

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ $\text{Eu}^{3+}$ НА АНТИФЕРРОДИСТОРСИОННУЮ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ОБЪЕМНОМ КРИСТАЛЛЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{EuTiO}_3$

В. С. Жандун\*, Н. Г. Замкова, В. И. Зиненко

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2014 г.

В литературе имеются некоторые разногласия по поводу существования антиферродисторсионного перехода в  $\text{EuTiO}_3$ , которые требуют объяснения. Одной из возможных причин является наличие примеси  $\text{Eu}^{3+}$  в образцах. В данной работе в рамках неэмпирической модели поляризуемого иона проведено исследование влияния примеси трехвалентного иона  $\text{Eu}^{3+}$  на антиферродисторсионную и сегнетоэлектрическую неустойчивости кристалла  $\text{EuTiO}_3$  в объемном и тонкопленочном состояниях. Расчет динамики решетки показал, что в объемном беспримесном кристалле  $\text{EuTiO}_3$  отсутствуют неустойчивые моды во всем объеме фазового пространства. Добавление примеси  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к значительному смягчению поворотной моды, искажение по которой делает выгодным существование тетрагональной фазы  $I4/mcm$ , наблюдаемой экспериментально. При переходе от объемного кристалла к тонкой пленке в спектре колебаний пленки без примеси появляются нестабильные антиферродисторсионные и поворотные моды. Добавление примеси  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к усилению антиферродисторсионной нестабильности, которая частично или полностью подавляет сегнетоэлектричество.

DOI: 10.7868/S0044451015010095

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид  $\text{EuTiO}_3$  кристаллизуется в структуре перовскита с пространственной группой  $Pm3m$  и с параметром элементарной ячейки  $a = 3.9 \text{ \AA}$ , очень близким к параметру ячейки  $\text{SrTiO}_3$  [1]. Экспериментальным и теоретическим исследованиям  $\text{EuTiO}_3$  посвящено множество работ и интерес к этому соединению, особенно возросший в последнее время, вызван возможностью сосуществования магнитного и электрического параметров порядка. При  $T_N = 5.3 \text{ K}$   $\text{EuTiO}_3$  испытывает антиферромагнитный фазовый переход [2, 3]. Сегнетоэлектрический фазовый переход в объемном кристалле не наблюдается вплоть до температур жидкого гелия. *Ab initio*-расчеты динамики решетки  $\text{EuTiO}_3$  в структуре перовскита также не обнаруживают сегнетоэлектрической неустойчивости кристаллической решетки и полярная мода оказывается более жесткой, чем в  $\text{SrTiO}_3$  [4]. Тем не менее, некоторые авторы [5, 6] относят  $\text{EuTiO}_3$  по аналогии с  $\text{SrTiO}_3$

к квантовым параэлектрикам. В работе [7] проведен расчет свойств тонких пленок  $\text{EuTiO}_3$  и показано, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в пленке возникает при приложении к ней напряжений растяжения [8].

Что касается антиферродисторсионного структурного перехода в  $\text{EuTiO}_3$ , подобного переходу в  $\text{SrTiO}_3$  и связанного с поворотом кислородного октаэдра  $\text{TiO}_6$  ( $a^0 a^0 c^-$  в обозначениях в работе [9]), то в литературе по этому поводу существуют противоречивые данные. Авторы работы [4] расчетом *ab initio* в пакете VASP показали, что в фононном спектре данного соединения действительно полярные моды стабильны, но при этом существуют довольно сильные нестабильности в граничных точках  $R$  и  $M$  зоны Бриллюэна. Энергии возможных фаз  $I4/mcm$ ,  $Imma$  и  $R3c$ , связанных с антиферродисторсионными искажениями кубической фазы  $a^0 a^0 c^-$ ,  $a^0 b^- b^-$  и  $a^- a^- a^-$ , оказались близки между собой. В работе [10] авторы из расчета *ab initio* делают заключение о том, что причиной появления антиферродисторсионной нестабильности в кристалле  $\text{EuTiO}_3$  является гибридизация  $f$ -электронов  $\text{Eu}$  и

\*E-mail: jvc@iph.krasn.ru

$d$ -электронов Ti. Также было исследовано влияние хаббардовского  $U$  на стабильность поворотной моды и получено, что увеличение  $U_{\text{Eu}}$  ( $f$ -электроны Eu становятся более локализованными) приводит к стабилизации антиферродисторсионной моды. В работах [11–14] экспериментально обнаружен такой переход из кубической фазы  $R\bar{3}m$  ( $z = 1$ ) в тетрагональную фазу  $I4/m\bar{c}m$  ( $z = 2$ ), причем значения температур этого перехода в разных экспериментах существенно различаются (от 162 К [12] до 282 К [11]). С другой стороны, авторы работы [15] по исследованиям температурной зависимости теплоемкости  $\text{EuTiO}_3$  не обнаружили никаких аномалий, связанных со структурными переходами вплоть до температур жидкого гелия. Авторы работы [15] объясняют такое поведение тем фактом, что при наблюдаемой в других экспериментах температуре перехода происходят локальные антиферродисторсионные искажения кислородных октаэдров, тогда как в среднем кристаллографическая структура остается кубической. В связи с этим, они делают заключение, что внутренний беспорядок важен при рассмотрении антиферродисторсионного перехода в  $\text{EuTiO}_3$ .

