

Расчеты *ab initio* нейтральных и заряженных примесных центров Mn и Cr в титанате стронция

© О.Е. Квятковский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

Представлены результаты расчетов *ab initio* равновесной геометрии, электронной структуры, спиновой и зарядовой плотности для нейтральных и отрицательно заряженных дефектов, созданных примесями Mn и Cr в позиции *B* в SrTiO₃. Показано, что в обоих случаях нейтральный дефект является акцепторным центром, а однократно заряженный дефект является донорным центром. Найдено, что дважды заряженные дефекты являются полярными с симметрией C_{4v} и имеют ионную конфигурацию ${}^5\text{Mn}^{3+} + {}^3\text{Ti}^{3+}$ и ${}^4\text{Cr}^{3+} + {}^3\text{Ti}^{3+}$ соответственно. В каждом из случаев имеется пара почти вырожденных по энергии электронных состояний (4B_1 , 6B_1 для Mn и 3A_1 , 5A_1 для Cr), различающихся лишь направлением спина электронного полярона, локализованного на одном из соседних атомов Ti. Для примеси Mn полярное состояние 6B_1 лишь на 0.174 eV ниже, чем состояние ${}^6A_{1g}(O_h)$ с ионом Mn^{2+} в высокоспиновом состоянии. Предложен новый механизм диэлектрической релаксации в STO:Mn.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-02-01008).

1. Введение

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам сегнетоэлектрики со структурой перовскита привлекают к себе значительное внимание в качестве материалов для микроэлектроники. Наличие примесных атомов, равно как отклонение от стехиометрического состава, даже в номинально чистых веществах могут заметно влиять на электрические (диэлектрические свойства и проводимость), магнитные, оптические, механические и другие свойства материалов. С другой стороны, одной из важнейших 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 определенные свойства материалов в достаточно широких пределах. Особый интерес представляет изучение точечных дефектов в SrTiO₃, допированном Mn и Cr. Титанат стронция является модельным материалом семейства перовскита [1,2]. В SrTiO₃:Mn обнаружена диэлектрическая релаксация [3–7], природа которой до сих пор остается до конца неясной [8–10], а в работах [11] найдено, что в керамических образцах Sr_{0.98}Mn_{0.02}TiO₃ сосуществуют фазы полярного стекла и спинового стекла и наблюдается магнетоэлектрический эффект. И наконец, допированный хромом SrTiO₃ является перспективным материалом для создания резистивной памяти [12–17].

Важную роль при изучении допированных материалов играет изучение структуры конкретных дефектов, и прежде всего теоретическое моделирование дефектов с помощью расчетов из первых принципов. В последние годы были выполнены расчеты *ab initio* электронной

структуры кислородных вакансий в титанате стронция [18–21], точечных дефектов, порожденных донорными и акцепторными примесями замещения в позиции *B*: V и Sc [18], Fe [22], Mg [8] и Mn [8–10], а также в позиции *A*: Mg, Zn, Ca, Ba, Pb [8,9,23,24] и Mn [8,9,25]. В данной работе представлены результаты расчетов из первых принципов электронной структуры и геометрии изолированных точечных дефектов, связанных с замещением одного из атомов титана примесным атомом марганца или хрома в SrTiO₃.

Рассматриваемые в работе дефекты содержат примеси Mn и Cr в позиции *B*, находящиеся в полном октаэдрическом окружении атомов кислорода. При этом возможны как нейтральное состояние дефекта (по крайней мере в номинально чистом материале), так и заряженные состояния, например при наличии удаленных донорных центров или фотоактивированных носителей. В данной работе рассматриваются три зарядовых состояния дефекта: $Z_d = 0, -1, -2$ (в атомных единицах заряда $|e|$).

Благодаря переменной валентности атомов переходных металлов (ТМ) возможны различные типы дефектов Mn_{Ti} и Cr_{Ti} , соответствующие одному и тому же значению Z_d . Это связано как с конкуренцией нескольких электронных конфигураций дефекта, соответствующих различным значениям спиновой мультиплетности $2S + 1$, так и при фиксированном значении $2S + 1$ с конкуренцией равновесных геометрий дефекта, соответствующих различным типам точечной симметрии. Ранее в работах [8–10] рассматривалась примесь марганца в титанате стронция. В данной работе представлены результаты расчетов *ab initio* для примеси Cr, а также уточненные результаты расчетов для примеси марганца.

Расчеты были выполнены с учетом зарядового состояния, мультиплетной спиновой структуры дефекта и возможных типов точечной симметрии дефектов. Во всех случаях приведенные в таблицах и на рисунках результаты соответствуют основному электронному состоянию для полностью оптимизированной геометрии кластера (при закрепленных в исходных положениях атомах водорода).

Изучены структура полярного основного состояния дважды отрицательно заряженного дефекта и спонтанное нарушение локальной симметрии, связанное с переходом дефекта из неполярного состояния с симметрией D_{4h} в полярное состояние с симметрией C_{4v} .

2. Методы расчета

Точечный дефект — простейший объект, нарушающий периодичность и создающий беспорядок в кристалле. Существует два альтернативных подхода к расчетам *ab initio* точечных дефектов. Обычно используется метод расширенной ячейки (supercell method), в котором рассматривается периодическая структура с ячейкой, объем которой в несколько раз превосходит объем исходной 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 кластером подходящей симметрии, пассивированным атомами водорода с замороженными исходными положениями [8,23]. Это позволяет, с одной стороны, насытить оборванные связи кислород–переходный металл и существенно уменьшить заряд кластера. С другой стороны, фиксация атомов водорода в процессе поиска равновесной геометрии позволяет имитировать асимптотические граничные условия отсутствия сил и деформаций на больших расстояниях от примесного атома. Для дефектов с примесью замещения в позиции *B* использовался кластер $B'O_6Ti_6Sr_8(OH)_{30}$, где $B' = Mn, Sr$, описанный в работе [23]. Решение электронной задачи выполнялось в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [26–28] с использованием спин-неограниченного метода MO LCAO SCF из пакета программ GAUSSIAN 03 [29]. Расчеты были выполнены с использованием следующих наборов атомных гауссовых базисных функций. Для атомов кислорода: TZV (10s6p)/[5s3p] из работы [30] с поляризующей *d*-функцией ($\xi = 0.85$) [31], для атомов Ti: (13s7p5d) из работы [32], для атомов марганца Mn и Sr: базисные наборы Уочтерса (14s, 11p, 6d, 3f)/[8s, 6p, 4d, 1f] из работ [33] с поляризующими *f*-функциями (3f)/[1f] из работы [34], для атомов H: DZ (4s)/[2s] из работы [35]. Для атомов Sr был использован эффективный остовный потенциал (ECP) с соответствующими базисными наборами для валентных орбиталей [36]. Спин-орбитальное взаимодействие в работе не учитывалось.

