

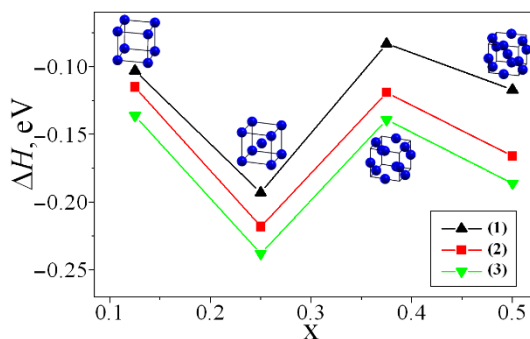
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЗОННЫХ FLAPW-GGA РАСЧЕТОВ

Банников В.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Составы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ на основе титаната стронция (STO) представляют интерес как оптические, термоэлектрические, фотоэлектронные материалы, компоненты гетероструктур и т.д., их функциональные свойства существенно зависят от концентрации допанта x ($x \sim 0,03\text{--}0,5$). Обычно полагается, что замещение $\text{La} \rightarrow \text{Sr}$ является гетеровалентным, а зарядовая компенсация осуществляется за счет образования кислородных вакансий, однако энергия образования последних в STO, согласно результатам *ab initio* расчетов, довольно велика (для $\text{SrTiO}_{2,875} \sim 1,18$ эВ/форм.ед.). Другой механизм компенсации – частичное восстановление ионов титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), обычно считается энергетически невыгодным, т. к. связан с необходимостью переноса электронов в зону проводимости STO.

В работе представлены результаты зонных FLAPW-GGA расчетов электронного строения замещенных фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ при $x=0,125; 0,25; 0,375$ и $0,5$. Выполнены оценки энтальпий ΔH предполагаемых твердофазных реакций замещения $\text{La} \rightarrow \text{Sr}$ в STO: (1) $\text{STO} + x \text{ hex-La} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 + x \text{ fcc-Sr}$; (2) $\text{STO} + x/2 \text{ La}_2\text{O}_3 + x/2 \text{ fcc-Sr} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 + 3x/2 \text{ SrO}$; (3) $\text{STO}_\delta + x/2 \text{ La}_2\text{O}_3 + y/2 \text{ fcc-Sr} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 + z/2 \text{ SrO}$ ($\delta = 0,125$). Показано, что рассмотренные замещенные фазы оказываются стабильными относительно твердофазных смесей «STO-hex-La», «STO-La₂O₃-fcc-Sr», а также «STO_δ-La₂O₃-fcc-Sr» (последнее указывает на то, что кислородные вакансии в STO могут «залечиваться»), при этом величина энтальпии реакций ΔH с увеличением концентрации x меняется немонотонно



(см. рисунок). Предложено качественное объяснение стабильности рассмотренных составов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$: увеличение энергии системы за счет заполнения вносимыми атомами La избыточными электронами антисвязывающих Ti-O состояний компенсируется уменьшением электростатического вклада в энергию – в связи с появлением в занятых атомами La позициях Sr избыточных положительных

($\Delta Q \sim +0,47 e$), а у октаэдров $[\text{TiO}_6]$ – избыточных отрицательных ($\Delta Q \sim -0,1\text{--}0,2 e$) эффективных зарядов (рассчитанных в схеме Бейдера) по сравнению с идеальным STO.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).