

## О природе сегнетоэлектричества в твердых растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

© О.Е. Квятковский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kvyatkovskii@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2001 г.)

В рамках неэмпирического метода МО LCAO Хартри–Фока–Рутаана выполнены кластерные расчеты формы локального адиабатического потенциала для примесного атома в позиции  $A$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Zn}$ ), а также для атома  $\text{Nb}$  и для атома кислорода в цепочке  $\text{Ta-O-Nb}$  в  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Для сравнения выполнены аналогичные расчеты формы локального адиабатического потенциала для атома в подрешетке  $A$  в кубических перовскитах  $\text{ATiO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ), для атомов  $\text{K}$  и  $\text{Ta}$  в  $\text{KTaO}_3$ , а также для атома  $\text{Li}$  в  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ . Результаты расчетов показывают, что во всех рассматриваемых случаях кроме примесей  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Li}$  примесные атомы движутся в одноямных потенциалах и соответствующие твердые растворы являются сегнетоэлектриками типа смещения. Найдено, что атомы  $\text{Zn}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Mg}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  являются нецентральными, как и атом  $\text{Li}$  в  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ , т.е. движутся в многоямном локальном потенциале. Предложено объяснение рамановского рассеяния света 1-го порядка, наблюдаемого в параэлектрической фазе рассматриваемых твердых растворов с центральными примесями. В рамках теории мягкой сегнетоэлектрической моды в приближении виртуального кристалла выполнены расчеты критической концентрации  $x_c$  для твердых растворов  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$  типа смещения. Вычисленные значения  $x_c$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16919 и 01-02-17801) и гранта NWO 16-04-1999.

В последние годы большой интерес проявляется к квантовым параэлектрикам  $\text{SrTiO}_3$  (STO) и  $\text{KTaO}_3$  (KTO) [1–4] и к твердым растворам на их основе [1–6]. При нормальных условиях STO и KTO являются виртуальными сегнетоэлектриками. Обладая аномальными диэлектрическими свойствами в области низких температур, они остаются параэлектриками вплоть до 0 К [7,8] благодаря квантовым эффектам [9–11], а в STO благодаря также искажению кубической структуры ниже температуры структурного фазового перехода (105 К) [12]. Диэлектрические свойства STO и KTO аналогичны свойствам параэлектрической фазы реальных сегнетоэлектриков со структурой перовскита ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$ ): имеется мягкая инфракрасно-активная поперечная оптическая (ТО) мода, частота которой,  $\omega_f$ , стремится к нулю при понижении температуры [12,13], и наблюдается аномальный рост диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при  $T \rightarrow 0$  К [7,8]. Однако ниже 40 К в STO и 30 К в KTO происходит насыщение роста  $\epsilon(T)$  и убывания  $\omega_f^2(T)$ . В результате мягкая мода остается устойчивой до 0 К, а  $\epsilon(T)$  достигает значений  $\epsilon_a = 41900$  и  $\epsilon_c = 9380$  в STO [14],  $\epsilon = 3800$  в KTO [15], слабо изменяясь в непосредственной близости к 0 К [7,8].

Благодаря близости STO и KTO к сегнетоэлектрическому состоянию уже слабое допирование изоэлектронными примесями приводит к низкотемпературному фазовому переходу в сегнетоэлектрическое состояние или в полярную фазу стекольного типа [1–6,16–19]. Существует критическая концентрация  $x_c$ , выше которой на температурной зависимости диэлектрической

проницаемости появляется максимум при температуре  $T_m$ , которую идентифицируют как температуру фазового перехода  $T_C$ . В  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) [20],  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$ ) [5,6,21–27] и  $\text{SrTi}({}^{16}\text{O}_{1-x}{}^{18}\text{O}_x)_3$  [17] температура перехода вблизи  $x_c$  зависит от концентрации по закону  $T_C(x) = A(x - x_c)^{1/2}$  в соответствии с предсказаниями теории для низкотемпературных сегнетоэлектриков типа смещения [10,11,18,28–30].

В случае изотопических примесей как природа упорядоченного состояния в  $\text{SrTi}({}^{16}\text{O}_{1-x}{}^{18}\text{O}_x)_3$  [16,17], так и механизм фазового перехода [18,19] поняты достаточно хорошо. Однако в квантовых параэлектриках, допированных неизотопическими примесями, механизм индуцированного фазового перехода и природа упорядоченного полярного состояния до сих пор остаются неясными. В ряде работ фазовый переход идентифицируется как сегнетоэлектрический типа смещения [20,21,31], в то время как в работах [32,33] сделан вывод о стеклоподобном характере низкотемпературной фазы в KTN. В работе [34] показано, что упорядочение в KTN имеет дальний порядок. В работах [35–37] фазовый переход в слабо допированном  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  интерпретируется как размытый сегнетоэлектрический переход перколяционного типа, связанный с наличием сегнетоэлектрических микрообластей (FMR), индуцированных примесями  $\text{Ca}$  в сильно поляризуемой матрице [38]. В работах [23,26] найдено, что упорядоченное состояние в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  является стеклоподобным при  $x_g = 0.0027 < x < x_c = 0.035$  и сегнетоэлектрическим (с дальним порядком) при  $x > x_c = 0.035$ . Похожая ситуация имеет место в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  [27].

Для объяснения природы FMR, особенностей диэлектрических свойств [32], экспериментов по рассеянию света [39] и изучению тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS) [40] часто используется модель нецентрального примесного иона, движущегося в многоямном потенциале. В работах [41,42] было показано, что в допированных виртуальных (incipient) сегнетоэлектриках с нецентральными примесями важную роль в формировании состояния системы в области низких температур играет взаимодействие между дипольными моментами примесных ионов через мягкую полярную ТО моду. В зависимости от концентрации примесей это взаимодействие может приводить как к образованию фазы дипольного стекла, так и к переходу в сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком [2,42]. В этом случае можно говорить о фазовом переходе типа порядок–беспорядок в системе примесных ионов в сильно поляризуемой среде. Наличие у локального потенциала примеси нескольких смещенных из узла решетки эквивалентных минимумов, разделенных энергетическими барьерами, дает очевидный релаксационный механизм для описания наблюдаемого во многих случаях стеклоподобного поведения [23,27,32,33,43]. И наконец, наличие нецентральных примесей дает очевидный механизм возникновения FMR.

Если же примесный ион занимает (в среднем) центральное положение в узле решетки и движется в одноямном потенциале, следует говорить, скорее, о фазовом переходе типа смещения в случайном поле примесных центров. Таким образом, вопрос о форме локального потенциала для примесного атома является принципиальным для понимания природы явлений, наблюдаемых в допированных квантовых параэлектриках.

