

Влияние катионного замещения на динамику решетки и сегнетоэлектрическую неустойчивость в кубических BaTiO_3 и BaZrO_3 , допированных ионами Bi , La ¹

© Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко

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

E-mail: zam@iph.krasn.ru

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом дипольных и квадрупольных поляризуемостей рассчитаны спектры частот колебаний кристаллической решетки твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\square_{x/3}\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}(\text{Zr})_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$. Вычисленные фоновые спектры при всех концентрациях содержат сегнетоэлектрическую мягкую моду. Исследовано влияние различных взаимодействий на сегнетоэлектрическую неустойчивость в данных твердых растворах. Показано, что характер сегнетоэлектрической неустойчивости в большей степени определяется механизмом зарядовой компенсации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-02-00069.

PACS: 63.20.-e, 63.20.D-

1. Введение

Сегнетоэлектрики со структурой перовскита ABO_3 и твердые растворы на их основе являются перспективным классом многофункциональных материалов, широко используемых в различных устройствах. Наряду с этим благодаря своей простой структуре они представляют собой хорошие модельные системы, на которых в течение многих лет изучаются причины и природа сегнетоэлектричества.

Типичным представителем этого семейства является классический сегнетоэлектрик BaTiO_3 . Чистый BaTiO_3 испытывает последовательность из трех сегнетоэлектрических фазовых переходов [1]. Добавление примесей Bi^{3+} , La^{3+} и Zr^{4+} в BaTiO_3 приводит к необычному изменению фазовой диаграммы и физических свойств. Твердые растворы на основе BaTiO_3 начиная с достаточно малых концентраций примеси как висмута, так и лантана ($x \approx 5\text{--}10\%$) проявляют релаксорное поведение, однако влияние типа примеси (Ba^{3+} или La^{3+}) на температуры фазовых переходов оказывается существенно различным [2–5]. Влияние примеси на физические свойства твердого раствора зависит от многих факторов и, в частности, от положения атома примеси и механизма зарядовой компенсации. При допировании BaTiO_3 трехвалентные ионы Bi^{3+} и La^{3+} предпочтительно занимают позиции Ba^{2+} [4,5]; механизм же зарядовой балансировки при этом окончательно неясен. Как показано в работах [2,4–6], при допировании BaTiO_3 трехвалентным висмутом или лантаном, скорее всего, реализуется ионный механизм зарядовой компенсации с образованием вакансий на позициях Ba^{2+} (при добавлении Bi^{3+}) или Ti^{4+} (при добавлении La^{3+}).

Целью настоящей работы являлся расчет динамики решетки соединений $\text{Ba}(\text{Bi},\text{La})\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Bi},\text{La})\text{ZrO}_3$.

Для сохранения электронейтральности кристаллической ячейки в случае допирования Bi^{3+} вводились вакансии на позициях Ba^{2+} ($\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\square_{x/3}\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_3$), а при допировании La^{3+} — на позициях, занятых Ti^{4+} ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}(\text{Zr})_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$). Расчет проводился в приближении виртуального кристалла [7] в рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом мультипольных поляризуемостей ионов [8].

В разделе 2 приведены результаты расчета динамики решетки твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\square_{x/3}\text{TiO}_3$ (BBT), $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ (BLT), $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\square_{x/3}\text{ZrO}_3$ (BBZ) и $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ (BLZ), где \square — вакансия. В разделе 3 обсуждаются причины сегнетоэлектрической неустойчивости в этих соединениях. В разделе 4 кратко сформулированы основные результаты.

2. Динамика решетки

Расчет динамики решетки твердых растворов BBT, BLT, BBZ и BLZ для всех концентраций x проводился в кубической структуре перовскита при экспериментальном значении параметра ячейки 4.00 \AA для растворов на основе BaTiO_3 и 4.18 \AA для растворов на основе BaZrO_3 соответственно. (Расчетные параметры элементарной ячейки соответственно 3.85 и 4.01 \AA). Как показывают экспериментальные данные, допирование кристалла BaTiO_3 ионами Bi^{3+} и La^{3+} приводит лишь к слабому изменению параметра ячейки [5], в то же время постоянный параметр позволяет более ясно проследить зависимость физических свойств от концентрации примеси.

В вычисленных фоновых спектрах для всех соединений при всех концентрациях в центре зоны Бриллюэна имеется нестабильная сегнетоэлектрическая мода колебаний. Зависимость частоты этой моды от концентрации показана на рис. 1, а на рис. 2 приведена концентрационная зависимость собственных векторов данной

¹ Доклад на XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Санкт-Петербург, июнь 2008 г.).

