

## Квазидвумерное сегнетоэлектричество в сверхрешетках $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$

© А.И. Лебедев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2010 г.  
В окончательной редакции 20 апреля 2011 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитан фононный спектр параэлектрической фазы, найдены структура основного состояния и распределение поляризации в полярной фазе, рассчитаны энергии сегнето- и антисегнетоэлектрически упорядоченных фаз в свободно подвешенных сегнетоэлектрических сверхрешетках  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  с  $n = 1-7$ . Установлено, что в исследованных сверхрешетках в слоях ниобата калия толщиной в одну элементарную ячейку возникает квазидвумерное сегнетоэлектричество с поляризацией, ориентированной в плоскости слоя, которая слабо взаимодействует с поляризацией в соседних слоях. Показана возможность использования таких сегнетоэлектрических сверхрешеток в качестве среды для трехмерной записи информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-01436).

Вопрос о критических размерах сегнетоэлектрических частиц и критических толщинах сегнетоэлектрических тонких пленок, при которых в них исчезает сегнетоэлектричество, имеет принципиальное значение как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Первые исследования наночастиц сегнетоэлектриков указывали на то, что сегнетоэлектричество исчезает при диаметре частиц порядка  $100 \text{ \AA}$ . Однако последующие эксперименты на сверхтонких пленках [1] и теоретические расчеты из первых принципов [2–6] показали, что при компенсации деполяризующего поля отличная от нуля поляризация, перпендикулярная поверхности пленки, сохраняется вплоть до толщин пленок в 3–6 элементарных ячеек. В пленках сополимера PVDF-TrFE — органическом сегнетоэлектрике — переключаемая поляризация наблюдалась в пленках толщиной в два монослоя ( $10 \text{ \AA}$ ) [7]. Сегнетоэлектрическое состояние с поляризацией, параллельной слоям, установлено в тонких пленках  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  толщиной в три элементарных ячейки [8,9] и пленках цирконата-титаната свинца толщиной до одной элементарной ячейки [10]. Неустойчивая сегнетоэлектрическая мода с поляризацией в плоскости слоя характерна и для пленок твердых растворов  $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$  толщиной в одну элементарную ячейку [11]. Во всех указанных случаях переход к двумерному сегнетоэлектричеству происходил за счет физического ограничения размера образцов в одном направлении. В настоящей работе будет показано, что в сверхрешетках  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  возможно формирование массивов практически независимых сегнетоэлектрических упорядоченных квазидвумерных слоев — структур, которые могут служить средой для трехмерной записи информации.

Сегнетоэлектрические явления в твердом растворе  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  исследуются довольно давно. Экспери-

мент показывает, что при  $x > x_c = 0.008$  в образцах появляется полярная фаза [12], свойства которой вблизи критической концентрации  $x_c$  характеризуются проявлениями квантовых эффектов и локального беспорядка (дипольное стекло). Для объяснения особенностей поведения системы вблизи  $x_c$  был предложен ряд моделей [13,14], в том числе и гипотеза о нецентральности атомов Nb в  $\text{KTaO}_3$  [15–19]. Однако, как было показано в [20], одноямная форма локального потенциала атома Nb в твердом растворе исключает возможность его нецентральности (что подтвердили и расчеты настоящей работы). Свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток (СР) в системе  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  исследовались в работах [21–30], причем в [27,29] в них были обнаружены признаки антисегнетоэлектричества. Расчеты частот фононов в точке  $\Gamma$  в параэлектрической фазе СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_7$  [31] обнаружили слабую сегнетоэлектрическую неустойчивость этой фазы с поляризацией в плоскости слоя при параметре решетки, равном параметру решетки  $\text{KTaO}_3$ . Однако характер этой неустойчивости, а также возможность ее наблюдения в других условиях (в частности, в СР с другими периодами) в этой работе не анализировались.

Целью настоящей работы являлось изучение эволюции сегнетоэлектрической неустойчивости в свободно подвешенных СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  при увеличении периода  $n$ . Основанием для постановки этих исследований послужило отличие результатов наших предыдущих расчетов структуры основного состояния для сверхрешеток с  $n = 1$  и 3 [30] от данных работы [29]. Кроме того, вывод о склонности атомов Nb в твердом растворе  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  к кластеризации, сделанный на основании расчетов [31], представлялся несколько странным, поскольку выигрыш энергии наблюдался только в структурах с упорядочением атомов Nb в виде плоскостей и

отсутствовал в структурах с упорядочением этих атомов в виде цепочек.