В работе [43] утверждается, что само существование нецентральных примесей в рассматриваемых соединениях является несомненным. Однако в настоящее время достоверно установлена лишь нецентральность иона  $\text{Li}^+$  в  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  (KTL) [1,2,44]. Нецентральность  $\text{Li}^+$  в KTL можно предполагать, основываясь на значительной разнице в размерах  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  [45]. В остальных случаях имеются определенные сомнения в нецентральном положении примеси [46]. Так, ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , замещающие ион  $\text{Sr}^{2+}$  в STO, движутся, скорее всего, в одноямном потенциале, имея большие размеры, чем  $\text{Sr}^{2+}$  [45]. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  имеют меньшие размеры, чем  $\text{Sr}^{2+}$  [45]. Однако трудно судить достоверно о форме локального потенциала для ионов примеси, основываясь лишь на эмпирических оценках размеров ионов. Что касается KTN, то ионы  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  имеют одинаковые ионные радиусы в пределах точности определения этих эмпирических величин [45]. Во многих работах, посвященных этому соединению, начиная с работы Якоби [39], предлагаемая интерпретация экспериментальных результатов основана на предположении о нецентральном положении Nb. Однако вывод о нецентральности Nb основан на косвенных данных в том смысле, что возможно другое объяснение наблюдаемого явления.

Прямое изучение локального потенциала для атома Nb в KTN, основанное на данных  $^{93}\text{Nb}$  ЯМР [47], показывает, что Nb движется в одноямном локальном потенциале [47], в то время как анализ данных  $^7\text{Li}$  ЯМР для KTL показывает, что Li в KTL является нецентральным ионом и движется в многоямном потенциале [48].

Рассматриваемый вопрос тесно связан с вопросом о наличии структурного беспорядка в чистых перовскитах. В ряде работ [49–53] для объяснения экспериментальных результатов предполагалось, что атомы Ti и Nb в кубической фазе  $\text{BaTiO}_3$  (BTO),  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) и  $\text{KNbO}_3$  (KNO) смещены из центрального положения в узле решетки и движутся в многоямном локальном потенциале. Хотя результаты экспериментов [49] по аномальному диффузному рассеянию рентгеновских лучей в перовскитах могут быть объяснены особенностями фононного спектра перовскитов [54–57], остаются результаты других экспериментов, например, по неупругому рассеянию света [51] и XAFS [53], интерпретация которых на языке теории делокализованных коллективных возбуждений (фононов) в настоящее время отсутствует.

В данной работе предлагается решение вопроса о локальной структуре допированных и чистых перовскитов, основанное на прямых неэмпирических расчетах локального потенциала для примесных атомов в STO: X ( $X = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) и в KTO: X ( $X = \text{Li}, \text{Nb}$ ), а также для атомов в узлах A и B в чистых перовскитах BTO, STO,  $\text{CaTiO}_3$  (CTO), PTO, KNO и KTO. Обсуждается вопрос о причинах наблюдаемого в параэлектрической фазе STO:Ca и KTN рамановского рассеяния света 1-го порядка. В разделе 2 рассмотрен также подход к описанию статических свойств твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_4$  и  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  с центральными примесями в рамках теории мягкой сегнетоэлектрической моды в приближении виртуального кристалла.

## 1. Локальные потенциалы для атомов в перовскитах

Как уже упоминалось, для правильного описания ряда свойств соединений со структурой перовскита и твердых растворов на их основе необходимо знать форму локального адиабатического потенциала для атомов матрицы и для примесных атомов. Для атомов B-типа и атомов кислорода в чистых перовскитах кластерные ab initio расчеты были выполнены в [58,59]. В работе [44] были выполнены ab initio расчеты локального потенциала для примесного атома Li (иона  $\text{Li}^+$ ) в  $\text{KTaO}_3:\text{Li}$  (KTL). В данной работе выполнены кластерные ab initio расчеты локального адиабатического потенциала для атомов K, Ta и кислорода в KTO и для атомов A-типа в STO, BTO, KNO, а также для примесных атомов Ba, Ca, Mg, Cd и Zn в STO и для атомов Li в KTL и Nb в KTN.

1.1. Кластерная модель и метод расчета полной энергии. Для нахождения локального адиабатического потенциала для атома, находящегося в некотором узле решетки, необходимо выполнить расчеты

полной энергии кристалла как функции смещения атома из равновесного положения в узле,  $\Delta E(\eta)$ , при условии, что остальные атомы находятся в своих равновесных позициях в кубической решетке перовскита. Наиболее подходящим для неэмпирических расчетов свойств точечных дефектов в кристаллах является метод суперъядер [44,60,61] и квазимолекулярный кластерный метод [58,59].<sup>1</sup> В данной работе используется подход, описанный в [58,59], в рамках которого выделяется содержащий интересующий нас атом фрагмент кристалла, который обеспечивает правильное описание химической связи и точечной симметрии. Затем этот фрагмент моделируется квазимолекулярным кластером с геометрией кристаллического фрагмента.

Для атома в узле *B* минимальным кластером, воспроизводящим химическую связь и локальные (определяемые этой связью) свойства, является октаэдрический кластер  $(BO_6)^{n-}$  (кластер I). Следующий по сложности подходящий по симметрии кластер для атома *B*-типа состоит из семи октаэдров: центрального  $(B'O_6)$  и шести соседних  $(BO_6)$ , каждый из которых имеет общий атом кислорода с центральным октаэдром. Этот кластер содержит также восемь атомов *A*-типа, расположенных в вершинах кубической примитивной ячейки. Для уменьшения заряда кластера на оборванные связи *O-B* добавлены атомы водорода на расстоянии 1 Å. В результате получают положительно заряженные кластеры  $[B'O_6A_8B_6(OH)_{30}]^{n+}$ , где  $n = 2$  для ВТО, СТО, СТО, РТО и  $n = 1$  для КНО и КТО (кластер VII).

Для атома в узле *A* формально минимальным является кластер  $(AO_{12})^{n-}$ . Однако фактически этот кластер не дает корректного описания локального потенциала для атома *A*. Поэтому в качестве минимального кластера для атома *A* будем рассматривать следующий по сложности кластер, который содержит семь атомов *A*-типа (*A'* в центре кластера и шесть *A* на осях 4-го порядка) и восемь октаэдров  $(BO_6)$  с атомами *B*-типа, расположенными на осях 3-го порядка в вершинах кубической ячейки. Для уменьшения заряда кластера на оборванные связи *O-B* добавлены атомы водорода на расстоянии 1 Å. В результате получают отрицательно заряженные кластеры  $[A'O_{12}A_6B_8(OH)_{24}]^{n-}$ , где  $n = 2$  для ВТО, СТО, СТО, РТО и  $n = 1$  для КНО и КТО (кластер VIII). В случае твердого раствора со структурой перовскита  $AB_{1-x}B'_xO_3$  для атома кислорода минимальным является кластер из двух октаэдров  $(BO_6)$  и  $(B'O_6)$ , имеющих общий атом кислорода. Этот кластер содержит также четыре атома *A*-типа (Ca, Sr, Ba, Pb или K) в вершинах грани кубической ячейки, перпендикулярной цепочке *B-O-B'*, а для уменьшения заряда кластера на оборванные внешние связи *O-B* добавлены атомы водорода на расстоянии 1 Å от атома кислорода. В результате получается положительно заряженный кластер  $[OBV'A_4(OH)_{10}]^{n+}$ , где  $n = 2$  для КНО и КТО (кластер II).

