

# Сегнетоэлектрические явления в $\text{CdSnO}_3$ : исследования из первых принципов

© А.И. Лебедев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2008 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны фоновый спектр кубического метастанната кадмия и параметры кристаллической структуры искаженных фаз на его основе. Показано, что фоновый спектр и спектр энергий искаженных фаз в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  удивительно похожи на соответствующие характеристики  $\text{CdTiO}_3$ . Основным состоянием кристалла  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  является сегнетоэлектрическая фаза  $Pbn2_1$ , выигрыш энергии при фазовом переходе в которую из неполярной фазы  $Pbnm$  составляет  $\sim 30$  meV, а величина спонтанной поляризации —  $0.25$  C/m<sup>2</sup>. Анализ собственного вектора сегнетоэлектрической моды в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  и парциальных плотностей состояний указывает на то, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в этом кристалле, не содержащем атомов переходных  $d$ -элементов, связана с образованием ковалентной связи между атомами Cd и O.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-01436).

PACS: 61.50.Ah, 63.20.D-, 77.84.Dy

## 1. Введение

Среди большого семейства сегнетоэлектриков со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  наименее изученными являются кристаллы, в которых атомом  $A$  является кадмий. В системе  $\text{CdO-SnO}_2$  образуются два соединения —  $\text{CdSnO}_3$  и  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  [1]. Метастаннат кадмия  $\text{CdSnO}_3$  существует в двух стабильных модификациях — с орторомбически искаженной структурой перовскита ( $\alpha$ -модификация) [1–3] и ромбоэдрической структурой ильменита ( $\beta$ -модификация) [3,4]. Как и в случае титаната кадмия, кристаллы  $\text{CdSnO}_3$  со структурой ильменита получаются при температуре синтеза  $\leq 800^\circ\text{C}$  [5,6], а кристаллы со структурой перовскита — при температуре  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  [1,5] или при высоком давлении [3]. Кроме того, при разложении  $\text{CdSn(OH)}_6$  удается получить  $\text{CdSnO}_3$  с метастабильной структурой шпинели [7]. Ортостаннат кадмия  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  также существует в двух кристаллических модификациях — с орторомбической структурой  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$  и структурой шпинели [7]. Все указанные соединения являются полупроводниками  $n$ -типа проводимости с шириной запрещенной зоны  $2\text{--}3$  eV [8,9], причем из-за высокой концентрации собственных дефектов для них характерна достаточно высокая электропроводность ( $\sigma = 10^{-5}\text{--}5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Последнее обстоятельство затрудняет исследование этих материалов диэлектрическими методами. Станнаты кадмия используются для создания прозрачных в видимом диапазоне пленочных проводящих покрытий и в качестве газовых сенсоров.

Метастаннат кадмия со структурой перовскита представляет интерес как потенциальный сегнетоэлектрик. К сожалению, исследования этого материала весьма немногочисленны. Кристаллическая структура  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  при  $300$  K была исследована на порошках [1] и

монокристаллах [3] и идентифицирована как структура с пространственной группой (пр. гр.)  $Pbnm$ . Более тонкий анализ интенсивностей рентгеновских рефлексов [10] позволил высказать предположение о возможном полярном состоянии этой фазы (предполагаемая пр. гр.  $Pbn2_1$ ). К тому же выводу пришли и авторы работы [11]. Исследования спектров оптического поглощения и люминесценции [9] обнаружили на температурных зависимостях ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  в монокристаллах  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  неизвестной ориентации область быстрого изменения  $E_g$  (на  $0.11$  eV) при  $T \approx 80^\circ\text{C}$  и еще две области изменений около  $140$  и  $200^\circ\text{C}$ , которые связали с происходящими в кристаллах фазовыми переходами (ФП). В области этих температур также наблюдались сильные изменения интенсивности люминесценции и степени ее поляризации. Если все указанные особенности действительно связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, то мы имеем дело с редким для перовскитов случаем, когда сегнетоэлектрические свойства возникают в кристаллах, не содержащих переходных  $d$ -элементов.

Объективные трудности в исследовании метастанната кадмия, неполнота имеющихся в литературе экспериментальных данных и отсутствие ясности в природе сегнетоэлектричества, предполагаемого в этом материале, делают целесообразным обращение к расчетам физических свойств  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  из первых принципов.