Рассмотренные в настоящей работе сверхрешетки  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  представляли собой периодические структуры, выращенные в направлении  $[001]$  и состоящие из слоя  $\text{KNbO}_3$  толщиной в одну элементарную ячейку и слоя  $\text{KTaO}_3$  толщиной в  $n$  элементарных ячеек ( $1 \leq n \leq 7$ ). Моделирование таких структур проводилось на сверхъячейках размером  $1 \times 1 \times (n+1)$  элементарных ячеек. Кроме того, были изучены свойства сверхъячеек  $2 \times 2 \times 2$  и  $4 \times 2 \times 1$ , содержащих один атом ниобия.

Расчеты проводились из первых принципов методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, реализованным в программе ABINIT [32]. Как и в [30], обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA). В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы, построенные с помощью программы OPIUM, в которые для улучшения „переносимости“ добавлялся локальный потенциал. Параметры, использованные при построении псевдопотенциалов, и другие подробности расчетов приведены в [30,33]. Максимальная энергия плоских волн составляла  $40 \text{ Ha}$  ( $1088 \text{ eV}$ ); для интегрирования по зоне Бриллюэна использовались сетки Монхорста–Пака размером  $8 \times 8 \times 4$  для СР с  $n = 1$  и  $2$ ,  $8 \times 8 \times 2$  для СР с  $n = 3$  и  $4$ ,  $6 \times 6 \times 2$  для СР с  $n = 5$  и  $7$ . Релаксация положений атомов и параметров решетки проводилась до тех пор, пока силы Геллмана–Фейнмана не становились менее  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ha/Bohr}$  ( $0.25 \text{ meV/\AA}$ ). Расчеты фоновых спектров проводились в рамках метода функционала плотности по формулам, полученным с помощью теории возмущения. Спонтанная поляризация рассчитывалась методом фазы Берри.

Структура  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$ , рассчитанная с помощью описанного подхода, достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Так, найденные параметры кубических решеток  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  составляют  $3.983$  и  $3.937 \text{ \AA}$  и отличаются от экспериментальных значений ( $4.016$  и  $3.980 \text{ \AA}$ ) соответственно на  $0.81$  и  $1.07\%$  (небольшое занижение параметров решетки характерно для использованного приближения LDA). Расчетное отношение  $c/a$  в тетрагональной фазе  $\text{KNbO}_3$  составляет  $1.0197$  при экспериментальном значении  $1.0165$ ; расчетная спонтанная поляризация в тетрагональной фазе равна  $0.372 \text{ C/m}^2$  (в эксперименте  $0.37\text{--}0.39 \text{ C/m}^2$  [34]).

Расчетные частоты двух наиболее низкоэнергичных оптических мод в параэлектрической фазе  $P4/mmm$  свободно подвешенных СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  с  $n = 1\text{--}7$  представлены на рис. 1. В СР с  $n = 1$  неустойчивы обе сегнетоэлектрические моды симметрии  $A_{2u}$  и  $E_u$ , генетически возникающие из неустойчивого ТО-фонона в центре зоны Бриллюэна структуры перовскита. С увеличением  $n$  мода  $A_{2u}$  становится устойчивой, и в фо-

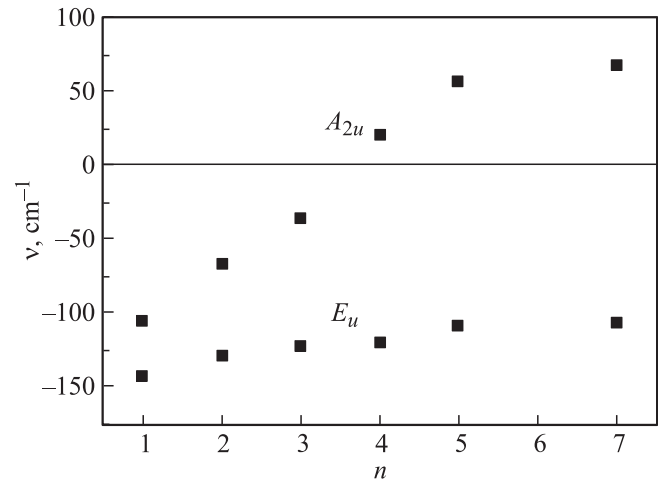


Рис. 1. Зависимость энергии полярных оптических мод  $A_{2u}$  и  $E_u$  в параэлектрической фазе  $P4/mmm$  от толщины слоя танталата калия в сверхрешетках  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$ .