3. Атом Mn в позиции *B* в SrTiO₃

Результаты расчетов полной энергии и распределения атомной спиновой плотности (по Малликену) и соответствующей зарядовой плотности для дефекта Mn_{Ti} представлены в табл. 1 и 2.¹

Для нейтрального дефекта Mn_{Ti} основным является состояние с точечной симметрией O_h и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 4$ [8–10]. Спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме Mn и равна 2.82, что соответствует состоянию со спином 3/2, т.е. высокоспиновому состоянию иона $^4Mn^{4+}$. Ион марганца в этом состоянии имеет устойчивое центральное положение (локальный коэффициент упругости $k^{loc} = 14.2 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-2}$). Низкоспиновое состояние иона $^2Mn^{4+}$, состояние $^5Mn^{3+} + p$ с одним дырочным поляроном и состояние $^5Mn^{3+} + 2p$ с двумя дырочными поляронами расположены выше по энергии на 1.93, 2.17 и на 4.82 eV соответственно. На рис. 1 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для основного состояния нейтрального дефекта Mn_{Ti} . Все уровни, соответствующие 3*d* состояниям марганца, расположены за пределами НОМО-LUMO щели:² Mn 3*d*–*t*_{2g} лежит ниже НОМО уровня, а Mn 3*d*–*e*_g находится выше LUMO уровня. Сплошная горизонтальная линия на рис. 1, а также на всех рисунках, содержащих диаграммы одноэлектронных уровней, играет роль разделителя: расположенные ниже линии уровни заполнены, а над линией — пусты.

Для однократно заряженного дефекта ($Z_d = -1$) основным является состояние с точечной симметрией D_{4h} и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 5$ [9,10]. Индексы *e* и *s* в скобках рядом с обозначением точечной группы симметрии означают деформацию растяжения и сжатия кислородного октаэдра соответственно. Спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме Mn и равна 3.71, что соответствует состоянию со спином 2, т.е. высокоспиновому состоянию иона $^5Mn^{3+}$.³ Ион марганца в этом состоянии имеет устойчивое центральное положение (локальный коэффициент упругости $k^{loc} = 13.2 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-2}$). Низкоспиновые состояния иона Mn^{3+} расположены выше на 1.06 eV (синглет) и 0.57 eV (триплет), а состояние с дырочным поляроном $Mn^{2+} + p$ лежит выше на 2.55 eV. На рис. 2 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для основного состояния однократно

¹ Под спиновой плотностью, как обычно, подразумевается разность электронных плотностей для противоположных ориентаций спинов: $\rho_S(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \uparrow) - \rho(\mathbf{r}, \downarrow)$. Зарядовая плотность в правом столбце табл. 2 описывает заряд незаполненных оболочек, в соответствии с распределением атомной спиновой плотности.

² Под НОМО и LUMO будем подразумевать соответственно высшее из заполненных и низшее из незаполненных одноэлектронных состояний (молекулярных орбиталей (МО)), сформированных из волновых функций атомов матрицы Ti, Sr и кислорода, а также соответствующие этим состояниям уровни энергии.

³ Ион $^5Mn^{3+}$ является ян-теллеровским и данное состояние возникает в результате тетрагонального искажения кислородного октаэдра.

Таблица 1. Симметрия и полная энергия дефекта Mn в позиции B (замещение атома Ti) для трех зарядовых состояний дефекта (Z_d) и различных значений спиновой мультиплетности ($2S + 1$)

$Z_d = 0$				
$2S + 1$	2	4	6	8
Симметрия дефекта	D_{2h}	O_h	D_{2h}	$D_{4h}(s)$
Полная энергия (Hartree)	-8981.66521 (${}^2B_{2g}$)	-8981.73665 (${}^4A_{1g}$)	-8981.65687 (${}^6B_{3g}$)	-8981.55987 (${}^8A_{2g}$)
Проигрыш в энергии (eV)	1.94	0	2.17	4.82
$Z_d = -1$				
$2S + 1$	1	3	5	7
Симметрия дефекта	D_{2h}	$D_{4h}(s)$	$D_{4h}(e)$	$D_{4h}(e)$
Полная энергия (Hartree)	-8981.96176 (1A_g)	-8981.97954 (${}^3A_{1g}$)	-8982.00065 (${}^5B_{2g}$)	-8981.90708 (${}^7A_{1g}$)
Проигрыш в энергии (eV)	1.06	0.57	0	2.55
$Z_d = -2$				
$2S + 1$	2	4		6
Симметрия дефекта	D_{2h}	C_{4v}	C_{2v}	O_h
Полная энерги (Hartree)	-8982.11453 (${}^2B_{3g}$)	-8982.16548 (4B_1)	-8982.15281 (4A_2)	-8982.15906 (${}^6A_{1g}$)
Проигрыш в энергии (eV)	1.386	0	0.345	0.174

Таблица 2. Атомная спиновая (и зарядовая) плотность на атоме марганца в позиции B и на ближайших атомах кислорода и титана для трех зарядовых состояний дефекта (Z_d) и различных значений спиновой мультиплетности ($2S + 1$)

$2S + 1$	Симметрия дефекта	$\langle S^2 \rangle$	Спиновая плотность							Зарядовая плотность
			Mn	O(I)	O(II)	O(III)	Ti(I)	Ti(II)	Ti(III)	
$Z_d = 0$										
2	D_{2h}	0.75	0.99	0.06	-0.07	0.03	0.00	-0.00	-0.00	Mn ⁴⁺
4	O_h	3.75	2.82	0.06	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	Mn ⁴⁺
6	D_{2h}	8.75	3.67	0.04	0.35	0.59	0.01	-0.01	0.01	Mn ³⁺ + p
8	$D_{4h}(s)$	15.75	4.60	0.46	0.46	0.61	0.02	0.02	0.00	Mn ²⁺ + 2p
$Z_d = -1$										
1	D_{2h}	1.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn ³⁺
3	$D_{4h}(s)$	2.00	1.92	0.00	0.00	0.10	-0.02	-0.02	0.01	Mn ³⁺
5	$D_{4h}(e)$	6.00	3.71	0.05	0.05	0.08	0.02	0.02	0.06	Mn ³⁺
7	$D_{4h}(e)$	12.0	4.62	0.39	0.39	0.02	0.03	0.03	0.08	Mn ²⁺ + p
$Z_d = -2$										
2	D_{2h}	0.86	1.85	0.01	0.00	0.17	-0.09	-0.02	-0.92	Mn ³⁺ + e
4	C_{4v}	3.82	3.70	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03	-1.04	Mn ³⁺ + e
	C_{2v}	3.82	3.72	0.04	0.03	0.03	0.02	-0.55	-0.55	
6	O_h	8.75	4.64	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	Mn ²⁺
	C_{4v}	8.75	3.71	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	1.04	
						0.03			0.00	

