

Ab initio расчеты геометрии и электронной структуры точечных дефектов в сегнетоэлектриках со структурой перовскита¹

© О.Е. Квятковский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru

Выполнены *ab initio* расчеты оптимизированной геометрии и электронной структуры дефектов решетки в виртуальных (incipient) сегнетоэлектриках-перовскитах SrTiO₃ и KTaO₃ в рамках теории функционала плотности. Представлены результаты для примесного иона Li⁺ в A-узле в KTaO₃ и в SrTiO₃, для ионов Mn²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ в A-узле и ионов Mn⁴⁺, Mg²⁺ в B-узле в SrTiO₃, а также для комплексов Mn_{Ti}²⁺-V₀, Mg_{Ti}²⁺-V₀ в SrTiO₃. Результаты получены кластерным методом с учетом структурной релаксации, порожденной дефектом, а для неэквивалентных примесей замещения также с учетом зарядового и спинового состояний дефекта. Найдено, что Ca_{Sr}²⁺, Cd_{Sr}²⁺, Mn_{Ti}⁴⁺ и Mg_{Ti}²⁺ имеют устойчивое центральное положение, в то время как Li_K⁺ в KTaO₃ и Li_{Sr}⁺, Mn_{Sr}²⁺ и Zn_{Sr}²⁺ в SrTiO₃ являются нецентральными ионами. Определены форма многоминимумного адиабатического потенциала и параметры диэлектрических релаксаторов для полярных дефектов (активационный барьер и дипольный момент). Найдены электронные примесные уровни для нейтральных дефектов Li_{Sr}⁺ и Mg_{Ti}²⁺.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 06-02-17305).

PACS: 77.84.Dy, 61.72.S-, 61.72.Bb, 71.55.-i

1. Введение

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам сегнетоэлектрики со структурой перовскита привлекают к себе значительное внимание как материалы для микроэлектроники. В этой связи важной является задача целенаправленного изменения свойств материалов. Одним из способов технологического инжиниринга является создание дефектов структуры (собственных, радиационных и порождаемых примесными атомами), которые могут влиять на свойства материалов в достаточно широких пределах. Важную роль при этом играет изучение структуры конкретных дефектов и прежде всего теоретическое моделирование дефектов с помощью расчетов из первых принципов. Учитывая родственный характер электронной структуры всех сегнетоэлектриков со структурой перовскита, большой интерес представляет изучение точечных дефектов в модельных материалах этого семейства, к которым относятся квантовые параэлектрики SrTiO₃ и KTaO₃ [1,2]. В последние годы были выполнены *ab initio* расчеты кислородных вакансий (прежде всего нейтральных F-центров) в титанате стронция [3–6], полярных дефектов, связанных с нецентральным положением Li в позиции A в танталате калия [7–9] и с нецентральным положением Mg и Zn в позиции A в титанате стронция [9,10], танталата калия с примесями Ca, Mn, Co, Fe и Cu [11,12] и титаната стронция с примесью Fe [13]. В настоящей работе предложен модифицированный кластерный подход к расчетам электронной структуры и оптимизированной геометрии изолированных дефектов в перовскитах и представлены результаты расчетов из первых принци-

пов методом DFT/B3LYP дефектов в SrTiO₃ и KTaO₃, порожденных примесными атомами Li, Mg, Zn, Mn, Ca и Cd.

2. Метод расчета

Точечный дефект — простейший объект, нарушающий периодичность и создающий беспорядок в кристалле. Существуют два альтернативных подхода к расчетам *ab initio* точечных дефектов. Обычно используется метод расширенной ячейки (supercell (SC) method), в котором рассматривается периодическая структура с содержащей дефект примитивной ячейкой, объем которой в несколько раз превосходит объем исходной примитивной ячейки. Фактически в этом подходе изучается новое соединение, причем с пространственной симметрией, которая может отличаться от симметрии матрицы. Более адекватным является кластерный подход, в котором кристаллическое окружение дефекта моделируется квазиклустерным кластером подходящей симметрии. В настоящей работе применяется модифицированный подход, в котором используется кластер, пассивированный атомами водорода с замороженными исходными положениями. С одной стороны это позволяет насытить оборванные связи кислород–переходный металл и существенно уменьшить заряд кластера. С другой стороны, фиксация атомов водорода в процессе оптимизации геометрии (поиска равновесной геометрии) позволяет имитировать асимптотические граничные условия отсутствия сил и деформаций на больших расстояниях от одиночного дефекта в кристалле. Для моделирования дефектов с примесью замещения A' в позиции A в работе использовался восьмиоктаэдрический кластер [A'O₁₂A₆B₈(OH)₂₄]ⁿ⁻. Для дефектов с примесью замещения B' в позиции B и

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

Таблица 1. Параметры релаксатора для Li в позиции К в KTaO₃: смещение Li из центрального положения η , дипольный момент d_z , выигрыш в полной энергии $\Delta E = E_{\max} - E_{\text{extr}}$ и энергия активации (высота барьера) $U = E_{\text{extr}} - E_{\min}$

Параметр релаксатора	C_{4v}			C_{2v}			C_{3v}
	Теория		Эксперимент	Теория		Эксперимент	Теория
	Наст. работа	[8]	[27,29]	Наст. работа	[8]	[27,29]	Наст. работа
η , Å	1.019	1.009	1.26, 1.16	0.68	0.75	—	0.69
d_z , D ($e \cdot \text{Å}$)	1.01 (0.21)	24.8 (5.16)	—	0.80	—	—	0.82
ΔE , eV	0.202	0.24	—	0.10	0.14	—	0.10
U , meV	—	—	—	103	103	86, 103	104