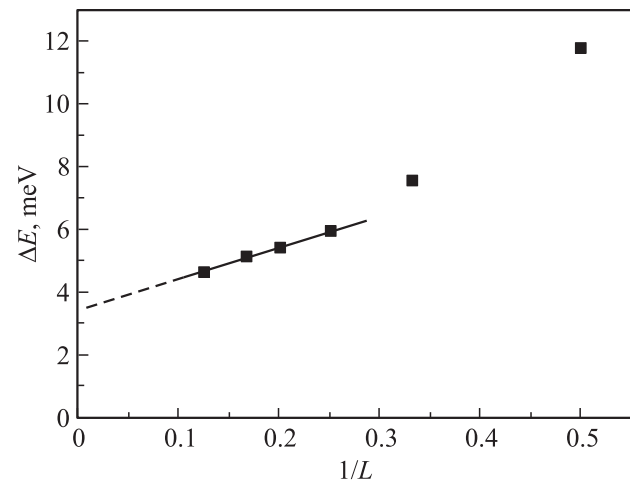
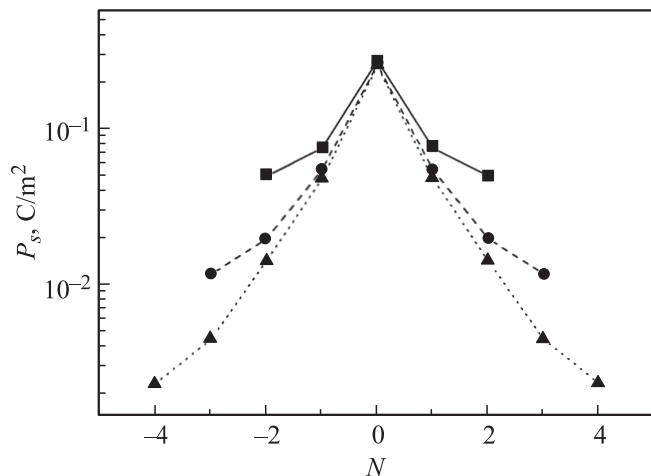


Рис. 2. Энергия сегнетоэлектрического упорядочения, приходящаяся на один атом ниобия, как функция обратного периода  $L = n + 1$  сверхрешетки  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$ .

нонном спектре остается один неустойчивый фонон  $E_u$ . Поиск равновесной структуры показывает, что основным состоянием для СР с  $n = 1$  является фаза  $Cm$  [30], а для остальных СР (несмотря на существование неустойчивой моды  $A_{2u}$  в фазе  $P4/mmm$  для СР с  $n \leq 3$ ) — фаза  $Amm2$ .<sup>1</sup> Вектор поляризации в этой фазе лежит в плоскости слоя и ориентирован в направлении  $[110]$ .

Как следует из рис. 2, при увеличении  $n$  выигрыш энергии при сегнетоэлектрическом искажении структуры не спадает до нуля. Это вместе с существованием неустойчивых фононов в параэлектрической фазе

<sup>1</sup> Как следует из расчетов фоновых спектров параэлектрической фазы  $P4/mmm$  в СР с  $n \leq 3$ , наряду с сегнетоэлектрической неустойчивостью в них наблюдаются неустойчивые фононы на границе зоны Бриллюэна в точках  $Z$ ,  $X$  и  $R$ . Среди соответствующим образом искаженных фаз наименьшую энергию имеет полярная фаза  $Amm2$ , в которой все фононы во всех точках Бриллюэна являются устойчивыми.



**Рис. 3.** Профиль изменения поляризации в сверхрешетках  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  с  $n = 3, 5$  и  $7$ .  $N = 0$  соответствует слою ниобата калия.

свидетельствует об устойчивости сегнетоэлектрического основного состояния в слоях  $\text{KNbO}_3$  минимально возможной толщины (одна элементарная ячейка), заключенных между толстыми слоями из  $\text{KTaO}_3$ .