заряженного дефекта Mn_{Ti}. Как известно, понижение симметрии до D_{4h} приводит к расщеплению $3d$ -уровней марганца [37]: $t_{2g} \rightarrow e_g + b_{2g}$, $e_g \rightarrow a_{1g} + b_{1g}$. Из рисунка видно, что оба подуровня Mn $3d-E_g$ и Mn $3d-B_{2g}$ засе-

лены и лежат ниже НОМО уровня заряженного дефекта, уровень Mn $3d-A_{1g}$ также заселен и расположен внутри НОМО-LUMO щели заряженного дефекта на 2.73 eV ниже LUMO уровня, а уровень Mn $3d-B_{2g}$ не заселен

и лежит выше LUMO уровня. Поскольку рассматриваемый дефект отрицательно заряжен относительно матрицы, о степени локализации возникшего состояния следует судить скорее по положению примесного уровня $Mn\ 3d-A_{1g}$ относительно нижнего края зоны проводимости матрицы. В кластерном подходе этому соответствует нижний край полосы незаполненных состояний нейтрального дефекта. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что спектр однократно заряженного дефекта Mn_{Ti} смещен вверх по энергетической шкале примерно на 2.64 eV относительно спектра нейтрального дефекта. При этом примесный уровень $Mn\ 3d-A_{1g}$ остается ниже LUMO уровня нейтрального дефекта Mn_{Ti} на 0.09 eV, что позволяет говорить о локализации состояния $^5Mn^{3+}$, т.е. о том, что нейтральный дефект Mn_{Ti} является акцепторным центром.

Для двукратно заряженного дефекта ($Z_d = -2$) предыдущие расчеты [10] показали, что основное состояние имеет полярную симметрию C_{4v} и соответствует формированию комплекса: ион марганца Mn^{3+} в высокоспиновом состоянии, смещенный из центрального положения в направлении (001) и электронный полярон на ближайшем атоме титана. Было найдено, что это состояние соответствует антипараллельной ориентации

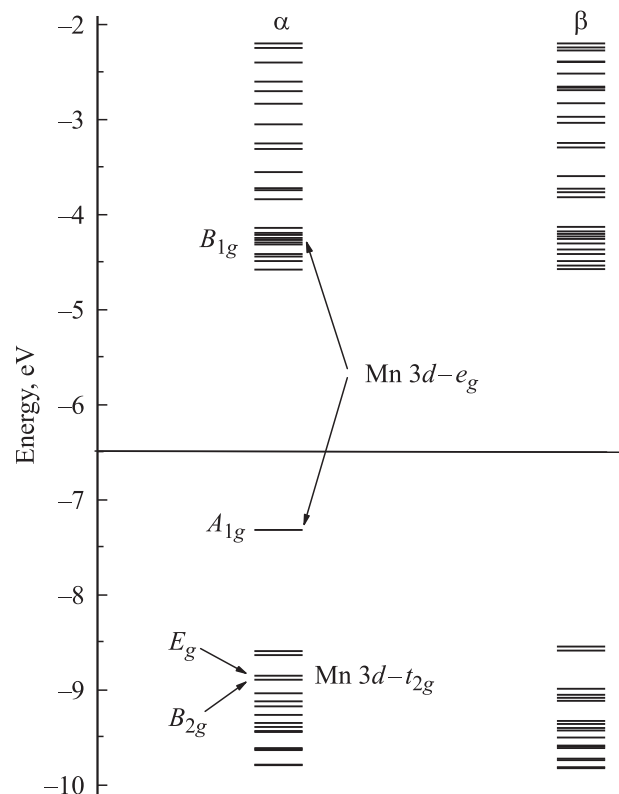


Рис. 2. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии заряженного ($Z_d = -1$) дефекта Mn_{Ti} (точная группа симметрии D_{4h} , электронное состояние $^5B_{2g}$) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

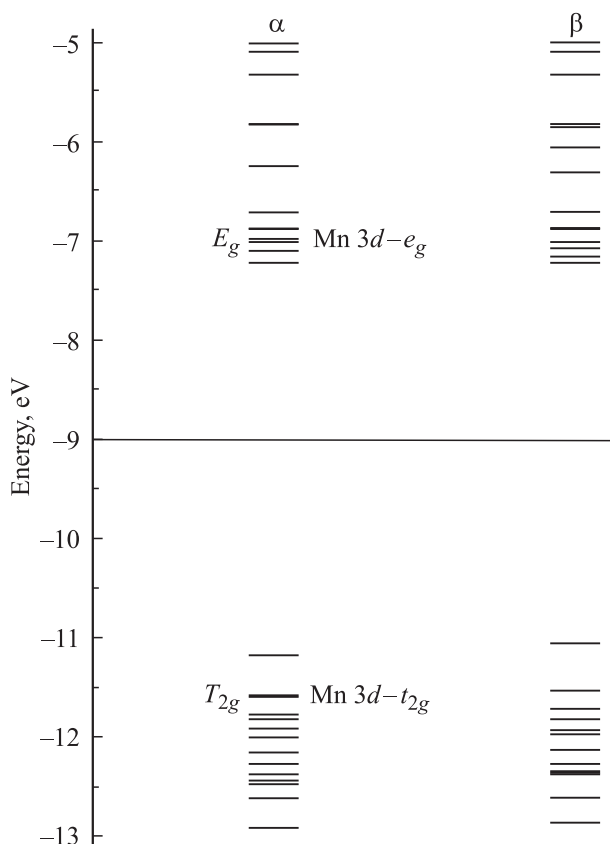


Рис. 1. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии нейтрального дефекта Mn_{Ti} (точная группа симметрии O_h , электронное состояние $^4A_{1g}$) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

спинов (AFM конфигурация), т.е. спиновой мультиплетности дефекта $2S + 1 = 4$. Полярное состояние дефекта с параллельной ориентацией спинов марганца и титана (FM конфигурация), соответствующее спиновой мультиплетности дефекта $2S + 1 = 6$, не было обнаружено в работе [10]. Более аккуратный расчет показывает, однако, что это состояние также реализуется. Как видно из табл. 1 и 2, имеет место квазивырождение полярных состояний с AFM и FM спиновыми конфигурациями, которое обусловлено слабым обменным взаимодействием спиновых моментов ионов $^5Mn^{3+}$ и $^2Ti^{3+}$.