## 2. Техника расчетов

Расчеты проводились методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, которые реализованы в программе ABINIT [12]. Обменно-корреля-

**Таблица 1.** Сравнение относительных энергий различных низкосимметричных фаз в кристаллах  $\text{CdTiO}_3$  и  $\text{CdSnO}_3$  (за начало отсчета энергии принята энергия кубической фазы)

$\text{CdTiO}_3$ [16,17]			$\text{CdSnO}_3$		
Неустойчивая мода	Пространственная группа	Энергия, meV	Неустойчивая мода	Пространственная группа	Энергия, meV
$R_{15}$	$I4/mmm$	-24	$M_5$	$Cmma$	-141
$X_3$	$P4_2/mmc$	-45	$M_5$	$Pmna$	-262
$\Gamma_{25}$	$P\bar{4}m2$	-134	$X_3$	$P4_2/mmc$	-404
$X_5$	$Pmna$	-160	$X_5$	$Pmna$	-474
$\Gamma_{15}$	$R3m$	-245	$R_{15}$	$I4/mmm$	-536
$X_5$	$Cmcm$	-282	$\Gamma_{25}$	$P\bar{4}m2$	-540
$\Gamma_{15}$	$P4mm$	-340	$\Gamma_{15}$	$R3m$	-753
$\Gamma_{15}, \Gamma_{25}$	$Amm2$	-412	$X_5$	$Cmcm$	-886
$\Gamma_{25}$	$R32$	-486	$\Gamma_{15}$	$P4mm$	-1079
$R_{25}$	$I4/mcm$	-912	$\Gamma_{15}, \Gamma_{25}$	$Amm2$	-1259
$M_3$	$P4/mbm$	-920	$\Gamma_{25}$	$R32$	-1450
$R_{25}$	$R\bar{3}c$	-1197	$M_3$	$P4/mbm$	-1617
$R_{15}$	$C2/m$	-1202	$R_{25}$	$I4/mcm$	-1659
$R_{25} + M_3$	$Pbnm$	-1283	$R_{15}$	$C2/m$	-2455
$B_{2u}$	$Pb2_1m$	-1285	$R_{25}$	$R\bar{3}c$	-2460
$B_{1u}$	$Pbn2_1$	<b>-1290</b>	$R_{25} + M_3$	$Pbnm$	-2575
			$B_{1u}$	$Pbn2_1$	<b>-2605</b>

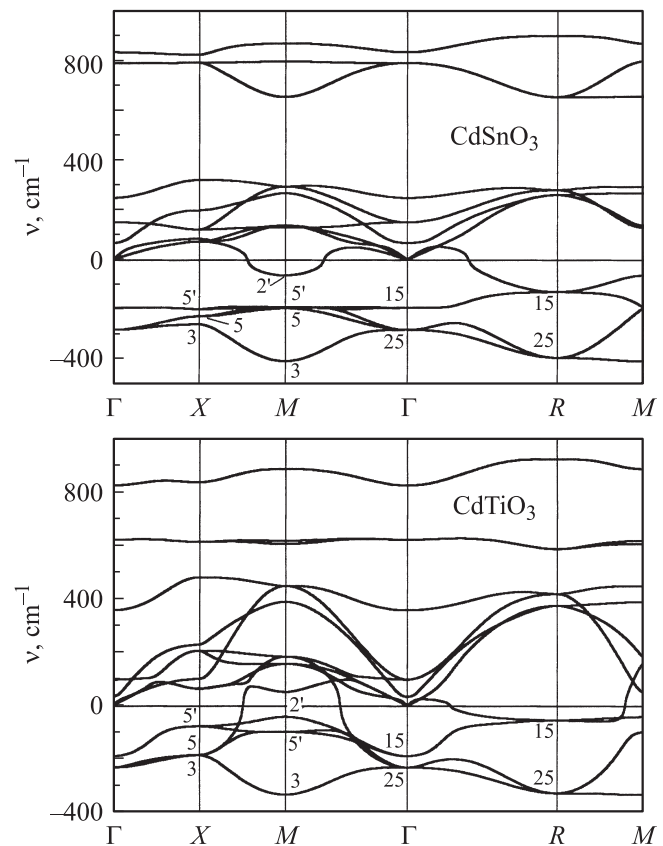
Примечание. Жирным шрифтом выделена энергия основного состояния.

ционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA) по схеме [13]. В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы [14], построенные с помощью программы OPIUM, в которые для улучшения „переносимости“ добавлялся локальный потенциал в соответствии с работой [15]. Параметры, использованные при построении псевдопотенциалов, результаты тестирования псевдопотенциалов и другие подробности расчетов приведены в [16].

### 3. Результаты расчетов

3.1. Сравнение свойств  $\text{CdSnO}_3$  и  $\text{CdTiO}_3$ . На рис. 1 показаны фоновые спектры кристаллов  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  и  $\text{CdTiO}_3$  в кубической прафазе со структурой перовскита. Сопоставление этих спектров обнаруживает их удивительное сходство. Это дает основание предполагать, что и другие физические свойства этих кристаллов будут похожими.

В табл. 1 приведены энергии различных низкосимметричных фаз, получающихся при искажении кубической прафазы метастабильна кадмия в соответствии с собственными векторами присутствующих в его фоновом спектре неустойчивых фононов. Для сравнения в таблицу включены результаты предыдущих расчетов энергии искаженных фаз в титанате кадмия [16,17]. Существование в  $\text{CdSnO}_3$  еще одной неустойчивой моды  $M_5$ , отвечающей искажению структуры с разворотом октаэдров, приводит к еще двум низкосимметричным фазам с пр. гр.  $Cmma$  и  $Pmna$ . Видно, что спектры энергий различных



**Рис. 1.** Сравнение фонованого спектра для кубической прафазы  $\text{CdSnO}_3$  с фонованого спектром той же фазы для  $\text{CdTiO}_3$  [16]. Числа около кривых указывают симметрию мод.

**Таблица 2.** Параметры решетки  $a, b, c$  (в Å) и координаты атомов в кристаллах  $\text{CdSnO}_3$  с пр. гр.  $Pbnm$  и  $Pbn2_1$

Параметр	Настоящая работа		Эксперимент			
	$Pbnm$	$Pbn2_1$	[1]	[3]	[11]	[18]*
$a$	5.5024	5.5284	5.547	5.4578	5.4593	5.4588
$b$	5.5982	5.5972	5.577	5.5773	5.5804	5.5752
$c$	7.9770	7.9584	7.867	7.8741	7.8771	7.8711
$\text{Cd}_x$	-0.00861	-0.00553				-0.0092
$\text{Cd}_y$	+0.04816	+0.03818				+0.0423
$\text{Cd}_z$	+0.25000	+0.26021				+0.2500
$\text{Sn}_x$	+0.00000	+0.00036				+0.0000
$\text{Sn}_y$	+0.50000	+0.51455				+0.5000
$\text{Sn}_z$	+0.00000	-0.00209				+0.0000
$\text{O1}_x$	+0.12498	+0.12340				+0.114
$\text{O1}_y$	+0.42809	+0.42802				+0.455
$\text{O1}_z$	+0.25000	+0.24122				+0.2500
$\text{O2a}_x$	+0.68331	+0.66193				+0.695
$\text{O2a}_y$	+0.31304	+0.35381				+0.301
$\text{O2a}_z$	+0.06830	+0.04275				+0.058
$\text{O2b}_x$	+0.31669	+0.29516				+0.305
$\text{O2b}_y$	+0.68696	+0.72657				+0.699
$\text{O2b}_z$	-0.06830	-0.09020				-0.058

\* При расшифровке структуры предполагалась пр. гр.  $Pbnm$ .

искаженных фаз в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  и  $\text{CdTiO}_3$  очень похожи, что подтверждает сходство этих кристаллов. Самой низкой по энергии неполярной фазой в метастаннате кадмия оказывается орторомбическая фаза  $Pbnm$ .

В табл. 2 приведены расчетные параметры структуры для фазы  $Pbnm$  метастанната кадмия. Как следует из сравнения с литературными данными, расчетные параметры решетки близки к экспериментально наблюдаемым. Небольшое завышение расчетных параметров решетки связано с особенностью использованного псевдопотенциала для атома олова, которая проявлялась в тестах в виде завышенных параметров решетки в  $\text{SnO}_2$  и сером олове. Координаты атомов в элементарной ячейке неплохо согласуются с результатами расшифровки структуры  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  [18], выполненной в предположении, что пространственная группа кристалла —  $Pbnm$ .