Расчет профилей поляризации в сверхрешетках проводился по приближенной формуле  $P_s = (e/\Omega)\sum_i w_i Z_i^* u_i$ , где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки рассматриваемого слоя,  $u_i$  — смещение атома  $i$  относительно его положения в неполярной структуре,  $Z_i^*$  — эффективный заряд этого атома,<sup>2</sup> а  $w_i$  — весовой множитель, равный единице для атомов Nb(Ta) и O, лежащих в интересующем нас слое Nb(Ta)–O, 1/2 для атомов K и O, лежащих в двух ближайших плоскостях K–O, и нулю для остальных атомов. Зависимость  $P_s$  от номера слоя в СР с  $n = 3, 5$  и  $7$  приведены на рис. 3. Видно, что в области между слоями  $\text{KNbO}_3$  спадание поляризации происходит приблизительно по экспоненциальному закону с характерной длиной затухания  $\sim 3 \text{ \AA}$ . Этот результат свидетельствует о сильной локализации поляризации в слое ниобата калия и доказывает *квазидвумерный характер сегнетоэлектричества* в рассматриваемых структурах. Величина поляризации в слое  $\text{KNbO}_3$  монотонно уменьшается от 0.279 до 0.257  $\text{C/m}^2$  при переходе от СР с  $n = 3$  к СР с  $n = 7$  (для сравнения: в объемном орторомбическом  $\text{KNbO}_3$  расчетное значение  $P_s$  равно 0.418  $\text{C/m}^2$ ). Величина полной поляризации сверхъядейки, рассчитанной методом фазы Берри, согласуется с суммарной поляризацией слоев с точностью 3%.

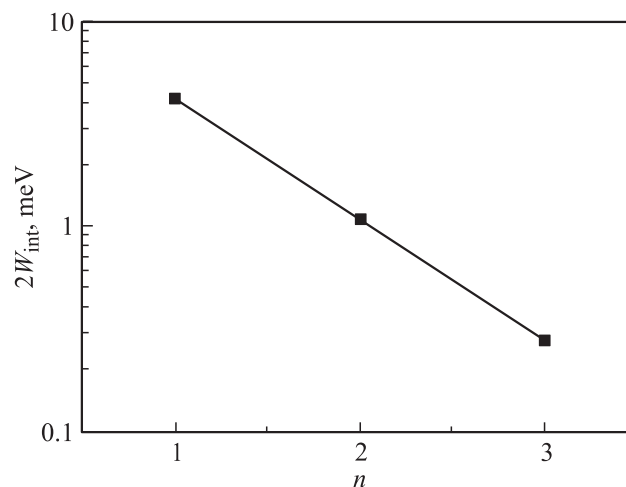
Чтобы определить энергию взаимодействия  $W_{\text{int}}$  между соседними поляризованными слоями  $\text{KNbO}_3$ , разделенными слоями  $\text{KTaO}_3$ , была рассчитана энергия сверхрешеток  $[(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n]_2$  с удвоенным периодом и антисегнетоэлектрическим упорядочением в соседних

<sup>2</sup> Для расчета использовались эффективные заряды, рассчитанные для фазы  $P4/mmm$  СР с  $n = 1$ ; эффективные заряды в СР с  $n = 2-7$  мало отличались от использованных.

слоях ниобата калия. Разность энергий сегнетоэлектрически и антисегнетоэлектрически упорядоченных структур, отнесенная к одному атому ниобия, представлена на рис. 4. Видно, что зависимость разности этих энергий от толщины слоя  $\text{KTaO}_3$  носит экспоненциальный характер с характерной длиной затухания 2.9  $\text{ \AA}$ .

Критерием устойчивости поляризации в квазидвумерном слое относительно спонтанного обращения поляризации является условие  $2W_{\text{int}} < U$ , где  $W_{\text{int}}$  — энергия межслоевого взаимодействия, а  $U$  — высота потенциального барьера между различными ориентационными состояниями поляризации в слое. Множитель 2 в формуле относится к наихудшему случаю, когда поляризация в рассматриваемом слое антипараллельна направлению поляризации в соседних слоях. В рассматриваемых структурах наиболее легким путем для переориентации поляризации является ее поворот в плоскости слоя, и поэтому величина  $U$  равна разности энергий структур, поляризованных вдоль направлений  $[110]$  и  $[100]$ . Согласно расчетам,  $U = 1.84 \text{ meV}$  для СР с  $n = 2$  и  $1.69 \text{ meV}$  для СР с  $n = 3$ . Из сравнения значений  $U$  и  $2W_{\text{int}}$  (рис. 4) следует, что критерий устойчивости поляризации удовлетворяется при  $n \geq 2$ . Сопоставление данных, представленных на рис. 2 и 4, позволяет заключить, что в сверхрешетках с  $n \geq 3$  энергия взаимодействия между спонтанно поляризованными слоями составляет менее 10% от энергии упорядочения. Это дает основание рассматривать такие сверхрешетки как *массив практически независимых спонтанно поляризованных слоев*, в каждом из которых реализуются условия квазидвумерного сегнетоэлектричества.