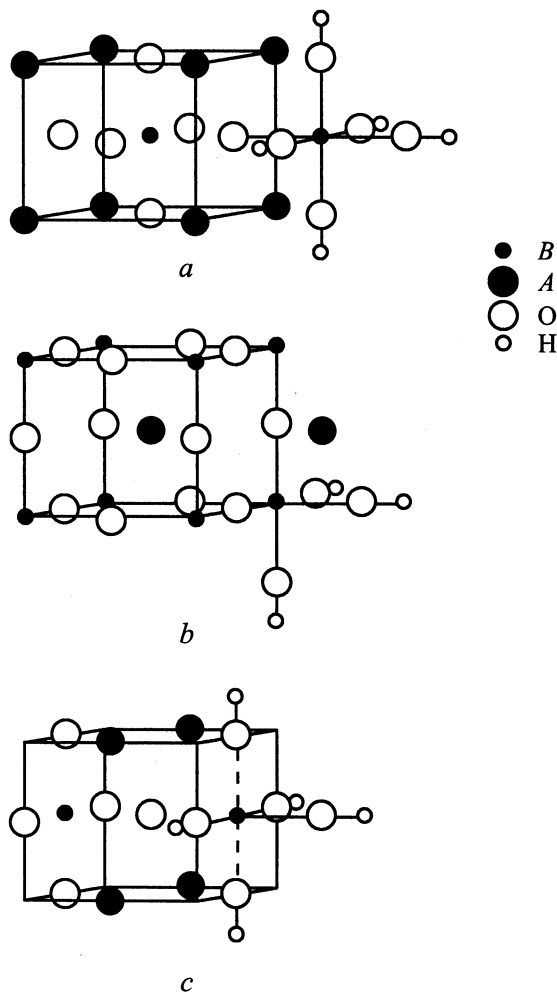


Рис. 1. Основной и дополнительный фрагменты кластеров VII (a), VIII (b) и II (c).

Опишем способ построения кластеров. Основными фрагментами являются примитивные кубические ячейки для структуры перовскита  $ABO_3$ , центрированные на соответствующем атоме: на атоме *B*-типа для кластера VII (рис. 1, a), на атоме *A*-типа для кластера VIII (рис. 1, b) и на атоме кислорода для кластера II (рис. 1, c). Каждый из кластеров содержит также дополнительные фрагменты, один из которых для каждого кластера также изображен на рис. 1. Полное число дополнительных фрагментов определяется симметрией кластера: шесть групп  $Ti(OH)_5$  в кластере VII, восемь групп  $(OH)_3$  и шесть атомов *A*-типа в кластере VII, две группы  $H_4OH$  в кластере II.

Локальный потенциал по определению есть разность полных энергий кристалла для искаженной и неискаженной конфигураций

$$\Delta E(\eta) = E(\eta) - E_0, \quad (1)$$

где  $\eta$  — смещение центрального атома из узла решетки. При расчетах использована аппроксимация

<sup>1</sup> Имеется также метод квантовых кластеров, внедренных в кристаллическую решетку [62]. Однако этот метод, строго говоря, является полумэмпирическим.

$\Delta E(\eta) \approx \Delta E^{cl}(\eta)$ , где  $E^{cl}(\eta)$  — полная энергия соответствующего кластера. Расчеты полной энергии и одноэлектронных свойств кластеров проводились в рамках неэмпирического метода MO LCAO SCF Хартри–Фока–Рутаана [63] с использованием версии PC GAMESS [64] комплекса квантово-химических программ GAMESS (US) [65]. Влияние корреляционных эффектов (для простых октаэдрических кластеров) учитывалось в рамках теории возмущений Моллера–Плесета (MP2) [65]. Расчеты были выполнены с использованием следующих наборов атомных базисных функций: для атомов кислорода — базисные наборы TZV (10s6p)/[5s3p] [66,65] с поляризуемыми  $d$ -функциями [67]; для атомов водорода — базисный набор DZV Данинга–Хэя [65], для атомов Ti и Nb базисные наборы (13s7p5d) и (14s8p7d) соответственно из работы [68]. Для атомов Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd и Zn в центре кластеров VIII, а также для атома Ta в центре кластеров I и VII использованы базисные наборы WTBS [69]. Для атомов Li, Mg, Ca и Zn в позиции  $A'$  были также использованы базисные наборы Roos ADZ ANO [70]. Для остальных атомов K, Ca, Sr, Ba, Pb в кластерах VIII, а также для атомов Ta в кластерах VII был использован эффективный остоновый потенциал с соответствующими базисными наборами для валентных орбиталей [71]. Базисные наборы WTBS и Roos ADZ ANO и информация о них получены из [72].

1.2. Чистые перовскиты. Рассмотрим кристалл, в котором из центрального положения равновесия (в узле решетки) смещен лишь один атом, принадлежащий, например,  $s$ -й подрешетке. Определим локальные силовые постоянные  $k^{loc}(s)$  как коэффициенты при квадратичных членах разложения полной энергии кристалла по степеням смещений  $\eta_i(s)$  этого атома

$$\Delta E(\eta) = E(\eta) - E(0) = \frac{1}{2} k^{loc}(s) \eta_i \eta_j + \mathcal{O}(\eta^4), \quad (2)$$

где второе слагаемое в правой части включает ангармонические члены разложения  $\Delta E$ .<sup>2</sup> Согласно (2)  $k^{loc} = 2\Delta E(\eta)/\eta^2|_{\eta \rightarrow 0}$  (линейные члены разложения в (2) отсутствуют по соображениям симметрии).

В табл. 1 представлены результаты кластерных ab initio расчетов локальных силовых постоянных  $k^{loc}(s)$  для атомов B- и A-типов в кубических перовскитах STO, STO, BTO, PTO, KNO и KTO. Видно, что все  $k^{loc}$  велики по сравнению с атомной силовой постоянной для перовскитов  $k_{at} = e^2/r_0^3 \approx 2 \text{ eV/\AA}^2$ , где  $r_0 \approx 2 \text{ \AA}$  является длиной связи B–O, а также по сравнению с  $k^{loc}$  для катионов в типичных ионных кристаллах [58]. Наибольших значений  $k^{loc}$  достигают в оксидах тантала,

<sup>2</sup> В отличие от соответствующей сдвигу  $s$ -й подрешетки как целого оптической силовой постоянной  $k(s)$ , на величину которой в перовскитах оказывает существенное влияние дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие [59], локальная силовая постоянная  $k^{loc}(s)$  содержит вклады лишь близкодействующих взаимодействий, т.е.  $k^{loc}(s) = k^{sr}(s)$ . Для решетки с одним смещенным атомом вклад диполь-дипольного взаимодействия в возвращающую силу убывает с расстоянием  $R$  как  $R^{-6}$ . Вклад от энергии Маделунга в  $k^{loc}(s)$  для узлов A и B в кубических перовскитах равен нулю.