комплекса $B_{\text{Ti}}^{2+} - V_0$ использовался семиоктаэдрический кластер $[B'O_6B_6A_8(\text{OH})_{30}]^{n+}$ с отсутствующим атомом кислорода в центральном октаэдре в случае бинарного дефекта. Эти кластеры подробно описаны в работе [9]. Решение электронной задачи выполнялось в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [14–16] с использованием метода MO LCAO SCF, из пакета квантово-химических программ GAUSSIAN 03 [17]. В оговоренных в тексте случаях с незаполненными электронными оболочками использовался спин-неограниченный метод UB3LYP. Расчеты выполнены с использованием следующих наборов атомных гауссовых базисных функций. Для атомов кислорода использован набор TZV (10s6p)/[5s3p] [18] с поляризующей d -функцией ($\xi = 0.85$) [19], для атомов водорода — набор DZ (4s)/[2s] Данинга [20], для атомов Ti — набор (13s7p5d) из работы [21]. Для атомов в позиции A' в центре кластеров VIII использованы следующие базисные наборы: (14s, 9p, 4d, 3f)/[5s, 4p, 3d, 2f] для Li, (17s, 12p, 5d, 4f)/[6s, 5p, 3d, 2f] для Mg и Ca, (21s, 15p, 10d, 6f, 4g)/[8s, 7p, 5d, 3f, 2g] для Zn из работ [22] и (18s, 12p, 9d)/[6s, 5p, 3d] для Cd [23]. Для атома Mn использовался базисный набор Уочтерса (14s, 11p, 6d, 3f)/[8s, 6p, 4d, 1f] из работ [24] с поляризующими f -функциями (3f)/[1f] из работы [25]. Для остальных атомов K и Sr в кластерах VIII, а также для атомов Ta в кластерах VII был использован эффективный остовный потенциал (ECP) с соответствующими базисными наборами для валентных орбиталей [26].

3. Li в позиции A в KTaO₃ и SrTiO₃

Примесь Li в позиции A в KTaO₃ является объектом тщательного изучения в последние десятилетия. Это один из немногих примесных ионов в кристаллических диэлектриках, для которых экспериментально установлено нецентральное положение в решетке [27–29]. Расчеты из первых принципов [8] подтверждают, что ион лития движется в потенциальной яме с шестью эквивалентными минимумами в направлениях (001), параметры которой находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Это делает этот дефект модельным объектом, удобным для тестирования опи-

санного выше метода. На рис. 1 представлены результаты расчетов адиабатического потенциала для Li в KTaO₃ вдоль трех осей симметрии кубической ячейки. Верхние кривые соответствуют расчетам без учета релаксации окружения Li в кристалле [2,9]. В нижней части рисунка показаны адиабатический потенциал в направлении (001) и положения экстремумов в направлениях (110) и (111) при учете релаксации окружения Li. Для каждого положения Li была выполнена полная оптимизация геометрии кластера (при закрепленных атомах водорода), соответствующая учету структурной

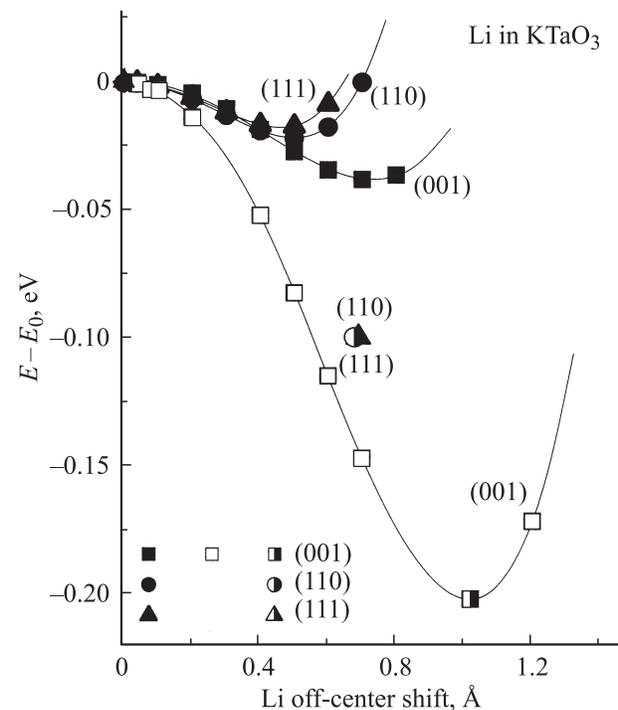


Рис. 1. Потенциальный рельеф для иона Li⁺ в KTiO₃ вдоль направлений (001), (110) и (111). Темные символы — без структурной релаксации, светлые — с учетом структурной релаксации при фиксированных положениях центрального атома (Li) и атомов водорода, наполовину закрашенные символы — с учетом полной структурной релаксации при фиксированных положениях атомов водорода. Сплошные кривые получены подгонкой под расчетные значения с использованием метода наименьших квадратов.