С другой стороны, в работе [16] авторы исследовали  $\text{EuTiO}_3$ , используя различные методики, при этом в одних случаях они наблюдали фазовый переход в тетрагональную фазу  $I4/m\bar{c}m$ , связанный с антиферродисторсионным искажением решетки, в районе  $T = 300$  К, в другом же случае получили отсутствие тетрагональных искажений решетки вплоть до  $T = 100$  К. На основе этих данных авторы работы [16] делают предположение о том, что наблюдаемые в экспериментах различные температуры антиферродисторсионных переходов и сам факт существования структурного перехода в  $\text{EuTiO}_3$  могут быть связаны с наличием примеси трехвалентного иона  $\text{Eu}^{3+}$ , либо с кислородными вакансиями в исследуемых образцах. В ряде работ [5, 17] также указывается, что при росте  $\text{EuTiO}_3$  возможно присутствие трехвалентного иона  $\text{Eu}^{3+}$  кроме двухвалентного иона  $\text{Eu}^{2+}$ .

В связи с этим представляет интерес исследовать влияние примесей трехвалентного иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристалле  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  на сегнетоэлектрическую и антиферродисторсионную неустойчивости в объемном кристалле и тонких пленках кристалла, что и является целью данной работы.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет проводился в рамках неэмпирической модели поляризуемого иона с использованием теории функционала плотности в приближении локальной

плотности [18]. Эффективные заряды рассчитывались в соответствии с работой [19]. Равновесный параметр ячейки был получен путем минимизации полной энергии кристалла при различных концентрациях примеси трехвалентного  $\text{Eu}^{3+}$ . Расчет тонких пленок проводился в периодической геометрии слоя, где пленка представлялась состоящей из периодически чередующихся атомных плоскостей  $\text{EuO}$  и  $\text{TiO}_2$ . При этом для изоляции отдельных слоев друг от друга между ними вводился вакуумный слой толщиной четыре параметра ячейки структуры перовскита. Для расчета динамики решетки и энергетики кристаллов  $\text{EuTiO}_3$  с примесью  $\text{Eu}^{3+}$  использовалось приближение виртуального кристалла [20].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Объемный кристалл

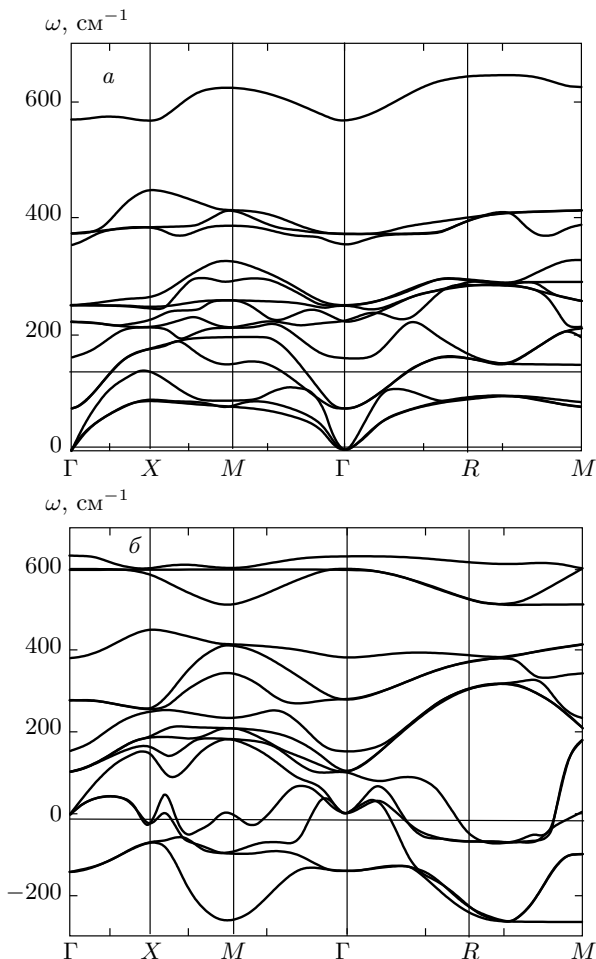
Расчет динамики решетки кристалла  $\text{EuTiO}_3$  в структуре перовскита с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}m$  проводился на минимальном параметре ячейки, который оказался равным  $a = 3.82 \text{ \AA}$  для кристалла  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  (примерно на 2% ниже экспериментального значения) и  $a = 3.87 \text{ \AA}$  для гипотетического кристалла  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ .

На рис. 1 приведены фононные спектры в симметричных направлениях зоны Бриллюэна, а в табл. 1 приведены значения высокочастотной диэлектрической проницаемости и эффективных зарядов Борна для соединений с двухвалентным и трехвалентным ионами европия.

Как видно на рис. 1, в случае  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  в фононном спектре нестабильные моды отсутствуют и частоты колебаний «потенциальных» неустойчивых мод, как поперечной полярной  $\Gamma_{15}$  ( $q = 0$ ), так и мод, связанных с «поворотом» кислородного октаэдра  $R_{25}$  ( $q = 1/2(b_1 + b_2 + b_3)$ ) и  $M_3$  ( $q = 1/2(b_1 + b_2)$ ) ( $b_\alpha$  — вектор обратной решетки), имеют достаточно высокие значения, около  $100 \text{ см}^{-1}$ . Результат данного расчета для  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  противоречит результату расчета работы [4], в котором, как уже отмечалось во Введении, обнаружены неустойчивые моды  $R_{25}$  и  $M_3$ . Мы повторили расчет [4], используя пакет VASP на двух параметрах ячейки — равновесном и экспериментальном. Отметим, что расчет в работе [4] проводился на экспериментальном параметре ячейки, который на 1% ниже, чем равновесный параметр, полученный нами в расчете. На равновесном параметре ячейки  $a = 3.94 \text{ \AA}$  мы получили неустойчивые моды  $R_{25}$  и  $M_3$  ( $\omega \approx 80 \text{ см}^{-1}$ ), соб-

**Таблица 1.** Эффективные заряды  $Z^*$  (в единицах  $e$ ) и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  для объемных кристалла  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  и гипотетического кристалла  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$

|  | $Z^*(\text{Eu})$ | $Z^*(\text{Ti})$ | $Z^*(\text{O}_\perp)$ | $Z^*(\text{O}_\parallel)$ | $\epsilon$ |
|--|------------------|------------------|-----------------------|---------------------------|------------|
| $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ | 2.68             | 5.70             | -5.0                  | -1.71                     | 4.51       |
| $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ | 3.78             | 4.15             | -2.2                  | -2.81                     | 5.08       |



**Рис. 1.** Фононный спектр объемных кристаллов  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  (а) и  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  (б). Мнимые частоты показаны отрицательными значениями

ственные векторы которых соответствуют повороту кислородного октаэдра.

В то же время на рис. 1б видно, что гипотетическое соединение  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  при полном замещении  $\text{Eu}^{2+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$  имеет большие по величине нестабильные моды колебаний, занимающие весь объем обратного пространства. Наиболее мягкие моды с частотой около  $250 \text{ см}^{-1}$  соответствуют

**Таблица 2.** Вклады в динамическую матрицу ( $10^{-4}$ , а. е.)  $\text{EuTiO}_3$  в структуре перовскита

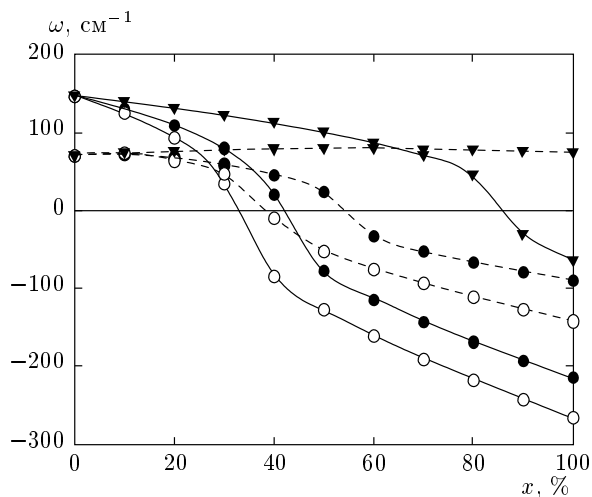
|                      | $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ |     |                     | $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ |     |                     |
|----------------------|--|-----|---------------------|--|-----|---------------------|
|                      | $e$                                      | $g$ | $\omega_{R_{25}}^2$ | $e$                                      | $g$ | $\omega_{R_{25}}^2$ |
| Короткодейств. вклад | -4                                       | 9   | -13                 | -4                                       | 2   | -12                 |
| Кулоновский вклад    | 71                                       | 48  | 23                  | 37                                       | 46  | -9                  |

нестабильности решетки по отношению к повороту октаэдра  $\text{Ti}^{3+}\text{O}_6$ .