**Таблица 1.** Локальные (определяемые близкодействием) силовые постоянные  $k^{loc}$  для атомов в узлах A и B для соединений со структурой перовскита  $ABO_3$  по результатам кластерных ab initio расчетов

Соединение	Атом	Кластер	$k^{loc}$ , eV/\AA <sup>2</sup>	$a_0$ , \AA
CaTiO <sub>3</sub>	Ca Ti	VIII	7.6	3.8367
		I	32.2 (29.4)	
		VII	32.0	
SrTiO <sub>3</sub>	Sr Ti	VIII	13.5	3.905
		I	28.6 (26.0)	
		VII	28.5	
BaTiO <sub>3</sub>	Ba Ti	VIII	15.9	3.996
		I	24.5 (22.2)	
		VII	23.9	
PbTiO <sub>3</sub>	Pb Ti	VIII	6.8	3.970
		I	25.6 (23.2)	
		VII	20.1	
KTaO <sub>3</sub>	K Ta	VIII	7.0	3.9845
		I	43.7 (43.4)	
		VII	39.0	
KNbO <sub>3</sub>	K Nb	VIII	6.4	4.0214
		I	35.7 (35.7)	
		VII	30.6	

Примечание. В скобках приведены значения с учетом корреляционных поправок в  $k^{loc}$ . Значения  $k^{loc}(B)$  для STO, BTO, PTO и KNO взяты из работы [59]. Данные для постоянной решетки  $a_0$  взяты из [73] (для KTO из [15]).

**Таблица 2.** Силовые постоянные  $k^{loc}$  для атомов  $A'$  в соединениях  $ABO_3:A'$  со структурой перовскита и для атомов Nb в  $KTaO_3:Nb$  по результатам неэмпирических кластерных расчетов

Соединение	Кластер	$k^{loc}$ , eV/\AA <sup>2</sup>
STO:Ca	VIII	6.4
STO:Ba	VIII	19.4
STO:Pb	VIII	8.6
STO:Cd	VIII	3.6
STO:Mg	VIII	$\lesssim 0$
STO:Zn	VIII	$\lesssim 0$
KTO:Li	VIII	$\lesssim 0$
KTO:Nb	VII	35.3

ниобия и титана, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии ковалентности связи B–O на устойчивость центрального положения этих атомов в кислородном октаэдре  $(BO_6)^{n-}$  [59]. Эти результаты указывают на то, что часто используемое при интерпретации экспериментов по XAFS [40,53] и неупругому рассеянию света [51] предположение о нецентральности атомов B-типа в параэлектрической фазе сегнетоэлектриков со структурой перовскита является, по-видимому, ошибочным.

1.3. Допированные перовскиты. В табл. 2 представлены результаты кластерных ab initio расчетов

**Таблица 3.** Локальные силовые постоянные  $k^{loc}$  для атомов  $A'$  в соединениях  $ABO_3:A'$  по результатам неэмпирических кластерных расчетов (кластер VIII) для двух базисных наборов для примесного атома  $A'$  (WTBS [69] и Roos ADZ ANO [70])

Соединение	$k^{loc}$ , $eV/\text{Å}^2$	
	WTBS	Roos ADZ ANO
STO:Ca	6.4	5.4
STO:Mg	0.25	-0.31
STO:Zn	-0.16	-0.56
KTO:Li	0.004	-0.24

силовых постоянных  $k^{loc}$  для примесных атомов Ca, Ba, Pb и Cd, замещающих атом Sr в STO, и для примесного атома Nb, замещающего атом Ta в KTO. Сравним  $k^{loc}$  из табл. 2 для атома, выступающего в роли примеси, и из табл. 1 для того же самого атома в растворенной компоненте твердого раствора: Ca в STO:Ca и CTO, Ba в STO:Ba и BTO, Pb в STO:Pb и PTO, Nb в KTN и KNO. Видно, что соответствующие  $k^{loc}$  имеют близкие значения, а имеющиеся различия обусловлены в первую очередь различием в постоянных решетки матрицы и растворенной компоненты. Согласно результатам, представленным в табл. 2, примесные атомы в этих твердых растворах движутся в одноямяном потенциале, т.е. являются центральными примесями. Особенно интересной является ситуация для примеси Nb в  $KTaO_3$ . В противоположность часто высказываемому утверждению о нецентральности примеси Nb в  $KTaO_3$  [39,40], расчеты показывают (табл. 2 и 1), что примесному атому Nb тесно в решетке  $KTaO_3$ .<sup>3</sup> Таким образом, STO:Ca, STO:Ba, STO:Pb, STO:Cd и KTN можно рассматривать как сегнетоэлектрики типа смещения (для краткости — твердые растворы типа смещения).

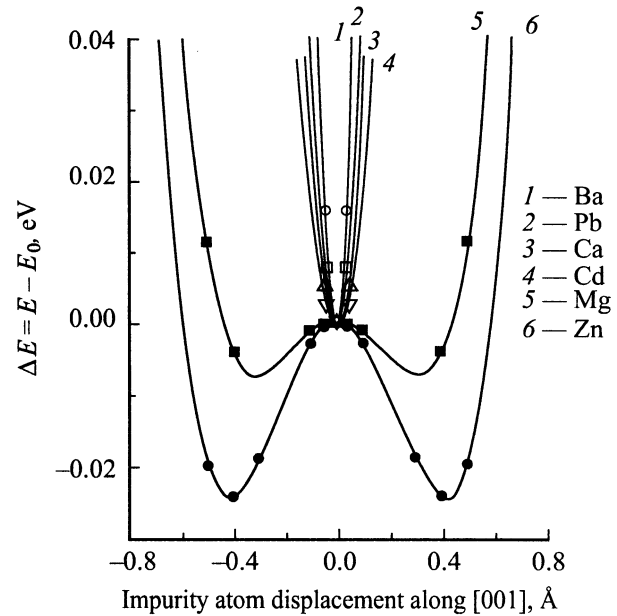
Совершенно иная ситуация имеет место для материалов, допированных атомами Mg, Zn и Li (табл. 2 и 3). Гармонические силовые постоянные  $k^{loc}$  для примесных атомов Mg, Zn и Li малы ( $|k^{loc}| \lesssim 0.5 eV/\text{Å}^2$ ) и отрицательны, как показывают аккуратные расчеты с использованием больших базисных наборов [70] для примесных атомов.<sup>4</sup> Это означает, что примеси Mg, Zn в STO и Li в KTO являются нецентральными и движутся в многоямном локальном потенциале, форма которого в направлении [001] представлена на рис. 2 и 3. В приближении Хартри-Фока смещение из центрального положения  $\eta_{min}$  и соответствующий выигрыш в энергии  $\Delta E_{min}$  составляют  $0.32 \text{ Å}$  и  $7 \text{ meV}$  для STO:Mg,  $0.41 \text{ Å}$  и  $24 \text{ meV}$  для STO:Zn,  $0.63 \text{ Å}$  и  $22 \text{ meV}$  для KTL.