Сопоставление энергий сверхъядеек  $2 \times 2 \times 2$ ,  $4 \times 2 \times 1$  и  $1 \times 1 \times 8$  с одинаковой концентрацией, но с различным типом упорядочения атомов ниобия (им соответствуют отсутствие ближайших пар атомов Nb, линейные цепочки из атомов Nb и плоскости из ато-



**Рис. 4.** Разность энергий сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического упорядочения от толщины слоя танталата калия в сверхрешетках  $[(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n]_2$ .

мов Nb) не обнаруживает признаков кластеризации ниобия в плоскостях: энергия релаксированных параэлектрических фаз сверхъячеек  $4 \times 2 \times 1$  и  $1 \times 1 \times 8$  (восемь молекул перовскита) соответственно на 3.0 и 8.9 meV выше энергии сверхъчейки  $2 \times 2 \times 2$ , не содержащей ближайших пар атомов Nb. Склонность к появлению ближнего порядка наблюдалась только в структурах, в которых атомы Nb и Ta чередовались в цепочках: так, энергия параэлектрической фазы сверхрешеток  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_1$  и  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_2$ , выращенных в направлении [111], была соответственно на 14.0 и 18.8 meV ниже энергии параэлектрической фазы в CP тех же составов, но выращенных в направлении [001].

Полученные в настоящей работе результаты согласуются с результатами атомистического моделирования сверхрешеток  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  [24,25]. Согласно данным этих работ, параллельная слоям компонента поляризации уменьшалась примерно в 3–4 раза при удалении от гетерограницы на один период решетки (в отличие от поведения компоненты поляризации, перпендикулярной слоям). Наши результаты о неустойчивости фонона симметрии  $A_{2u}$  в CP с  $n \leq 3$  согласуются с данными работы [29] лишь частично: в указанной работе устойчивую полярную фазу симметрии  $P4mm$  удавалось получить только в CP с  $n \leq 2$ . Однако, несмотря на качественное согласие данных настоящей и предыдущих работ, физические выводы в настоящей работе существенно отличаются.

Во-первых, как было показано выше, ни в одной из рассмотренных CP  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  фаза  $P4mm$  не является структурой основного состояния. Причиной того, что основным состоянием в рассматриваемых CP оказывается фаза  $Cm$  или  $Amm2$ , является обнаруженная в [30] тенденция к повороту поляризации в сторону плоскости слоев, позволяющая уменьшить электростатическую и механическую энергию структуры.

Во-вторых, сохранение устойчивой поляризации в слое  $\text{KNbO}_3$  толщиной в одну элементарную ячейку и сильно неоднородное распределение поляризации, при котором взаимодействие между соседними поляризованными слоями экспоненциально убывает с ростом расстояния между ними, приводит к новой, ранее неизвестной особенности основного состояния сверхрешеток  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  — формированию в объеме сверхрешетки массива практически независимых квазидвумерно поляризованных слоев.

Что касается отмеченного выше одновременного присутствия в фононных спектрах параэлектрической фазы CP неустойчивых фононов как в центре зоны Бриллюэна, так и на ее границе (с антисегнетоэлектрическим характером собственного вектора), то, как следует из таблицы, с ростом толщины слоя танталата калия  $n$  частоты двух пар неустойчивых мод (в точках  $\Gamma$  и  $Z$ ,  $X$  и  $R$ ) приближаются друг к другу. Это означает, что по мере ослабления взаимодействия между слоями склонность системы к сегнетоэлектрическому упорядочению в плоскостях перестает зависеть от того, как —

Частоты неустойчивых фононов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна фазы  $P4/mmm$  сверхрешеток  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  с  $n = 1, 2$  и 3

$n$	Частоты фононов, $\text{cm}^{-1}$			
	$\Gamma$ (0,0,0)	$Z$ (0,0,1/2)	$X$ (1/2,0,0)	$R$ (1/2,0,1/2)
1	143i	126i	71i	61i
2	118i	114i	50i	50i
3	114i	113i	46i	45i

параллельно или антипараллельно — ориентирована поляризация в соседних слоях. Это подтверждает вывод о независимости квазидвумерных сегнетоэлектрически упорядоченных плоскостей в CP с толстыми слоями  $\text{KTaO}_3$ .

