过程中铅的挥发会对人体和环境造成很大危害. 因此, 开发环境友好的无铅压电铁电材料成为一个重要的课题. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) 为A位复合的弛豫铁电体^[2], 室温下剩余极化强度 $P_r = 38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 矫顽场 $E_c = 73 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; 压电性能好, $d_{33} = 60\text{--}90 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, $k_{33} = 35\%\text{--}47\%$, 因此, 其很有潜力替代铅基压电铁电材料^[3,4]. 但是, 纯的NBT矫顽场和电导率均较高, 难以极化. 为了提高NBT的压电性能, 国内外开展了大量关于NBT的实验研究^[5–11]. 然而, 对NBT的理论研究仍然较少. 2008年, Zhou等^[12]采用第一性原理和实验相结合的方法研究了A位和B位部分取代对NBT中Ti—O键的性质和极化的影响, 结果表

明: NBT体系既具有离子性又具有共价性, 且B位离子的位移可降低其离子性; 另外, A位 Ba^{2+} 或B位 Mn^{4+} 取代都可使B—O的共价性减弱, 从而使体系自发极化增强, 有利于NBT体系压电性能的提高. Niranjana等^[13]采用密度泛函理论和实验相结合的方法研究了NBT的Raman光谱及介电性能和压电性能, 认为Bi—O振动决定了体系沿极化方向的介电性能.

对NBT的研究还集中于其相变过程^[14–19]. 室温下NBT为三方相, 温度高于 540°C 时其为立方相^[14,17,18]. 与NBT相比, 对于 $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (KBT)的研究较少, 其室温下为四方相, 温度高于 410°C 时为立方相^[17,20]. 研究表明, NBT和KBT的固溶体具有更优异的压电铁电性能^[5,17,20–23]. 但是至今为止, 对NBT和KBT结构不稳定性的理论研究及K, Na, Bi, Ti和O各离子对其电子结构和结构不稳定性的影响鲜有报道. 因此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法比较研究了

* 江西省自然科学基金(批准号: 20122BAB216007)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhoushulan78@gmail.com

立方相NBT和KBT的电子结构、离子位移势能面及 Γ 声子. 结果表明, O离子在NBT和KBT的电子结构和结构不稳定性中具有重要作用, 因而通过改性调控O离子与其他离子之间的作用将是改善NBT压电性能的途径之一. 另外, K取代Na后, O离子与其他NBT离子之间的作用发生改变, A_{2u} 软模发生硬化, 这可能是NBT和KBT的室温相不同, 固溶体形成的准同型相界压电性能提高的微观原因之一. 因此本文研究结果对NBT基无铅压电铁电材料的微观结构与性能关系的研究具有重要意义.

2 计算方法

本文的计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法^[24]. 交换关联函数采用局域密度近似, 赝势为模守恒赝势^[25]. 电子结构计算由CASTEP模拟软件^[26]完成; Γ 声子计算采用线性响应的密度泛函微扰理论^[27], 由Abinit模拟软件^[28]完成. 采用CASTEP软件模拟时平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 860 \text{ eV}$, 结构优化时采用的能量收敛标准为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 原子间相互作用力收敛标准为 $0.01 \text{ eV/\AA}$. 采用Abinit软件模拟时动能的截断能为60 Hartree, 结构优化时采用的原子间相互作用力收敛标准为 $1 \times 10^{-6} \text{ Hartree/Bohr}$. 所有计算的布里渊区积分都采用 $6 \times 6 \times 3$ Monkhorst-Park^[29]特殊K点对全布里渊区求和. 参与计算的原子的电子组态为O $2s^2 2p^4$, Na $2s^2 2p^6 3s^1$, K $3s^2 3p^6 4s^1$, Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 和Bi $5d^{10} 6s^2 6p^3$.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构、布居分析和电荷密度

本文采用 $[001]$ 方向Na/Bi (KBT为K/Bi)的原子数比为1:1的超胞(见图1), 此超胞的空间群为 $P4/mmm$. NBT优化后得到的晶胞参数为 $a = b = 3.854 \text{ \AA}$, $c = 7.769 \text{ \AA}$, 其四方应变为 $c/a = 2.016$, 与实验晶胞参数 $a = 3.91 \text{ \AA}$ ^[17]基本符合, 这说明了本文计算的可靠性. KBT优化得到的晶胞参数为 $a = b = 3.889 \text{ \AA}$, $c = 7.761 \text{ \AA}$, 其四方应变为 $c/a = 1.996$.