Эти результаты имеют в основном качественный характер, демонстрируя нецентральное положение приме-

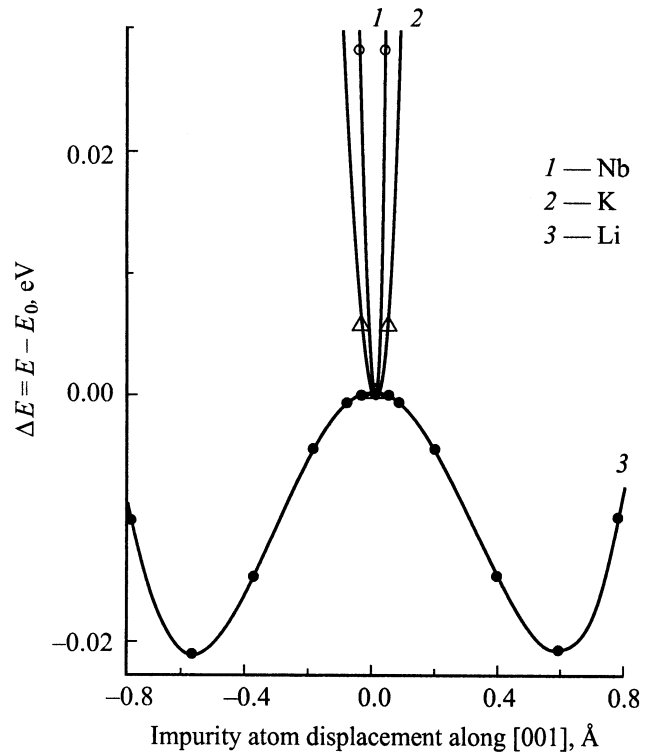
<sup>3</sup> Расчеты показывают, что ангармонический вклад в локальный потенциал положителен и практически не влияет на форму потенциала вплоть до  $\eta \approx 0.2 \text{ Å}$ .

<sup>4</sup> Базисные поправки к  $k^{loc}$  существенны лишь при  $|k^{loc}| \lesssim 1 eV/\text{Å}^2$  и малы при  $|k^{loc}| \gg 1 eV/\text{Å}^2$ , как это видно из результатов для  $k^{loc}$  в STO:Ca (табл. 3).

сей Mg, Zn в STO и Li в KTO. Вследствие малости  $k^{loc} \lesssim 1 eV/\text{Å}^2$  значения параметров локального потенциала могут заметно измениться в сторону увеличения  $|k^{loc}|$ ,  $\eta_{min} \propto |k^{loc}|^{1/2}$  и  $\Delta E_{min} \propto |k^{loc}|^2$  как при учете вклада электронных корреляций, так и при учете



**Рис. 2.** Локальный адиабатический потенциал для примесных атомов Ca, Ba, Pb, Cd, Mg и Zn в STO.

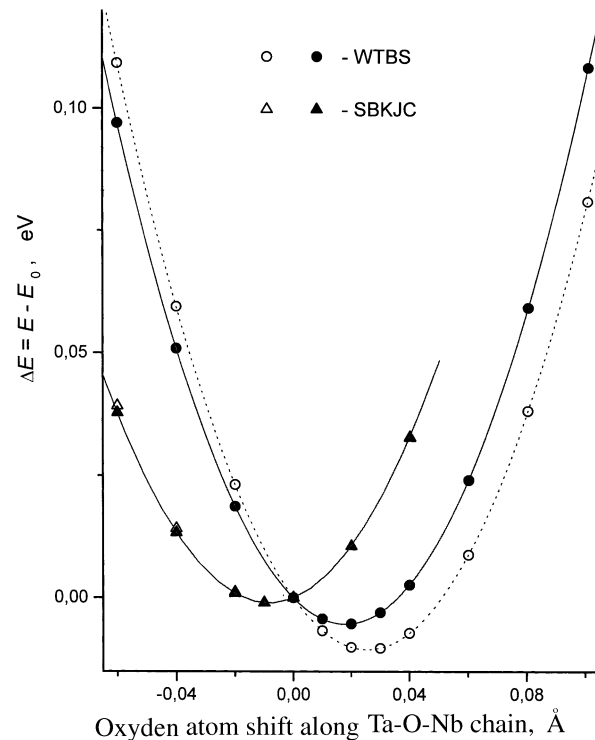


**Рис. 3.** Локальный адиабатический потенциал для атома K и для примесных атомов Nb, Li в KTO.

структурной релаксации окружения примесного атома. В то же время при  $k^{\text{loc}} \gg 1 \text{ eV/\AA}^2$  влияние электронных корреляций невелико (табл. 1) и их учет, как и учет структурной релаксации окружения примеси, не смогут изменить вывод о центральном положении примесей Ca, Ba, Pb и Cd в STO и Nb в KTO.

Как уже упоминалось, в параэлектрической фазе STO:Ca и KTN наблюдается рамановское рассеяние света 1-го порядка, запрещенное в кубической фазе чистых перовскитов. В работе [39] для объяснения этого явления было высказано предположение о нецентральном положении примесного атома (Nb) в кубической ячейке. Как было показано выше, атом Nb в KTN и атом Ca в STO:Ca занимают центральное положение с симметрией  $O_h$  в параэлектрической фазе. В то же время наличие таких центральных примесных атомов приводит к понижению симметрии для соседних атомов кислорода от  $D_{4h}$  до  $C_{2v}$  в комплексах  $\text{CaO}_{12}$  в STO:Ca и до  $C_{4v}$  в комплексах  $\text{NbO}_6$  в KTN. Это снимает запрет на процессы 1-го порядка в рамановском рассеянии света, учитывая, что атомы кислорода участвуют во всех оптических модах колебаний решетки в перовскитах. Эти рассуждения справедливы и для других твердых растворов с центральными примесными атомами.

Понижение симметрии для атомов кислорода, окружающих примесные атомы, приводит к смещениям атомов кислорода, направленным внутрь или наружу в зависимости от размера примесного иона. Этих соображений недостаточно для определения характера релаксации окружения атома Nb в KTN, поскольку, согласно [45], ионы  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  в октаэдрической координации имеют одинаковые радиусы  $0.6 \text{ \AA}$ . Для определения характера релаксации ближайшего окружения атома Nb в KTN выполнен кластерный ab initio расчет локального потенциала для атома кислорода в цепочке Ta–O–Nb в продольном направлении с использованием кластера II (рис. 1, c). Результаты расчета представлены на рис. 4. Расчет в нерелятивистском приближении с использованием базисного набора WTBS [69] для атомов Nb и Ta показывает, что атом кислорода смещается из центра грани кубической ячейки в сторону атома Nb на  $0.018 \text{ \AA}$  (выигрыш в энергии составляет  $10 \text{ meV}$ ). Учитывая малость рассматриваемого эффекта, а также необходимость учета влияния релятивистских эффектов на электронную структуру Ta, был выполнен также расчет с использованием эффективных остовных потенциалов (ЕСР) для атомов Nb и Ta, учитывающих релятивистские эффекты в рамках уравнения Дирака–Хартри–Фока, с соответствующими базисными наборами для валентных орбиталей (SBKJC) [65,71]. В этом случае атом кислорода смещается из центра грани кубической ячейки в сторону атома Ta на  $0.01 \text{ \AA}$  (выигрыш в энергии составляет  $1 \text{ meV}$ ). На языке ионных радиусов это означает, что в пренебрежении релятивистскими эффектами больший размер имеет ион тантала  $r_{\text{ion}}^{\text{VI}}(\text{Ta}^{5+}) - r_{\text{ion}}^{\text{VI}}(\text{Nb}^{5+}) = 0.036 \text{ \AA}$ . В то же время с учетом релятивистских эффектов при расчете электронной структуры атомов Nb и Ta больший размер имеет



**Рис. 4.** Локальный адиабатический потенциал для атома кислорода в цепочке Ta–O–Nb в KTN вдоль цепочки в нерелятивистском приближении (WTBS) и с учетом влияния релятивистских эффектов на электронную структуру Nb и Ta (SBKJC). Светлыми символами обозначены результаты расчетов в приближении Хартри–Фока (HF), темными символами обозначены результаты расчетов с учетом корреляционных поправок (HF + MP2).