В зависимости от направления начального смещения иона Mn^{3+} из центрального положения, структура полярного дефекта допускает две конфигурации: левую (L) и правую (R), имеющие полярности с противоположной направленностью. В R -конфигурации полярон локализован на атоме Ti , находящемся на главной оси в положительном направлении, и соответственно в L -конфигурации полярон локализован на атоме Ti , находящемся слева от примесного атома. Каждое из этих электронных состояний является устойчивым в том смысле, что атомная спиновая плотность практически не изменяется при адиабатически медленном смещении иона Mn^{3+} из нового равновесного положения. Кривые для L и R ветвей адиабатического потенциала для иона Mn^{3+}

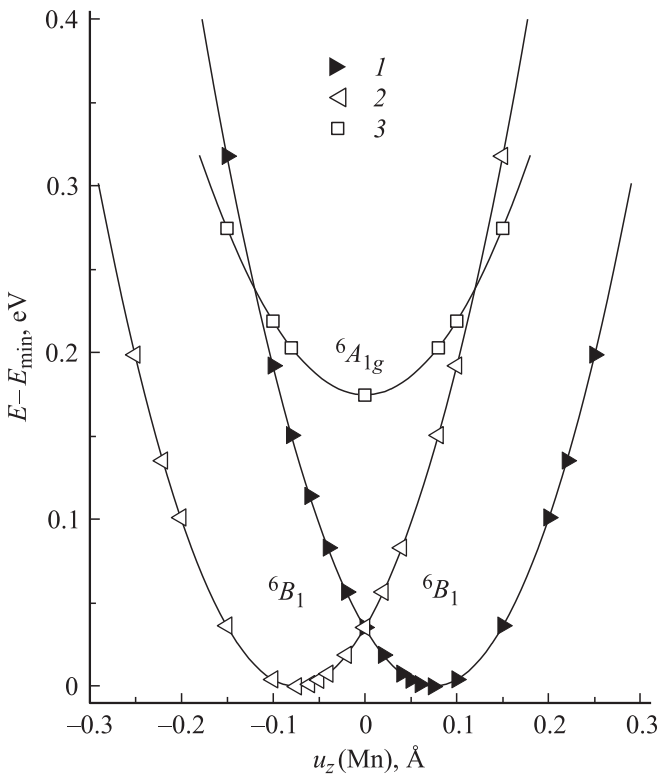


Рис. 3. Адиабатический потенциал для иона марганца в состоянии с $Z_d = -2$, $2S + 1 = 6$: 1 — потенциал для полярного дефекта (*R*-ветвь); 2 — потенциал для полярного дефекта (*L*-ветвь), 3 — потенциал для иона ${}^6\text{Mn}^{2+}$ (неполярное состояние).

для FM спинового состояния представлены на рис. 3. На рис. 4 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для основного состояния полярного дефекта Mn_{Tl} для электронного состояния 6B_1 .

Следует отметить, что для FM спиновой конфигурации имеется близкое по энергии неполярное состояние дефекта точечной симметрией O_h и электронным состоянием ${}^6A_{1g}$, лежащее лишь на 0.174 eV выше, чем полярное состояние. Это состояние соответствует ионной конфигурации ${}^6\text{Mn}^{2+}$ для примесного атома. Адиабатический потенциал для иона Mn^{2+} в высокоспиновом состоянии представлен на рис. 3. На рис. 5 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для неполярного дефекта с симметрией O_h (${}^6A_{1g}$), соответствующего ионной конфигурации ${}^6\text{Mn}^{2+}$. Отметим, что рассчитанное расстояние между подуровнями $\text{Mn } 3d-t_{2g}$ и $\text{Mn } 3d-e_g$, равное 1.45 eV, находится в хорошем соответствии с величиной $10Dq \cong 1.5 \text{ eV}$ для высокоспиновых d^5 комплексов [38].

Более подробно свойства полярного дефекта описаны в [10]. Отметим лишь два вопроса, требующие дополнительного обсуждения. Первый связан с механизмом переключения полярности дефекта. Как отмечалось в [10], имеет место затрудненное переключение полярности дефекта при продольных воздействиях по

той причине, что для такого переключения необходимо, чтобы электрон полностью перешел с одного Ti на другой, двигаясь вдоль главной оси. Для случая $2S + 1 = 4$ это означает, что дефект должен пройти через промежуточное состояние с ионом ${}^4\text{Mn}^{2+}$, лежащее на несколько eV выше основного электронного состояния дефекта, и основным механизмом переключения полярности дефекта являются прыжки иона Mn^{3+} вокруг центрального положения через седловую точку на оси второго порядка. В промежуточном состоянии, имеющем симметрию C_{2v} , плотность заряда полярона распределяется поровну между двумя атомами титана I и III (табл. 2). Расчеты показывают, что в этом случае энергия активации $U = 0.345 \text{ eV}$ (табл. 1), но при этом значительно превосходит энергию активации для нецентрального иона Mn^{2+} в позиции A, равную 8 meV [8]. Однако для случая $2S + 1 = 6$ промежуточное состояние ${}^6\text{Mn}^{2+}$ лишь на 0.174 eV выше, чем полярное состояние и основной механизм переключения в этом случае связан с прыжками электронного полярона через центр (рис. 3).

Второй вопрос связан с локализацией полярона. В работе [10] вывод о локализации полярона был сделан на основании положения примесных уровней внутри НОМО-LUMO щели. Было найдено, что поляронный уровень лежит на 2 eV ниже края полосы незаполненных

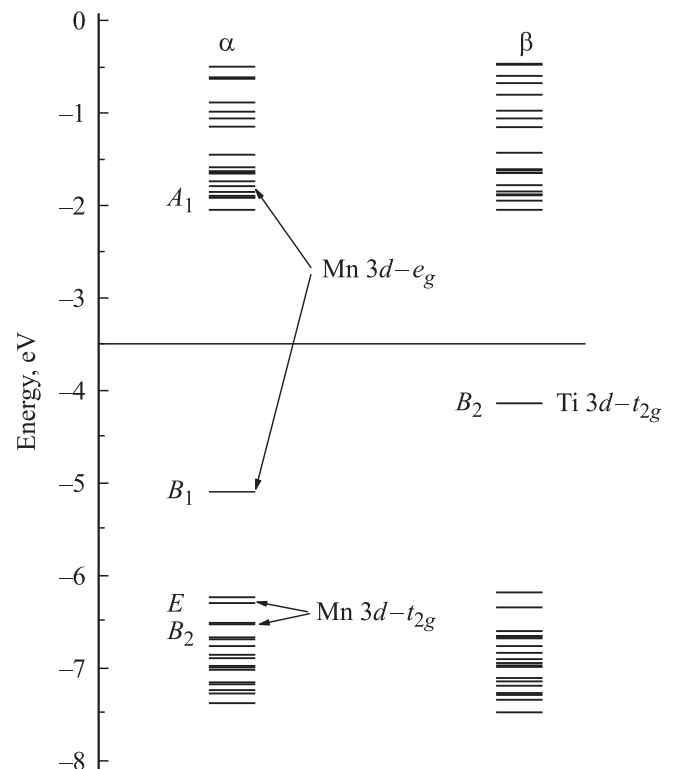


Рис. 4. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии заряженного ($Z_d = -2$) дефекта Mn_{Tl} (точечная группа симметрии C_{4v} , электронное состояние 6B_1) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

Таблица 3. Симметрия и полная энергия дефекта Cr в позиции B (замещение атома Ti) для трех зарядовых состояний дефекта (Z_d) и различных значений спиновой мультиплетности