由布居分析可以确定原子间的成键特性. 表1为计算得到的NBT和KBT的键布居分析. 在

$P4/mmm$ 对称性下, 存在多个对称等价的键, 因此, 表1仅给出了对称不等价的键长及布居分析. 电荷密度可以更直观地反映各原子之间的成键情况, 图2给出了NBT和KBT (110)面的电荷密度. 显然Ti—O键具有较强的共价性, Bi—O键也具有共价特性, 但是与Ti—O键相比其共价性要弱很多, 这可能是由于Bi—O键的键长远大于Ti—O键的键长造成的. Na/K—O键为离子键, 且K—O之间作用更强; O—O之间不成键. K取代Na后虽然Ti—O键的键长增加但是其键强增强, Bi—O键强也略有增大, 这可能是由于K取代Na后与O的离子键作用增强造成的.

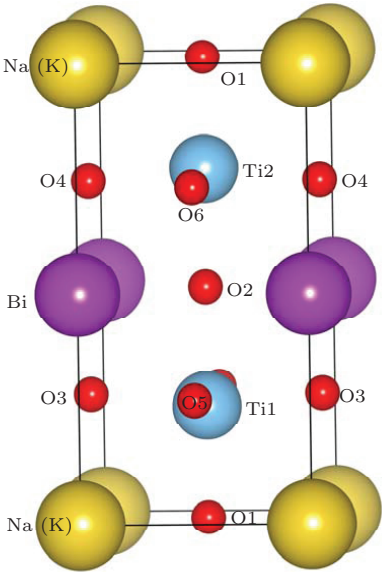


图1 立方相NBT和KBT的晶体结构

表1 NBT和KBT的键布居分析

键	NBT		KBT	
	布居数	键长/ Å	布居数	键长/ Å
O1—Ti1	0.51	1.888	0.56	1.905
O3—Ti1	0.89	1.938	0.97	1.955
O2—Ti1	0.35	1.997	0.41	1.975
O3—Bi	0.11	2.632	0.14	2.629
O2—Bi	0.17	2.725	0.16	2.749
O1—K/Na	−0.12	2.725	−0.28	2.749
O3—K/Na	−0.08	2.843	−0.21	2.869
O2—O3	−0.11	2.632	−0.11	2.629
O3—O5	−0.16	2.725	−0.15	2.749
O1—O3	−0.04	2.843	−0.04	2.869

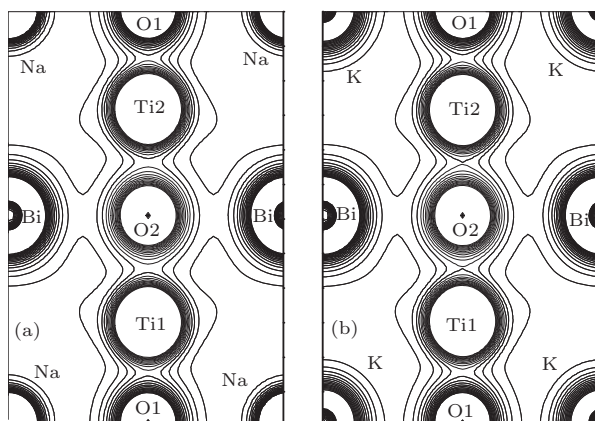


图2 立方相NBT和KBT (110)面的电荷密度 (a) NBT; (b) KBT

3.2 电子结构

图3给出了立方相NBT和KBT沿布里渊区高对称方向的能带结构. 较低的能带Bi 6s位于费米能级以下-10 eV附近, K 3p位于费米能级以下-11 eV左右. 能带沿Z-A-M- Γ -Z-R-X- Γ 较为平坦, 与其态密度的峰值较高相一致. 观察立方相NBT和KBT的能带结构可知, 两者的价带和导带的低能部分非常相似, 主要的差别在导带的高能部分.

