

06,08

# Влияние замещения иона $\text{Sr}^{2+}$ трехвалентными ионами ( $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ ) на его сегнетоэлектрическую неустойчивость в $\text{SrTiO}_3$

© Н.Г. Замкова, В.С. Жандун, В.И. Зиненко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2011 г.)

В рамках обобщенной модели Гордона-Кима рассчитаны частоты колебаний нестабильных сегнетоэлектрических и антиферродисторсионных мод, а также зависимости энергии от амплитуды смещений ионов при искажениях по собственным векторам этих мод в смешанных соединениях  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_{1-y}\text{A}_{2y/3}\square_{y/3}\text{TiO}_3$  ( $A$  —  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ;  $\square$  — вакансия). Для компенсации избыточного положительного заряда в позиции  $\text{Ti}^{4+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  вводились вакансии. Вычисления проведены в приближении „среднего“ кристалла для концентраций примесей 0.25 и 0.5. С этой целью рассматривался набор 40 атомных суперрешеток с различными упорядочением гетеровалентных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и примеси  $A^{3+}$ . Получено, что каждый тип примеси независимо от типа зарядовой балансировки индуцирует в допированных соединениях сегнетоэлектрические нестабильности. При допировании  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  для концентрации  $x = 0.25$  показана возможность вращения вектора поляризации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-02-00067 и гранта „Ведущие научные школы“ НШ-4645.2010.2.

## 1. Введение

Допирование окислов со структурой перовскита гетеровалентными примесями открывает возможность создания новых функциональных материалов, исследованию таких соединений посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. Внедрение гетеровалентной примеси в кристаллы со структурой перовскита существенно изменяет как фазовую диаграмму, так и физические свойства примесных соединений. Так, например, это происходит в манганитах, где изменяются магнитные свойства [1,2], или в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, где меняются электрические свойства [3,4].

Кристалл  $\text{SrTiO}_3$  относится к особому классу соединений — так называемых квантовых параэлектриков, в которых, несмотря на аномальное поведение диэлектрической проницаемости, сегнетоэлектрическое состояние не возникает вплоть до очень низких температур [5]. Введение даже малой концентрации гомовалентной примеси в позицию иона  $\text{Sr}^{2+}$ , например  $\text{Ba}^{2+}$ , приводит к появлению сегнетоэлектричества в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  [6]. Что же касается вопроса о возникновении сегнетоэлектричества в  $\text{SrTiO}_3$ , допированном гетеровалентными примесями, то он остается открытым. Например, в [7] при исследовании  $[\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\square_{0.5x}]\text{TiO}_3$  обнаружены петли гистерезиса и оценена величина спонтанной поляризации, в то же время по данным работы [8] сегнетоэлектрическое состояние в этом соединении не обнаружено.

Таким образом, исследование влияния замещения иона стронция трехвалентными ионами на динамику

кристаллической решетки и сегнетоэлектрические свойства представляет интерес. Целью настоящей работы является неэмпирический расчет частот колебаний, диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна и спонтанной поляризации примесных соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_{1-y}\text{A}_{2y/3}\square_{y/3}\text{TiO}_3$ , где  $A$  —  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

## 2. Метод расчета

Все вычисления проведены в рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов [9]. Для расчета свойств кристалла  $\text{SrTiO}_3$  с примесями трехвалентных ионов считается, что ионы трехвалентной примеси занимают позиции  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре перовскита и реализуется ионный механизм зарядовой компенсации с образованием вакансий либо в позициях  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ ), либо в позициях  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr}_{1-y}\text{A}_{2y/3}\square_{y/3}\text{TiO}_3$ ). Как правило, подобные „смешанные“ соединения рассчитываются в приближении виртуального кристалла [10]. Однако в случае гетеровалентной примеси приближение виртуального кристалла может вносить существенную ошибку в расчет дальнедействующих электростатических взаимодействий, таких как кулоновские и дипольные, которые играют важную роль в поведении сегнетоэлектрических нестабильностей. В работе [11] для расчета структурных и электронных свойств сплава  $\text{SrFCl}_x\text{Br}_{1-x}$  использовался набор случайных конфигураций. В настоящей работе мы использовали несколько другой

**Таблица 1.** Частоты сегнетоэлектрических мод ( $\text{см}^{-1}$ ) для различных упорядоченных структур и в приближении виртуального кристалла (в скобках показано вырождение моды)

Структура	Sc <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
Вакансия в позиции титана, $x = 0.25$				
Структура 1	163i(2), 168i	73i(2), 54i	64i(2), 39i	67i(2), 37i
Структура 2	215i(2), 169i	131i(2), 75i	106i(2), 65i	108i(2), 66i
Структура 3	185i(3)	86i(3)	77i(3)	80i(3)
Виртуальный кристалл	77i(3)	33i(3)	10i(3)	20i(3)
Вакансия в позиции титана, $x = 0.5$				
Структура 1	206i(2), 174i	98i(2), 75i	80i(2), 66i	82i(2), 66i
Структура 2	219i(3)	109i(3)	93i(3)	98i(3)
Структура 3	221i(2), 233i	101i(2), 106i	89i(2), 96i	90i(2), 94i
Структура 4	225i(2), 231i	118i(2), 124i	103i(2), 109i	107i(2), 112i
Структура 5	229i(2), 189i	125i(2), 82i	113i(2), 72i	117i(2), 68i
Структура 6	244i(3)	130i(3)	116i(3)	118i(3)
Виртуальный кристалл	140i(3)	82i(3)	68i(3)	70i(3)
Вакансия в позиции стронция, $x = 0.25$				
Структура 1	163i(2), 161i	79i(2), 51i	82i(2), 50i	80i(2), 42i
Структура 2	214i(2), 172i	126i(2), 88i	108i(2), 88i	113i(2), 84i
Структура 3	185i(3)	90i(3)	86i(3)	86i(3)
Виртуальный кристалл	77i(3)	34i(3)	33i(3)	33i(3)

подход для расчета сегнетоэлектрической нестабильности примесных соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x(\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4})\text{O}_3$  и  $(\text{Sr}_{1-y}\square_{y/3})\text{A}_{2y/3}\text{TiO}_3$ : энергии примесных кристаллов рассчитывались для набора суперрешеток с различными упорядочениями разновалентных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и примеси  $\text{A}^{3+}$ , а затем проводилось усреднение по всему набору решеток. Благодаря электростатическому взаимодействию наиболее предпочтительными будут конфигурации, где ионы примеси занимают соседние позиции. Поэтому в качестве суперъячейки мы использовали суперрешетку, состоящую из восьми ячеек перовскита ( $2 \times 2 \times 2$ ), содержащую 40 атомов (рис. 1).