ион ниобия  $r_{\text{ion}}^{\text{VI}}(\text{Nb}^{5+}) - r_{\text{ion}}^{\text{VI}}(\text{Ta}^{5+}) = 0.02 \text{ \AA}$ . Последний результат согласуется с тем фактом, что постоянная решетки в кубической фазе  $\text{KNbO}_3$  примерно на  $0.04 \text{ \AA}$  больше, чем в  $\text{KTaO}_3$  (табл. 1).

## 2. Модель виртуального кристалла

Результаты предыдущего раздела показывают, что разбавленные твердые растворы STO:Ba, STO:Ca (SCT), STO:Pb, STO:Cd и KTN относятся к типу смещения. Это заключение согласуется с тем, что в SCT [35,36] и в KTN [31,74–76] наблюдалась хорошо определенная мягкая сегнетоэлектрическая ТО мода (одномодовое поведение моды согласно терминологии, введенной в [77]). Согласно [31], при данной температуре частота мягкой ТО моды уменьшается с ростом  $x$  и не наблюдается никаких новых низкочастотных мод, связанных с Nb. На температурной зависимости мягкой ТО моды наблюдается минимум при температуре, близкой к  $T_m$  [31,35,36,75,76]. В KTN в минимуме  $\omega_f \approx 7 \text{ cm}^{-1}$  [31,75], что существенно меньше частоты мягкой ТО моды при нулевой температуре в чистом KTO,  $\omega_f(T = 0 \text{ K}) = 20 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Это позволяет говорить о наличии в твердых растворах типа смещения мягкой сегнетоэлектрической моды,

одетой взаимодействием с примесными атомами, т.е. с параметрами, зависящими от концентрации примесей.

Эти факты наводят на мысль, что свободную энергию рассматриваемых твердых растворов типа смещения можно записать в терминах обобщенной силовой постоянной  $k_{f,ss}(T, x)$ , соответствующей мягкой ТО моде смешанного соединения. Тогда, рассматривая амплитуду мягкой ТО моды,  $y_f$ , в качестве параметра порядка, свободную энергию  $F_{ss}$  сегнетоэлектрического твердого раствора типа смещения можно по аналогии с чистым сегнетоэлектриком типа смещения [4,78,79] представить в виде разложения Ландау

$$F_{ss}(y_f, T, x) = \frac{1}{2} k_{f,ss}(T) y_f^2 + F^{ah}(\{y_f\}) - v_0 \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}, \quad (3)$$

где  $F_{ss}^{ah}$  включает ангармонические члены разложения.

В рамках такого подхода зависящая от концентрации примесей температура сегнетоэлектрического фазового перехода,  $T_C(x)$ , является решением уравнения<sup>5</sup>

$$k_{f,ss}(T_C, x) = 0, \quad (4)$$

а критическая концентрация  $x_c$ , определяемая условием  $T_C(x_c) = 0$ , является решением уравнения

$$k_{f,ss}(T_C = 0, x_c) = 0. \quad (5)$$

Для количественной оценки  $x_c$  воспользуемся приближением виртуального кристалла (VC). Рассматриваемые соединения являются твердыми растворами двух изоморфных соединений. Например,  $Sr_{1-x}A_xTiO_3$  можно представить в виде  $(1-x)SrTiO_3 + xATiO_3$  и т.д. В приближении VC твердый раствор рассматривается как идеальный кристалл со средними значениями параметров, определяемых по правилу Вегарда. В рамках приближения VC можно получить простое выражение для критической концентрации  $x_c$  через параметры матрицы (растворителя) и растворенного вещества, которое автоматически учитывает влияние квантовых флуктуаций (нулевых колебаний атомов) на  $x_c$ . Вводя обозначения  $k_m$  и  $k_i$  для силовых постоянных матрицы и примесной (растворенной) компоненты, запишем выражение для  $k_{0,ss} = k_{ss}(T=0)$  как

$$k_{0,ss}(x) = (1-x)k_{0,m} + xk_{0,i}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) находим  $x_c$

$$x_c = \frac{k_{0,m}}{k_{0,m} - k_{0,i}}. \quad (7)$$

Можно также написать выражение для  $x_c$  аналогичное (7) в терминах частот, а не силовых постоянных

$$x_c = \frac{\omega_{0,m}^2}{\omega_{0,m}^2 - \omega_{0,i}^2}. \quad (8)$$

Выражение (8) удобнее, чем (7), при конкретных расчетах, поскольку частоты  $\omega_{0,m}$  являются экспериментально

<sup>5</sup> Обобщенная силовая постоянная является статической (термодинамической) величиной и может обращаться в нуль, даже когда частота соответствующего решеточного возбуждения (в данном случае мягкой ТО моды) остается конечной.

**Таблица 4.** Критическая концентрация  $x_c$  для твердых растворов  $Sr_{1-x}A_xTiO_3$  ( $A = Ca, Ba, Pb$ ) и  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$

Соединение	$x_c$	
	Эксперимент	Теория
$Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$	0.0018 <sup>a</sup>	0.0026–0.0032
$Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$	0.035 (0.0027) <sup>b</sup>	0.0013–0.012
$Sr_{1-x}Pb_xTiO_3$	0.0015 <sup>c</sup>	0.0029–0.0039
$KTa_{1-x}Nb_xO_3$	0.008 <sup>d</sup>	0.01–0.030

<sup>a</sup> – [21], <sup>b</sup> – [22,23,26], <sup>c</sup> – [5,25], <sup>d</sup> – [20]. См. пояснения в тексте.