Одновременно с расчетами структуры  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  была найдена структура  $\beta\text{-CdSnO}_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ). Расчетные параметры решетки этой фазы ( $a = 5.5238$  Å,  $c = 14.6550$  Å) оказались близкими к параметрам, полученным в эксперименте ( $a = 5.4530$  Å,  $c = 14.960$  Å [3]). При этом энергия фазы  $R\bar{3}$  метастанната кадмия оказалась на 77 meV ниже энергии фазы  $Pbn2_1$ . Это означает, что при  $T = 0$  фаза со структурой искаженного перовскита является метастабильной. Заметим, что и в  $\text{CdTiO}_3$ , который также существует в кристаллических модификациях ильменита и перовскита, энергия фазы  $R\bar{3}$  при  $T = 0$  по нашим данным на 166 meV ниже энергии фазы  $Pbnm$ . Различие энтропийных вкладов в термодинамический потенциал  $\Phi$  может приводить к пересечению кривых  $\Phi(T)$  для двух рассматриваемых

фаз, и это позволяет объяснить, почему при низкой температуре синтеза получаются кристаллы со структурой ильменита, а при высокой — со структурой перовскита (см. раздел 1).

3.2. Сегнетоэлектрическая фаза в  $\text{CdSnO}_3$ . Для проверки возможности существования полярного состояния в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  были рассчитаны частоты фононов в точке  $\Gamma$  для орторомбической фазы  $Pbnm$  этого кристалла. Расчеты обнаружили одну неустойчивую оптическую моду симметрии  $B_{1u}$  с частотой  $89i$  cm<sup>-1</sup>, с которой может быть связан сегнетоэлектрический ФП  $Pbnm \rightarrow Pbn2_1$ .

Расчетные равновесные положения атомов и параметры решетки для фазы  $Pbn2_1$  приведены в табл. 2. Искажение решетки сопровождается заметной перестройкой локального окружения атома Cd, в результате которой среднее расстояние до четырех ближайших атомов кислорода возрастает на 0.017 Å, зато еще два атома кислорода становятся ближе на 0.23 Å. Таким образом, сегнетоэлектрическое искажение решетки сопровождается возрастанием эффективного координационного числа атома Cd. Выигрыш энергии при ФП  $Pbnm \rightarrow Pbn2_1$  составляет  $\Delta E = 30.5$  meV (табл. 1). Достаточно большой выигрыш энергии позволяет ожидать, что при комнатной температуре структура будет сегнетоэлектрической в соответствии с данными работ [10,11]. Действительно, если по величине выигрыша энергии при переходе в сегнетоэлектрическую фазу оценить температуру ФП ( $\Delta E/k \sim 350$  K), то она оказывается близкой к температуре 80°C, при которой в спектрах оптического поглощения в [9] наблюдались самые сильные изменения.

Расчет величины спонтанной поляризации в  $\text{CdSnO}_3$  со структурой  $Pbn2_1$  методом фазы Берри [19] дает неожиданно высокое значение  $P_s = 0.25$  C/m<sup>2</sup>, которое близко к спонтанной поляризации в титанате бария.

## 4. Обсуждение результатов

Результаты настоящих расчетов показывают, что сегнетоэлектрические свойства в кристаллах семейства перовскита могут появиться и у кристаллов, не содержащих атомов переходных  $d$ -элементов. Попробуем разобраться в природе таких ФП.

Появление сегнетоэлектрического ФП в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  не может быть связано с нецентральным положением атомов кадмия. Хотя в кубической прафазе  $\text{CdSnO}_3$  диагональный элемент матрицы „одноузельных“ силовых постоянных для атомов Cd равен  $-0.0111$  Ha/Bohr<sup>2</sup>, что указывает на его нецентральное положение, в фазе  $Pbnm$ , после того как объем элементарной ячейки уменьшился на 8.4%, минимальное значение диагонального элемента увеличивается до  $+0.0714$  Ha/Bohr<sup>2</sup>, и потенциальная яма для атома Cd становится одноминимумной.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> В настоящей работе значения элементов матрицы силовых постоянных и парциальные плотности состояний приведены в атомной системе единиц Хартри.