Как отмечалось выше, при замещении трехвалентными ионами примеси позиций стронция в структуре перовскита возможны два ионных механизма зарядовой компенсации: образование вакансий в позиции титана или стронция. В первом случае в данной позиции смешивались ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и вакансии. В этом случае мы рассматривали составы с концентрациями примеси  $x = 0.25$  ( $\text{Sr}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{Ti}_{0.9375}\text{O}_3$ ) и  $x = 0.5$  ( $\text{Sr}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ ). При образовании вакансий в позиции стронция мы рассмотрели только случай, когда в суперрешетке два из восьми ионов  $\text{Sr}^{2+}$  замещены трехвалентными ионами примеси. При этом образуется одна вакансия, которая „размазывается“ по шести оставшимся ионам стронция. Такая концентрация примеси соответствует составу  $(\text{Sr}_{0.833})_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{TiO}_3$  ( $y = 3/8$ ).

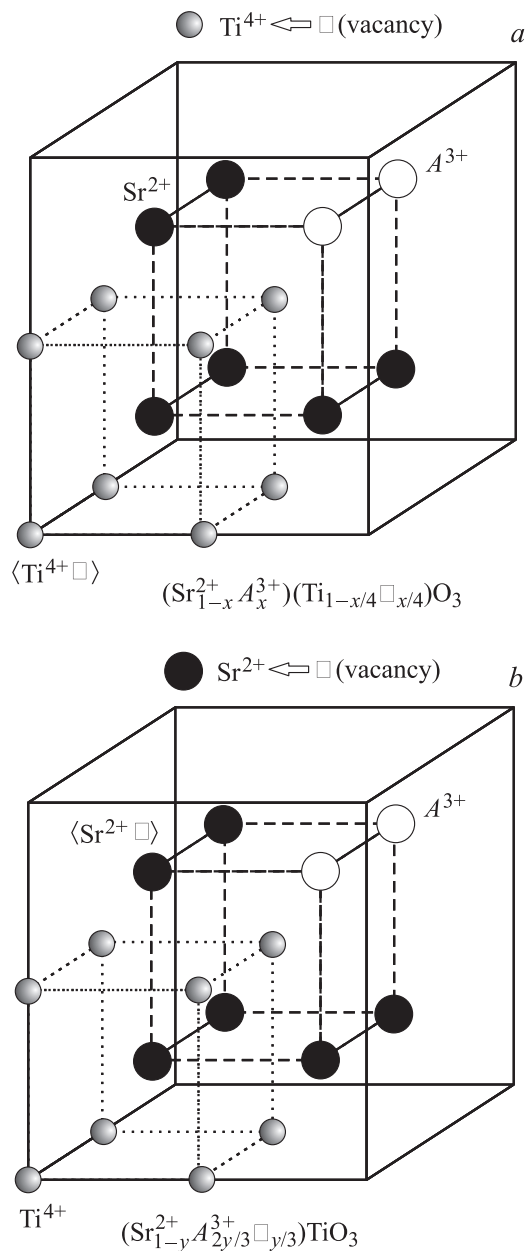
В суперрешетке, содержащей 40 атомов, для концентрации примеси  $x = 0.25$  возможны 28 различных конфигураций упорядочения трехвалентных ионов, а для

$x = 0.5$  — 70 конфигураций. Однако не все эти конфигурации имеют различные энергии. На рис. 2 приведены типы конфигураций, имеющих различную энергию и весовой множитель. Для каждой из этих структур рассчитывалась динамическая матрица, вычислялись частоты колебаний и определялись собственные векторы, соответствующие мягким сегнетоэлектрическим модам. Далее в каждой структуре рассчитывалась зависимость полной энергии примесного кристалла от амплитуды смещения ионов по собственным векторам сегнетоэлектрических мод и проводилось усреднение энергии по всему набору суперрешеток. Такая же процедура проводилась и для определения вектора поляризации  $\mathbf{P}$ : для каждой из структур рассчитывались компоненты вектора поляризации

$$P_{\alpha}^n = U \sum_{k=1}^{N_{\text{atom}}} \sum_{\beta=1}^3 Z_{\alpha\beta}^n(k) \xi_{\beta}^n(k),$$

которые затем усреднялись по всем структурам. Здесь индекс  $n$  обозначает номер упорядоченной структуры,  $Z_{\alpha\beta}^n(k)$  — компоненты матрицы динамического заряда Борна на  $k$ -м ионе,  $\xi_{\beta}^n(k)$  — собственный вектор поляриной моды,  $U$  — амплитуда смещения ионов по собственному вектору.

Здесь необходимо отметить следующее. В рассматриваемых соединениях, как и во многих кристаллах со структурой перовскита, наряду с сегнетоэлектрической неустойчивостью в спектре колебаний решетки есть неустойчивая мода граничной точки зоны Брюллюэна,



**Рис. 1.** Суперрешетка, состоящая из восьми ячеек перовскита ( $2 \times 2 \times 2$ ), содержащая 40 атомов ( $A^{3+}$  — трехвалентные ионы  $Sc^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ;  $\square$  — вакансии). Ионы кислорода не показаны для упрощения рисунка. *a*) — случай образования вакансии в позиции титана, *b*) — в позиции стронция. При образовании вакансии в позиции титана (стронция) в соответствующей позиции расположен „виртуальный“ ион ( $\langle Ti \square \rangle$ ,  $\langle Sr \square \rangle$ ), где ионы  $Ti$  ( $Sr$ ) смешаны с вакансией в приближении „виртуального“ кристалла.

смещения по собственному вектору которой приводят к „повороту“ октаэдра  $TiO_6$ . В структурах с определенным положением примеси в решетке мягкая мода колебаний, соответствующая „повороту“ октаэдра, отсутствует, поскольку наряду со смещениями кислорода, в этой моде появляются и смещения других ионов.

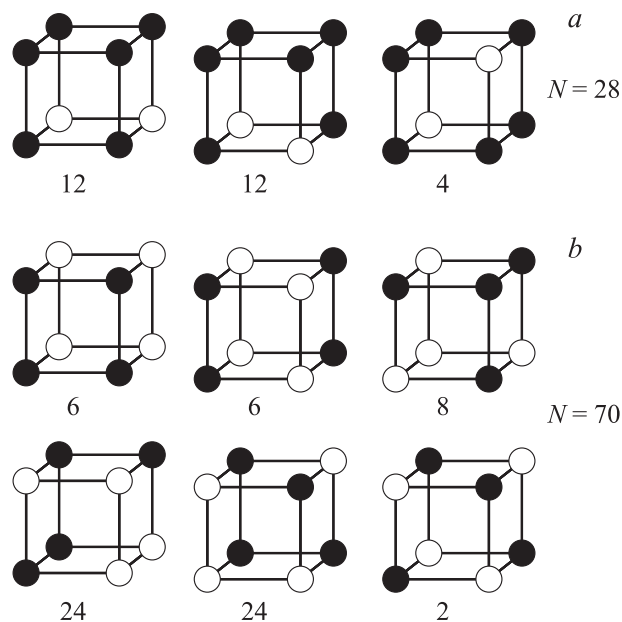
Однако для выяснения вопроса о влиянии антиферродисторсионного упорядочения на сегнетоэлектрическую неустойчивость в рассматриваемых упорядоченных структурах мы приводили искажения, соответствующие „повороту“ октаэдра  $TiO_6$ .