Обсудим теперь некоторые возможные применения обнаруженного явления. То, что поляризация в рассмотренных CP лежит в плоскости слоев, на первый взгляд, может показаться неинтересным. До сих пор при обсуждении проблемы сегнетоэлектричества в тонких пленках основное внимание уделялось пленкам, в которых поляризация перпендикулярна их поверхности, что лучше подходит для практических применений. Однако физические взаимодействия, ответственные за возникновение квазидвумерного сегнетоэлектрического основного состояния в CP  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ , как раз и обеспечивают возможность разбиения сверхрешетки на множество практически независимых поляризованных плоскостей. Такие структуры могут быть использованы в качестве среды для *трехмерной* записи информации. Если положить, что латеральный размер сегнетоэлектрических доменов, обладающих долговременной стабильностью по отношению к спонтанной реполяризации, равен  $250 \text{ \AA}$  [35], то при расстоянии между слоями в  $16 \text{ \AA}$  (соответствующем периоду CP с  $n = 3$ ) получается потенциальная объемная плотность записи информации  $\sim 10^{18} \text{ bit/cm}^3$ . Эта величина на шесть порядков превышает объемную плотность записи, достигнутую в современных оптических запоминающих устройствах.

Следует добавить, что двухкомпонентный параметр порядка, описывающий поляризацию в слоях  $\text{KNbO}_3$  и допускающий поворот поляризации на  $90^\circ$ , открывает еще одну интересную возможность. В сегнетоэлектрических запоминающих устройствах (FeRAM) с поляризацией, перпендикулярной поверхности пленки, экранирование поверхностных зарядов за счет токов утечки и проводимости пленок является главным препятствием для реализации неразрушающего метода считывания. Системы с возможностью поворота поляризации на  $90^\circ$  обладают свойством, позволяющим в принципе преодолеть этот недостаток: в них можно реализовать неразрушающее считывание информации за счет использования анизотропии диэлектрической проницаемости в плоскости слоев. Так, в CP  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  с  $n = 2$  расчетные значения диэлектрической проницаемости в

плоскости вдоль и поперек поляризации составляют 142 и 188, а в СР с  $n = 3$  они равны 225 и 281.

В заключение отметим, что аналогичные явления были обнаружены еще в двух системах сегнетоэлектрических сверхрешеток —  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$ . В отличие от рассмотренной в настоящей работе СР  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ , в сверхрешетках на основе титаната сегнетоэлектрическое взаимодействие внутри слоев  $\text{BaTiO}_3$  толщиной в одну элементарную ячейку и межслоевое взаимодействие осложняются проявлением неустойчивости структуры относительно поворотов октаэдров, которая конкурирует с сегнетоэлектрической неустойчивостью. В еще одной исследованной СР —  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  — межслоевое взаимодействие оказывается слишком сильным, что препятствует формированию квазидвумерного основного состояния. Результаты исследования этих сверхрешеток будут опубликованы в отдельной статье.

Таким образом, в настоящей работе методом функционала плотности рассчитана структура основного состояния и свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$  с  $n = 1-7$ . Показано, что при увеличении  $n$  в слоях  $\text{KNbO}_3$  минимальной толщины (одна элементарная ячейка) сохраняется способность к сегнетоэлектрическому упорядочению, в то время как энергия взаимодействия между соседними слоями экспоненциально убывает. Анализ полученных результатов показывает, что в исследованных сверхрешетках в слоях ниобата калия возникает квазидвумерное сегнетоэлектричество с ориентированной в плоскости слоя поляризацией, которая слабо взаимодействует с поляризацией в соседних слоях. В сверхрешетках с  $n \geq 3$  основным состоянием становится массив практически независимых сегнетоэлектрически поляризованных плоскостей. Использование таких массивов в качестве среды для трехмерной записи информации позволяет достигнуть объемной плотности записи порядка  $10^{18}$  bit/cm<sup>3</sup>. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что для сложных систем рассчитываемую методом фазы Берри поляризацию не всегда следует трактовать как объемную характеристику. Изменения поляризации в сверхъячейке могут быть столь значительными, что сегнетоэлектрическая система приобретает свойства двумерных систем.