**Таблица 3.** Собственные векторы  $\xi$  сегнетоэлектрической моды  $B_{1u}$  и эффективные заряды атомов  $Z^*$  в кристаллах  $\text{CdSnO}_3$  и  $\text{CdTiO}_3$  с пр. гр.  $Pbnm$  и в  $\text{BaTiO}_3$  с пр. гр.  $Pm3m$

Атом	$\xi_x$	$\xi_y$	$\xi_z$	$Z_{xx}^*$	$Z_{yy}^*$	$Z_{zz}^*$
Cd	+0.00000	+0.00000	+0.18913	+2.462	+2.506	+2.440
Sn	+0.00257	+0.12515	-0.01935	+4.379	+4.407	+4.338
O1	+0.00000	+0.00000	-0.05940	-2.052	-1.894	-2.905
O2	-0.13111	+0.20564	-0.19455	-2.395	-2.509	-1.937
Cd	+0.00000	+0.00000	+0.10628	+2.570	+2.500	+2.592
Ti	+0.01863	-0.19067	+0.15463	+7.363	+7.693	+7.260
O1	+0.00000	+0.00000	-0.16286	-2.194	-1.957	-5.650
O2	-0.07161	+0.18255	-0.19322	-3.869	-4.118	-2.101
Ba			+0.02988			+2.738
Ti			+0.67340			+7.761
O1			-0.54043			-6.128
O2			-0.35607			-2.186

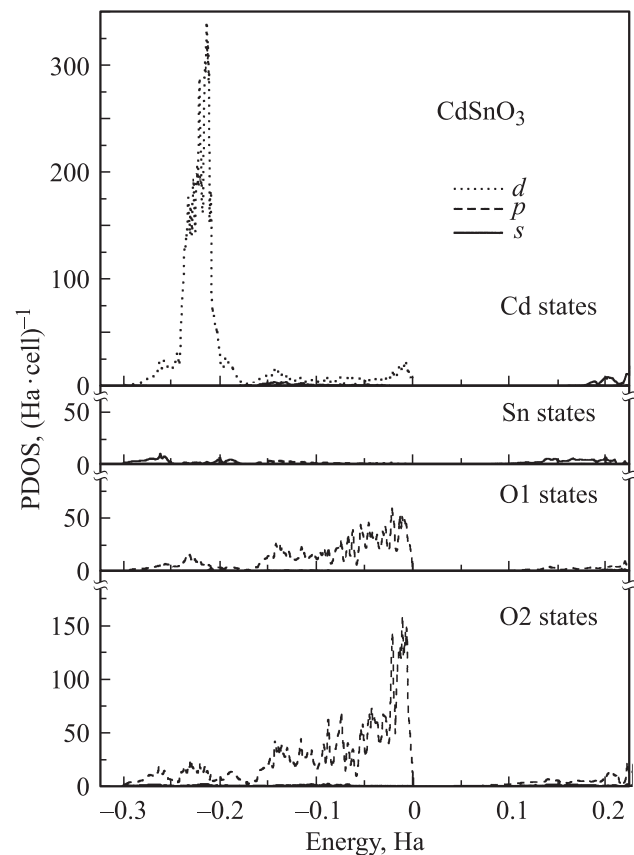
Рассмотрим теперь характеристики сегнетоэлектрической мягкой моды. В табл. 3 приведены собственные векторы  $\xi$  динамической матрицы для моды  $B_{1u}$  в кристаллах  $\alpha\text{-CdSnO}_3$ ,  $\text{CdTiO}_3$  и для сравнения для моды  $\Gamma_{15}$  в  $\text{BaTiO}_3$ . Атомами O1 здесь обозначены атомы кислорода, образующие с атомами В цепочки, которые идут в направлении полярной оси сегнетоэлектрической фазы, а O2 — остальные атомы кислорода. Анализ собственного вектора моды  $B_{1u}$  в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  показывает, что основной вклад в колебания сегнетоэлектрической моды вносят атомы Cd и O2. При этом атом Sn существенно смещается только в направлении  $u$ , перпендикулярном полярной оси, а его небольшое смещение вдоль полярной оси происходит в противофазе с атомами кадмия и в фазе с атомами кислорода. Это означает, что основную роль в возникновении сегнетоэлектричества в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  играют атомы кадмия. Из сравнения собственных векторов сегнетоэлектрических мод в трех кристаллах следует, что метастаннат кадмия и титанат бария представляют собой крайние случаи, в которых появление сегнетоэлектричества обусловлено соответственно атомами А и атомами В в решетке перовскита  $\text{ABO}_3$ , а титанат кадмия представляет собой промежуточный случай.