Все вычисления проведены при экспериментальном параметре ячейки перовскита  $SrTiO_3$  ( $a = 3.9 \text{ \AA}$ ).

### 3. Обсуждение результатов

В нашем расчете чистый  $SrTiO_3$  имеет нестабильную моду  $\omega_R = -43 \text{ cm}^{-1}$  на границе зоны Брюллюэна, собственный вектор которой соответствует „повороту“ кислородного октаэдра  $TiO_6$ . Полярная мода в чистом  $SrTiO_3$  стабильна, хотя и имеет низкое значение частоты  $\omega_S = 17 \text{ cm}^{-1}$ . В табл. 1 приведены частоты мягких сегнетоэлектрических мод, рассчитанные для каждого типа структур (рис. 2), и для сравнения даны частоты этих мод, рассчитанные в приближении виртуального кристалла.

Как видно из табл. 1, абсолютные значения частот сегнетоэлектрической моды, полученные в приближении виртуального кристалла, значительно меньше, чем частоты, рассчитанные в различных упорядоченных структурах. Динамические заряды ионов  $\hat{Z}$  и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty$ , рассчитанные в различных структурах, мало меняются от структуры к структуре. В табл. 2 приведены значения динамических зарядов и диэлектрической проницаемости для одной из структур каждого соединения.



**Рис. 2.** Упорядоченные структуры, имеющие разные энергии для концентрации  $x = 0.25$  (*a*) и  $0.5$  (*b*). Под структурами указаны весовой множитель.  $N$  — полное число структур. Темные кружки соответствуют ионам стронция, светлые — ионам трехвалентной примеси.

**Таблица 2.** Динамические заряды Борна и высокочастотная диэлектрическая проницаемость для некоторых упорядоченных структур в приближении „среднего“ кристалла

Параметр	Sc <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
Вакансия в позиции титана, $x = 0.25$ (структура 3)				
$\epsilon_\infty$	5.43	5.45	5.57	5.68
$Z_{Sr,max}/Z_{Sr,min}$	2.70/2.53	2.70/2.55	2.71/2.64	2.71/2.71
$Z_A$	4.49	4.00	4.38	4.14
$Z_{Ti}$	5.74	5.75	5.77	5.8
$Z_{(),max}/Z_{(),min}$	-5.63/-1.60	-5.74/-1.50	-5.81/-1.53	-5.86/-1.5
Вакансия в позиции титана, $x = 0.5$ (структура 1)				
$\epsilon_\infty$	5.18	5.23	5.47	5.68
$Z_{Sr}$	2.35	2.39	2.57	2.71
$Z_A$	4.67	4.16	4.50	4.22
$Z_{Ti}$	5.13	5.15	5.20	5.24
$Z_{(),max}/Z_{(),min}$	-5.82/-1.95	-5.88/-1.73	-6.11/-1.81	-6.28/-1.74
Вакансия в позиции стронция, $x = 0.25$ (структура 2)				
$\epsilon_\infty$	5.48	5.5	5.62	5.73
$Z_{Sr}$	2.2	2.2	2.2	2.2
$Z_A$	4.41	3.94	4.35	4.12
$Z_{Ti}$	6.36	6.37	6.4	6.42
$Z_{(),max}/Z_{(),min}$	-6.36/-1.15	-6.5/-1.15	-6.55/-1.15	-6.6/-1.15

В приближении виртуального кристалла динамические заряды титана и кислорода практически не отличаются от величин, приведенных в табл. 2. Однако двухвалентный ион стронция и трехвалентная примесь здесь смешаны в одной позиции, и такой виртуальный ион имеет динамический заряд  $\approx 3$  для всех соединений, между тем из табл. 2 видно, что отличие от динамического заряда от номинального для примеси больше, чем для иона Sr<sup>2+</sup>.

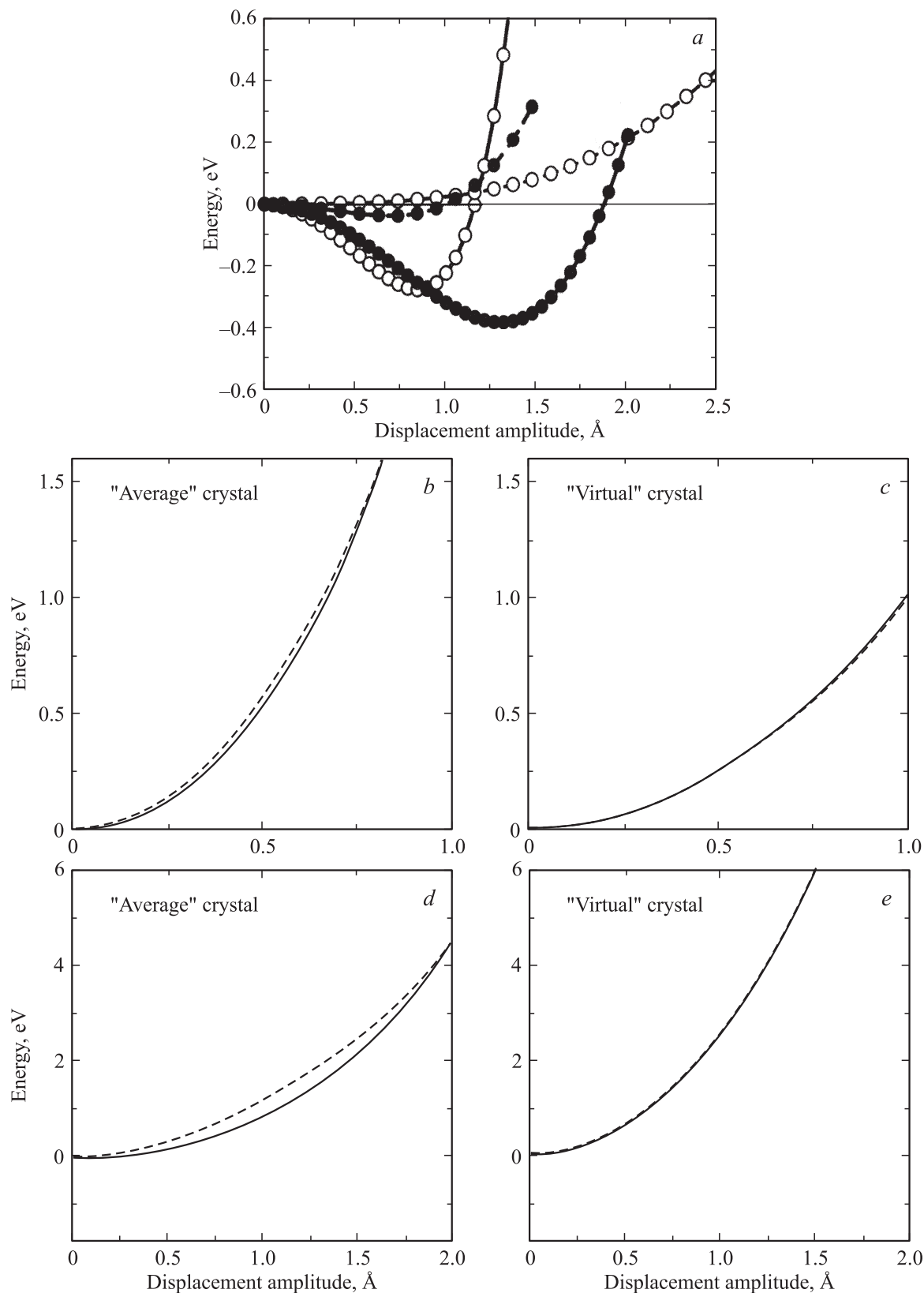
Различие между приближениями виртуального и „среднего“ кристалла оказывается еще более существенным в сегнетоэлектрической фазе, в частности, при исследовании зависимости энергии примесного кристалла от амплитуды смещения ионов по собственному вектору