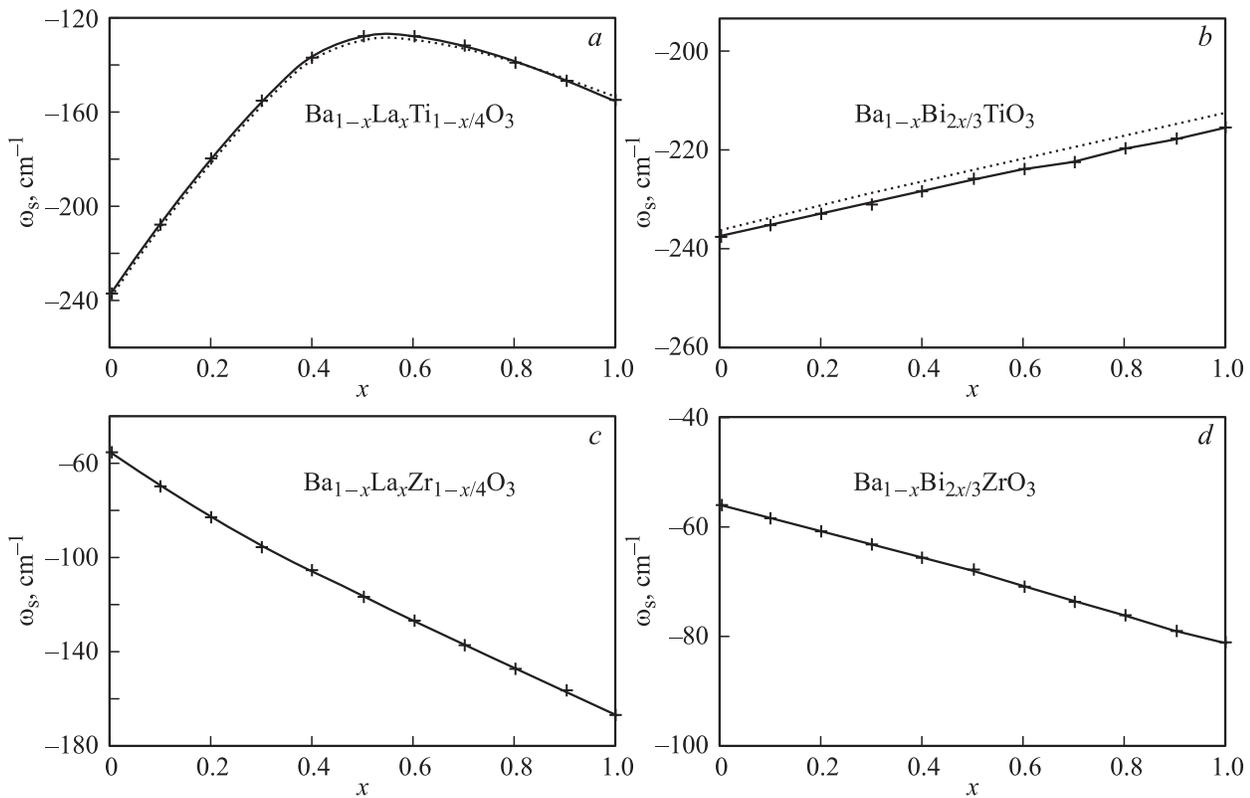


Рис. 1. Зависимость частоты неустойчивости сегнетоэлектрической моды от концентрации La^{3+} (*a, c*) и Bi^{3+} (*b, d*). Пунктиром показаны зависимости частоты для $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ (*a*) и $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\square_{x/3}\text{TiO}_3$ (*b*). Отрицательные значения соответствуют мнимым частотам.

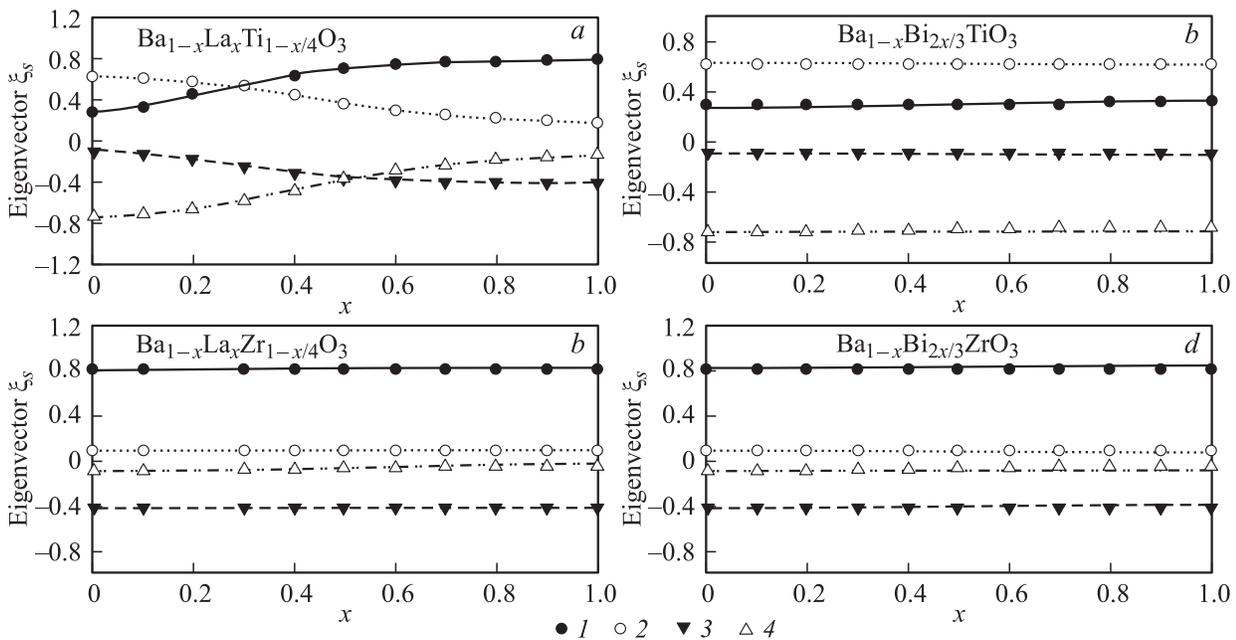


Рис. 2. Зависимость собственного вектора (нормированного на единицу) неустойчивой сегнетоэлектрической моды ξ_s от концентрации La^{3+} (Bi^{3+}). 1 — собственные смещения виртуального иона (BaLa) (BaBi), 2 — собственные смещения Ti^{4+} (Zr^{4+}), 3 — собственные смещения O_\perp , 4 — собственные смещения O_\parallel .

Динамические заряды Борна (в единицах e) и высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ для предельных концентраций x

x	Z_A	Z_B	$Z_{O_{\parallel}}$	$Z_{O_{\perp}}$	ϵ_∞	Z_A	Z_B	$Z_{O_{\parallel}}$	$Z_{O_{\perp}}$	ϵ_∞
$Ba_{1-x}Bi_{2x/3}\square_{x/3}TiO_3$						$Ba_{1-x}Bi_{2x/3}\square_{x/3}ZrO_3$				
0	2.74	5.37	-4.89	-1.61	3.80	2.66	5.01	-3.99	-1.85	3.32
0.5	2.60	5.34	-4.82	-1.56	3.61	2.58	4.98	-3.95	-1.80	3.19
1.0	2.49	5.31	-4.75	-1.53	3.44	2.50	4.95	-3.91	-1.77	3.09
$Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}\square_{x/4}O_3$						$Ba_{1-x}La_xZr_{1-x/4}\square_{x/4}O_3$				
0	2.74	5.37	-4.89	-1.61	3.80	2.66	5.01	-3.99	-1.85	3.32
0.5	3.39	4.52	-4.08	-1.92	3.57	3.30	4.17	-3.34	-2.06	3.12
1.0	4.00	3.74	-3.34	-2.20	3.37	3.89	3.41	-2.77	-2.26	2.94

моды. Как видно из этих рисунков, сегнетоэлектрическая неустойчивость в твердых растворах на основе $BaTiO_3$ при концентрациях примеси до $x \approx 0.4$ связана в основном со смещениями ионов Ti^{4+} и кислорода O_{\parallel} вдоль связи $Ti-O$. В твердом растворе BLT (рис. 2, *a*) при дальнейшем увеличении концентрации La^{3+} происходит существенная перестройка собственного вектора нестабильной сегнетоэлектрической моды. При концентрациях La^{3+} свыше 60 at.% преобладающими становятся смещения виртуального иона $\langle Ba_{1-x}La_x \rangle$ и кислорода O_{\perp} перпендикулярно связи $Ti-O$. Собственный вектор твердого раствора BBT (рис. 2, *b*) слабо зависит от концентрации Bi^{3+} , и при всех концентрациях определяющими здесь остаются смещения Ti^{4+} и O_{\parallel} . Следует отметить, что такая зависимость собственного вектора от концентрации определяется не типом примеси, а способом зарядовой балансировки. Сильная перестройка собственного вектора происходит при образовании вакансий на позициях, занятых титаном, независимо от того, какой ион (лантан или висмут) играет роль примеси, тогда как образование вакансий на позициях бария не приводит к заметным изменениям собственного вектора нестабильной сегнетоэлектрической моды.