为了更好地分析其电子结构性质, 我们计算了立方相NBT和KBT的态密度(总态密度和分波态密度), 如图4所示. NBT和KBT的价带主要由O 2p电子构成, Ti 3d和Bi 6p电子对价带也具有一定贡献. 显然O 2p与Ti 3d和Bi 6p的电子态密

度在价带发生了重叠, 表明O 2p与Ti 3d和Bi 6p轨道杂化在一起, 因此, Ti—O和Bi—O键均具有一定的共价性. 但是Ti 3d在价带的态密度高于Bi 6p, 表明Ti—O键合强于Bi—O, 因而前者对NBT和KBT的电子性能起主导作用, 这与布居分析的结果相一致. 两者导带的低能部分(小于6 eV)主要由Ti 3d空轨道构成, 并包含部分Bi 6p和O 2p空轨道, 其高能部分则分别由Na 3s 3p和K 4s 4p空轨道构成. 两者的总态密度在-8—6 eV以下非常接近, 6—8 eV之间NBT的态密度高于KBT, 大于8 eV时KBT的态密度高于NBT. 比较NBT和KBT的O 2p, Ti 3d, Bi 6s 6p, Na 3s 3p和K 4s 4p分波态密度可以发现; 两者的Ti 3d分波态密度很接近, 主要差别来自Na 3s 3p和K 4s 4p分波态密度的峰值和峰位; 另外, NBT和KBT的O 2p分波态密度价带部分和Bi 6s 6p分波态密度的导带部分也有不同.

为了更好地分析K, Na对O离子的影响, 我们给出了处于不同位置的O的分波态密度, 如图5所示. 由图1所示的NBT和KBT的晶体结构可知, O离子周围原子环境存在以下三种不同情况: O1所处环境中受K/Na影响较大; O2则受K/Na影响最小; O3 (O4, O5, O6与O3类似)所处环境介于O1和O2之间, 因此, 图5给出了O1, O2和O3的分波态密度. 从图5可以看出, K取代Na后, 3个不同位置处O态密度的价带部分都发生了变化, 其中, O1态密度的变化最明显, 其价带中能量较高的两个