Представленные в работе расчеты проведены на лабораторном вычислительном кластере (16 ядер) и суперкомпьютере СКИФ-МГУ „Чебышев“.

## Список литературы

- [1] T. Tybell, C.H. Ahn, J.-M. Triscone. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 856 (1999).
- [2] P. Ghosez, K.M. Rabe. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2767 (2000).
- [3] B. Meyer, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **63**, 205426 (2001).
- [4] J. Junquera, P. Ghosez. *Nature* **422**, 506 (2003).
- [5] N. Sai, A.M. Kolpak, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **72**, 020101 (2005).
- [6] Y. Umeno, B. Meyer, C. Elsässer, P. Gumbsch. *Phys. Rev. B* **74**, 060101 (2006).
- [7] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin, A. Zlatkin. *Nature* **391**, 874 (1998).
- [8] J. Padilla, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **56**, 1625 (1997).
- [9] B. Meyer, J. Padilla, D. Vanderbilt. *Faraday Discuss.* **114**, 395 (1999).
- [10] E. Almahmoud, Y. Navtsenya, I. Kornev, H. Fu, L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* **70**, 220102 (2004).
- [11] В.С. Жандун, В.И. Зиненко. *ФТТ* **51**, 1783 (2009).
- [12] U.T. Höchli, H.E. Weibel, L.A. Boatner. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1158 (1977).
- [13] R.L. Prater, L.L. Chase, L.A. Boatner. *Phys. Rev. B* **23**, 221 (1981).
- [14] J.J. van der Klink, S. Rod, A. Chtelain. *Phys. Rev. B* **33**, 2084 (1986).
- [15] G.A. Samara. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 298 (1984).
- [16] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J.M. de Leon, E.A. Stern, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **44**, 6700 (1991).
- [17] Y. Girshberg, Y. Yacoby. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 8817 (2001).
- [18] A.V. Postnikov, T. Neumann, G. Borstel. *Ferroelectrics* **164**, 101 (1995).
- [19] R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, G. Borstel, S. Dorfman. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 6271 (1998).
- [20] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **44**, 1087 (2002).
- [21] H.-M. Christen, L.A. Boatner, J.D. Budai, M.F. Chisholm, L.A. Géa, P.J. Marrero, D.P. Norton. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1488 (1996).
- [22] H.-M. Christen, E.D. Specht, D.P. Norton, M.F. Chisholm, L.A. Boatner. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2535 (1998).
- [23] E.D. Specht, H.-M. Christen, D.P. Norton, L.A. Boatner. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4317 (1998).
- [24] M. Sepiarsky, S.R. Phillpot, D. Wolf, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. *Phys. Rev. B* **64**, 060101 (2001).
- [25] M. Sepiarsky, S.R. Phillpot, D. Wolf, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. *J. Appl. Phys.* **90**, 4509 (2001).
- [26] M. Sepiarsky, S.R. Phillpot, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. *J. Appl. Phys.* **91**, 3165 (2002).
- [27] J. Sigman, D.P. Norton, H.M. Christen, P.H. Fleming, L.A. Boatner. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097601 (2002).
- [28] J. Sigman, H.J. Bae, D.P. Norton, J. Budai, L.A. Boatner. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 2010 (2004).
- [29] S. Hao, G. Zhou, X. Wang, J. Wu, W. Duan, B.-L. Gu. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 232903 (2005).
- [30] А.И. Лебедев. *ФТТ* **52**, 1351 (2010).
- [31] S. Prosandeev, E. Cockayne, B. Burton, A. Turik. *arXiv:cond-mat/0401039* (2004).
- [32] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [33] А.И. Лебедев. *ФТТ* **51**, 341 (2009).
- [34] W. Kleemann, F.J. Schäfer, M.D. Fontana. *Phys. Rev. B* **30**, 1148 (1984).
- [35] P. Paruch, T. Tybell, J.-M. Triscone. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 530 (2001).