Таблица 2. Параметры релаксатора для Li в позиции Sr в SrTiO₃ для нейтрального и заряженного дефектов: смещение Li из центрального положения η , дипольный момент d_z , выигрыш в полной энергии $\Delta E = E_{\max} - E_{\text{extr}}$ и энергии активации (высота барьера) $U = E_{\text{extr}} - E_{\min}$

Параметр релаксатора	Нейтральный дефект		Заряженный дефект		
	C_{4v}	C_{2v}	C_{3v}	C_{2v}	C_{4v}
η , Å	0.66	0.59	0.66	0.59	0.63
d_z , D ($e \cdot \text{Å}$)	2.11 (0.44)	2.12 (0.44)	2.52	2.45 (0.51)	2.35 (0.49)
ΔE , eV	0.93	0.66	0.110	0.097	0.091
U , meV	–	272 (3160 K)	–	13 (150 K)	20 (230 K)

Таблица 3. Параметры релаксатора для Mn, Mg и Zn в позиции Sr в SrTiO₃: смещение примесного атома из центрального положения η , дипольный момент d_z , выигрыш в полной энергии $\Delta E = E_{\max} - E_{\text{extr}}$, энергия активации (высота барьера) $U = E_{\text{extr}} - E_{\min}(001)$ (ион Mn²⁺ в высокоспиновом состоянии ($2S + 1 = 6$))

Параметр релаксатора	C_{4v}			C_{2v}			C_{3v}		
	Mn	Mg	Zn	Mn	Mg	Zn	Mn	Mg	Zn
η , Å	0.43	0.60	0.685	0.40	0.59	0.62	0.37	0.53	0.62
d_z , D	1.23	1.60	1.58	1.22	1.66	2.07	1.18	1.59	2.01
ΔE , eV	0.056	0.174	0.340	0.049	0.167	0.327	0.044	0.142	0.273
U , meV	–	–	–	8 (90 K)	7 (80 K)	13 (150 K)	12 (140 K)	32 (370 K)	68 (790 K)

релаксации окружения в кристалле для пяти ближайших координационных сфер. Учет релаксации приводит к значительному изменению параметров дефекта. В табл. 1 приведены параметры релаксатора для Li в позиции K в KTaO₃: сдвиг точки экстремума η , дипольный момент d_z , выигрыш в полной энергии в экстремуме по сравнению с центральным положением примеси $\Delta E = E_{\max} - E_{\text{extr}}$ и энергия активации (высота барьера) $U = E_{\text{extr}} - E_{\min}(001)$. Для сравнения приведены также экспериментальные значения параметров из работ [27–29] и результаты расчетов из работы [8]. Видно, что имеется хорошее согласие с результатами настоящей работы. Это свидетельствует о надежности и достаточно высокой точности предложенного метода.

Атом Li в позиции A в SrTiO₃ является неэквивалентной примесью замещения. При этом возможны два состояния изолированного дефекта: нейтральное и заряженное. В первом случае в валентной зоне возникает дырка, и от края валентной зоны отщепляется локальный акцепторный уровень. Основное состояние дефекта имеет незаполненную валентную оболочку и является спиновым дублетом. Во втором случае дефицит электронов восполняется за счет электрона, пришедшего из удаленных областей кристалла, например с какой-либо кислородной вакансии. В основном состоянии дефект имеет заполненную валентную оболочку. Расчеты для кластера [LiO₁₂Sr₆Ti₈(OH)₂₄]ⁿ⁺ ($n = 2$ для нейтрального и 3 для заряженного дефекта) с учетом структурной релаксации окружения показывают, что в обоих случаях ион Li_{Sr}⁺ в SrTiO₃ является нецентральным. При этом в

нейтральном дефекте адиабатический потенциал для Li имеет шесть эквивалентных минимумов в направлениях (001), как в танталате калия, а в заряженном дефекте имеется восемь минимумов, лежащих на осях третьего порядка в направлениях (111). Расчеты показывают, что в обоих случаях экстремумы на осях второго порядка в направлениях (110) являются седловыми точками потенциальной поверхности. В табл. 2 представлены параметры релаксатора для Li_{Sr}⁺ для нейтрального и заряженного дефекта. Видно, что в случае нейтрального дефекта потенциальная яма является глубокой, а активационный барьер — высоким; в случае заряженного дефекта потенциальная яма является мелкой, а активационный барьер — низким.

Расчеты показывают, что нейтральный дефект в основном состоянии с симметрией C_{4v} имеет локальный акцепторный уровень, расположенный на 1.30 eV выше края валентной зоны и относящийся к неприводимому представлению B_2 . Отметим также, что расчеты дают для НОМО–ЛОМО-щели (без переворота спина) в одноэлектронном спектре значение 3.71 eV, близкое к экспериментальной величине прямой щели в чистом SrTiO₃ $E_g = 3.75$ eV [30].

4. Mg, Zn и Mn^{II} в позиции A в SrTiO₃

Расчеты для изовалентных примесей замещения Mg, Zn и Mn^{II} в позиции A в SrTiO₃ показывают, что все они являются нецентральными и имеют минимумы

Таблица 4. Параметры релаксатора для комплексов, содержащих Mg или двухвалентный Mn в позиции Ti в SrTiO₃ и кислородную вакансию V₀ в соседнем узле: смещение примесного атома из кубической позиции η , дипольные моменты d_z , энергия активации (высота барьера) $U = E_{\text{extr}}(110) - E_{\text{min}}(001)$

Параметр релаксатора	C_{4v}				C_{2v}			
	Mg ²⁺ -V ₀		Mn ²⁺ -V ₀		Mg ²⁺ -V ₀		Mn ²⁺ -V ₀	
	I	II	I	II	I	II	I	II
η , Å	-0.180	0	-0.091	0	-0.165	0	-0.091	0
D_z , D	7.12	14.33	6.40	7.77	6.708	12.08	3.30	3.16
U , meV	-	-	-	-	1.71	1.52	0.96	1.55

Примечание. I — расчеты с оптимизацией геометрии дефекта (с учетом структурной релаксации), II — расчеты для замороженных положений всех атомов. Ион Mn²⁺ в высокоспиновом состоянии ($2S + 1 = 6$).