Физическая причина такой нестабильности в соединении  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  может быть проиллюстрирована на примере трехкратновырожденной моды  $R_{25}$ . Квадрат частоты моды  $R_{25}$  для структуры перовскита может быть выражен аналитически через элементы динамической матрицы следующим образом:

$$\omega_i^2 = e_i - g_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где  $e_1 = d_{o_1o_1}^{yy}$  — диагональные, а  $g_1 = d_{o_1o_2}^{xy}$  — недиагональные элементы динамической матрицы (ДМ);  $e_2, e_3$  и  $g_2, g_3$  могут быть получены путем циклической перестановки  $O_1(0.0 \ 0.5 \ 0.5) \rightarrow O_2(0.5 \ 0.0 \ 0.5) \rightarrow O_3(0.5 \ 0.5 \ 0.0)$  и  $y \rightarrow z \rightarrow x$ . Рассчитанные значения отдельных вкладов в элементы ДМ  $e_1$  и  $g_1$  для  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  и  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  приведены в табл. 2. В обоих случаях основные вклады в  $\omega_{R_{25}}^2$  дают кулоновские дальнедействующие и короткодействующие вклады, конкуренция между которыми определяет знак  $\omega_{R_{25}}^2$ . Разница между короткодействующими вкладами незначительна и возникает из-за разницы параметров решетки  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  и  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ , в то время как дальнедействующие кулоновские вклады в диагональные элементы ДМ  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  почти в два раза меньше, чем в  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ . Кулоновский вклад в  $\omega_{R_{25}}^2$  положителен для  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  и превышает отрицательный вклад от короткодействующего члена в ДМ, тогда как в  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  оба вклада отрицатель-



**Рис. 2.** Зависимость частот антиферродисторсионной и сегнетоэлектрической мод от концентрации примеси  $\text{Eu}^{3+}$  в объемном кристалле  $\text{EuTiO}_3$  при различных вариантах зарядовой компенсации. Треугольники соответствуют вакансии на позиции  $\text{Eu}^{2+}$ , темные точки — вакансии на позиции  $\text{Ti}^{4+}$ , светлые точки соответствуют замещению  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$ . Сегнетоэлектрической и антиферродисторсионной модам соответствуют штриховая и сплошная линии. Мнимые частоты показаны отрицательными значениями

ны, что приводит к отрицательному значению  $\omega_{R_{25}}^2$  и, следовательно, к антиферродисторсионной нестабильности.

При введении примеси трехвалентного иона  $\text{Eu}^{3+}$  возможны три варианта выполнения зарядовой компенсации для соблюдения электронейтральности: компенсация происходит путем образования вакансии на позиции  $A$  структуры перовскита, занимаемой ионом  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\square_{x/3}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ ), вакансия появляется на позиции  $B$ , занимаемой ионом  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x/4}^{4+}\square_{x/4}\text{O}_3$ ), где  $\square$  — вакансия. И, наконец, часть ионов  $\text{Ti}^{4+}$  замещается ионом  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ ).

Для каждого варианта зарядовой компенсации при полном замещении двухвалентного европия трехвалентным был рассчитан минимальный параметр ячейки. При этом получено, что образование вакансии на позициях  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  уменьшает равновесный параметр ячейки на  $0.05 \text{ \AA}$ , а замещение  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$  увеличивает его на  $0.05 \text{ \AA}$ . Расчет при изменении концентрации примеси  $\text{Eu}^{3+}$  проводился на параметрах ячейки, рассчитанных по правилу Вегарда [21].

Расчет динамики решетки показал, что при зарядовой компенсации путем образования вакансии на позиции  $A$  структуры перовскита при постепенном замещении двухвалентного  $\text{Eu}^{2+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  происходит смягчение как мод, связанных с поворотом кислородного октаэдра, так и полярной моды, но при этом они вплоть до больших концентраций остаются жесткими (рис. 2). Но ситуация меняется в случае образования вакансии на позиции  $B$  структуры перовскита, либо при замещении  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$ . Как видно на рис. 2, при увеличении концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  антиферродисторсионная мода также смягчается и при концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$   $x = 0.35$  (замещение  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$ ) и  $x = 0.45$  (вакансия на позиции  $\text{Ti}^{4+}$ ) становится мягкой.

В случае образования вакансии на позиции иона  $\text{Ti}^{4+}$  при введении примеси  $\text{Eu}^{3+}$  было получено, что искажение кристалла по собственному вектору антиферродисторсионной моды при концентрации примеси трехвалентного иона  $x = 0.45$  приводит к выгодности тетрагональной фазы, связанной с поворотом типа  $a^0a^0c^-$  (пространственная группа симметрии  $I4/mcm$ ), которая и наблюдается экспериментально в тех соединениях  $\text{EuTiO}_3$ , в которых существует структурный переход. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к выгодности сначала поворотов типа  $a^0b^-b^-$ , а затем  $a^-a^-a^-$  и  $a^-a^-c^+$ . В табл. 3 приведены энергии этих наиболее выгодных низкосимметричных фаз при нескольких концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$  и углы поворотов кислородного октаэдра, соответствующие минимуму энергии в этих фазах. Как видно в табл. 3, при данной концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  энергии фаз с искажениями  $a^0a^0c^-$ ,  $a^0b^-b^-$ ,  $a^-a^-a^-$  и  $a^-a^-c^+$  близки. Следует отметить, что в работе [4], где расчет проводился с использованием пакета VASP, авторы также получили близость энергий фаз, связанных с поворотами  $a^0a^0c^-$ ,  $a^0b^-b^-$ ,  $a^-a^-a^-$ . В случае зарядовой компенсации с заменой  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$  энергии всех упомянутых выше фаз также близки, и при разных концентрациях наиболее выгодными являются фазы, связанные с поворотами  $a^-a^-a^-$  и  $a^-a^-c^+$ .