$Z_d = 0$				
$2S + 1$	1	3	5	7
Симметрия дефекта	D_{2h}	$D_{4h}(s)$	$D_{4h}(e)$	$D_{4h}(s)$
Полная энергия (Hartree)	-8975.21607 (1A_g)	-8975.23480 ($^3A_{1g}$)	-8975.18488 ($^5B_{1g}$)	-8975.07579 ($^7A_{2u}$)
Проигрыш в энергии (eV)	0.51	0	1.36	4.3
$Z_d = -1$				
$2S + 1$	2	4	6	8
Симметрия дефекта	D_{2h}	O_h	D_{2h}	$D_{4h}(e)$
Полная энергия (Hartree)	-8975.46122 ($^2B_{2g}$)	-8975.52680 ($^4A_{1g}$)	-8975.418033 ($^6B_{3g}$)	-8975.25751 ($^8A_{2u}$)
Проигрыш в энергии (eV)	1.8	0	2.96	7.3
$Z_d = -2$				
$2S + 1$	3	5		7
Симметрия дефекта	C_{4v}	C_{4v}	C_{2v}	D_{2h}
Полная энергия (Hartree)	-8975.68524 (3A_1)	-8975.68530 (5A_1)	-8875.67292 (5A_2)	-8975.57607 ($^7B_{2u}$)
Проигрыш в энергии (eV)	0.0018	0	0.337	2.97

Таблица 4. Атомная спиновая (и зарядовая) плотность на атоме хрома в позиции B и на ближайших атомах кислорода и титана для трех зарядовых состояний дефекта (Z_d) и различных значений спиновой мультиплетности ($2S + 1$)

$2S + 1$	Симметрия дефекта	$\langle S^2 \rangle$	Спиновая плотность							Зарядовая плотность	
			Cr	O(I)	O(II)	O(III)	Ti(I)	Ti(II)	Ti(III)		
$Z_d = 0$											
1	D_{2h}	0.03	0.0	-0.08	0.08	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	Cr^{4+}
3	D_{4h}	2.00	1.96	-0.04	-0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	Cr^{4+}
5	D_{4h}	6.00	2.83	0.46	0.46	0.01	-0.00	-0.00	0.02	0.02	$Cr^{3+} + p$
7	D_{4h}	12.00	2.80	0.48	0.48	0.72	-0.00	-0.00	1.02	1.02	$Cr^{3+} + 2p + e$
$Z_d = -1$											
2	D_{2h}	0.75	1.04	-0.01	0.03	0.03	0.01	-0.06	-0.04	0.00	Cr^{3+}
4	O_h	3.75	2.87	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	Cr^{3+}
6	D_{2h}	8.75	2.83	0.43	0.47	0.01	0.00	0.03	1.04	1.04	$Cr^{3+} + p + e$
8	D_{4h}	15.75	3.66	0.16	0.16	0.28	0.28	0.28	0.09	0.09	$Cr^{2+} + 2p + e$
$Z_d = -2$											
3	C_{4v}	2.04	2.87	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01	-1.04	0.01	$Cr^{3+} + e$
5	C_{4v}	2.04	2.87	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	1.05	0.01	$Cr^{3+} + e$
	C_{2v}	2.04	2.88	0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.56	0.56	0.01	$Cr^{3+} + e$
7	D_{2h}	12.00	2.83	0.00	0.41	0.50	0.02	-0.02	2.04	0.01	$Cr^{3+} + p + 2e$

состояний (рис. 4). Однако, отмеченный выше сдвиг спектра вверх с ростом $|Z_d|$ (см. рис. 1, 2 и 4) не позволяет сделать достоверного заключения о степени локализации электронного полярона для дважды заряженного дефекта. Для прояснения вопроса были выполнены расчеты для кластера $MnTi_{18}Sr_8Rb_{24}O_{14}(OH)_{54}$,

включающего атомы титана в следующей координационной сфере. Эти расчеты показали, что для полярного дефекта с $2S + 1 = 4$ и с частично оптимизированной геометрией второй электрон не уходит на добавленные 12 атомов титана на осях второго порядка, а, как и для минимального кластера, локализован на одном (для

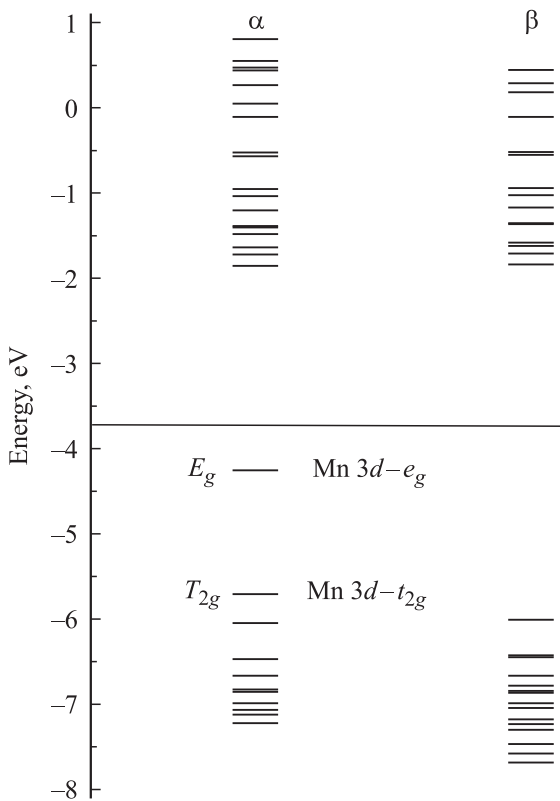


Рис. 5. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии неполярного заряженного ($Z_d = -2$) дефекта Mn_{Ti} (точечная группа симметрии O_h , электронное состояние ${}^6A_{1g}$) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

симметрии C_{4v}) или на двух (для симметрии C_{2v}) из шести ближайших атомов титана. При этом состояние с симметрией C_{2v} оказывается на 0.3 eV ниже состояния с симметрией C_{4v} , что, однако, может быть вызвано неполной оптимизацией геометрии кластера.

4. Атом Cr в позиции B в $SrTiO_3$

Результаты расчетов полной энергии и распределения атомной спиновой плотности (по Малликену) и соответствующей зарядовой плотности для дефектов Cr_{Ti} представлены в табл. 3 и 4.

Для нейтрального дефекта Cr_{Ti} основным является состояние с точечной симметрией $D_{4h}(s)$ и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 3$.⁴ Спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме Cr и равна 1.96, что соответствует состоянию со спином 1, т.е. высокоспиновому состоянию иона ${}^2Cr^{4+}$. Низкоспиновое состояние иона ${}^1Cr^{4+}$, состояние ${}^4Cr^{3+} + p$ с одним дырочным поляроном и состояние ${}^4Cr^{3+} + 2p + e$ с дырочным поляроном и электрон-дырочной парой расположены выше по энергии на 0.51, 1.36 и на 4.3 eV

⁴ Ион ${}^3Cr^{4+}$ является ян-теллеровским и данное состояние возникает в результате тетрагонального искажения кислородного октаэдра.