адиабатического потенциала, смещенные из узла кубической решетки в направлении (001). Расчеты показывают, что ион Mn²⁺ в позиции A находится в высокоспиновом состоянии ($2S + 1 = 6$). Низкоспиновое состояние ($2S + 1 = 2$) выше по энергии на 4.5 eV. Как видно из рис. 2 и 3, для Mg и Zn влияние структурной релаксации на форму потенциала столь же значительно, как и для Li в KTaO₃. В табл. 3 представлены параметры релаксатора для Mn_{Sr}²⁺, Mg_{Sr}²⁺ и Zn_{Sr}²⁺ в SrTiO₃: сдвиг точки экстремума η , дипольный момент d_z , выигрыш в полной энергии $\Delta E = E_{\text{max}} - E_{\text{extr}}$, энергия активации (высота барьера) $U = E_{\text{extr}} - E_{\text{min}}(001)$. Из табл. 3 видно, что в ряду Mn_{Sr}²⁺, Mg_{Sr}²⁺ и Zn_{Sr}²⁺ глубина ямы заметно

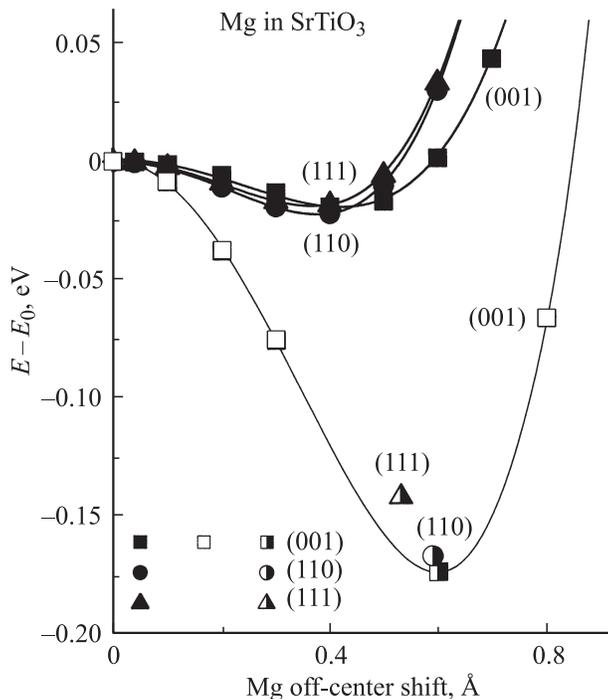


Рис. 2. Потенциальный рельеф для иона Mg_{Sr}²⁺ в SrTiO₃ вдоль направлений (001), (110) и (111). Обозначения те же, что на рис. 1 (с учетом замены Li на Mg).

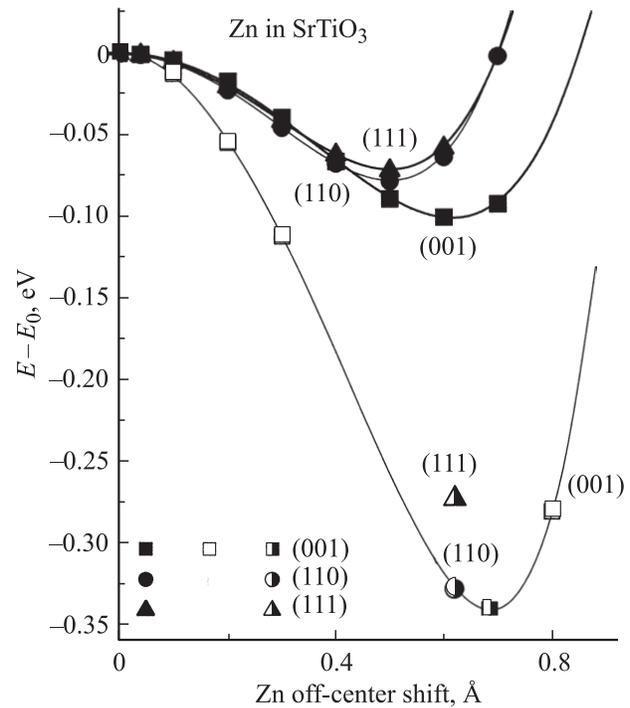


Рис. 3. Потенциальный рельеф для иона Zn_{Sr}²⁺ в SrTiO₃ вдоль направлений (001), (110) и (111). Обозначения те же, что на рис. 1 (с учетом замены Li на Zn).

растет, в то время как высота барьера меняется слабо, оставаясь на уровне 10 meV, как и для Li_{Sr}⁺ в случае заряженного дефекта.