В случае твердых растворов на основе $BaZrO_3$ характер сегнетоэлектрической неустойчивости другой. В собственных векторах нестабильной сегнетоэлектрической моды в этих соединениях (рис. 2, *c, d*) преобладающими являются смещения виртуальных ионов $\langle Ba_{1-x}La_x \rangle$ (или $\langle Ba_{1-x}Bi_{2x/3}\square_{x/3} \rangle$) и кислорода O_{\perp} независимо как от концентрации примеси, так и от позиции, занимаемой вакансией.

Как отмечалось в работах [9,10], частота неустойчивой сегнетоэлектрической моды определяется достаточно тонким балансом практически всех взаимодействий в кристалле. В сегнетоэлектриках, в которых эта неустойчивость связана в основном со смещениями иона В (Ti^{4+} или Zr^{4+} в рассматриваемых соединениях в центре кислородного октаэдра и кислорода O_{\parallel} вдоль связи $Ti-O$, наиболее существенную роль играет конкуренция дальнедействующего диполь-дипольного и короткодействующего взаимодействий между этими ионами [9,10]). В сегнетоэлектриках же, в которых сегне-

тоэлектрическая нестабильность связана со смещениями другой пары ионов, а именно иона А ($\langle Ba_{1-x}La_x \rangle$ или $\langle Ba_{1-x}Bi_{2x/3}\square_{x/3} \rangle$) и кислорода O_{\perp} , перпендикулярно связи $Ti-O$, заметными становятся более слабые взаимодействия $A-O_{\perp}$.

Силовые постоянные, соответствующие этим двух взаимодействиям

$$f = D_{B-O_{\parallel}}^{xx}, \quad d = D_{A-O_{\perp}}^{xx}, \quad (1)$$

где D_{ij}^{ab} ($q = 0$) — силовая матрица, рассчитанная с выключенным макрополем при $q = 0$, могут быть представлены как сумма дальнедействующей диполь-дипольной составляющей [10]

$$f_{dd} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{Z_B Z_{O_{\parallel}}}{\epsilon_\infty + 2}, \quad d_{dd} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{Z_A Z_{O_{\perp}}}{\epsilon_\infty + 2}, \quad (2)$$

и короткодействующей составляющей

$$f_{sh} = f - f_{dd}, \quad d_{sh} = d - d_{dd}. \quad (3)$$

Здесь Z_A , Z_B , $Z_{O_{\parallel}}$, $Z_{O_{\perp}}$ — динамические заряды Борна соответствующих ионов, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, Ω — объем элементарной ячейки.

Динамические заряды Борна и диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ в наших расчетах почти линейно зависят от концентрации примеси. В таблице приведены значения этих величин для предельных ($x = 0$ и $x = 1$) и средней ($x = 0.5$) концентраций. На рис. 3 показаны концентрационные зависимости силовых постоянных f и d , а также дальнедействующих и короткодействующих вкладов в них для рассматриваемых твердых растворов.

Наиболее сильно от концентрации зависят силовые постоянные в твердых растворах BLT и BLZ (рис. 3, *a, c*). В этих соединениях замещение двухвалентного бария трехвалентным лантаном приводит к увеличению номинального заряда виртуального иона, занимающего позицию Ba^{2+} .

В то же время образование вакансии на позиции титана (или циркония) уменьшает его номинальный заряд. Такое изменение номинальных зарядов влечет за