соответственно. Следует отметить, что состояние дефекта ${}^5B_{1g}$ с одним дырочным поляроном можно рассматривать как оптически возбужденное состояние с переворотом дырочного спина (триплетное возбуждение ${}^3Cr^{4+}(\uparrow) + \hbar\omega \rightarrow {}^4Cr^{3+}(\uparrow) + p(\uparrow)$). Рассчитанная энергия возбуждения $\hbar\omega = 1.36$ eV оказывается несколько ниже энергии соответствующего синглетного оптического перехода ${}^3Cr^{4+}(\uparrow) + \hbar\omega \rightarrow {}^4Cr^3(\uparrow) + p(\downarrow)$, которая согласно [39] равна 1.45 eV.

На рис. 6 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для основного состояния нейтрального дефекта Cr_{Ti} . В отличие от нейтрального дефекта Mn_{Ti} , все Cr 3d-состояния лежат выше НОМО уровня матрицы. Оба подуровня $3d-A_{1g}$ и $3d-B_{1g}$ расщепленного Cr $3d-e_g$ -состояния лежат выше LUMO уровня, а подуровни $3d-B_{2g}$ и $3d-E_g$ расщепленного Cr $3d-t_{2g}$ -состояния расположены внутри НОМО-LUMO щели. Подуровень $3d-E_g$ заселен при этом парой электронов в триплетном (высокоспиновом) состоянии.

Для однократно заряженного дефекта ($Z_d = -1$) основным является состояние с точечной симметрией O_h и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 4$. Спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме Cr и равна 2.87, что соответствует состоянию со спином 3/2, т.е. высокоспиновому состоянию иона ${}^4Cr^{3+}$. Низко-

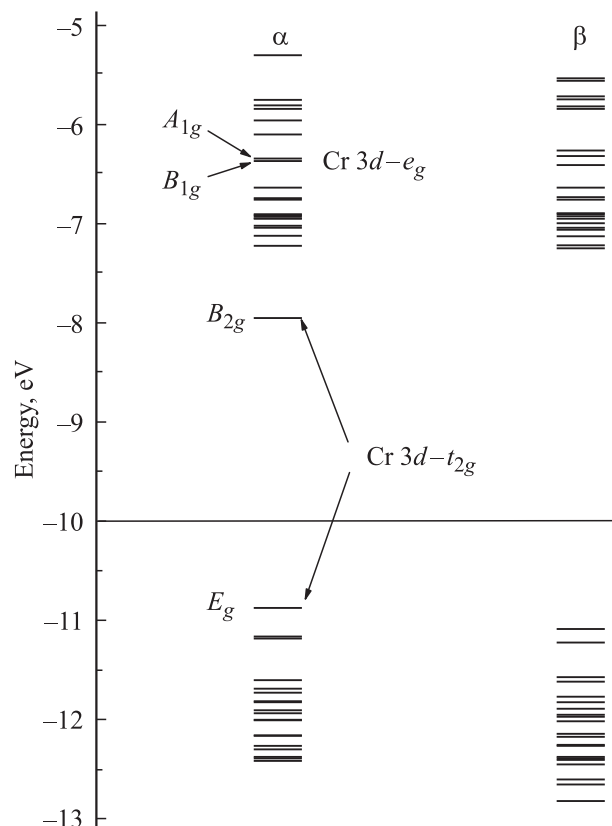


Рис. 6. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии нейтрального дефекта Cr_{Ti} (точечная группа симметрии D_{4h} , электронное состояние ${}^3A_{1g}$) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

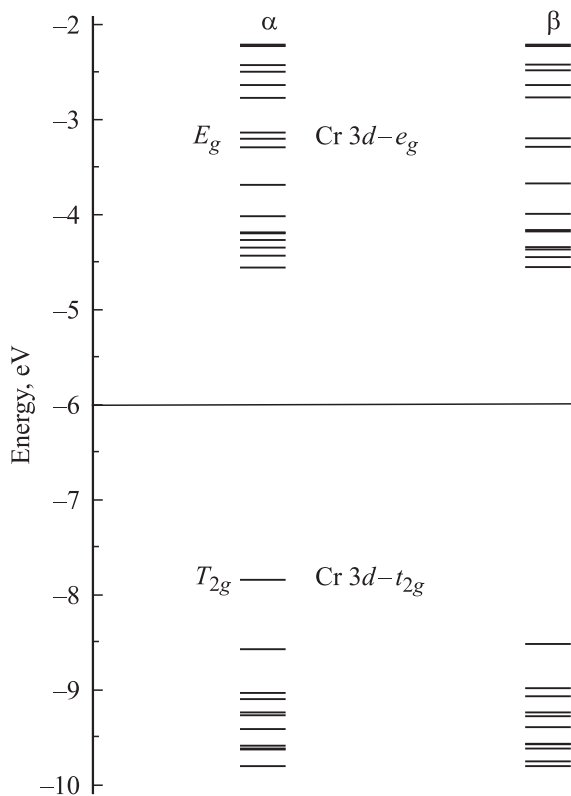


Рис. 7. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии заряженного ($Z_d = -1$) дефекта CrTi (точечная группа симметрии O_h , электронное состояние ${}^4A_{1g}$) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

спиновое состояние иона ${}^2\text{Cr}^{3+}$ (дублет) расположено выше на 1.8 eV, состояние с электрон-дырочной парой ${}^4\text{Cr}^{2+} + p + e$ лежит выше на 2.96 eV, состояние с дырочным поляроном и электрон-дырочной парой ${}^5\text{Cr}^{2+} + 2p + e$ лежит выше на 7.3 eV. На рис. 7 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для основного состояния однократно заряженного дефекта CrTi ($Z_d = -1$). Видно, что полностью заполненное состояние $\text{Cr } 3d-t_{2g}$ расположено внутри НОМО-LUMO щели заряженного дефекта, на 3.28 eV ниже LUMO уровня, в то время как состояние $\text{Cr } 3d-e_g$ лежит существенно выше LUMO уровня. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальной величиной 3.15 eV для глубины залегания донорного уровня примесного иона Cr^{3+} в титанате стронция [40].

Рассматриваемый дефект отрицательно заряжен относительно матрицы и судить о степени локализации возникшего состояния следует скорее по положению примесного уровня $\text{Cr } 3d-T_{2g}$ относительно нижнего края зоны проводимости матрицы. В кластерном подходе этому соответствует LUMO уровень нейтрального дефекта. Из сравнения рис. 6 и 7 видно, что одноэлектронный спектр однократно заряженного дефекта CrTi смещен вверх по энергетической шкале примерно на 2.64 eV относительно спектра нейтрального дефекта.

При этом заполненный $\text{Cr } 3d-T_{2g}$ примесный уровень остается на 0.63 eV ниже LUMO уровня нейтрального дефекта CrTi , что позволяет говорить о локализации состояния ${}^4\text{Cr}^{3+}$, т. е. о том, что нейтральный дефект CrTi является акцепторным центром.