полярной моды, как показано для примера на рис. 3, а в случае примеси Sc<sup>3+</sup> при концентрации  $x = 0.25$ . В табл. 3 приведены смещения виртуальных ионов  $\langle Sr_{0.75}A_{0.25} \rangle$  („вакансия на титане“) и  $\langle Sr_{0.625}\square_{0.125}A_{0.25} \rangle$  („вакансия на стронции“) по собственному вектору сегнетоэлектрической моды и смещения разделенных ионов Sr<sup>2+</sup> (Sr<sup>1.67+</sup>) и A<sup>3+</sup>, усредненные по всем структурам (рис. 2). Как видно, смещения ионов стронция пренебрежимо малы, основное смещение испытывают трехвалентные ионы примеси.

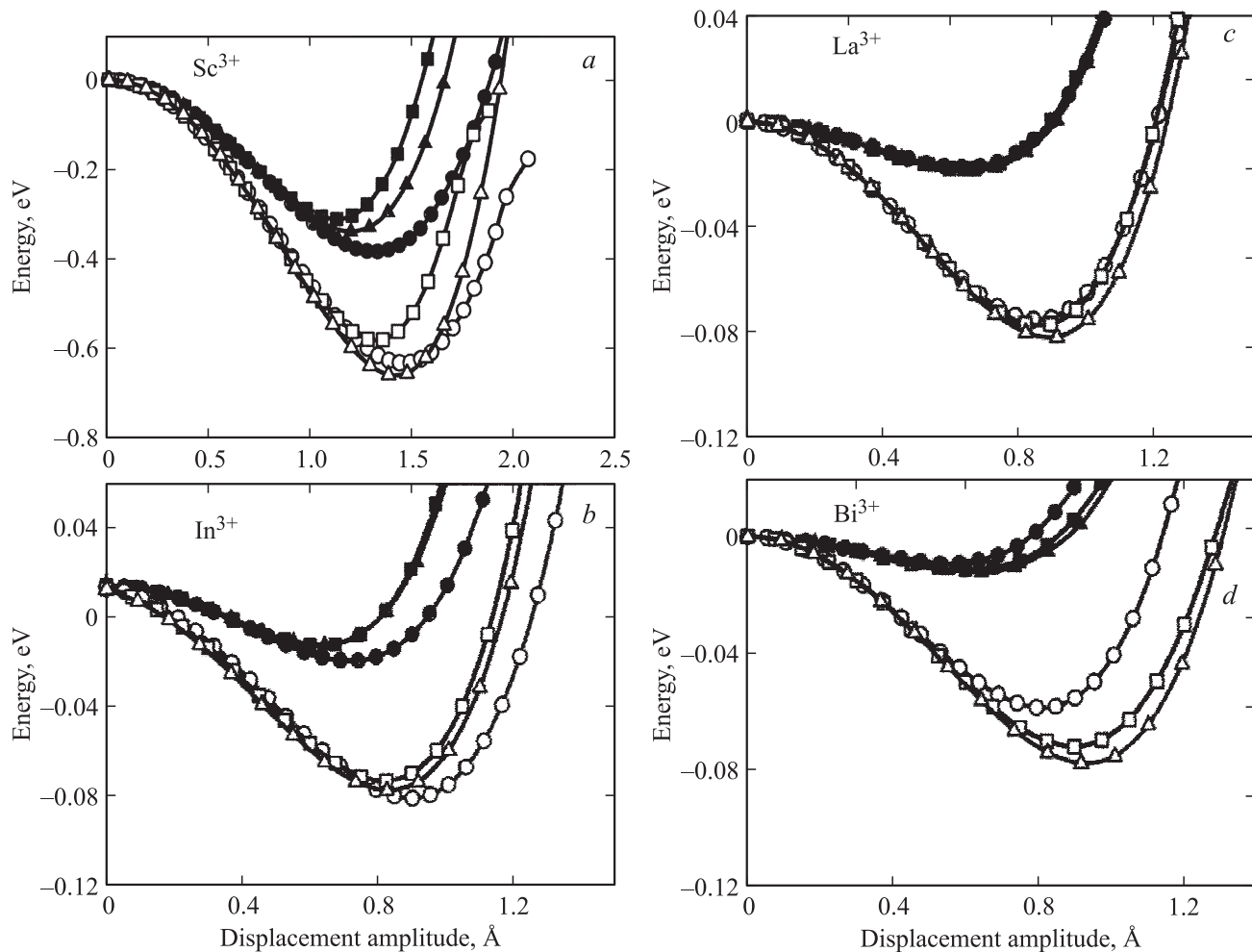
Это обстоятельство наряду с большими динамическими зарядами примеси приводит к существенному отличию зависимостей дальнедействующих вкладов в энергию примесного кристалла от амплитуды смещения ионов от имеющих место в случае приближения виртуального кристалла, особенно при больших амплитудах. На рис. 3, b-e показаны зависимости от амплитуды смещения ионов короткодействующей энергии и суммы кулоновской и дипольной энергий (взятой по модулю). В приближении виртуального кристалла в случае образования вакансий на титане (рис. 3, b,c) положительная энергия короткодействия почти полностью компенсируется отрицательной кулоновской и дипольной энергиями, тогда как в „среднем“ кристалле такой компенсации нет, что и приводит к более глубоким энергетическим минимумам в сегнетоэлектрической фазе. В случае образования вакансий на стронции (рис. 3, d,e) в „среднем“ кристалле разница между короткодействующей и дальнедействующей энергиями существенно меньше, чем в случае вакансии в позициях титана. Однако в этом случае в виртуальном кристалле вклад от энергии