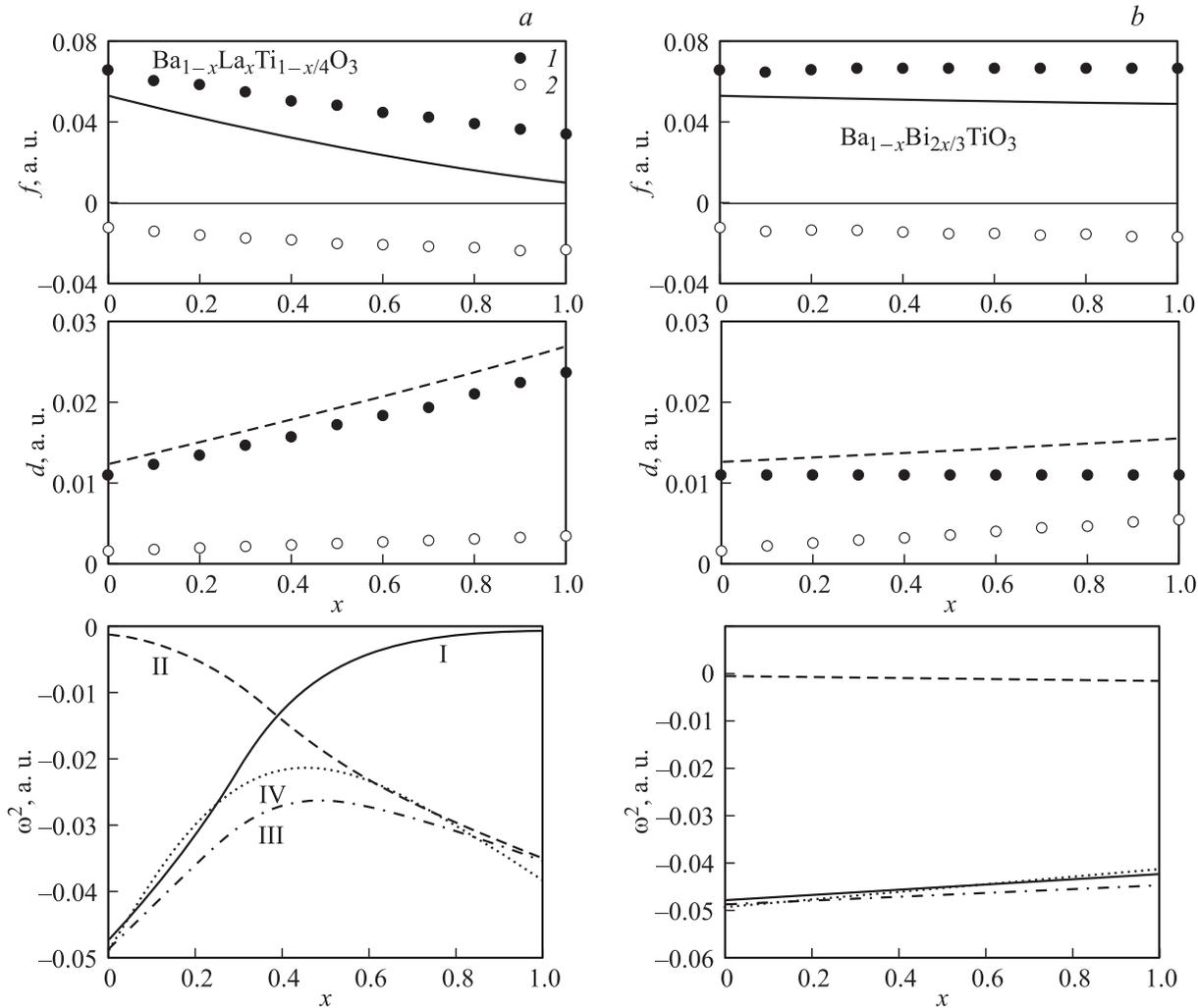


Рис. 3. Концентрационные зависимости силовых постоянных f (сплошная линия) и d (штриховая линия) и отдельных вкладов в них (I — дальнедействующий вклад; 2 — короткодействующий вклад), а также квадрата частоты неустойчивой сегнетоэлектрической моды (I — ω_{fs}^2 ; II — ω_{ds}^2 ; III — суммарный вклад $\omega_{fs}^2 + \omega_{ds}^2$; IV — полная частота ω_s^2).

собой соответствующие изменения динамических зарядов [9] (см. таблицу), что в свою очередь приводит к уменьшению дальнедействующего вклада f_{dd} в силовую постоянную f и к увеличению соответствующего вклада d_{dd} в силовую постоянную d . Короткодействующие же вклады f_{sh} и d_{sh} меняются мало.

Это же перераспределение дальнедействующих вкладов существенно влияет и на величину квадрата частоты неустойчивой сегнетоэлектрической моды $\omega_s^2 = \xi_s^\dagger \hat{\mathbf{D}} \xi_s$, где ξ_s — собственный вектор моды (ξ_s^\dagger — эрмитово-сопряженный вектор) (рис. 2), $\hat{\mathbf{D}}$ — силовая матрица. На рис. 3 показаны зависимости от концентрации вкладов в квадрат частоты мягкой моды, связанные с движением ионов Ti^{4+} и $O_{||}$ ($\omega_{fs}^2 = 2\xi_{Ti}^\dagger f \xi_{O_{||}}$) и виртуального иона $\langle A \rangle$ ($\langle Ba_{1-x}La_x \rangle$ или $\langle Ba_{1-x}Bi_{2x/3} \square_{x/3} \rangle$) и O_{\perp} ($\omega_{ds}^2 = 4\xi_{\langle A \rangle}^\dagger d \xi_{O_{\perp}}$), их суммарный вклад $\omega_{fs}^2 + \omega_{ds}^2$ и полная частота ω_s^2 . Как видно из рисунков, в твердом растворе BLT при небольших концентрациях (до $x \sim 0.4$)

частота неустойчивой сегнетоэлектрической моды почти полностью определяется дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием $Ti-O$: уменьшение дипольного взаимодействия f_{dd} приводит к стабилизации сегнетоэлектрической моды. При больших концентрациях ($x > 0.6$) происходит дестабилизация моды за счет увеличения дипольного взаимодействия $\langle Ba_{1-x}La_x \rangle-O$ d_{dd} и одновременного увеличения соответствующих компонент собственного вектора мягкой моды (рис. 2, а).

В случае твердого раствора BLZ дестабилизация сегнетоэлектрической моды в первую очередь связана с увеличением диполь-дипольного взаимодействия $\langle Ba_{1-x}La_x \rangle-O$ d_{dd} (рис. 3, с), тогда как взаимодействие $Zr-O$ играет стабилизирующую роль. Вклад от этого взаимодействия в частоту нестабильной моды практически равен нулю из-за малых компонент собственного вектора ξ_{Zr} и $\xi_{O_{||}}$ (рис. 2, с). Как видно из рис. 3, с, взаимодействие $\langle Ba_{1-x}La_x \rangle-O$ полностью определяет величину частоты сегнетоэлектрической