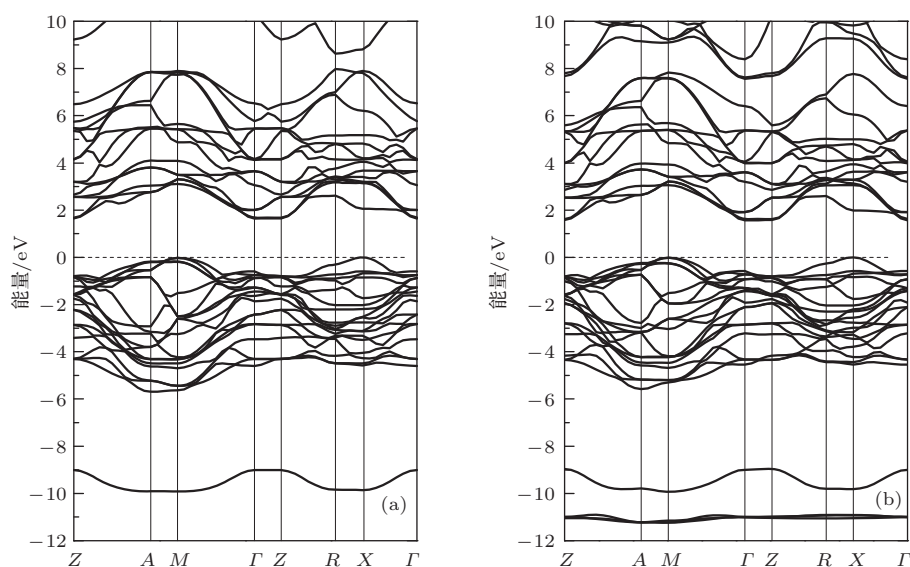


图3 立方相NBT和KBT的能带结构, 虚线表示费米能级 (a) NBT; (b) KBT

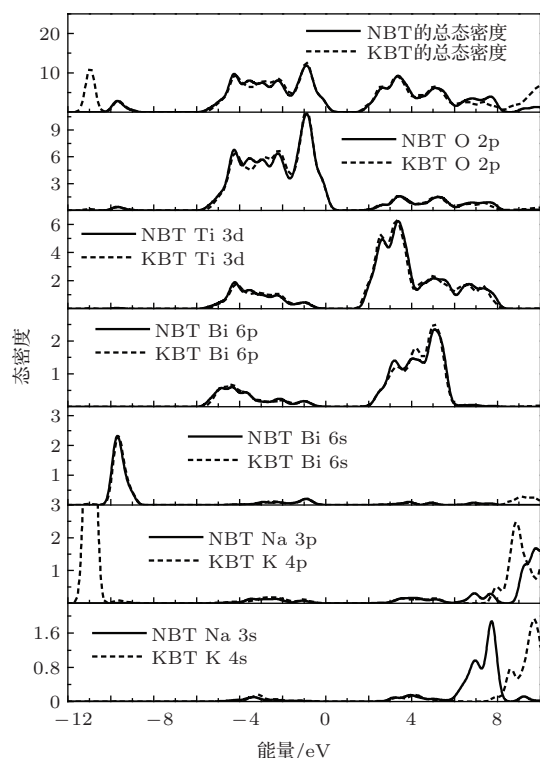


图4 立方相NBT和KBT的总态密度和分波态密度

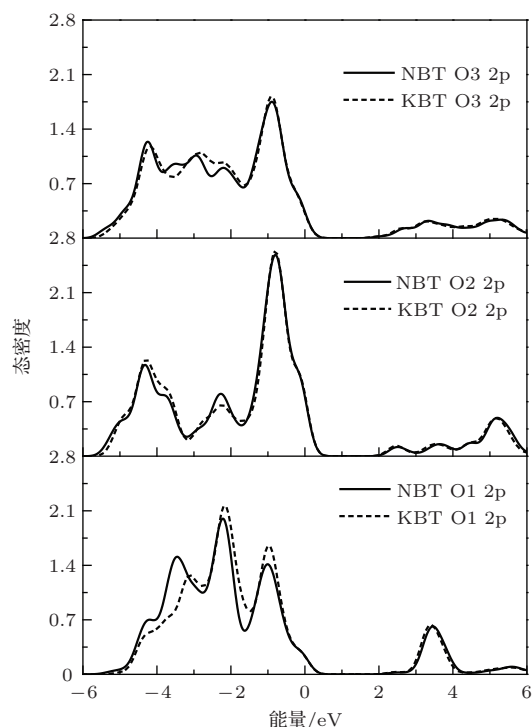


图5 立方相NBT和KBT中处于不同位置的O的分波态密度

态密度峰的峰值增大, 能量较低部分的态密度则降低; O3和O2的态密度变化则相对较小. 这说明A位离子变化会对O离子的态密度产生影响. 结合前述Ti 3d和Bi 6s 6p的态密度变化可知, A位K/Na离子主要影响O离子的态密度, 即其主要与O离子

发生作用, 进而影响O与Ti和Bi之间的相互作用.