Что касается сегнетоэлектрической неустойчивости, то как видно на рис. 2, квадрат частоты полярной моды становится отрицательным при более высоких концентрациях примеси  $\text{Eu}^{3+}$ , что делает маловероятным сегнетоэлектрический фазовый переход, так как известно, что реализация антиферродисторсионного перехода подавляет сегнетоэлектрическую неустойчивость.

**Таблица 3.** Разность энергий ( $E$ , мэВ) кубической и искаженных антиферродисторсионных фаз и углы поворотов ( $\theta$ ) кислородного октаэдра в объемном кристалле  $\text{EuTiO}_3$  в зависимости от концентрации примеси  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ )

| $x$  | $a^0a^0c^-$ | $\theta$ | $a^0b^-b^-$ | $\theta$ | $a^-a^-a^-$ | $\theta$ | $a^-a^-c^+$ | $\theta$ |
|--|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x/4}^{4+}\square_{x/4}\text{O}_3$  |             |          |             |          |             |          |             |          |
| 0.45   | -8.4        | 5.1°     | -7.0        | 5.8°     | -7.8        | 5.0°     | -7.6        | 5.0°     |
| 0.5  | -19.4       | 6.1°     | -20.6       | 6.8°     | -19.7       | 7.2°     | -20.2       | 7.2°     |
| 0.6  | -62.6       | 8.6°     | -63.4       | 8.6°     | -63.9       | 9.4°     | -66.7       | 9.4°     |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ |             |          |             |          |             |          |             |          |
| 0.35   | -10.2       | 5.7°     | -10.8       | 5.3°     | -11.4       | 5.5°     | -11.4       | 6.0°     |
| 0.4  | -31.3       | 7.3°     | -32.9       | 7.6°     | -34.8       | 7.6°     | -35.2       | 8.2°     |

### 3.2. Тонкие пленки

Описанную выше процедуру расчета мы применили к вычислению динамики решетки и энергий низкосимметричных фаз тонкой пленки  $\text{EuTiO}_3$  с двумя значениями толщины — две перовскитные ячейки (5 моноатомных слоев) и восемь перовскитных ячеек (17 моноатомных слоев). В спектре колебаний пленки  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ , в отличие от объемного кристалла, имеются антиферродисторсионные неустойчивости в точке  $M$  двумерной зоны Бриллюэна и сегнетоэлектрическая неустойчивость в центре зоны Бриллюэна для пленок с обоими рассматриваемыми значениями толщины. При этом в собственном векторе сегнетоэлектрической моды основное смещение испытывают ионы Eu, расположенные на поверхности пленки, смещение же атомов, находящихся в объеме пленки, мало и уменьшается к центру пленки, что особенно заметно при толщине пленки в 17 монослоев. Что касается собственного вектора антиферродисторсионных мод, то для пятислойных пленок имеются две нестабильные, близкие по частоте, антиферродисторсионные моды, связанные с поворотами двух кислородных октаэдров в одну сторону ( $a^0a^0c^-$  в обозначениях Glazer) и в разные стороны ( $a^0a^0c^+$  в обозначениях Glazer). С увеличением толщины пленки число антиферродисторсионных мод в точке  $M$  двумерной зоны Бриллюэна возрастает, поскольку при кратном увеличении параметра решетки  $c$  структуры перовскита часть точек кубической зоны Бриллюэна в направлении  $M-R$  переходит в точку  $M$  двумерной зоны, а в структуре перовскита имеется почти бездисперсионная ветвь колебаний, собственные векторы которой для любой точки в направлении  $M-R$  соответству-

ют повороту кислородного октаэдра. В семнадцатислойной пленке число таких нестабильных мод равно шести. Квадраты частот этих нестабильных поворотных мод в точке  $M$  близки между собой. Наиболее мягкими из них являются две моды, как и в случае пятислойной пленки, связанные с вращениями кислородных октаэдров  $a^0a^0c^-$  и  $a^0a^0c^+$ . При этом наибольшее смещение при повороте испытывают кислороды, находящиеся вблизи поверхности.

При добавлении примеси трехвалентного иона  $\text{Eu}^{3+}$  вне зависимости от типа зарядовой компенсации происходит значительное смягчение антиферродисторсионных и сегнетоэлектрической мод, как показано на рис. 3.