**Таблица 3.** Смещения ионов Sr<sup>2+</sup> и A<sup>3+</sup> в приближении виртуального кристалла и в „среднем“ кристалле (в относительных единицах)

Примесь	Виртуальный кристалл	„Средний“ кристалл	Виртуальный кристалл	„Средний“ кристалл
Sc <sup>3+</sup>	$\langle Sr_{0.75}Sc_{0.25} \rangle$ 0.27	Sr 0.05 Sr 0.55	$\langle Sr_{5/6}Sc_{1/6} \rangle$ 0.26	Sr 0.06 Sc 0.53
In <sup>3+</sup>	$\langle Sr_{0.75}In_{0.25} \rangle$ 0.27	Sr 0.10 In 0.45	$\langle Sr_{5/6}In_{1/6} \rangle$ 0.25	Sr 0.11 In 0.42
La <sup>3+</sup>	$\langle Sr_{0.75}La_{0.25} \rangle$ 0.25	Sr 0.12 La 0.42	$\langle Sr_{5/6}La_{1/6} \rangle$ 0.24	Sr 0.10 La 0.39
Bi <sup>3+</sup>	$\langle Sr_{0.75}Bi_{0.25} \rangle$ 0.26	Sr 0.11 Bi 0.40	$\langle Sr_{5/6}Bi_{1/6} \rangle$ 0.24	Sr 0.13 Bi 0.36



**Рис. 3.** Зависимости энергии от амплитуды смещения ионов для  $SrTiO_3$ , допированного ионами  $Sc^{3+}$  ( $x = 0.25$ ). *a* — полной энергии (сплошные линии — приближение „среднего“ кристалла, штриховые — приближение „виртуального“ кристалла, темные кружки — вакансии в позиции титана, светлые — вакансии в позиции стронция); *b* и *c* — суммы дипольной и кулоновской энергией (сплошная линия) и короткодействующей энергии (штриховая линия) в случае образования вакансии в позиции титана для приближений „среднего“ и „виртуального“ кристалла соответственно; *d* и *e* — то же для случая образования вакансии в позиции стронция.



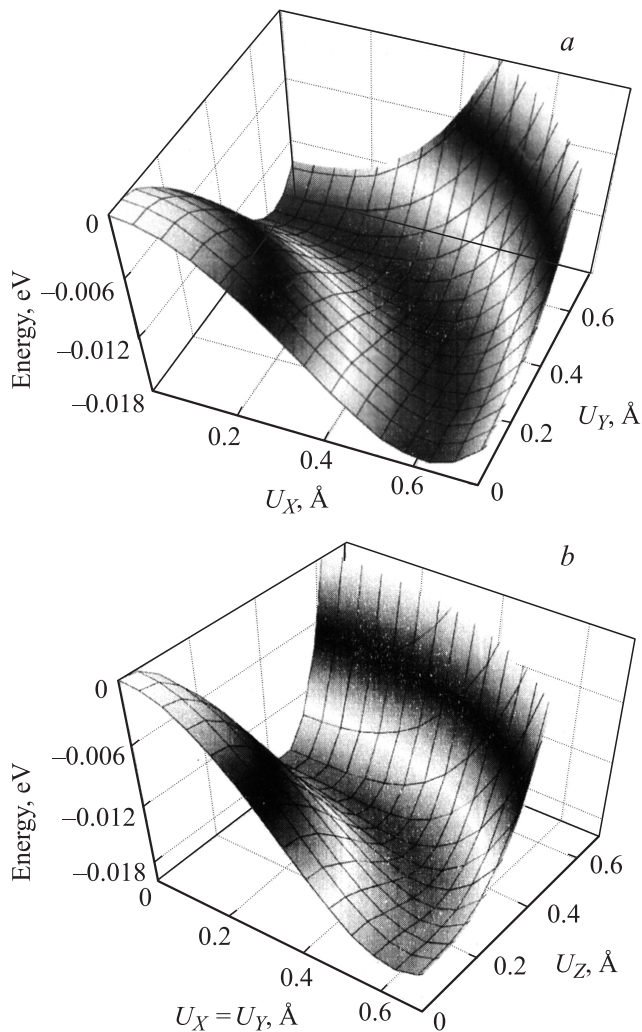
**Рис. 4.** Зависимости полной энергии от амплитуды смещения для различных типов трехвалентных примесей в случае концентраций  $x = 0.25$  (темные символы) и  $x = 0.5$  (светлые символы) для разных направлений в кристалле: кружки — направление [100], квадраты — [110], треугольники — [111]. *a* — Sc<sup>3+</sup>, *b* — In<sup>3+</sup>, *c* — La<sup>3+</sup>, *d* — Bi<sup>3+</sup>.

короткодействия несколько превышает отрицательную электростатическую энергию, что приводит к невыгодности сегнетоэлектрической фазы в этом приближении.

Величины максимальных смещений ионов в сегнетоэлектрической фазе определялись из зависимостей полной энергии „среднего“ кристалла от амплитуды этих смещений по собственным векторам полярных мод. На рис. 4 приведены данные зависимости для случая образования вакансии в позиции титана для двух концентраций примеси ( $x = 0.25$  и  $0.5$ ). Глубина энергетического минимума в полярной фазе уменьшается с увеличением номера иона примеси в Периодической таблице. Тип примеси также существенно влияет на симметрию полярной фазы в основном состоянии: в случае допирования скандием и индием наиболее выгодной является тетрагональная фаза с одной компонентой вектора поляризации ( $P_x, P_y = P_z = 0$ ), а при допировании более тяжелыми лантаном и висмутом — ромбоэдрическая фаза с тремя равными компонентами вектора поляризации ( $P_x = P_y = P_z$ ). В табл. 4 приве-

**Таблица 4.** Спонтанная поляризация ( $C/m^2$ ) в приближении „среднего“ кристалла

Фаза	Sc <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
Вакансия в позиции титана, $x = 0.25$				
Тетрагональная	0.60	0.33	0.31	0.24
Ромбическая	0.51	0.26	0.31	0.27
Ромбоэдрическая	0.53	0.28	0.31	0.29
Вакансия в позиции титана, $x = 0.5$				
Тетрагональная	0.64	0.31	0.40	0.33
Ромбическая	0.58	0.29	0.42	0.37
Ромбоэдрическая	0.60	0.29	0.46	0.38
Вакансия в позиции стронция, $x = 0.25$				
Тетрагональная	0.63	0.29	0.08	0.06
Ромбическая	0.55	0.26	0.14	0.05
Ромбоэдрическая	0.59	0.27	0.07	0.06



**Рис. 5.** Энергетические поверхности для  $Sc_{0.75}La_{0.25}Ti_{0.9375}O_3$  (вакансия в позиции титана) с сегнетоэлектрическими искажениями, *a* — комбинация смещений вдоль направлений [100] и [010]; *b* — комбинация смещений вдоль направлений [110] и [001].  $U_x$ ,  $U_y$  и  $U_z$  — амплитуды смещений ионов вдоль соответствующих осей.