3.3 离子位移势能面

图6为NBT和KBT各离子沿四方[001]方向的位移势能面. 在 $P4/mmm$ 对称性下, O3与O5等价, O4与O6等价, 因此, 图6仅给出了O3和O4的位移势能面. 由离子位移势能面可知, Ti离子和位于同一平面的O离子(图1所示的O3, O4, O5, O6)沿四方[001]方向的位移有利于体系总能量的降低. 但Ti离子仅在偏心位移较小(小于0.03c)时对体系结构不稳定性起作用, 而随着其偏心位移增大, 体系的能量迅速升高. 另一方面O离子(图1所示O3, O4, O5, O6)的偏心位移在较大范围内都使体系的总能量降低. 因此, Ti离子仅在偏心位移较小时对体系的结构不稳定性起一定作用, 总体而言, O离子对结构不稳定性起主导作用. Na, K和Bi的离子位移不利于体系总能量降低对结构不稳定性不起作用, 但是在偏心位移较大时它们对体系结构不稳定性有着比Ti离子更重要的作用. 其他O离子(O1和O2)的位移会明显使体系总能量升高. [110]和[111]方向的离子位移势能面也具有类似的特点. 因此, NBT和KBT的结构不稳定性主要来自O离子的偏心位移. 比较NBT和KBT的离子位移势能面可以发现, 两者非常相似, 其主要区别有以下两方面: 一方面是, 与Na离子相比K离子的位移势能面和Bi的位移势能面更加接近; 另一方面是, 在偏心位移较小时平面O离子的位移势能面与Ti离子的位移势能面更加接近, 因此K离子取代Na离子后使得O离子的偏心位移对体系的结构不稳定性有着更加重要的作用.

3.4 立方相NBT和KBT的 Γ 声子

立方相NBT和KBT的超胞中包含10个原子, 根据晶格振动理论, 应有30个简正振动模, 其中3个声学模和27个光学模. 通过施加声学模求和规则^[30]可使3个声学模的频率严格等于零且满足平移对称性要求. 由群论分析可知, 在 $P4/mmm$ 对称性下, Γ 点光学模的不可约表示为 $12E_u + 5A_{2u} + 6E_g + 1B_{1g} + 1B_{2u} + 2A_{1g}$, 其中, A_{1g} 和 E_g 模由平面O和Ti离子振动决定; B_{1g} 和 B_{2u} 由平面O离子振动决定; A_{2u} 和 E_u 则与所有离子振动相关.