Для двукратно заряженного дефекта ($Z_d = -2$) CrTi , как и в случае с примесью марганца, основное состояние имеет полярную симметрию C_{4v} и соответствует формированию комплекса: ион хрома Cr^{3+} в высокоспиновом состоянии, смещенный из центрального положения в направлении (001) и электронный полярон на ближайшем атоме титана. Состояние дефекта CrTi с $2S + 1 = 7$ (${}^4\text{Cr}^{3+} + 2e + p$) лежит на 2.97 eV выше полярного состояния.

Найдено, что в полярном состоянии имеет место квазивыврождение AFM и FM спиновых конфигураций, которое обусловлено слабым обменным взаимодействием спиновых моментов ионов ${}^4\text{Cr}^{3+}$ и ${}^2\text{Ti}^{3+}$. Как и в случае с марганцем, в зависимости от направления начального смещения иона Cr^{3+} из центрального положения возможны две конфигурации полярного дефекта CrTi : левая (L) и правая (R), имеющие полярности с противоположной направленностью. Кривые для L и R ветвей адиабатического потенциала для AFM и FM спиновых состояний полярного состояния дефекта CrTi представлены на рис. 8.

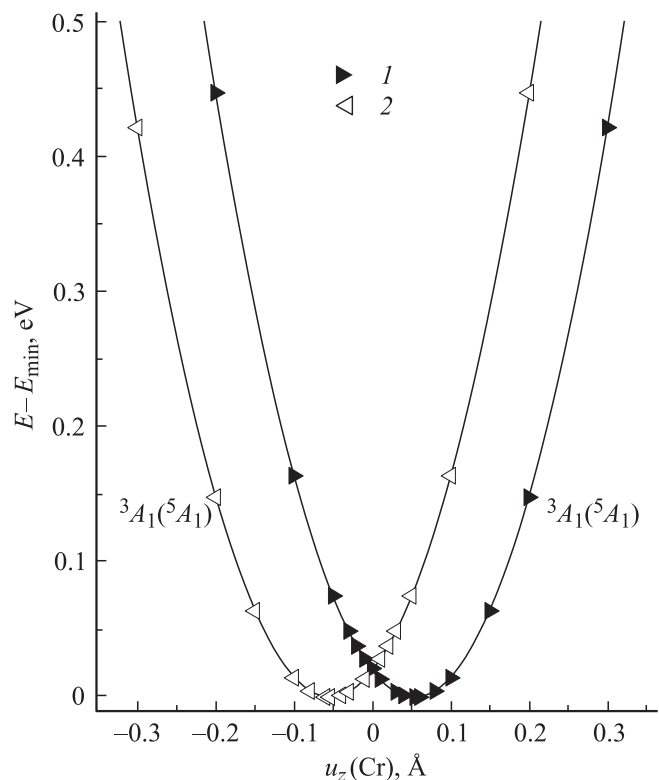


Рис. 8. Адиабатический потенциал для иона Cr^{3+} в состоянии с $Z_d = -2$, $2S + 1 = 3, 5$: 1 — потенциал для полярного дефекта (R -ветвь); 2 — потенциал для полярного дефекта (L -ветвь).

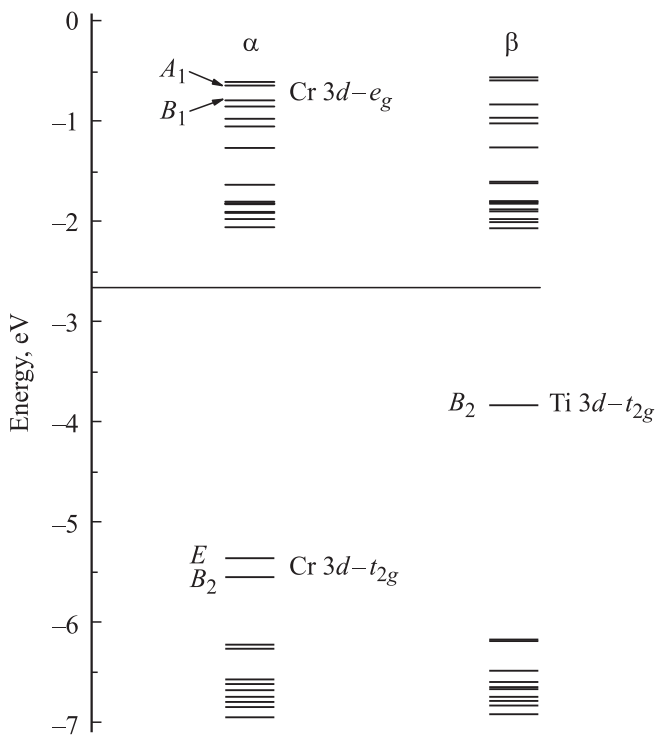


Рис. 9. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии заряженного ($Z_d = -2$) дефекта Cr_{Ti} (точечная группа симметрии C_{4v} , электронное состояние 5A_1) для спин-поляризованных орбиталей (α — „спин вверх“, β — „спин вниз“).

Обсудим кратко механизм переключения полярности дефекта Cr_{Ti} . Расчеты показывают, что эффективный механизм переключения имеется лишь для FM спиновой конфигурации. В этом случае основным механизмом переключения полярности дефекта являются прыжки иона Cr^{3+} вокруг центрального положения через седловую точку на оси второго порядка. В промежуточном состоянии с симметрией C_{2v} , плотность заряда полярона распределяется поровну между атомами титана I и III (табл. 4). Расчеты показывают, что в этом случае энергия активации $U = 0.337 \text{ eV}$ (табл. 3).

Одноэлектронный спектр полярного дефекта Cr_{Ti} для FM конфигурации представлен на рис. 9. Поляронный уровень лежит внутри НОМО-LUMO щели заряженного дефекта на 1.77 eV ниже LUMO уровня. Как и в случае с марганцем, сдвиг спектра вверх по энергии с ростом $|Z_d|$ (см. рис. 6, 7 и 9) не позволяет сделать достоверное заключение о степени локализации электронного полярона для дважды отрицательно заряженного дефекта Cr_{Ti} . Для прояснения вопроса были выполнены расчеты для кластера $\text{CrTi}_{18}\text{Sr}_8\text{Rb}_{24}\text{O}_{14}(\text{OH})_{54}$, включающего атомы титана в следующих координационных сферах. Расчеты показали, что для полярного дефекта с $2S + 1 = 5$ и с частично оптимизированной геометрией второй электрон не уходит на добавленные 12 атомов титана, а, как и для минимального кластера, локализован на одном (для симметрии C_{4v}) или на двух (для симметрии C_{2v}) из

шести ближайших атомов титана. При этом состояние с симметрией C_{2v} оказывается на 0.23 eV ниже состояния с симметрией C_{4v} , что, однако, может быть вызвано неполной оптимизацией геометрии кластера.