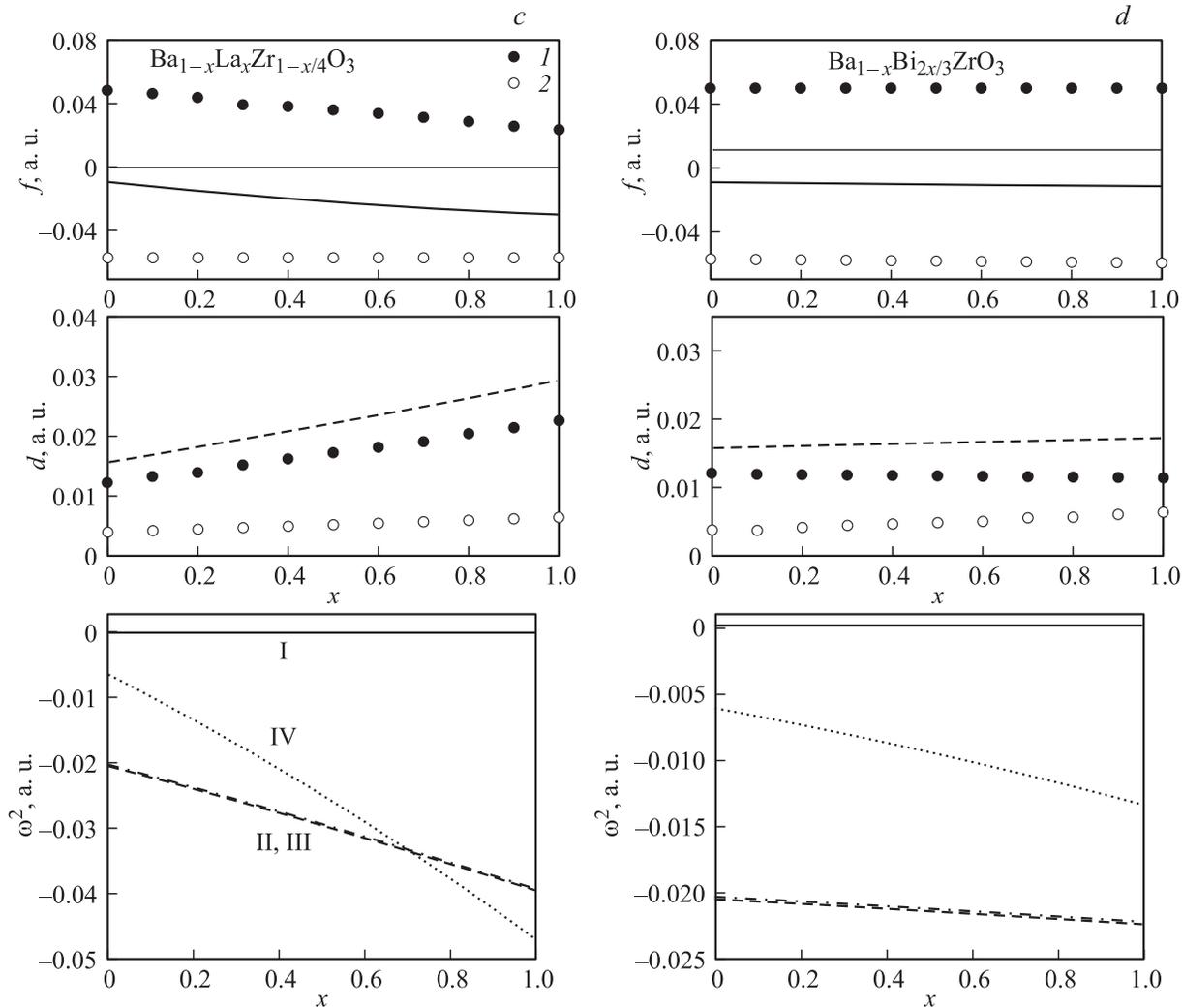


Рис. 3 (продолжение).

моды в BLZ, здесь также равновелики вклады от других взаимодействий.

В твердых растворах BBT и BBZ, в которых вакансии образуются на позициях иона бария, зависимость силовых постоянных f и d от концентрации примеси более слабая (рис. 3, b, d). В собственном векторе твердого раствора BBT преобладающими являются смещения ионов Ti^{4+} и O_{\parallel} (рис. 2, b), и частота нестабильной сегнетоэлектрической моды здесь определяется в основном взаимодействием этой пары ионов и со слабым изменением f почти не зависит от концентрации (рис. 3, b). В твердом растворе BBZ наибольшие смещения испытывают виртуальный ион $\langle \text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\square_{x/3} \rangle$ и O_{\perp} , но, как и в случае BLZ, силовая постоянная d полностью определяет частоту нестабильной моды.

Различное поведение силовых постоянных и частоты нестабильной моды в зависимости от концентрации в рассматриваемых твердых растворах определяется только механизмом зарядовой балансировки и не зависит от типа примеси. Как показано на рис. 1, a, b , зависимость

частоты нестабильной сегнетоэлектрической моды от концентрации определяется только положением вакансий. Хотя в реальных растворах, как уже отмечалось, положение вакансий задается типом примеси.

3. Сегнетоэлектрическая неустойчивость

Сегнетоэлектрическая неустойчивость в твердых растворах на основе BaZrO_3 BLZ и BBZ, как видно из рассчитанных собственных векторов (рис. 2), при всех концентрациях примеси связана с движением виртуального иона, занимающих позицию Ba^{+2} , и кислорода O_{\perp} перпендикулярно связи $\text{Ti}-\text{O}$. В твердом растворе BBT характер сегнетоэлектрической неустойчивости другой, связанный с движением ионов Ti^{4+} и кислорода O_{\parallel} вдоль связи $\text{Ti}-\text{O}$, который также сохраняется при всех концентрациях. И наконец, в твердом растворе BLT характер сегнетоэлектрической неустойчивости зависит