Расчет энергий фаз, искаженных по собственным векторам антиферродисторсионной и сегнетоэлектрической мод, показал выгодность обоих типов искажений по этим модам. В табл. 4 на примере трех разных концентраций  $\text{Eu}^{3+}$  —  $x = 0$ ,  $x = 0.2$ ,  $x = 0.5$  — приведены энергии сегнетоэлектрической и антиферродисторсионной фаз вместе с углами поворота приповерхностного кислородного октаэдра. При этом в  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  и в  $\text{Eu}_{0.8}^{2+}\text{Eu}_{0.133}^{3+}\square_{(x/3)_{0.066}}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  сегнетоэлектрическая фаза с симметрией  $Pmm2$  является более выгодной, чем антиферродисторсионная фаза  $P4/mbm$ , но при увеличении концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  для всех вариантов зарядовой компенсации возникает выгодность антиферродисторсионной фазы. Наиболее выгодным по энергии вариантом зарядовой компенсации, как видно в табл. 4, как и в случае объемного кристалла является замещение четырехвалентных ионов титана на трехвалентные ( $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ ).

В антиферродисторсионной фазе для пятислойных пленок после поворота кислородного октаэдра

**Таблица 4.** Разность энергий ( $E$ , мэВ) кубической и искаженных сегнетоэлектрической и антиферродисторсионных фаз и углы поворотов ( $\theta$ ) кислородных октаэдров в тонких пленках  $\text{EuTiO}_3$  в зависимости от концентрации примеси  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ )

|  | 5 монослоев |          |          | 17 монослоев |          |          |
|--|-------------|----------|----------|--------------|----------|----------|
| $x$  | $E_s$       | $E_{af}$ | $\theta$ | $E_s$        | $E_{af}$ | $\theta$ |
| 0  | -18.0       | -2.3     | 3.2°     | -2.2         | -0.1     | 1.2°     |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+} \text{Eu}_x^{3+} \text{Ti}_{1-x/4}^{4+} \square_{x/4} \text{O}_3$  |             |          |          |              |          |          |
| 0.2  | -62.8       | -66.1    | 6.6°     | -14.0        | -16.2    | 7.0°     |
| 0.5  | -175.7      | -299.0   | 9.6°     | -43.0        | -100.2   | 10.4°    |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+} \text{Eu}_{2x/3}^{3+} \square_{x/3} \text{Ti}^{4+} \text{O}_3$     |             |          |          |              |          |          |
| 0.2  | -12.1       | -7.8     | 3.8°     | -1.4         | -0.7     | 3.0°     |
| 0.5  | -9.2        | -23.6    | 5.2°     | -1.1         | -19.6    | 5.0°     |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+} \text{Eu}_x^{3+} \text{Ti}_{1-x}^{4+} \text{Ti}_x^{3+} \text{O}_3$ |             |          |          |              |          |          |
| 0.2  | -89.0       | -104.6   | 7.3°     | -19.1        | -26.7    | 7.9°     |
| 0.5  | -323.0      | -514.3   | 11.0°    | -82.5        | -367.6   | 11.2°    |

в центре зоны Бриллюэна сохраняется сегнетоэлектрическая неустойчивость. Фаза, искаженная по собственному вектору антиферродисторсионной моды с последующим искажением по собственному вектору мягкой полярной моды, имеет полярную группу симметрии  $Pm$ . В случае семнадцатислойных пленок поворот кислородного октаэдра приводит к исчезновению сегнетоэлектрической нестабильности в антиферродисторсионной фазе при образовании вакансии на позиции  $\text{Ti}^{4+}$  и на позиции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спонтанная поляризация в полученных полярных фазах  $Pmm2$  и  $Pm$  для всех пленок с разными типами зарядовой компенсации при добавлении примеси  $\text{Eu}^{3+}$  была рассчитана по формуле

$$P_\alpha = \sum_{k,\beta} Z_{k,\alpha\beta}^* \Delta u_{k,\beta},$$

где  $Z_{k,\alpha\beta}^*$  — эффективные заряды Борна в неполярной фазе,  $\Delta u_{k,\beta}$  — разница координат атомов в неполярной и полярной фазах. Рассчитанные значения спонтанной поляризации приведены в табл. 5.