5. Комплексы с компенсацией заряда Mn_{Ti}^{II}-V₀ и Mg_{Ti}^{II}-V₀ в SrTiO₃

Ионы Mn²⁺ и Mg²⁺ могут занять позицию B в SrTiO₃, вытесняя пару титан-кислород и образуя комплекс M_{Ti}²⁺-V₀. При этом возникают переориентируемые полярные дефекты, которые при не слишком высоком активационном барьере могли бы объяснить

наблюдаемую в соответствующих твердых растворах диэлектрическую релаксацию [31–38]. В данном случае барьер связан с прыжками одного из соседних атомов кислорода в вакансию через седловую точку на оси второго порядка. Параметры релаксатора для $M_{\text{Ti}}^{2+}-V_{\text{O}}$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}$) приведены в табл. 4. Видно, что энергии активации слишком велики для реализации такого механизма диэлектрической релаксации. Найденные энергии активации U можно сравнить с высотой активационного барьера в комплексе $\text{Fe}^{3+}-V_{\text{O}}$ (компенсированный дефект с изоэлектронным примесным ионом) в KTaO_3 , для которого расчеты дают $U = 1.42 \text{ eV}$ [12], т.е. величину, близкую к приведенным в табл. 4.

6. Атомы Mn и Mg в позиции B в SrTiO_3

Атомы Mg и Mn могут также занимать позицию B в SrTiO_3 , замещая Ti и находясь в полном октаэдрическом окружении атомов кислорода. При этом возможны три зарядовых состояния дефекта: $Z_d = 0, -1, -2$ (в атомных единицах заряда). Заряженные состояния становятся возможными при наличии в решетке удаленных донорных центров, например кислородных вакансий, поставляющих недостающие валентные электроны. Для Mg_{Ti} имеются три типа дефектов: 1) $\text{Mg}^{2+} + 2p$ для $Z_d = 0$; 2) $\text{Mg}^{2+} + p$ для $Z_d = -1$; 3) Mg^{2+} для $Z_d = -2$. Благодаря переменной валентности для Mn_{Ti} имеется больше возможностей: 1) Mn^{4+} , 2) $\text{Mn}^{3+} + p$ и 3) $\text{Mn}^{2+} + 2p$ для $Z_d = 0$; 4) Mn^{3+} и 5) $\text{Mn}^{2+} + p$ для $Z_d = -1$; 6) Mn^{2+} для $Z_d = -2$. Здесь p обозначает дырку (недостающий электрон), локализованную на лигандах (шести соседних атомах кислорода). Следует отметить, что для примеси марганца возникает конкуренция нескольких электронных конфигураций дефекта, соответствующих одному и тому же значению Z_d .

При обсуждении возможных механизмов диэлектрической релаксации необходимо учитывать различие ситуаций с четным и нечетным числом дырок n_p . Для четных n_p полярное состояние дефекта может возникнуть только из-за неустойчивости центрального положения примесного иона, так как для пары дырок наиболее выгодно симметричное распределение плотности заряда (из-за кулоновского отталкивания между дырками). В то же время при $n_p = 1$ (типы дефектов 2 для Mg и 2, 5 для Mn) возможно спонтанное понижение симметрии, когда дырка локализуется на одном из атомов кислорода (симметрия C_{4v}), на паре соседних атомов кислорода (симметрия C_{2v}) или на трех соседних атомах кислорода (симметрия C_{3v}), с одновременным смещением примесного иона из кубической позиции вдоль полярной оси. В результате дефект приобретает дипольный момент, переориентация которого происходит вследствие прыжков дырки в соседнее возможное положение (поляронный механизм). Этот механизм для случая $\text{Mn}^{2+} + \text{O}^-$ был предложен для примеси Mn в SrTiO_3 в работе [34].

Таблица 5. Локальные коэффициенты упругости для примесных ионов $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{4+}$, $\text{Ca}_{\text{Sr}}^{2+}$ и $\text{Cd}_{\text{Sr}}^{2+}$ в SrTiO_3 с учетом релаксации окружения примеси (I) и при замороженном окружении (II) (ион Mn^{4+} в высокоспиновом состоянии ($2S + 1 = 4$))

Примесный ион	$k_{\text{loc}}, \text{eV}/\text{\AA}^2$	
	I	II
$\text{Mn}_{\text{Ti}}^{4+}$	14.50	24.31
$\text{Ca}_{\text{Sr}}^{2+}$	2.98	4.46
$\text{Cd}_{\text{Sr}}^{2+}$	2.69	4.55

Нами выполнены расчеты электронной структуры и геометрии трех типов дефектов: 1 и 3 для Mg и 1 для Mn. Расчеты полной энергии $E(\eta)$ нейтрального кластера $\text{MgO}_6\text{Ti}_6\text{Sr}_8(\text{OH})_{30}$ с оптимизацией геометрии при фиксированных положениях атомов водорода показывают, что заряженный дефект $\text{Mg}_{\text{Ti}}^{2+}$ ($Z_d = -2$) имеет кубическую симметрию с устойчивым центральным положением примесного иона. Были выполнены также расчеты локального коэффициента упругости $k^{\text{loc}} = 2 \lim_{\eta \rightarrow 0} E_{\text{ad}}(\eta)/\eta^2$, где η — смещение примесного атома из кубической позиции, а $E_{\text{ad}}(0) = E(\eta) - E(0)$ — адиабатический потенциал с учетом релаксации окружения примесного атома. Найдено, что $k^{\text{loc}} = 9.14 \text{ eV}/\text{\AA}^2$.