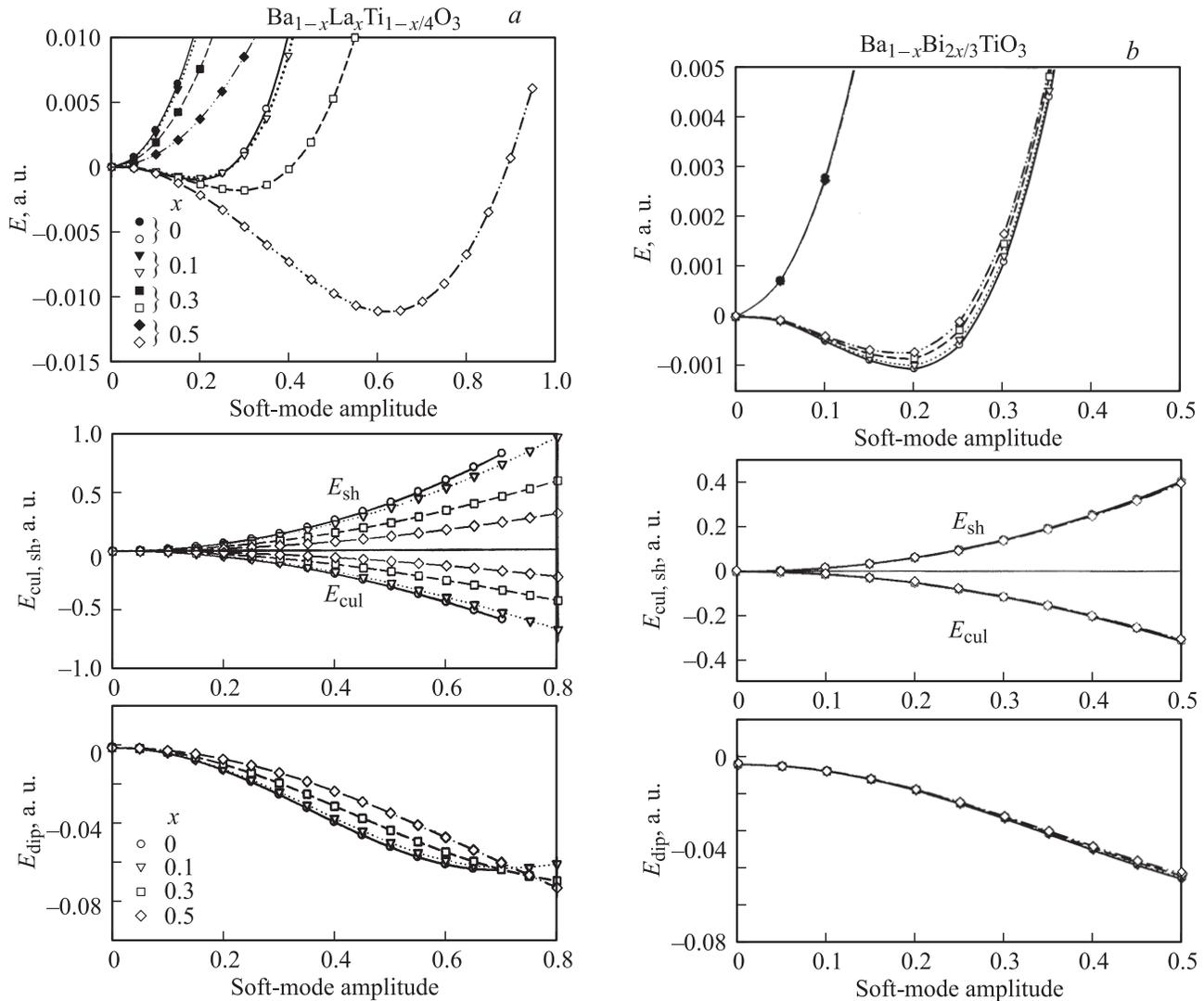


Рис. 4. Зависимость полной энергии от амплитуды смещения ионов. Темные символы соответствуют модели неполяризуемого иона. Справа показаны зависимости от амплитуды смещения кулоновского, короткодействующего и дипольного вкладов в полную энергию.

от концентрации примеси: при небольших концентрациях ($x < 0.4$) в собственном векторе моды преобладают смещения Ti^{4+} и кислорода $O_{||}$, тогда как при увеличении концентрации происходит перестройка собственного вектора и преобладающими становятся смещения ионов в позициях Ba^{2+} и O_{\perp} . При искажении кристалла по собственному вектору мягкой сегнетоэлектрической моды наиболее энергетически выгодной во всех рассматриваемых твердых растворах при всех концентрациях примеси оказывается структура со смещениями ионов вдоль пространственной диагонали кубической ячейки, что соответствует симметрии ромбоэдрической фазы C_{3v}^1 .

На рис. 4 приведены зависимости полной энергии твердых растворов от амплитуды смещений ионов по собственному вектору неустойчивой сегнетоэлектрической моды в направлении $[111]$. Энергия отсчита-

на от энергии неискаженного кубического кристалла ($E_x - E_{x0}$). На этом же рисунке показаны зависимости от амплитуды смещения кулоновского, короткодействующего и дипольного вкладов в полную энергию кристалла. В случае твердых растворов с образованием вакансий на позиции Ti^{4+} (или Zr^{4+}) BLT и BLZ при малых концентрациях примеси ($x \sim 0.1$) глубина энергетического минимума слабо уменьшается, и при дальнейшем увеличении концентрации резко возрастает, сдвигаясь при этом в область больших амплитуд (рис. 4, *a, c*). Причины такого возрастания энергетического минимума в твердых растворах с Ti^{4+} и Zr^{4+} различны. В твердом растворе BLT при больших концентрациях положительный короткодействующий вклад в энергию с увеличением амплитуды нарастает медленнее, чем при малых. В то же время нарастание кулоновского вклада с амплитудой примерно одинаково при всех кон-