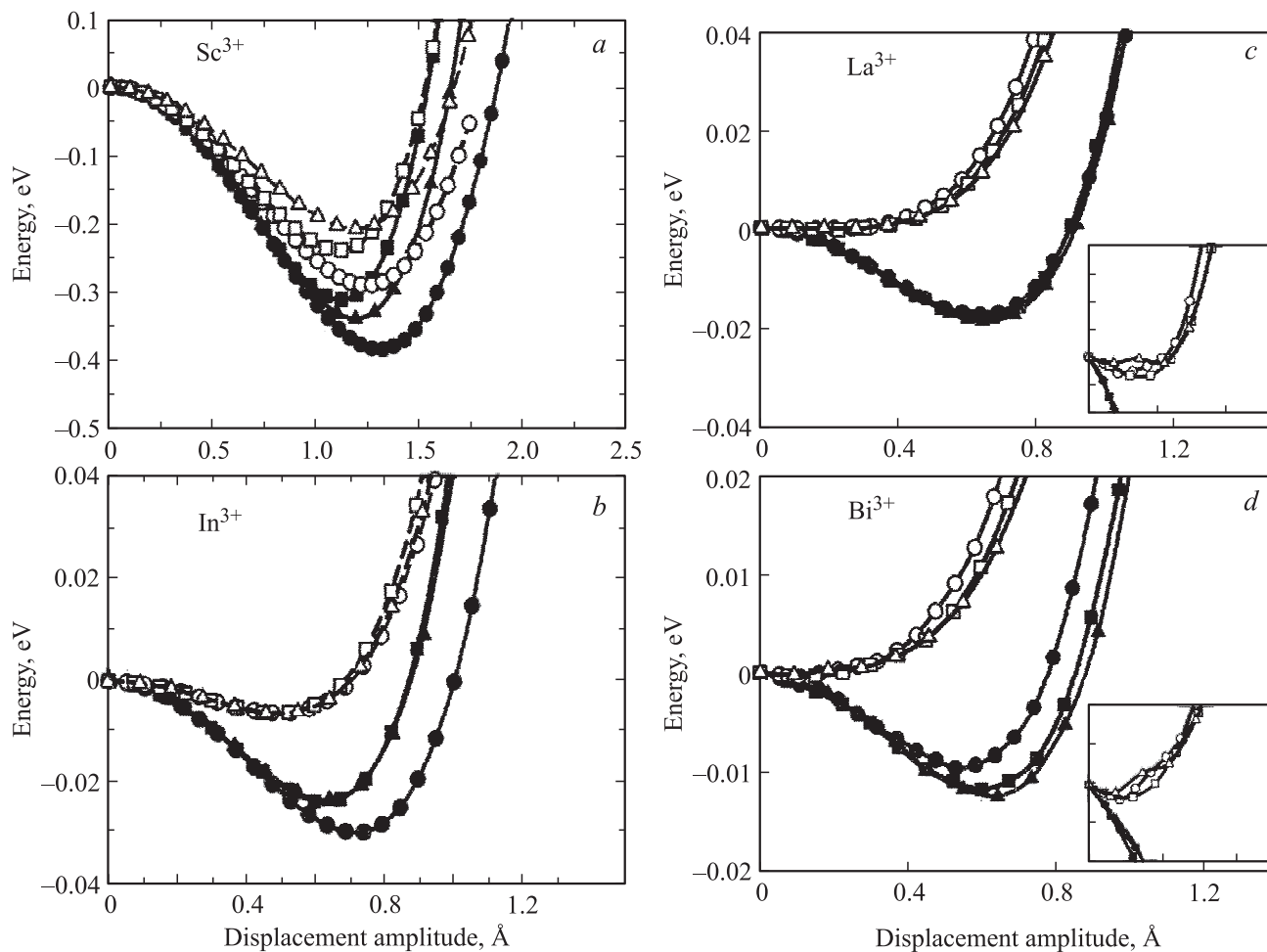
дены величины спонтанной поляризации, усредненной по всем структурам, для всех рассматриваемых здесь случаев.

Необходимо обратить внимание на важный результат, полученный в данном расчете. Как видно из рис. 4, *c* в случае примеси  $La^{3+}$  для концентрации  $x = 0.25$  ( $Sr_{0.75}La_{0.25}Ti_{0.9375}O_3$ ) тетрагональная, ромбоэдрическая и ромбическая ( $P_x = P_y$ ,  $P_z = 0$ ) фазы имеют очень близкие энергии в достаточно широком интервале изменения амплитуды смещения ионов. На рис. 5 показана энергетическая поверхность для комбинации смещений ионов по различным направлениям. Энергетические поверхности на рис. 5, *a* получены при комбинации амплитуд смещений  $\{U_x, U_y\}$ , а на рис. 5, *b* энергетические поверхности рассчитаны для комбинации трех смещений  $\{U_x = U_y, U_z\}$ . Видно, что на этой поверхности имеется