Для нейтрального дефекта $\text{Mg}_{\text{Ti}}^{2+} + 2p$ ($Z_d = 0$) в SrTiO_3 расчеты полной энергии кластера $[\text{MgO}_6\text{Ti}_6\text{Sr}_8(\text{OH})_{30}]^{2+}$ с оптимизацией геометрии при фиксированных положениях атомов водорода показывают, что основное состояние имеет ромбическую симметрию D_{2h} . Состояние с кубической симметрией выше по энергии на 40 meV. Для локального коэффициента упругости примесного иона расчеты дают $k^{\text{loc}} \geq 3.5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Замещение Ti^{4+} на Mg^{2+} приводит к дефициту двух электронов и отщепляет от края валентной зоны акцепторный примесный уровень, который расположен выше края зоны примерно на 1 eV и для случая D_{2h} симметрии слабо расщеплен ($\Delta = 0.3 \text{ meV}$) на два подуровня, относящихся к одномерным неприводимым представлениям B_{2g} и B_{3g} . Для прямой (НОМО–LUMO) щели в одноэлектронном спектре расчеты дают $E_g = 4.0 \text{ eV}$.

Расчеты полной энергии кластера $[\text{MgO}_6\text{Ti}_6\text{Sr}_8(\text{OH})_{30}]^{2+}$ с оптимизацией геометрии при фиксированных положениях атомов водорода показывают, что нейтральный дефект $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{4+}$ ($Z_d = 0$) в высокоспиновом состоянии ($2S + 1 = 4$) имеет кубическую симметрию с устойчивым центральным положением примесного иона. Низкоспиновое состояние ($2S + 1 = 2$) лежит выше по энергии на 1.88 eV. Результаты расчета локального коэффициента упругости k^{loc} с учетом релаксации окружения примесного иона и для замороженного окружения приведены в табл. 5.

7. Атомы Ca, Cd в позиции A в SrTiO₃

Как было показано во многих работах [1,2,39], имеется ряд двухвалентных примесных ионов, которые индуцируют сегнетоэлектрический фазовый переход в соответствующих твердых растворах Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M = Ca, Cd, Pb, Ba). В [2,9,10] было высказано предположение, что эти ионы имеют устойчивое центральное положение, а соответствующий индуцированный фазовый переход относится к типу смещения. В указанных работах были выполнены кластерные расчеты из первых принципов, подтвердившие эти предположения. Однако структурная релаксация в этих расчетах не учитывалась, что завышало устойчивость центрального положения примесных атомов. Особый интерес представляют в этом смысле ионы кальция и кадмия [1,39], имеющие размеры меньше, чем ион стронция, и сравнительно малый локальный коэффициент жесткости k^{loc} [2,9,10]. Более аккуратные расчеты показывают (табл. 5), что учет структурной релаксации лишь смягчает k^{loc} , сохраняя центральное положение примесных ионов устойчивым.

8. Обсуждение результатов

Результаты расчетов для дефекта Li_K⁺ в KTaO₃ находятся в хорошем согласии как с экспериментальными данными [27–29], так и с результатами расчетов *ab initio* [8], выполненных другим методом. Для примеси Li_{Sr}⁺ в SrTiO₃ теория предсказывает два типа полярных дефектов с нецентральным положением лития: 1) в нейтральном состоянии с дефицитом одного электрона в валентной оболочке и 2) в заряженном состоянии ($Z_d = -1$) с заполненными валентными оболочками. Нейтральный дефект имеет высокий активационный барьер (272 meV), превышающий почти в 3 раза высоту барьера для Li_K⁺ в KTaO₃, в то время как для заряженного дефекта параметры релаксатора близки к параметрам для двухвалентных нецентральных ионов Mn_{Sr}²⁺, Mg_{Sr}²⁺ и Zn_{Sr}²⁺ в SrTiO₃, имеющих активационные барьеры порядка 10 meV. Нейтральный дефект является предпочтительным в образцах с низким содержанием вакансий кислорода (и других донорных центров). В то же время в редуцированных образцах с высоким содержанием V_O должна наблюдаться конверсия нейтрального дефекта в заряженное состояние.

Диэлектрические свойства титаната стронция с примесью магния рассматривались в работах [31–33]. В работе [31] было обнаружено, что в отличие от ряда других металлов группы II магний как примесь не приводит к переходу в сегнетоэлектрическое состояние. Этот результат объясняется тем, что в отличие от примесей Ca, Cd, Pb и Ba ион магния в позиции A в SrTiO₃ является нецентральным, в результате чего Sr_{1-x}Mg_xTiO₃ при малых концентрациях переходит при понижении температуры в состояние дипольного стекла [2].