5. Обсуждение результатов

Приведенные результаты имеют важное значение для изучения механизмов диэлектрической релаксации в $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Показано, что для $Z_d = 0, -1$ Mn и Cr имеют устойчивое центральное положение. Предложенный в работе [3] для случая $\text{Mn}^{3+} + \text{O}^-$ поляронный механизм формирования релаксатора не реализуется из-за того, что состояния с дырочным поляроном лежат существенно выше (2.2 eV для Mn и 1.4 eV для Cr), чем основное состояние. В данной работе найдено, что двукратно заряженный дефект является полярным и имеет симметрию C_{4v} . Найдено, что переключение полярности дефекта, связанное с прыжками примесного иона через центральное положение, затруднено. Однако для примеси марганца для случая $Z_d = -2$, $2S + 1 = 6$ промежуточное состояние $^6\text{Mn}^{2+}$ лишь на 0.174 eV выше, чем полярное состояние, и основной механизм переключения в этом случае связан с прыжками электронного полярона через центр. Расчеты показали также, что для полярного дефекта Mn_{Ti} в AFM состоянии и полярного дефекта Cr_{Ti} в FM состоянии возможен механизм релаксации, связанный с прыжками через седловую точку на оси второго порядка с энергией активации $U = 0.345 \text{ eV}$ для Mn_{Ti} и $U = 0.337 \text{ eV}$ для Cr_{Ti} . Следует обратить внимание на сильную зависимость положения примесных уровней дефектов Mn_{Ti} и Cr_{Ti} от их заселенности. Как видно из рис. 1–4, 6, 7 и 9 уровни энергии незаполненных состояний лежат заметно выше уровней соответствующих заполненных состояний. По мере заполнения уровень (отщепленный подуровень) опускается вниз. При этом расстояния между заселенными уровнями (подуровнями) принимают значения близкие к энергиям соответствующих оптических переходов. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при использовании представленных результатов для интерпретации наблюдаемых в $\text{STO}:\text{Mn}$ и $\text{STO}:\text{Cr}$ оптических спектров [39,41], спектров ЭПР [5–7,17] и спектров XAFS [42]. Результаты, полученные для примесных центров Cr_{Ti} , могут быть полезны также для понимания эффекта резистивной памяти в $\text{STO}:\text{Cr}$ [12–17].

6. Заключение

Автор признателен В.А. Трепакову за многочисленные обсуждения и полезные замечания, а также Г.А. Захарову за помощь в проведении расчетов.

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. In: Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites. Kluwer Academic Publ. (2000). P. 329.
- [2] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 1345 (2001).
- [3] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, М. Weihnacht. ФТТ **46**, 1402 (2004).
- [4] А. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. Phys. Rev. B **73**, 104 113 (2006).
- [5] А. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. Acta Mater. **54**, 5385 (2006).
- [6] V.V. Laguta, I.V. Kondakova, I.P. Bykov, M.D. Glinchuk, A. Tkach, P.M. Vilarinho, L. Jastrabik. Phys. Rev. B **76**, 054 104 (2007).
- [7] M. Savinov, V.A. Trepakov, P.P. Syrnikov, V. Železný, J. Pokorný, A. Dejneka, L. Jastrabik, P. Galinetto. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 095 221 (2008).
- [8] О.Е. Квятковский. ФТТ **51**, 932 (2009).
- [9] О.Е. Квятковский. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1243 (2010).
- [10] О.Е. Квятковский. Кристаллография **56**, 7 (2011).
- [11] W. Kleemann, S. Bedanta, P. Borisov, V.V. Shvartsman, S. Miga, J. Dec, A. Tkach, P. Vilarinho. Eur. Phys. J. B **71**, 407 (2009); V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Phys. Rev. Lett. **101**, 165 704 (2008).
- [12] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck. Appl. Phys. Lett. **78**, 3738 (2001).
- [13] G.I. Meijer, U. Staub, M. Janousch, S.L. Johnson, B. Delley, T. Neisius. Phys. Rev. B **72**, 155 102 (2005).
- [14] R. Waser, M. Aono. Nature Mat. **6**, 833 (2007).
- [15] M. Janousch, G.I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S.F. Karg, B.P. Andreasson. Adv. Mater. **19**, 2232 (2007).
- [16] G.I. Meijer. Science **319**, 1625 (2008).
- [17] F. La Mattina, J.G. Bednorz, S.F. Alvarado, A. Shengelaya, K.A. Müller, H. Keller. Phys. Rev. B **80**, 075 122 (2009).
- [18] W. Luo, W. Duan, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **70**, 214 109 (2004).
- [19] D. Ricci, G. Bano, G. Pacchioni, F. Illas. Phys. Rev. B **68**, 224 105 (2003).
- [20] J.P. Buban, H. Iddir, S. Ögüt. Phys. Rev. B **69**, 180 102 (2004).
- [21] 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).
- [22] R.A. Evarestov, S. Piskunov, E.A. Kotomin, G. Borstel. Phys. Rev. B **67**, 064 101 (2003).
- [23] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 1087 (2002).
- [24] О.Е. Квятковский. Ferroelectrics **314**, 143 (2005).
- [25] I.V. Kondakova, R.O. Kuzian, L. Raymond, R. Hayn, V.V. Laguta. Phys. Rev. B **79**, 134 117 (2009).
- [26] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [27] A.D. Becke. Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [29] 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).
- [30] T.H. Dunning. J. Chem. Phys. **55**, 716 (1971).
- [31] T.H. Dunning, P.J. Hay. In: Methods of Electronic Structure Theory / Ed. H.F. Schaefer III. Plenum Press (1977). V. 3.
- [32] I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Benard. J. Chem. Phys. **75**, 3954 (1981).
- [33] A.J.H. Wachters. J. Chem. Phys. **52**, 1033 (1970); A.J.H. Wachters. IBM Tech. Rept. RJ584 (1969).
- [34] C.W. Bauschlicher, Jr., S.R. Langhoff, L.A. Barnes. J. Chem. Phys. **91**, 2399 (1989).
- [35] T.H. Dunning. J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970).
- [36] 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. **70**, 612 (1992).
- [37] C.J. Ballhausen. Introduction to ligand field theory. McGraw-Hill, N.Y. (1962).
- [38] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals. Academic Press, N.Y. (1970).
- [39] S.A. Basun, U. Bianchi, V.E. Bursian, A.A. Kaplyanskii, W. Kleemann, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. J. Lumin. **66 & 67**, 526 (1996).
- [40] A.J. Silversmith, W. Lenth, K.W. Blazey, R.M. Macfarlane. J. Lumin. **59**, 269 (1994).
- [41] Z. Brykhar, V. Trepakov, Z. Potucek, L. Jastrabik. J. Lumin. **87–89**, 605 (2000).
- [42] I. Levin, V. Krayzman, J.C. Woicik, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Appl. Phys. Lett. **96**, 052 904 (2010).