**Таблица 5.** Гармонические силовые постоянные  $k_h$  и частоты  $\omega_h$  в кубической фазе соединений со структурой перовскита по результатам расчетов из первых принципов

Соединение	$k_h, eV/\text{\AA}^2$	$\omega_h, \text{cm}^{-1}$
$CaTiO_3$	–2.23 <sup>a</sup>	153 <i>i</i> <sup>c</sup>
		140 <i>j</i> <sup>d</sup>
		41 <i>i</i> <sup>c</sup>
		72 <i>i</i> <sup>e</sup>
		178 <i>i</i> <sup>c</sup>
$SrTiO_3$	–0.175 <sup>a</sup>	219 <i>i</i> <sup>f</sup>
		125 <i>i</i> <sup>g</sup>
		144 <i>i</i> <sup>c</sup>
$BaTiO_3$	–3.401 <sup>a</sup>	80 <sup>b</sup>
		61 <i>j</i> <sup>h</sup>
$PbTiO_3$	–2.507 <sup>a</sup>	115 <i>i</i> <sup>j</sup>
		143 <i>i</i> <sup>c</sup>
$KTaO_3$	0.48 <sup>b</sup>	203 <i>i</i> <sup>h</sup>
		147 <i>i</i> <sup>k</sup>
$KNbO_3$	–2.993 <sup>a</sup>	197 <i>i</i> <sup>l</sup>

<sup>a</sup> – [79], <sup>b</sup> – [80], <sup>c</sup> – [83], <sup>d</sup> – [81], <sup>e</sup> – [82], <sup>f</sup> – [84], <sup>g</sup> – [85], <sup>h</sup> – [86], <sup>j</sup> – [87], <sup>k</sup> – [88], <sup>l</sup> – [89].

измеримыми в отличие от соответствующих силовых постоянных. Для  $SrTiO_3$  и  $KTaO_3$  это является существенным обстоятельством из-за необходимости учета вклада нулевых колебаний в этих соединениях, неэмпирические расчеты которого (в отличие от вклада гармонического приближения) пока еще отсутствуют.

В рассматриваемых твердых растворах  $x_c \ll 1$  (табл. 4). Это накладывает ограничения на значения параметров матрицы и примесной компоненты

$$k_{0,i} < 0, \quad \omega_{0,i}^2 < 0 \quad \text{и} \quad k_{0,m} \ll |k_{0,i}|, \quad \omega_{0,m}^2 \ll |\omega_{0,i}|^2.$$

Для рассматриваемых твердых растворов эти условия выполняются достаточно хорошо. В табл. 4 представлены теоретические значения  $x_c$ , найденные с помощью уравнения (8). При расчетах использовались экспериментальные значения  $\omega_{0,m}$  для STO и KTO из работ [12,13]. Для нахождения частот  $\omega_{0,i}$  для примесной компоненты твердого раствора было сделано предположение, что вклад нулевых колебаний в  $\omega_f$  во всех перовскитах примерно одного порядка. Для оценки  $\omega_{2p}$  можно использовать приведенные в [4] значения для STO

( $\omega_{zp} \approx 35.4 \text{ cm}^{-1}$ ) и КТО ( $\omega_{zp} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ). Отсюда, учитывая значения  $\omega_h$ , приведенные в табл. 5, и равенство  $\omega_0^2 = \omega_h^2 + \omega_{zp}^2$  [4], получаем, что в кубической фазе СТО, ВТО, РТО и КНО  $\omega_0^2 \approx \omega_h^2$ . Таким образом, для рассматриваемых твердых растворов можно записать равенство (8) в следующем приближенном виде:

$$x_c \approx \frac{\omega_{0,m}^2}{|\omega_{h,i}|^2} \quad (9)$$

и воспользоваться результатами расчетов из первых принципов для  $\omega_{h,i}$ , приведенными в табл. 5. В последнем столбце табл. 4 приведены диапазоны теоретических оценок  $x_c$ , полученных с помощью формулы (9) с учетом разброса значений  $\omega_h$  из табл. 5.

Найденные теоретические значения критической концентрации достаточно хорошо для такой простой модели описывают экспериментальную ситуацию для всех твердых растворов, кроме СТО:Ва, хотя и дают несколько завышенную оценку  $x_c$ . Возможно, это связано с пренебрежением эффектами взаимной релаксации решеток матрицы и примесной компоненты в твердом растворе.

Подчеркнем, что описание явлений, сопровождающих фазовые переходы в твердых растворах, выходит за рамки данной работы и соответственно за рамки применимости приближения VC. Такое описание требует применения феноменологической теории или теории, основанной на использовании того или иного модельного решеточного гамильтониана [90]. Результаты, полученные в данной работе, являются основанием для выбора подходящего модельного описания.

Автор признателен В.В. Леманову и П.А. Марковину за многочисленные обсуждения работы, а также С.Б. Вахрушеву, Т.Р. Волк и В.А. Трепакову за ряд полезных замечаний.

## Список литературы

- [1] U.T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 5, 405 (1990).
- [2] В.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 4, 993 (1990).
- [3] W. Kleemann. *Int. J. Mod. Phys.* **7**, 13, 2469 (1993).
- [4] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **43**, 8, 1345 (2001).
- [5] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **226**, 133 (1999).
- [6] V.V. Lemanov. In: *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*. Kluwer Academic Publishers (2000). P. 329.
- [7] K.A. Müller, H. Burkard. *Phys. Rev.* **B19**, 7, 3593 (1979).
- [8] S.H. Wemple. *Phys. Rev.* **137**, 5A, 1575 (1965).
- [9] J.H. Barrett. *Phys. Rev.* **86**, 1, 118 (1952).
- [10] А.Б. Речестер. *ЖЭТФ* **60**, 2, 782 (1971).
- [11] Д.Е. Хмельницкий, В.Л. Шнейерсон. *ФТТ* **13**, 3, 832 (1971).
- [12] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Hehlen, E. Curtens. *Europhys. Lett.* **50**, 5, 688 (2000).
- [13] H. Vogt. *Phys. Rev.* **B51**, 13, 8046 (1995).
- [14] H. Uwe, T. Sakudo. *Phys. Rev.* **B13**, 1, 271 (1976).
- [15] G.A. Samara, B. Morosin. *Phys. Rev.* **B8**, 3, 1256 (1973).
- [16] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 17, 3540 (1999).
- [17] M. Itoh, R. Wang, T. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2, 221 (2000).
- [18] O.E. Kvyatkovskii. *Solid State Commun.* **117**, 8, 455 (2001).
- [19] A. Bussmann-Holder, H. Büttner, A.R. Bishop. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, L115 (2000).
- [20] U.T. Höchli, H.E. Weibel, L.A. Boatner. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 18, 1158 (1977).
- [21] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 25, 2289 (1984).
- [22] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **37**, 8, 2476 (1995).
- [23] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev.* **B54**, 5, 3151 (1996).
- [24] P.A. Markovin, V.V. Lemanov, O.Yu. Korshunov, P.P. Syrnikov, U. Bianchi, R. Lindner, W. Kleemann. *Ferroelectrics* **184**, 269 (1996).
- [25] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 4, 714 (1997).
- [26] P.A. Markovin, V.V. Lemanov, M.E. Guzhva, W. Kleemann. *Ferroelectrics* **199**, 121 (1997).
- [27] M.E. Guzhva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shuplygina. *Ferroelectrics* **218**, 93 (1998).
- [28] R. Oppermann, H. Thomas. *Z. Phys.* **B22**, 4, 387 (1975).
- [29] T. Schneider, H. Beck, E. Stoll. *Phys. Rev.* **B13**, 3, 1123 (1976).
- [30] R. Morf, T. Schneider, E. Stoll. *Phys. Rev.* **B16**, 1, 462 (1977).
- [31] R.L. Prater, L.L. Chase, L.A. Boatner. *Phys. Rev.* **B23**, 1, 221 (1981).
- [32] G.A. Samara. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 3, 298 (1984).
- [33] K.B. Lyons, P.A. Fleury, D. Rytz. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 17, 2207 (1986).
- [34] W. Kleemann, F.J. Schäfer, D.Rytz. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 18, 2038 (1985).
- [35] U. Bianchi, W. Kleemann, J.C. Bednorz. *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 1229 (1994).
- [36] W. Kleemann, U. Bianchi, A. Bürgel, M. Prasse, J. Dec. *Phase Transitions.* **55**, 57 (1995).
- [37] R. Kelz, P. Lehnen, W. Kleemann. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S456 (1998).
- [38] H. Uwe, K.B. Lyons, H.L. Carter, P.A. Fleury. *Phys. Rev.* **B33**, 9, 6436 (1986).
- [39] Y. Yacoby. *Z. Physik.* **B31**, 275 (1978).
- [40] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E.A. Stern, J.J. Rehr. *Phys. Rev.* **B44**, 13, 6700 (1991).
- [41] W. Kleemann, A. Albertini, R.V. Chamberlin, J.G. Bednorz. *Europhys. Lett.* **37**, 2, 145 (1997).
- [42] В.С. Вихнин, Ю.А. Борковская. *ФТТ* **20**, 12, 3603 (1978).
- [43] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. *ЖЭТФ* **79**, 3, 947 (1980).
- [44] I.I. Tupitsyn, A. Deineka, V. Trepakov, L. Jastrabik, S. Kapphan. *Ferroelectrics* **237**, 9 (2000).
- [45] R.D. Schannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976); *J.*, 462 (1977).
- [46] V.S. Vikhnin, P.A. Markovin, V.V. Lemanov, W. Kleemann. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S583 (1998).
- [47] J.J. van der Klink, S. Rod, A. Châtelain. *Phys. Rev.* **B33**, 3, 2084 (1986).
- [48] J.J. van der Klink, F. Borsa. *Phys. Rev.* **B30**, 1, 52 (1984).
- [49] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. *Solid State Commun.* **6**, 715 (1968).
- [50] K.A. Müller. In: *Nonlinearity in Condensed Matter* / Ed. by A.K. Bishop et al. Berlin, Springer (1987). P. 234.
- [51] T.P. Dougherty, G.P. Wiederrecht, K.A. Nelson et al. *Science* **258**, 770 (1992).