В работе [32] в твердом растворе (1-x)SrTiO₃-xSrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ были обнаружены высокотемпературная (HT) диэлектрическая релаксация в диапазоне 150–300 K в области низких концентраций ($x = 0.005-0.03$) и низкотемпературная (LT) релаксация в диапазоне 20–90 K области высоких концентраций ($x = 0.07-0.15$). Было найдено, что оба явления удовлетворительно описываются в рамках модели Дебая с законом Аррениуса для времени релаксации с активационными энергиями равными примерно 210–230 meV для HT-релаксации и 10–20 meV для LT-случая. В работе [33] в Sr_{0.99}Mg_{0.01}TiO₃ обнаружен низкотемпературный пик диэлектрических потерь, соответствующий диэлектрической релаксации с активационной энергией ~ 31 meV, а в SrTi_{0.98}Mg_{0.02}O₃ в области температур 150–300 K обнаружен пик диэлектрических потерь, соответствующий диэлектрической релаксации с активационной энергией ~ 294 meV. Результаты работ [32,33] согласуются в случае HT-релаксации, однако в случае LT-релаксации ситуация является противоречивой. Следует отметить, что для концентраций $x \geq 0.07$ можно ожидать заметного роста кластеризации примесей и появления нанообластей, обогащенных SrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃. Основываясь на величине энергий активации, авторы [32] предположили, что механизм HT-релаксации связан с прыжками кислородной вакансии вокруг примесного атома, а механизм LT-релаксации является нерешеточным, а электронным (поляронным). Между тем полученные в настоящей работе результаты показывают, что вакансионный механизм релаксации для комплексов Mg_{Ti}²⁺-V_O в SrTiO₃ является неэффективным вследствие большой высоты активационного барьера ~ 1.7 eV (табл. 4). В то же время механизм релаксации, связанный с прыжками нецентрального иона Mn_{Sr}²⁺, имеет, согласно расчетам, активационную энергию ~ 10 meV (табл. 3), т.е. того же порядка, что найденная экспериментально величина для случая LT-релаксации. Далее, учитывая сказанное в разделе 6 о дефекте Mg_{Ti}²⁺+p, соответствующем однократно заряженному состоянию $Z_d = -1$, можно сделать предположение, что именно HT-релаксация обусловлена поляронным механизмом, связанным с замещением титана примесью магния или ниобия. Однако вопрос о величине активационного барьера для Mg_{Ti}²⁺+p остается открытым и требует дальнейшего рассмотрения.

Еще более запутанной выглядит ситуация в титанате стронция, допированном марганцем. Так, результаты работ [40–42] и [37] по ЭПР в SrTiO₃:Mn указывают на отсутствие примеси Mn^{II} в позиции A. Согласно [37,40–42], примесь марганца занимает позицию B, замещая Ti, и проявляет в зависимости от атмосферы, в которой готовился образец, валентности IV или II. В то же время в работах [36,43] на основании данных по ЭПР в SrTiO₃:Mn утверждается, что примесь марганца находится в состоянии Mn_{Sr}²⁺. Неоднозначными являются также результаты изучения диэлектрической релаксации в SrTiO₃:Mn, полученные в работах [34–38,43]. Во

всех работах для составов с малой концентрацией Mn ($x = 0.001-0.02$) обнаружены процессы диэлектрической релаксации в области низких температур, описываемые законом Аррениуса для времени релаксации. В работе [34] для всех составов наблюдался один процесс релаксации с энергией активации $U = 30$ meV. В работе [35] наблюдалась заметная зависимость U от концентрации примеси: $U = 34$ meV для $x = 0.0025$, $U = 68$ meV для $x = 0.005$ и $U = 70$ meV для $x = 0.02$ с переходом к закону Фогеля-Фулчера при $x \geq 0.03$. В работе [36] была обнаружена зависимость энергии активации от атмосферы, в которой готовился образец: для $x = 0.02$ $U = 68$ meV для образцов, синтезированных в кислороде, и $U = 87$ meV для образцов, синтезированных в азоте. И наконец, в работе [38] в образцах $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ как A -, так и B -типа (SMnTO и STMnO по шихте соответственно) с концентрацией примеси $x = 0.001$ было обнаружено несколько процессов диэлектрической релаксации, связанных с динамикой примесного иона: 1) в диапазоне $8-15$ К с $U = 13$ meV, 2) в диапазоне $20-30$ К с $U = 36$ meV и 3) в диапазоне $30-40$ К с $U = 43$ meV. Видно, что второй процесс с $U = 36$ meV соответствует процессам диэлектрической релаксации, наблюдавшимся в работах [34] и [35]. Кроме того, первый процесс имеет активационную энергию $U = 13$ meV, близкую к теоретическому значению, полученному в настоящей работе для нецентрального иона марганца в позиции A : $U = 8$ meV (табл. 3). Однако авторы [37,38], основываясь на данных ЭПР, отрицают наличие такого механизма диэлектрической релаксации в $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$. Как указывалось в разделе 6, в принципе возможны механизмы диэлектрической релаксации для примеси марганца в позиции B . Учитывая, что результаты настоящей работы практически исключают вакансионный механизм, связанный с дефектом $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{2+} + V_0$ (раздел 5 и табл. 4), а также механизмы, связанные с дефектами $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{4+}$ и $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{3+} + p$ (раздел 6 и табл. 5) и $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{2+} + 2p$ (раздел 6), остается еще поляронный механизм диэлектрической релаксации, связанный с дефектом $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{2+} + p$ (раздел 6), для которого отсутствуют расчеты энергии активации и других параметров релаксатора. В целом, ситуация для $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$, как и для $\text{SrTiO}_3:\text{Mg}$, остается противоречивой и требующей дальнейшего изучения.