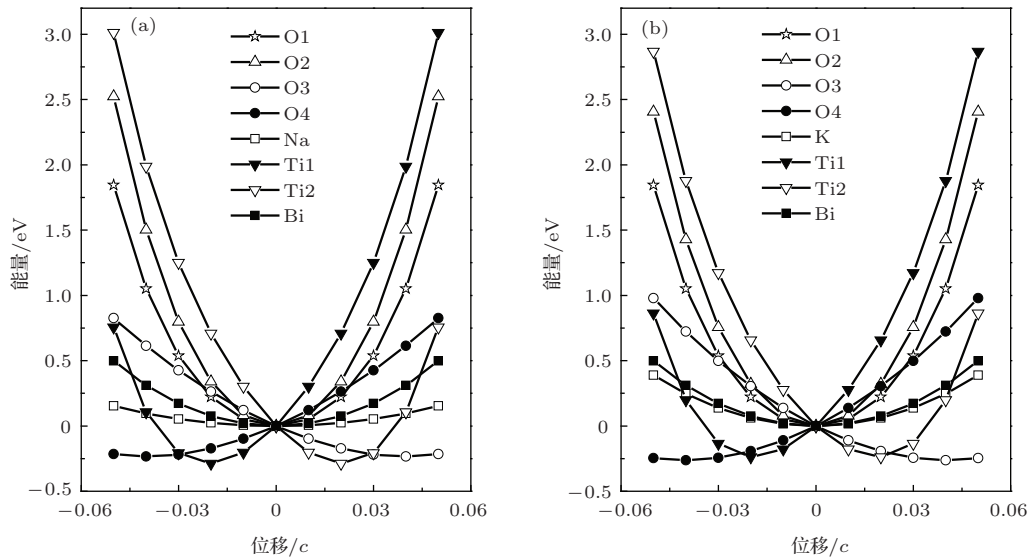


图6 各离子沿四方 [001] 方向的位移势能面 (a) NBT; (b) KBT

表2为计算得到的立方相NBT和KBT的 Γ 声子模及频率, 其中, E_u 和 E_g 模为双重简并模, 其他模为单重模. 由计算结果可知, 立方相NBT和KBT均存在3个软模, 其中, 2个为简并的 E_u 模, 1个为单重 A_{2u} 模. NBT的 E_u 模173.17i由 O_6 基团与Ti, Na和Bi离子沿[100]/[010]方向的相反方向振动引起的, 其中 O_6 基团的振动位移占主导, Na和Bi的振动位移次之, Ti的振动位移最小; A_{2u} 模103.66i由 O_6 基团与其他离子沿[001]方向的相反方向振动引起的, 其中 O_6 基团和Na离子的振动位移占主导地位, Ti和Bi的振动位移较小. 结合离子位移势能面的分析可知, NBT的结构不稳定主要是由 O_6 基团的振动引起的, 即其相变驱动力主要来自于O离子的振动, Na和Bi离子对结构不稳定性不起作用. KBT的 E_u 模166.55i由 O_6 基团与Ti和Bi离子沿[100]/[010]方向的相反方向振动、K离子沿相同方向振动引起的, 其中 O_6 基团的振动位移仍然占主导地位, Bi离子的振动位移次之, K离子的振动位移最小; A_{2u} 模42.26i由 O_6 基团与其他离子沿[001]方向的相反方向振动引起的, 其中 O_6 基团振动位移占主导地位, Ti离子的振动位移次之, 再次是K离子的振动位移, Bi离子的振动位移最小. 因此, KBT的结构不稳定也是主要来自 O_6 基团振动, 并受到Ti离子振动的影响, 而K和Bi离子对结构不稳定性的影响很小. 比较NBT和KBT的软模可以发现, 两者的 E_u 软模频率相差不大, 它们都是由 O_6 基团的振动位移主导; 而 A_{2u} 模频率则相差 61.40 cm^{-1} , 即A位K离子取代Na离

表2 立方相NBT和KBT的 Γ 声子模及频率

声子模	频率/ cm^{-1}	
	NBT	KBT
E_u	173.17i	166.55i
	37.90	104.01
	128.16	171.03
	156.97	185.00
	252.92	284.88
A_{2u}	573.02	546.43
	103.66i	42.26i
	151.80	149.10
	166.37	174.30
	555.75	534.72
E_g	778.08	756.31
	111.02	121.73
	129.48	154.62
B_{1g}	556.33	522.84
B_{2u}	165.59	206.07
A_{1g}	225.79	259.75
	279.14	285.48
	508.92	513.10

子后使得软模发生硬化. 这是由于NBT的 A_{2u} 软模是由 O_6 基团和Na离子的振动主导, 而KBT的 A_{2u} 模则是由 O_6 基团的振动主导, 并受到Ti离子振动的较大影响. NBT和KBT中Ti离子振动对 A_{2u} 软模的贡献不同可能是由以下两方面引起的:

一方面是, K 取代 Na 后 Ti—O 之间的共价作用增强; 另一方面是, Na 原子质量小于 K 原子质量, 其更易于产生振动位移.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法比较研究了立方相 NBT 和 KBT 的电子结构、离子位移势能面和 Γ 声子. 结果表明: NBT 和 KBT 的价带主要由 O 2p 电子态构成, 并包含部分 Ti 3d 和 Bi 6p 电子态; NBT 和 KBT 的能带结构和态密度非常相似, 主要区别是导带高能部分的 Na 3s 3p 和 K 4s 4p 轨道; Ti—O 和 Bi—O 具有共价性, K 取代 Na 后 Ti—O 键和 Bi—O 键的共价作用增强; O 离子的偏心位移有利于体系能量的降低, 即体系的结构不稳定性主要来自 O 离子的偏心位移; K 取代 Na 后 O 离子的偏心位移对体系结构不稳定性的贡献增大; NBT 和 KBT 都存在三个软模, 其中, 两个为简并的 E_u 模, 1 个为单重 A_{2u} 模, 软模主要来自 O_6 基团的振动, K 取代 Na 后使得 A_{2u} 模发生硬化.