- [52] G.H. Kwei, S.J.L. Billinge, S.-W. Cheong, J.G. Saxton. *Ferroelectrics* **164**, 57 (1995).
- [53] N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev.* **B50**, 13 168 (1994).
- [54] A. Hüller. *Solid State Commun.* **7**, 589 (1969); *Z. Physik* **220**, 145 (1969).
- [55] R. Comés, G. Shirane. *Phys. Rev.* **5**, 5, 1886 (1972).
- [56] H. Krakauer, R. Yu, C.-Z. Wang, K.M. Rabe, U.V. Waghmare. *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 3779 (1999).
- [57] M. Holma, N. Takesue, H. Chen. *Ferroelectrics* **164**, 237 (1995).
- [58] O.E. Квятковскій. *Ferroelectrics* **153**, 1–4, 201 (1994).
- [59] O.E. Квятковскій, Б.Ф. Щеголев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 6, 1060 (2000).
- [60] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev.* **B57**, 22, R13961 (1998).
- [61] R.I. Eglitis, N.E. Christensen, E.A. Kotomin, A.V. Postnikov, G. Borstel. *Phys. Rev.* **B56**, 14, 8599 (1997).
- [62] H. Donnerberg, R.H. Bartram. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 1687 (1996).
- [63] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [64] A.A. Granovsky. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
- [65] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [66] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
- [67] T.H. Dunning, P.J. Hay. In: *Methods of Electronic Structure Theory*. Vol. 2 / Ed. by H.F. Schaefer III. Plenum Press (1977).
- [68] I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Benard. *J. Chem. Phys.* **75**, 3954 (1981).
- [69] S. Huzinaga, B. Miguel. *Chem. Phys. Lett.* **175**, 289 (1990); S. Huzinaga, M. Klobukowski. *Chem. Phys. Lett.* **212**, 260 (1993).
- [70] P.O. Widmark, P.A. Malmqvist, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **77**, 291 (1990); P.O. Widmark, B.J. Persson, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **79**, 419 (1991); R. Pou-Amerigo, M. Merchan, I. Nebot-Gil, P.O. Widmark, B. Roos. *Theor. Chim. Acta* **92**, 149 (1995).
- [71] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss. *J. Chem. Phys.* **81**, 12, 6026 (1984); W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien. *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).
- [72] EMSL basis set Library. <http://www.emsl.pnl.gov:2080/form/basisform.html>.
- [73] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* / Ed. by K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege. Springer Verlag, Berlin (1981). Group III. Vol. 16a. 683 p.
- [74] W.B. Yelon, W. Cochran, G. Shirane, A. Linz. *Ferroelectrics* **2**, 261 (1971).
- [75] H. Chou, S.M. Shapiro, K.B. Lyons, J. Kjems, D. Rytz. *Phys. Rev.* **B41**, 10, 7231 (1990).
- [76] P.M. Gehring, H. Chou, S.M. Shapiro, J.A. Hriljac, D.H. Chen, J. Toulouse, D. Rytz, L.A. Boatner. *Ferroelectrics* **150**, 47 (1993).
- [77] A.S. Barker, A.J. Sievers. *Rev. Mod. Phys.* **47**, Suppl. 2, 2, S1 (1975).
- [78] В.Г. Вакс. *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*. Наука, М. (1973). 328 с.
- [79] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev.* **B49**, 9, 5828 (1994).
- [80] D.J. Singh. *Phys. Rev.* **B53**, 1, 176 (1996).
- [81] E. Cockayne, B.P. Burton. *Phys. Rev.* **B62**, 6, 3735 (2000).
- [82] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Phys. Rev.* **B42**, 10, 6416 (1990).
- [83] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 22, 3618 (1994).
- [84] P.H. Ghosez, X. Gonze, J.-P. Michenaud. *Ferroelectrics* **206**, 205 (1998).
- [85] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Ferroelectrics* **136**, 65 (1992).
- [86] A.V. Postnikov, T. Newmann, G. Borstel. *Phys. Rev.* **B50**, 2, 758 (1994).
- [87] D.J. Singh, L.L. Boyer. *Ferroelectrics* **136**, 95 (1992).
- [88] R. Yu, H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 20, 4067 (1995).
- [89] C.-Z. Wang, R. Yu, H. Krakauer. *Phys. Rev.* **B54**, 16, 11 161 (1996).
- [90] A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. *Defects and Structural Phase Transitions*. Gordon & Breach, N.Y. (1988).