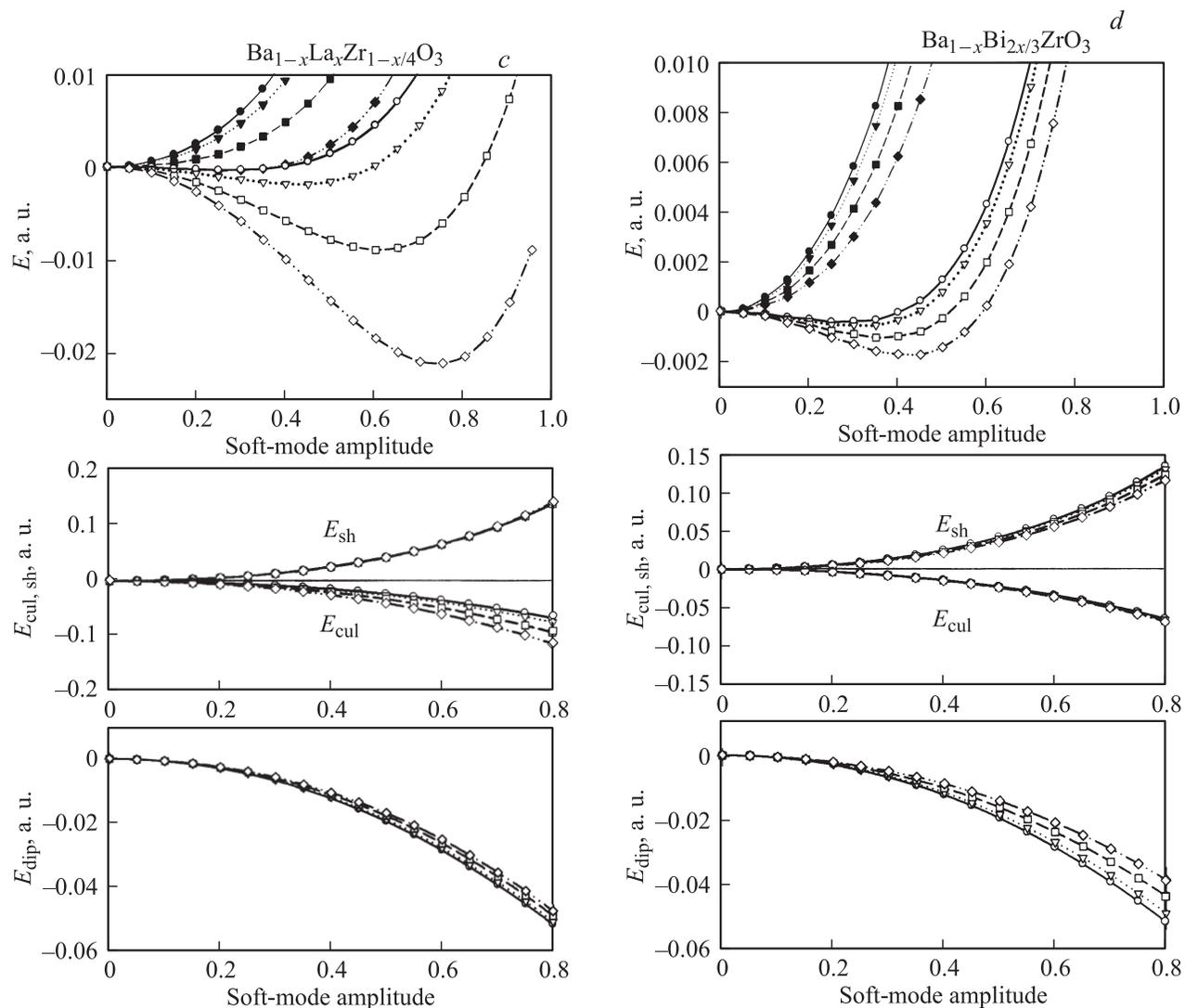


Рис. 4 (продолжение).

центрациях. Вследствие этого с ростом концентрации кривая зависимости энергии становится более пологой уже в модели неполяризуемого иона (темные символы на рис. 4), добавление дипольной энергии, вклад которой увеличивается при увеличении амплитуды, приводит к сдвигу энергетического минимума в область больших амплитуд.

В твердом растворе BLZ (рис. 4, c) изменение короткодействующей энергии с амплитудой одинаково при всех концентрациях, тогда как кулоновский вклад нарастает с увеличением амплитуды быстрее при больших концентрациях, и уже в модели неполяризуемого иона при концентрациях $x < 0.4$ сегнетоэлектрическое искажение становится энергетически выгодным. Дальнейшее увеличение дипольной энергии приводит в твердом растворе BLZ к более глубоким энергетическим минимумам, чем в BLT (при той же концентрации). Зависимость глубины энергетического минимума от концентрации для растворов BLT и BLZ показана на рис. 5, a, c.

Зависимости полной энергии от концентрации для твердых растворов BBT и BBZ приведены на рис. 4, b, d. Здесь, так же как и в случае BLT и BLZ, зависимости от амплитуды смещения различных вкладов в полную энергию меняются при замене Ti^{4+} на Zr^{4+} . В случае BBT (рис. 4, b) зависимости и короткодействующего, и кулоновского вкладов в энергию от амплитуды не меняются при изменении концентрации. Энергетическая выгода сегнетоэлектрических искажений обусловлена дипольной энергией. Нарастание дипольной энергии по амплитуде несколько уменьшается с увеличением концентрации, что приводит в случае BBT, к незначительному уменьшению энергетического минимума. При замене Ti^{4+} на Zr^{4+} (твердый раствор BBZ) изменение кулоновского вклада с амплитудой смещения по-прежнему мало зависит от концентрации, а короткодействующий вклад с увеличением концентрации медленнее нарастает с увеличением амплитуды. Вклад дипольной энергии уменьшается с увеличением концентрации. Совместное

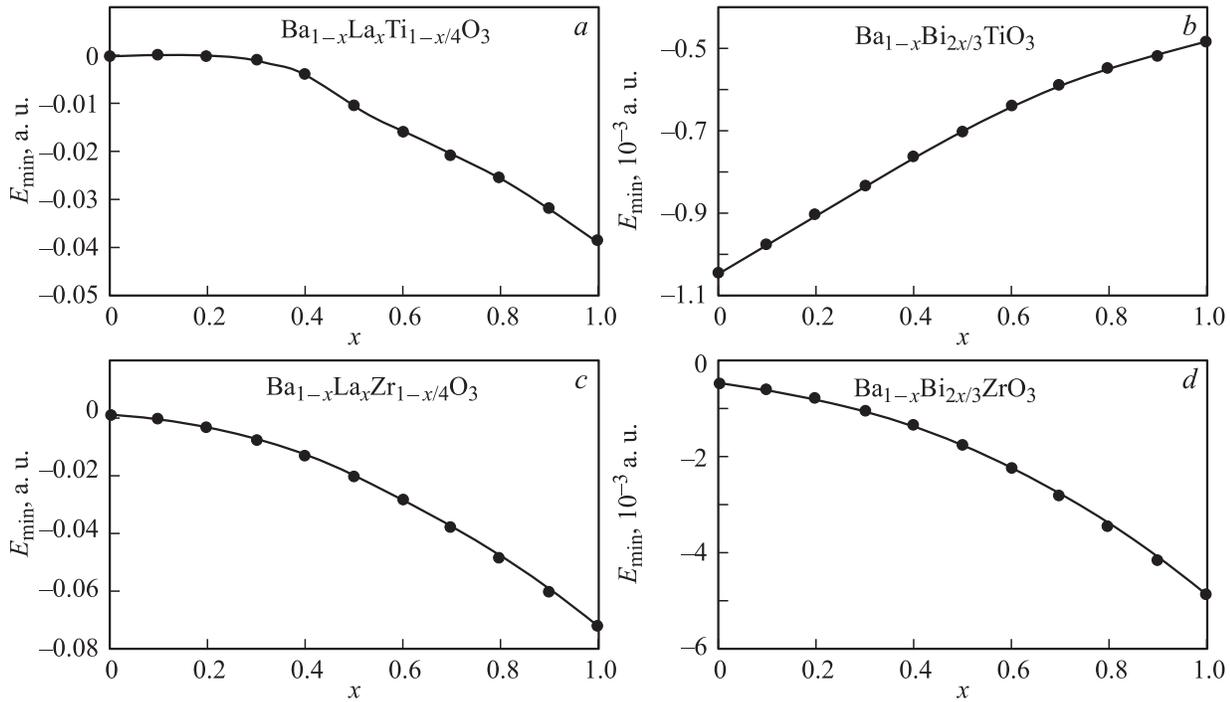


Рис. 5. Зависимость глубины энергетического минимума от концентрации.