9. Заключение

Предложен модифицированный кластерный метод расчетов электронной структуры и оптимизированной геометрии точечных дефектов в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, использующий кластеры, пассивированные на поверхности атомами водорода, сохраняющими свои положения в процессе оптимизации геометрии. На примере расчетов для примеси Li в KTaO_3 показано, что метод является надежным и обладает достаточно высокой точностью. Выполнены расчеты из первых принципов для Li_{Sr}^+ , $\text{M}_{\text{Sr}}^{2+}$ ($M = \text{Mn, Mg, Zn, Ca, Cd}$) и

комплексов $\text{M}_{\text{Sr}}^{2+} - V_0$ ($M = \text{Mn, Mg}$), проливающие свет на возможные механизмы индуцированных сегнетоэлектрических фазовых переходов и диэлектрической релаксации в соответствующих твердых растворах.

Автор признателен В.В. Леманову, Е.П. Смирновой и В.А. Трепакову за многочисленные обсуждения работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. In: Defects and surface-induced effects in advanced perovskites. Kluwer Academic Pub. (2000). P. 329.
- [2] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 1345 (2001).
- [3] D. Ricci, G. Bano, G. Pacchioni, F. Illas. Phys. Rev. B **68**, 224 105 (2003).
- [4] J.P. Buban, H. Iddir, S. Ögüt. Phys. Rev. B **69**, 180 102 (2004).
- [5] W. Luo, W. Duan, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **70**, 214 109 (2004).
- [6] J. Carrasco, F. Illas, N. Lopez, E.A. Kotomin, Yu.F. Zhukovskii, R.A. Evarestov, Yu.A. Mastrikov, S. Piskunov, J. Maier. Phys. Rev. B **73**, 064 106 (2006).
- [7] I.I. Tupitsyn, A. Deineka, V.A. Trepakov, L. Jastrabik, S.E. Kapphan. Phys. Rev. B **64**, 195 111 (2001).
- [8] S.A. Prosandeev, E. Cockayne, B.P. Burtan. Phys. Rev. B **68**, 014 120 (2003).
- [9] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 1087 (2002).
- [10] О.Е. Квятковский. Ferroelectrics **314**, 143 (2005).
- [11] K. Leung. Phys. Rev. B **63**, 134 415 (2001).
- [12] K. Leung. Phys. Rev. B **65**, 012 102 (2002).
- [13] R.A. Evarestov, S. Piskunov, E.A. Kotomin, G. Borstel. Phys. Rev. B **67**, 064 101 (2003).
- [14] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [15] A.D. Becke. Phys. Rev. B **68**, 3098 (1988).
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Computer code GAUSSIAN 03. Revision B.05. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (2003).
- [18] T.H. Dunning. J. Chem. Phys. **55**, 716 (1971).
- [19] T.H. Dunning, P.J. Hay. In: Methods of electronic structure theory / Ed. H.F. Schaefer III. Plenum Press (1977). V. 3.
- [20] T.H. Dunning. J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970-).
- [21] I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Benard. J. Chem. Phys. **75**, 3954 (1981).

- [22] P.O. Widmark, P.A. Malmqvist, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **77**, 291 (1990); P.O. Widmark, B.J. Person, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **79**, 419 (1991); R. Pou-Amerigo, M. Merchan, I. Nebot-Gil, P.O. Widmark, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **92**, 149 (1995).
- [23] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- [24] A.J.H. Wachters. *J. Chem. Phys.* **52**, 1033 (1970); A.J.H. Wachters. IBM Tech. Rept. RJ584 (1969).
- [25] C.W. Bauschlicher, Jr., S.R. Langhoff, L.A. Barnes. *J. Chem. Phys.* **91**, 2399 (1989).
- [26] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss. *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984); W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien. *Can. J. Chem. Phys.* **70**, 612 (1992).
- [27] J.J. van der Klink, F. Borsa. *Phys. Rev. B* **30**, 52 (1984).
- [28] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
- [29] E.K. Pattnaik, J. Toulouse, B. George. *Phys. Rev. B* **62**, 12 820 (2000).
- [30] K. van Benthem, C. Elsasser. *J. Appl. Phys.* **90**, 6156 (2001).
- [31] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Physica B* **284–288**, 1141 (2000).
- [32] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 1948 (2002).
- [33] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin. *Appl. Phys. A* **79**, 2013 (2004).
- [34] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, М. Weihnacht. *ФТТ* **46**, 1402 (2004).
- [35] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin. *Phys. Rev. B* **73**, 104 113 (2006).
- [36] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin. *Acta Mater.* **54**, 5385 (2006).
- [37] V.A. Trepakov, M. Savinov, V. Železný, J. Pokorný, P. Surnikov, C.B. Azzoni, P. Galilnetto, M.C. Mozzati, A. Badalyan, A. Deyneka, L. Jastrabik. *J. Phys.: Conf. Ser.* **93**, 012 017 (2007).
- [38] M. Savinov, V.A. Trepakov, P.P. Surnikov, V. Železný, J. Pokorný, A. Deyneka, L. Jastrabik, P. Galilnetto. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 095 221 (2008).
- [39] М.Е. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин. *ФТТ* **43**, 2058 (2001).
- [40] K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 341 (1959).
- [41] R.A. Serway, W. Berlinger, K.A. Müller, R.W. Collins. *Phys. Rev. B* **16**, 4761 (1977).
- [42] K.W. Blazey, J.M. Cabrera, K.A. Müller. *Solid State Commun.* **45**, 903 (1983).
- [43] V.V. Laguta, I.V. Kondakova, I.P. Bykov, M.D. Glinshuk, A. Tkach, P.M. Vilarinho, L. Jastrabik. *Phys. Rev. B* **76**, 054 104 (2007).