参考文献

- [1] Chu J R, Huang W H, Maedac R, Itoh T, Suga T 2001 *Chin. Phys.* **10** 167
- [2] Li G R, Zhang L N, Wang T B, Ding A L, Zhao S C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3711 (in Chinese) [李国荣, 张丽娜, 王天宝, 丁爱丽, 赵苏串 2006 物理学报 **55** 3711]
- [3] Takenaka T, Nagata H 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2693
- [4] Takenaka T, Maruyama K I, Sakata K 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2236
- [5] Jiang X P, Li L Z, Zeng M, Chan H L W 2006 *Mater. Lett.* **60** 1786
- [6] Davies M, Aksel E, Jones J L 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1314
- [7] Aksel E, Forrester J S, Kowalski B, Deluca M, Damjanovic D, Jones J L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 024121
- [8] Lei N, Zhu M, Yang P, Wang L, Wang L, Hou Y, Yan H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 054102
- [9] Zhang Y R, Li J F, Zhang B P, Peng C E 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 074109
- [10] Liu H, Ge W, Jiang X, Zhao X, Luo H 2008 *Mater. Lett.* **62** 2721
- [11] Ge W W, Li J F, Viehland D, Luo H S 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1372
- [12] Zhou J, Peng W W, Zhang D, Yang X Y, Chen W 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 67
- [13] Niranjana M K, Karthik T, Asthana S, Pan J, Waghmare U V 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 194106
- [14] Vakhrushev S B, Isupov V A, Kvyatkovsky B E, Okuneva N M, Pronin I P, Smolensky G A, Syrnikov P P 1985 *Ferroelectrics* **63** 153
- [15] Zvirgzds J A, Kapostin P P, Zvirgzde J V, Kruzina T V 1982 *Ferroelectrics* **40** 75
- [16] Jones G O, Thomas P A 2002 *Acta Crystallogr. B* **58** 168
- [17] Isupov V A 2005 *Ferroelectrics* **315** 123
- [18] Park S E, Chung S J, Kim I T 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1290
- [19] Zhao M L, Zhong W L, Wang C L, Wang J F, Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1856 (in Chinese) [赵明磊, 钟维烈, 王春雷, 王矜奉, 张沛霖 2002 物理学报 **51** 1856]
- [20] Kreisel J, Glazer A M, Jones G, Thomas P A, Abello L, Lucazeau G 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 3267
- [21] Chen W, Li Y, Xu Q, Zhou J 2005 *J. Electroceram.* **15** 229
- [22] Sun R, Lin D I, Zhang Q, Fang B, Zhang H, Li X, Wang S, Wang D, Zhao X, Luo H 2011 *J. Adv. Dielect.* **1** 237
- [23] Ming B Q, Wang J F, Zang G Z 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3776
- [24] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quant. Chem.* **77** 895
- [25] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [26] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I, Refson K, Payne M C 2005 *Zeitschrift für Kristallographie* **220** 567
- [27] Gonze X, Allan D C, Teter M P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3603
- [28] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty J Y, Allan D C 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Born M, Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Oxford University Press) p121

Electronic structures and phase instabilities of cubic $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$: a first-principles comparative study*

Zhou Shu-Lan^{1)†} Zhao Xian²⁾ Jiang Xiang-Ping¹⁾ Han Xiao-Dong¹⁾

1) (Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen 333403, China)

2) (State Key Laboratory of Crystal Material, Institute of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 17 March 2014; revised manuscript received 25 April 2014)

Abstract

The electronic structures, potential energy surfaces for the displacement of ions along the tetragonal [001] and Γ phonon properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ are investigated by employing the first-principles method based on density functional theory. The results indicate that the electronic structures of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ are very similar. The valence band is dominated by O 2p states with an admixture of Ti 3d and Bi 6p states. The lower energy region of the conduction band is mainly composed of Ti 3d orbitals. The bond strengths of Ti—O and Bi—O increase when Na is substituted by K. Moreover, minor differences are observed from the potential energy surface for the displacement of ions along the tetragonal [001], which indicates that the phase instabilities of the two compounds mainly come from the displacement of O ions, which plays a more important role when Na is substituted by K. There are three soft modes for $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, which mainly originate from the vibration of O_6 group. The A_{2u} soft mode becomes harder when Na is substituted by K.

Keywords: electronic structure, potential energy surface for the displacement of ions, Γ phonon, first-principles

PACS: 71.20.-b, 77.84.-s, 62.60.+v

DOI: 10.7498/aps.63.167101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20122BAB216007).

† Corresponding author. E-mail: zhoushulan78@gmail.com