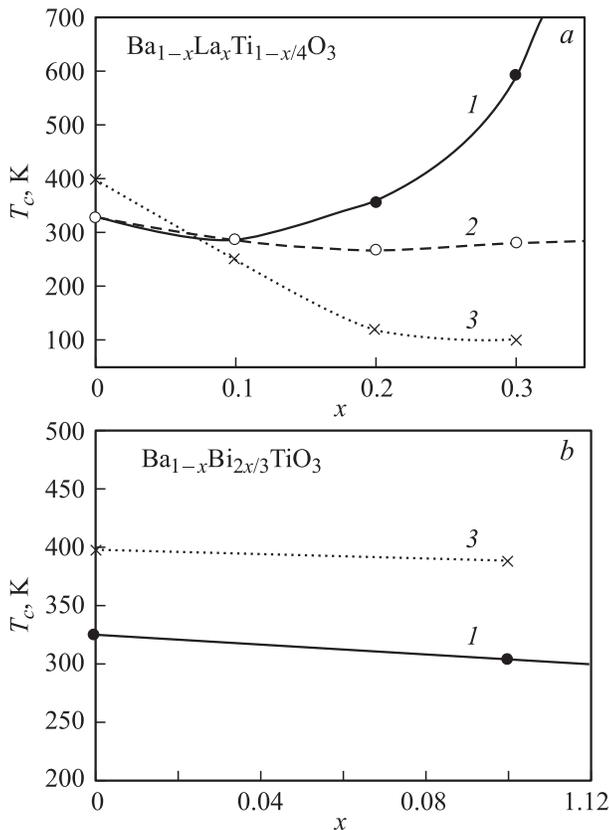


Рис. 6. Рассчитанные (1,2) (см. текст) и экспериментальные [3,4] (3) зависимости температуры сегнетоэлектрического перехода от концентрации.

действие этих двух эффектов приводит к углублению энергетического минимума при увеличении концентрации и небольшому сдвигу его по амплитуде. Зависимость глубины энергетического минимума от концентрации для растворов ВВТ и ВВЗ показана на рис. 5, *b, d*.

Таким образом, различные энергетические зависимости от амплитуды смещения ионов в первую очередь определяются механизмом зарядовой балансировки и типом иона, занимающего позицию в центре кислородного октаэдра. Как показывают наши расчеты, при замене лантана висмутом в твердом растворе ВЛТ (или висмута лантаном в ВВТ) никаких существенных изменений в поведении энергии в зависимости как от концентрации, так и от амплитуды смещения не происходит.

По глубине энергетического минимума можно оценить температуру сегнетоэлектрического фазового перехода T_c , считая, что T_c примерно равна глубине минимума. На рис. 6 показаны оцененные зависимости температур сегнетоэлектрического фазового перехода $O_h^1 \rightarrow C_{3v}^1$ от концентрации для твердых растворов ВЛТ и ВВТ вместе с экспериментальными данными [3,4].

Как видно из рис. 6, *b*, в твердом растворе ВВТ рассчитанная зависимость T_c от концентрации Bi^{3+} качественно согласуется с экспериментальной [4]. В твердом же растворе ВЛТ при образовании вакансий только на позициях Ti^{4+} температура фазового перехода T_c на малых концентрациях ($x \sim 0.1$) слабо уменьшается (кривая 1 на рис. 6, *a*), а затем, при дальнейшем увеличении концентрации, резко увеличивается в отличие от экспериментальной ситуации [3]. Однако если предположить, что при увеличении концентрации лантана

образование вакансий происходит как на позициях Ti^{4+} , так и на позициях Ba^{3+} , то ход расчетной температуры перехода качественно повторяет экспериментальный. Так, на рис. 6, а кривая 2 соответствует зависимости температуры перехода, оцененной в предположении, что при концентрациях La^{3+} свыше 0.1 дальнейшее образование вакансий происходит в равной степени на позициях Ti^{4+} и на позициях Ba^{2+} . Вопрос о том, на каких позициях образуются вакансии при концентрациях La^{3+} больше 0.1, дискутируется в литературе [3,5], и имеются некоторые экспериментальные указания [6] на возможность образования вакансий на позициях бария при увеличении концентрации La^{3+} .

4. Заключение

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом дипольных и квадрупольных поляризуемостей ионов вычислены спектры частот колебаний кристаллической решетки твердых растворов $Ba_{1-x}Vi_{2x/3}\square_{x/3}Ti(Zr)O_3$ и $Ba_{1-x}La_xTi(Zr)_{1-x/4}\square_{x/4}O_3$. При всех концентрациях в фононных спектрах в центре зоны Бриллюэна имеются неустойчивые сегнетоэлектрические моды колебаний. Искажения по собственным векторам этих мод приводят к энергетической выгодности сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы. Характер сегнетоэлектрической неустойчивости определяется не столько типом примеси, сколько позицией образования вакансии и типом иона в центре кислородного октаэдра. В твердых растворах с тяжелым ионом циркония сегнетоэлектричество связано в основном с движением ионов, занимающих позицию бария, и кислорода перпендикулярно связи $Ti-O$. В твердых растворах с более легким титаном сегнетоэлектрическая неустойчивость обусловлена движением другой пары ионов, а именно титана и кислорода вдоль связи $Ti-O$. Наиболее необычное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости обнаруживается при допировании $BaTiO_3$ лантаном и образовании вакансии на позиции Ti^{4+} ($Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}\square_{x/4}O_3$). В этом случае характер сегнетоэлектрической неустойчивости зависит от концентрации примеси. При увеличении концентрации происходит существенная перестройка собственного вектора мягкой моды, при которой движение одной пары ионов — Ti^{4+} и $O_{||}$ — заменяется движением другой — иона на позиции Ba и O_{\perp} .

- [5] F. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **86**, 6355 (1999).
- [6] M. Mohsen, R. Krause-Rehberg, A.M. Massoud, H.T. Langhammer. *Rad. Phys. Chem.* **68**, 549 (2003).
- [7] L. Nordheim. *Ann. Phys. (Leipzig)* **9**, 607 (1931); В.И. Зиненко, С.Н. Софронова. *ФТТ* **46**, 1252 (2004).
- [8] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *УФН* **174**, 1145 (2004).
- [9] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, Е.Г. Максимов, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **132**, 702 (2007).
- [10] О.Е. Квятковский. *Ferroelectrics* **237**, 33 (2000); О.Е. Квятковский. *ФТТ* **39**, 687 (1997).

Список литературы

- [1] Ф. Иона, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965). 555 с.
- [2] A. Kerfah, K. Taibi, A. Guehrai-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez. *Solid State Sci.* **8**, 613 (2006).
- [3] K. Aliouane, A. Guehrai-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez. *Solid State Sci.* **7**, 1324 (2005).
- [4] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *Solid State Sci.* **7**, 925 (2005).