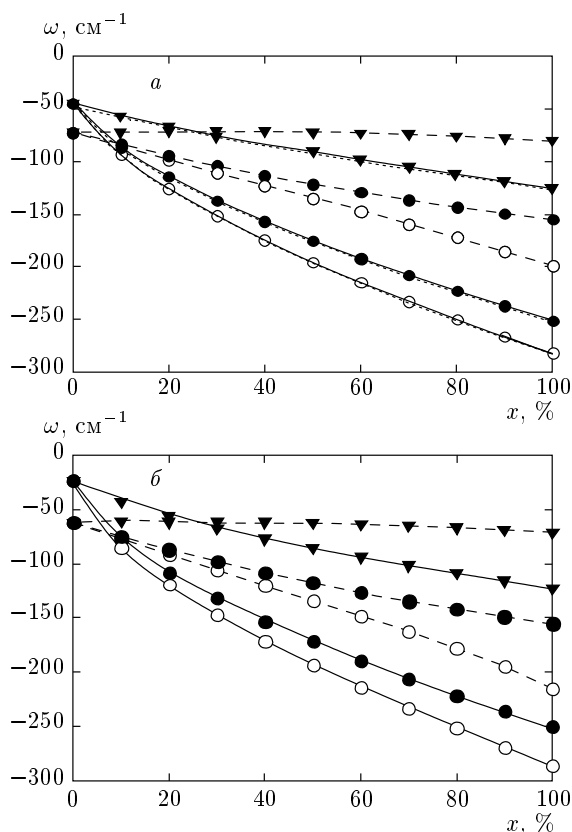
Как видно в табл. 5, величина поляризации в более толстых семнадцатислойных пленках оказывается ниже, чем в пятислойных пленках, и для некоторых вариантов зарядовой компенсации при добавлении примеси вообще отсутствует. Это можно связать с тем, что при увеличении числа моноатомных слоев свойства тонкой пленки стремятся к свойствам, наблюдаемым в объемном кристалле, в котором сег-

нетоэлектричество отсутствует при любых концентрациях примеси  $\text{Eu}^{3+}$ . И, как и следовало ожидать, увеличение примеси  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к усилению как искажений, связанных с поворотом октаэдра, так и полярных искажений. Но антиферродисторсионные искажения частично или полностью подавляют сегнетоэлектрическую нестабильность решетки, что приводит к более низким значениям поляризации в тонкой пленке с примесью  $\text{Eu}^{3+}$  по сравнению с соединением без примесей.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты работы.

В рамках неэмпирической модели поляризуемого иона были исследованы свойства  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  с примесью  $\text{Eu}^{3+}$  в объемном и тонкопленочном состояниях. Расчет показал, что в фоновом спектре объемного  $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  отсутствуют нестабильные моды. Этот результат не согласуется с результатом *ab initio*-расчета динамики решетки с использованием пакета VASP [4], но подтверждается результатами экспериментальных исследований теплоемкости [13] и XRD [14], в которых не было обнаружено аномалий, свидетельствующих о наличии структурного фазового перехода в использованных в образцах  $\text{EuTiO}_3$  вплоть до низких температур. В то



**Рис. 3.** Зависимость частот сегнетоэлектрической и антиферродисторсионных мод в тонких пленках  $\text{EuTiO}_3$  от концентрации примеси  $\text{Eu}^{3+}$  для разных вариантов зарядовой компенсации: *a* — пяти-слойная пленка, *b* — семнадцатислойная пленка. Треугольники соответствуют вакансии на позиции  $\text{Eu}^{2+}$ , темные точки — вакансии на позиции  $\text{Ti}^{4+}$ , светлые точки — вакансии на позиции  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$ . Сегнетоэлектрической и антиферродисторсионной модам соответствуют штриховая и сплошная линии. Мнимые частоты показаны отрицательными значениями

же время в результате расчета получено, что в гипотетическом кристалле  $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  нестабильные моды занимают весь объем фазового пространства. Частичное замещение двухвалентного иона на трехвалентный исследовалось в приближении виртуального кристалла и, хотя это приближение является довольно грубым, тем не менее, результаты расчета соединения с примесями имеют качественный характер и представляются интересными.

Во-первых, добавление примеси иона  $\text{Eu}^{3+}$  вместо  $\text{Eu}^{2+}$  приводит к появлению и усилению антиферродисторсионной нестабильности в объемном кристалле. Результаты расчета показывают, что при

**Таблица 5.** Величины спонтанной поляризации (мкК/см<sup>2</sup>) в полярных фазах для тонких пленок двух толщин при разных концентрациях примеси  $\text{Eu}^{3+}$

|  | 5 монослоев | 17 монослоев |
|--|-------------|--------------|
| $x$  | $P_x$       | $P_x$        |
| 0  | 51.6        | 20.7         |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x/4}^{4+}\square_{x/4}\text{O}_3$  |             |              |
| 0.2  | 23.2        | —            |
| 0.5  | 30.3        | —            |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_{2x/3}^{3+}\square_{x/3}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$     |             |              |
| 0.2  | 12.5        | 3.5          |
| 0.5  | 20.1        | —            |
| $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ |             |              |
| 0.2  | 26.8        | 8.1          |
| 0.5  | 32.7        | 11.3         |

искажении кубической структуры по собственным векторам мод  $R_{25}$  и  $M_3$  в случае образования вакансии на позиции  $\text{Ti}^{4+}$  при низких концентрациях примеси  $\text{Eu}^{3+}$  энергетически более выгодной оказывается фаза с поворотом октаэдра  $a^0a^0c^-$  с симметрией  $I4/mcm$ . Именно эта фаза наблюдается экспериментально в соединении  $\text{EuTiO}_3$ , претерпевающим структурный фазовый переход. Таким образом, получено, что появление антиферродисторсионной нестабильности связано с увеличением валентности иона  $\text{Eu}$  и уменьшением валентности иона  $\text{Ti}$ , что согласуется с результатом работы [10], где предполагается, что антиферродисторсионный переход в  $\text{EuTiO}_3$  вызван эффектом гибридизации  $f$ -электронов  $\text{Eu}$  и  $d$ -электронов  $\text{Ti}$ .