Эффективные заряды атомов  $Z^*$  в фазе  $Pbnm$  метастанната кадмия (табл. 3) близки к формальным валентностям атомов. В кубической прафазе эффективный заряд для атомов Sn немного меньше, чем в орторомбической фазе ( $Z^* = 4.17$ ), а для атомов Cd — немного больше ( $Z^* = 3.26$ ).

Для лучшего понимания природы сегнетоэлектрической неустойчивости и характера химической связи в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  были рассчитаны парциальные плотности состояний (вклады  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -атомных орбиталей атомов Cd, Sn, O1 и O2 в полную плотность состояний). Результаты этих расчетов представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что в образовании химической связи в

кристалле большую роль играет перекрытие  $4d$ -состояний Cd и  $2p$ -состояний O; сравнимые вклады указанных состояний свидетельствуют о значительной ковалентной составляющей в этой связи. Вклад  $5s$ - и  $5p$ -состояний Sn в состояния валентной зоны намного меньше вклада атомов Cd, что указывает на преимущественно ионный характер связи Sn–O.  $5s$ -состояния Sn, перекрывающиеся с  $2p$ -состояниями O, вносят основной вклад в состояния зоны проводимости ( $E > 0.037$  Ha на рис. 2). Заметим, что, хотя парциальные плотности состояний для  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  уже рассчитывались в [18], в этой работе не была проанализирована роль  $4d$ -состояний Cd, вклад которых в плотность состояний, согласно нашим расчетам, оказался в несколько раз больше, чем вклад  $5s$ -состояний Sn. Вывод о важной роли ковалентного взаимодействия атомов Cd и O, следующий из анализа парциальных плотностей состояний, согласуется с результатами анализа собственного вектора сегнетоэлектрической моды и указывает на то, что перестройка этих связей и является причиной сегнетоэлектрической неустойчивости  $\alpha\text{-CdSnO}_3$ .

В табл. 4 приведены расчетные частоты мод, активных в спектрах комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасных (ИК) спектрах, для кристаллов  $\text{CdSnO}_3$  с



**Рис. 2.** Парциальные вклады  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний атомов Cd, Sn, O1 и O2 в плотность состояний в орторомбической  $Pbnm$  фазе  $\text{CdSnO}_3$ . За начало отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны.

**Таблица 4.** Расчетные частоты оптических мод  $\nu_i$ , активных в ИК-спектрах и спектрах КР для кристаллов  $\text{CdSnO}_3$  с пр. гр.  $Pbnm$  и  $Pbn2_1$

Пространственная группа	Мода	$\nu_i, \text{cm}^{-1}$
$Pbnm$	$A_g$	79,130,196,290,413,452,522
	$B_{1g}$	108,150,232,347,440,500,671
	$B_{2g}$	87,207,446,474,668
	$B_{3g}$	107,142,375,500,590
	$B_{1u}$	89i,118,163,237,390,551,594
	$B_{2u}$	62,150,175,226,264,302,420,512,605
	$B_{3u}$	90,131,186,216,267,362,420,476,640
$Pbn2_1$	$A_1$	78,117,138,144,201,213,241, 271,375,413,436,504,562,574
	$A_2$	93,105,121,130,149,202,226,263, 351,396,432,486,539,599,655
	$B_1$	90,120,152,206,236,251,273, 351,396,443,466,483,610,658
	$B_2$	88,131,151,193,208,238,261, 298,364,421,462,515,579,603

пр. гр.  $Pbnm$  и  $Pbn2_1$ . В кристалле со структурой  $Pbnm$  имеется 24 КР-активных моды (моды симметрии  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ ) и 25 мод, активных в ИК-спектрах (моды симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ ). При понижении симметрии кристаллов до  $Pbn2_1$  активными в спектрах КР становятся все 57 оптических мод, а в ИК-спектрах — 42 моды с симметрией  $A_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . К сожалению, имеющиеся в литературе спектры ИК-поглощения в области  $250\text{--}800 \text{cm}^{-1}$  для  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  [20] состоят из пяти очень широких полос, и провести их идентификацию не удалось.