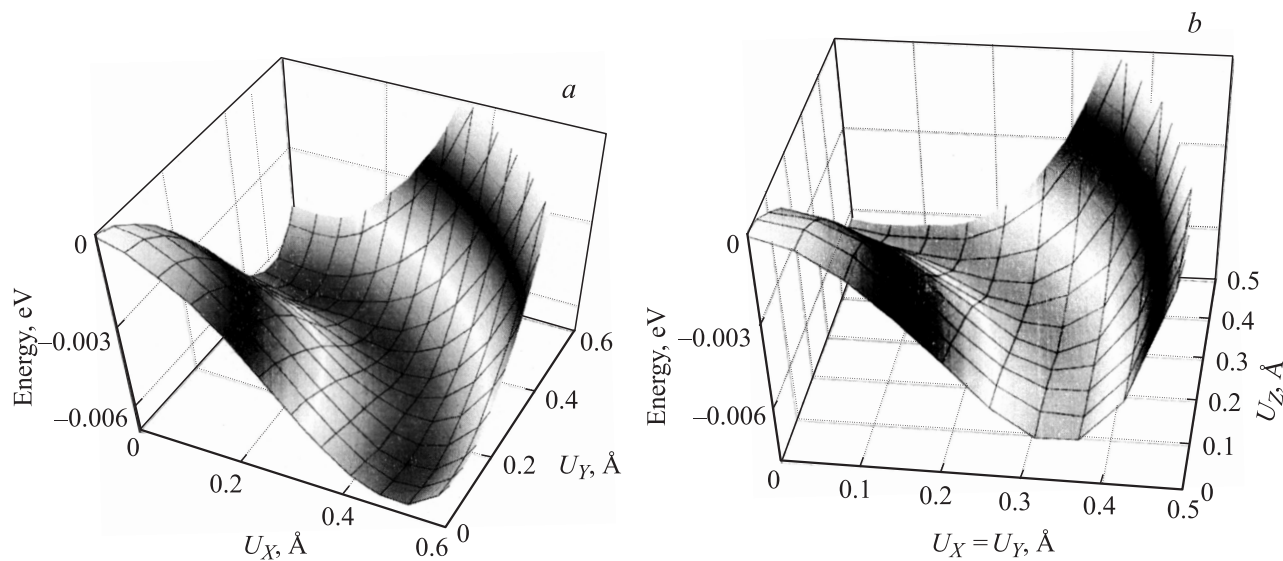
„долина“, вдоль которой изменение направления вектора поляризации с амплитудой  $U = \sqrt{U_x^2 + U_y^2} \approx 0.63 \text{ \AA}$  (рис. 5, *a*) и  $U = \sqrt{U_x^2 + U_y^2 + U_z^2} \approx 0.65 \text{ \AA}$  (рис. 5, *b*) практически не меняет энергию. Наличие такой „долины“ минимальной энергии может приводить к ситуации, когда вектор спонтанной поляризации свободно вращается между тремя кристаллографическими направлениями. Эта ситуация аналогична морфотропной фазовой границе, наблюдаемой в твердых растворах (Pb, Zr)TiO<sub>3</sub> [12]. Недавно в работе [13] на основе *abinitio* расчетов была показана возможность существования такой фрустрированной поляризации в слоистом перовските  $PbSr_2Ti_2O_7$ . Для других типов примеси при концентрации  $x = 0.25$  такой ситуации не наблюдается, поскольку энергия одной из фаз всегда ниже энергий двух других (рис. 4). Например, при добавлении  $In^{3+}$  очень близкие энергии имеют ромбоэдрическая и ромбическая фазы, тогда как тетрагональная фаза энергетически более выгодна.

Не возникает такой ситуации и при увеличении концентрации примеси. На рис. 4 показаны зависимости полной энергии „среднего“ кристалла от амплитуды смещений ионов по собственным векторам мягкой сегнетоэлектрической моды при  $x = 0.5$  (вакансия на титане). В этом случае для примесей  $Sr^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  энергетически более выгодной оказывается ромбоэдрическая фаза, а для  $In^{3+}$  — тетрагональная.

При образовании вакансии в позициях стронция глубина энергетического минимума существенно уменьшается. На рис. 6 показаны зависимости полной энергии от амплитуды смещения ионов для случаев образования вакансии в позиции титана и в позиции стронция при концентрации примеси  $x = 0.25$ . Такое уменьшение, по-видимому, связано в первую очередь с увеличением вклада в энергию короткодействия от взаимодействия ионов  $Ti^{4+}-O^{2-}$ . При этом увеличивается и кулоновская энергия притяжения, но при сближении ионов по собственному вектору увеличение положительной энергии короткодействия происходит быстрее, чем уменьшение отрицательной электростатической энергии, как можно видеть из рис. 3, *d*. В нашем расчете в случае вакансии на стронции сегнетоэлектрическое состояние возникает при допировании титаната стронция ионами скандия и возможно при допировании ионами индия. Кроме того, при допировании индием также возможна ситуация свободного вращения вектора поляризации. Как видно из рис. 6, *b*, в примесном кристалле ( $Sr_{0.833}In_{0.167}TiO_3$ ) энергии всех трех фаз (тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической) близки в широком интервале амплитуд смещения ионов, и на энергетических поверхностях (рис. 7) наблюдаются „долины“ минимальной энергии при амплитудах  $U = \sqrt{U_x^2 + U_y^2} \approx 0.45 \text{ \AA}$  и  $U = \sqrt{U_x^2 + U_y^2 + U_z^2} \approx 0.48 \text{ \AA}$  (спонтанная поляризация  $P \approx 0.27 \text{ C/m}^2$ ). Для примесей  $La^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  сегнетоэлектрический переход маловероятен.

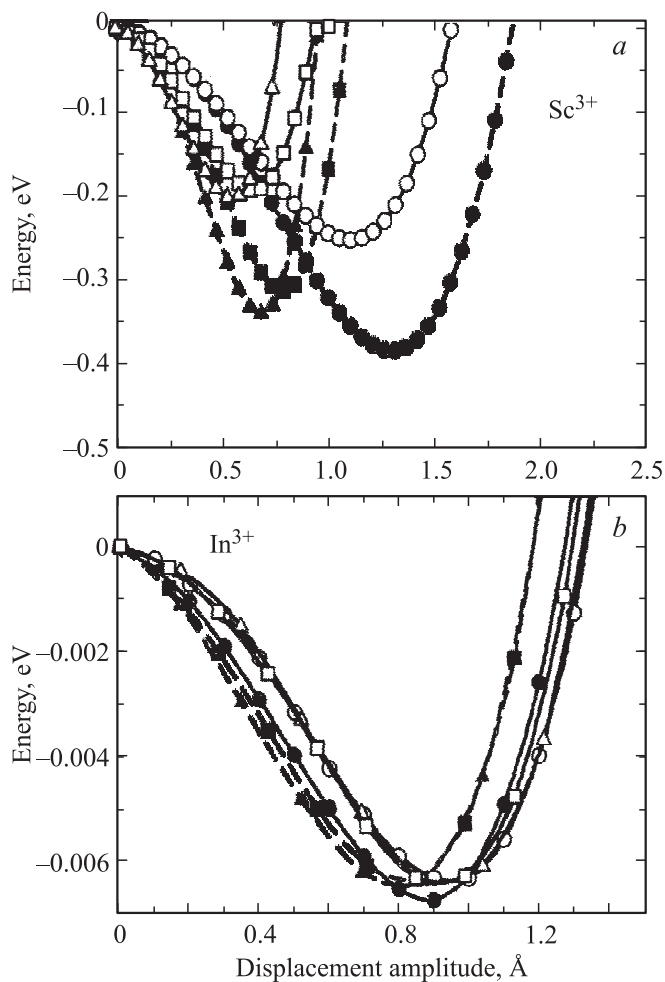


**Рис. 6.** Зависимости полной энергии от амплитуды смещения ионов ( $x = 0.25$ ) для различных типов трехвалентных примесей ( $a - \text{Sc}^{3+}$ ,  $b - \text{In}^{3+}$ ,  $c - \text{La}^{3+}$ ,  $d - \text{Bi}^{3+}$ ) и разных механизмов зарядовой компенсации: формирование вакансии в позиции титана (темные символы), формирование вакансии в позиции стронция (светлые символы). Круги — смещение вдоль [100], квадраты — вдоль [110], треугольники — вдоль [111]. На вставках (части  $c$  и  $d$ ) данные зависимости показаны для малых амплитуд смещения.