Во-вторых, расчет динамики решетки тонкой пленки  $\text{EuTiO}_3$  показал наличие в спектре колебаний сегнетоэлектрической и антиферродисторсионной неустойчивостей. В беспримесном соединении более выгодной является сегнетоэлектрическая фаза  $Pmm2$ , тогда как при добавлении примеси  $\text{Eu}^{3+}$  более выгодными являются антиферродисторсионные искажения, приводящие к неполярной фазе  $P4/mbm$ . Однако в неполярной фазе в пятислойных пленках остается нестабильная полярная мода, искажение по которой дает полярную фазу  $Pm$ . В семнадцатислойных пленках полярная фаза после поворота кислородного октаэдр-

ра возникает только в случае замены  $Ti^{4+}$  на  $Ti^{3+}$  при добавлении примеси  $Eu^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00025-а) и Гранта Президента РФ «Ведущие научные школы» (№ НШ-924.2014.2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Katsufuji and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**, 054415 (2001).
2. T. R. McGuire, M. W. Shafer, R. J. Joenk, H. A. Alperin, and S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* **37**, 981 (1966).
3. C.-L. Chien, S. DeBenedetti, and F. D. S. Barros, *Phys. Rev. B* **10**, 3913 (1974).
4. K. Z. Rushchanskii, N. A. Spaldin, and M. Lezaic, *Phys. Rev. B* **85**, 104109 (2012).
5. S. Kamba, D. Nuzhnyy, P. Vanek, M. Savinov, K. Knizek, Z. Shen, E. Santava, K. Maca, M. Sadowski, and J. Petzelt, *Europhys. Lett.* **80**, 27002 (2007).
6. G. J. Conduit and B. D. Simons, *Phys. Rev. B* **81**, 024102 (2010).
7. J. H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y. W. Jung, L. F. Kourkoutis, J.-W. Kim, P. J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckerath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P. C. Hammel, K. M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J. W. Freeland, D. A. Muller, C. J. Fennie, P. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin, and D. G. Schlom, *Nature* **466**, 954 (2010).
8. C. J. Fennie and K. M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 267602 (2006).
9. A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sec. B* **28**, 3384 (1972).
10. T. Birol and C. J. Fennie, *Phys. Rev. B* **88**, 094103 (2013).
11. A. Bussmann-Holder, J. Köhler, R. K. Kremer, and J. M. Law, *Phys. Rev. B* **83**, 212102 (2011).
12. M. Allieta, M. Scavini, L. J. Spalek, V. Scagnoli, H. C. Walker, C. Panagopoulos, S. S. Saxena, T. Katsufuji, and C. Mazzoli, *Phys. Rev. B* **85**, 184107 (2012).
13. J. Köhler, R. Dinnebier, and A. Bussmann-Holder, *Phase Trans.* **85**, 949 (2012).
14. J.-W. Kim, P. Thompson, S. Brown, P. S. Normile, J. A. Schlueter, A. Shkabko, A. Weidenkaff, and P. J. Ryan, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 027201 (2013).
15. D. Bessas, K. Z. Rushchanskii, M. Kachlik, S. Disch, O. Gourdon, J. Bednarcik, K. Maca, I. Sergueev, S. Kamba, M. Lezaic, and R. P. Hermann, *Phys. Rev. B* **88**, 144308 (2013).
16. V. Goian, S. Kamba, O. Pacherova, J. Drahokoupil, L. Palatinus, M. Dusek, J. Rohlicek, M. Savinov, F. Laufek, W. Schranz, A. Fuith, M. Kachlik, K. Maca, A. Shkabko, L. Sagarna, A. Weidenkaff, and A. A. Belik, *Phys. Rev. B* **86**, 054112 (2012).
17. J. H. Lee, X. Ke, N. J. Podraza, L. Fitting Kourkoutis, T. Heeg, M. Roeckerath, J. W. Freeland, C. J. Fennie, J. Schubert, D. A. Muller, P. Schiffer, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 212509 (2009).
18. E. G. Maksimov, V. I. Zinenko, and N. G. Zamkova, *Usp. Fiz. Nauk* **174**, 1145 (2004).
19. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1954).
20. L. Bellaiche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **61**, 7877 (2000).
21. A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).