В плане оценки перспектив дальнейших исследований сегнетоэлектрических свойств  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  хотелось бы отметить следующее. Как отмечалось в разделе 1, эти кристаллы являются полупроводниками  $n$ -типа, причем зависимость их проводимости от температуры носит термоактивационный характер, с энергией активации  $0.3 \text{eV}$  [3]. Поэтому, если величина прыжковой проводимости не будет высокой, можно провести ряд исследований при низкой температуре. Донорные уровни, поставляющие электроны в зону проводимости, обычно связывают с уровнями вакансий кислорода. Однако сравнительно слабое влияние изменения парциального давления  $\text{O}_2$  в процессе отжига на проводимость  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  [8] делает маловероятным это объяснение. В работе [21] при обсуждении свойств  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  было рассчитано энергетическое положение различных дефектов и показано, что наиболее важным типом дефектов в этом кристалле является антиструктурный дефект  $\text{Cd}_{\text{Sn}}$ . Возможно, что эти же дефекты могут определять и электропроводность  $\alpha\text{-CdSnO}_3$ . Хотелось бы надеяться, что совершенствование технологии получения кристаллов и их легирование акцепторными примесями позволят в будущем получить высокоомные кристаллы  $\alpha\text{-CdSnO}_3$ , на

которых можно будет провести прямые диэлектрические измерения.

## 5. Заключение

Расчеты, выполненные из первых принципов, подтверждают существование в метастаннате кадмия устойчивой сегнетоэлектрической фазы  $Pbn2_1$ , энергия которой на  $30.5 \text{meV}$  ниже энергии неполярной фазы  $Pbnm$ , а спонтанная поляризация равна  $0.25 \text{C/m}^2$ . Анализ собственного вектора сегнетоэлектрической моды в  $\alpha\text{-CdSnO}_3$  и парциальных плотностей состояний указывает на то, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в этом кристалле, не содержащем атомов переходных  $d$ -элементов, связана с образованием ковалентной связи между атомами Cd и O.

## Список литературы

- [1] A.J. Smith. Acta Cryst. **13**, 749 (1960).
- [2] I. Náray-Szabó. Naturwiss. **31**, 202 (1943).
- [3] R.D. Shannon, J.L. Gillson, R.J. Bouchard. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 877 (1977).
- [4] I. Morgenstern-Badarau, P. Poix, A. Michel. C.R. Acad. Sci. (Paris) **258**, 3036 (1964).
- [5] Z. Tianshu, S. Yusheng, D. Qiang, F. Huajun. J. Mater. Sci. Lett. **13**, 1647 (1994).
- [6] Y.-L. Liu, Y. Xing, H.-F. Yang, Z.-M. Liu, Y. Yang, C.-L. Shen, R.-Q. Yu. Analyt. Chim. Acta **527**, 21 (2004).
- [7] Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Springer-Verlag (1986). Group III. V. 7d1g. P. 178.
- [8] F. Golestani-Fard, C.A. Hogarth, D.N. Waters. J. Mater. Sci. Lett. **2**, 505 (1983).
- [9] E.N. Myasnikov, R.I. Spinko, E.A. Shalaeva, T.P. Myasnikova. Ferroelectrics **214**, 177 (1998).
- [10] В.Н. Лебедев, Р.В. Колесова, Е.Г. Фесенко. В сб.: Кристаллизация и свойства кристаллов. Межвуз. сб. Новочеркасск (1977). В. 4. С. 96.
- [11] Н.В. Пруцакова, Ю.В. Кабиров. Исследовано в России (электрон. журн.) **7**, 2402 (2004); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/226.pdf>.
- [12] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. Comput. Mater. Sci. **25**, 478 (2002).
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [14] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [15] N.J. Ramer, A.M. Rappe. Phys. Rev. B **59**, 12471 (1999).
- [16] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [17] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 757 (2009).
- [18] H. Mizoguchi, H.W. Eng, P.M. Woodward. Inorg. Chem. **43**, 1667 (2004).
- [19] N. Sai, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **66**, 104108 (2002).
- [20] I.L. Botto, E.J. Baran. Z. Anorg. Allg. Chem. **465**, 186 (1980).
- [21] S.B. Zhang, S.-H. Wei. Appl. Phys. Lett. **80**, 1376 (2002).