**Рис. 7.** Энергетические поверхности для  $(\text{Sr}_{0.833})_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{TiO}_3$  (вакансия в позиции стронция) с сегнетоэлектрическими искажениями.  $a$  — комбинация смещений вдоль направлений [100] и [010];  $b$  — комбинация смещений вдоль направлений [110] и [001].  $U_x$ ,  $U_y$  и  $U_z$  — амплитуды смещений ионов вдоль соответствующих осей.





**Рис. 8.** Зависимость полной энергии от амплитуды смещения ионов в случае сегнетоэлектрических искажений без учета „поворота“ октаэдра (темные символы) и с учетом „поворота“ октаэдра (светлые символы). *a* —  $Sr_{0.75}Sc_{0.25}Ti_{0.9375}O_3$ , *b* —  $(Sr_{0.833})_{0.75}In_{0.25}TiO_3$ . Искажения вдоль направлений [100], [110] и [111] показаны кружками, квадратами и треугольниками соответственно.

Как отмечалось выше, чистый  $SrTiO_3$  имеет антиферродисторсионную нестабильность. Известно [14], что антиферродисторсионные искажения могут привести к частичному или полному подавлению сегнетоэлектрической нестабильности. Для проверки этой возможности здесь в приближении „среднего“ кристалла рассчитаны зависимости энергии от амплитуд „поворота“ кислородного октаэдра во всех обсуждаемых соединениях. Во всех соединениях такие антиферродисторсионные искажения оказываются энергетически выгодными, однако глубина энергетического минимума, связанная с ними, значительно меньше, чем энергия сегнетоэлектрических искажений. Для примера эта ситуация проиллюстрирована для соединений  $Sr_{0.75}Sc_{0.25}Ti_{0.9375}O_3$  и  $(Sr_{0.833})_{0.75}In_{0.25}TiO_3$  на рис. 8. На этом же рисунке показана зависимость полной энергии примесных кристаллов от амплитуды смещения по собственному

вектору сегнетоэлектрической моды в фазе, где кислородный октаэдр был „повернут“ на угол, соответствующий энергетическому минимуму. Наиболее сильно антиферродисторсионное искажение влияет на соединения со скандием, где глубина энергетического минимума уменьшается более чем на 30%. Влияние антиферродисторсионных искажений на составы с другими типами примесей незначительно, как это можно видеть из рис. 8 на примере  $(Sr_{0.833})_{0.75}In_{0.25}TiO_3$ .

#### 4. Заключение

В рамках обобщенной модели ионного кристалла вычислены динамика решетки и сегнетоэлектрическая нестабильность в допированных соединениях  $Sr_{1-x}A_xTi_{1-x/4}\square_{x/4}O_3$  и  $Sr_{1-y}A_{2y/3}\square_{y/3}TiO_3$ , где  $A$  —  $Sc^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ . Для расчета сегнетоэлектрической нестабильности в этой работе использовано приближение, отличное от приближения виртуального кристалла. Мы считаем, что приближение виртуального кристалла занижает кулоновские и дипольные взаимодействия в кристаллах, допированных гетеровалентной примесью, особенно важных при изучении сегнетоэлектрических искажений. Такая недооценка приводит к тому, что виртуальный кристалл не обнаруживает сегнетоэлектрического состояния. На основании нашего расчета мы установили, что сегнетоэлектрическая фаза выгодна во всех рассматриваемых составах. Глубина энергетического минимума в сегнетофазе зависит как от типа примесного иона, так и от механизма зарядовой балансировки. Минимум более глубокий при допировании  $SrTiO_3$  легкими ионами скандия, при увеличении номера иона примеси в Периодической таблице глубина энергетического минимума уменьшается. Также глубина энергетического минимума в полярной фазе становится меньше при образовании вакансии в позиции иона стронция вместо позиции титана. В какой-то степени такое уменьшение объясняется более сильным притягивающим взаимодействием ионов кислорода и титана при образовании вакансии на стронции.

С нашей точки зрения, наиболее важным результатом расчета является непрерывный минимум на энергетической поверхности, полученный для некоторых рассмотренных соединений: для  $SrTiO_3$ , допированного ионами  $La^{3+}$ , в случае образования вакансии в позиции титана и  $SrTiO_3$ , допированного ионами  $In^{3+}$ , в случае образования вакансии в позиции стронция при концентрации  $x = 0.25$ . Наличие такого энергетического минимума может приводить к безбарьерному вращению вектора поляризации в сегнетоэлектрической фазе, что может иметь важное значение для практического применения сегнетоэлектрических материалов. Однако крайне желательна экспериментальная проверка полученного результата.

В дополнение к сегнетоэлектрической нестабильности  $SrTiO_3$ , допированный трехвалентными ионами, имеет

нестабильности, связанные с поворотами кислородных октаэдров. Во всех рассмотренных соединениях влияние антиферродисторсионных искажений на сегнетоэлектрическую неустойчивость пренебрежимо мало, за исключением составов, допированных ионами  $\text{Sc}^{3+}$ .

## Список литературы

- [1] E. Dagotto. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds series. Springer Series in Solid State Science. Springer (2003). V. 136.
- [2] Colossal magnetoresistive manganites. Ed. T. Chatterji. Kluwer Academic Publ. (2004).
- [3] A. Kerfah, K. Taibi, A. Guehrai-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez. Solid State Sci. **8**, 613 (2006).
- [4] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, R. West. Int. J. Inorg. Mater. **3**, 1205 (2001).
- [5] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Hehlen, E. Curtens. Europhys. Lett. **50**, 688 (2000).
- [6] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, E.A. Tarakanov, P.P. Symikov. Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).
- [7] Chen Ang, Zhi Yu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. Phys. Rev. B **57**, 7403 (1998).
- [8] D.W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel. J. Appl. Phys. **41**, 2828 (1970).
- [9] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 1145 (2004).
- [10] L. Bellaiche, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **61**, 7877 (2000).
- [11] A. Mokhtari. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 436 213 (2007).
- [12] L. Bellaiche, A. Garcia, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **64**, 060 103-1 (2001).
- [13] S.M. Nakhmanson, I. Naumov. Phys. Rev. Lett. **104**, 097 601-1 (2010).
- [14] S.M. Nakhmanson. Phys. Rev. B **78**, 064 107 (2008).