

# Основное состояние и свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов семейства перовскита

© А.И. Лебедев

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

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

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2009 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности с использованием критериев устойчивости структур относительно акустических и оптических искажений найдена кристаллическая структура основного состояния десяти свободно подвешенных сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов со структурой перовскита ( $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  и  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$ ). Показано, что основным состоянием во всех рассмотренных сверхрешетках является сегнетоэлектрическая фаза. Обнаружено, что вектор поляризации имеет тенденцию к наклону в плоскость слоев сверхрешетки, что позволяет уменьшить электростатическую и упругую энергию в сверхрешетках, состоящих из материалов с различными сегнетоэлектрическими свойствами. Показана важность учета структурных искажений, связанных с неустойчивыми фононами на границе зоны Бриллюэна, которые в ряде случаев приводят к существенным изменениям сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств сверхрешеток.

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

## 1. Введение

Сегнетоэлектрические сверхрешетки (СР), исследования которых начались значительно позже полупроводниковых и магнитных СР, привлекли к себе большое внимание. Оказалось, что в этих искусственно созданных структурах значения многих физических параметров, таких как температура Кюри, спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость, нелинейные диэлектрическая и оптическая восприимчивости, значительно превышают параметры объемных кристаллов и тонких пленок твердых растворов соответствующего состава. Поиск новых подходов, позволяющих заметно улучшить характеристики сегнетоэлектриков, имеет важное научное и прикладное значение. Поскольку многие свойства сегнетоэлектрических СР экспериментально изучены пока слабо, значительное место в современных исследованиях этих структур занимают теоретические расчеты.

Надежное предсказание физических свойств СР из первых принципов и правильная интерпретация результатов экспериментов требуют знания основного состояния СР. В литературе имеется ряд расчетов основного состояния сегнетоэлектрических СР на основе кристаллов со структурой перовскита, однако в большинстве случаев расчеты ограничивались нахождением среди нескольких сегнетоэлектрических фаз заданной симметрии фазы, в которой после релаксации положений атомов и размеров элементарной ячейки получалась бы структура с наименьшей полной энергией. К сожалению, такой подход нельзя признать вполне корректным, поскольку найденные решения могут отвечать не истинному минимуму энергии (основному состоянию), а лишь седловой точке. Примером таких расчетов могут служить расчеты свойств СР  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ ,

$\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$ , которые мы обсудим далее.

Хорошо известно, что в кристаллах перовскитов наряду с сегнетоэлектрической неустойчивостью часто наблюдается структурная неустойчивость, связанная с фононами на границе зоны Бриллюэна. Поэтому учет конкуренции сегнетоэлектрической и структурной неустойчивости принципиально важен для правильного предсказания свойств кристаллов. Существенное влияние такой конкуренции на свойства кристаллов можно видеть на примере  $\text{CaTiO}_3$ . В исходной кубической фазе  $Pm\bar{3}m$  титанат кальция проявляет сегнетоэлектрическую неустойчивость (частота моды  $\Gamma_{15}$  составляет  $165i \text{ cm}^{-1}$  [1]), однако более сильная структурная неустойчивость по отношению к фононам в точках  $R$  и  $M$  зоны Бриллюэна приводит к понижению симметрии структуры до орторомбической и к полному подавлению сегнетоэлектрической неустойчивости (частота двух наиболее мягких мод симметрии  $B_{1u}$  и  $B_{3u}$  в орторомбическом  $\text{CaTiO}_3$  составляет  $82 \text{ cm}^{-1}$  [2]).

В настоящей работе изучены свойства десяти короткопериодных сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов семейства перовскита, для которых в литературе имеются данные эксперимента или теоретических расчетов:  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  (см. ссылки в работе [3], а также [4–16]),  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [17–22],  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$  [23–30],  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$  [15,31–34],  $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$  [35,36],  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$  [15,37,38],  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  [39–42],  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$  [43,44],  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  [45–53] и  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$  [54]. Последовательным выполнением процедуры релаксации положений атомов и размеров элементарной ячейки и дальнейшим анализом устойчивости полученных структур для каждой из указанных выше СР было найдено основное состояние, рассчитаны основные сегнетоэлектрические

**Таблица 1.** Электронные конфигурации атомов и параметры, использованные при построении псевдопотенциалов:  $r_s$ ,  $r_p$ ,  $r_d$ ,  $r_f$  — радиусы ядра псевдопотенциала для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -проекции,  $q_s$ ,  $q_p$ ,  $q_d$  и  $q_f$  — граничные волновые векторы, используемые при оптимизации псевдопотенциала,  $r_{\min}$ ,  $r_{\max}$  и  $V_{\text{loc}}$  — область действия и глубина корректирующего локального потенциала (значения параметров указаны в атомных единицах Хартри, а энергия — в Ry)

Атом	Конфигурация	$r_s$	$r_p$	$r_d$	$r_f$	$q_s$	$q_p$	$q_d$	$q_f$	$r_{\min}$	$r_{\max}$	$V_{\text{loc}}$
Na	$2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$	1.18	1.60	—	—	7.07	7.87	—	—	0.01	1.08	1.2
K	$3s^2 3p^6 3d^0 4s^0 4p^0$	1.38	1.42	1.44	—	7.47	7.27	7.07	—	0.01	1.40	0.65
Zr	$4s^2 4p^6 4d^0 5s^0$	1.58	1.74	1.78	—	7.27	7.07	7.07	—	0.01	1.30	4.04
Nb	$4s^2 4p^6 4d^0 5s^0$	1.76	1.76	1.76	—	7.07	7.07	7.07	—	0.01	1.48	2.05
Ta	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^0$	1.74	1.74	1.74	1.58	7.07	7.07	7.07	8.5	—	—	—

и диэлектрические свойства и проведено сопоставление результатов расчетов с имеющимися литературными данными.

В работе была поставлена задача понять, можно ли использовать известные для многих твердых растворов данные об их структуре для предсказания структуры основного состояния соответствующих СР и насколько сильно структурная неустойчивость, проявляющаяся в сверхрешетках, будет влиять на их сегнетоэлектрические свойства. Полученные данные можно использовать как подсказку при интерпретации результатов будущих экспериментальных исследований сверхрешеток.

## 2. Техника расчетов

Расчеты проводились из первых принципов методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, которые реализованы в программе ABINIT [55]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA) по схеме [56]. В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы [57], построенные с помощью программы OPIUM [58], в которые для улучшения „переносимости“ добавлялся локальный потенциал в соответствии с [59]. Псевдопотенциалы для атомов Sr, Ba, Ca, Pb, Ti и O заимствованы из работы [1]; параметры, использованные при построении псевдопотенциалов новых атомов, приведены в табл. 1. Особое положение среди этих атомов занимает тантал, для которого первоначально построенный без учета  $4f$ -оболочки псевдопотенциал давал явно заниженные значения параметра решетки для  $\text{KTaO}_3$  и металлического Ta. Поэтому в использованном нами псевдопотенциале была учтена полностью заполненная  $4f$ -оболочка атома. Максимальная энергия плоских волн составляла 40 Ha для СР  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  и 30 Ha для остальных СР.<sup>1</sup> Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка волновых векторов [60] размером  $8 \times 8 \times 4$  для десятиатомных элементарных

<sup>1</sup> В настоящей работе ряд параметров, использованных в расчетах, приводится в атомной системе единиц Хартри.

ячеек и  $6 \times 6 \times 4$  для двадцатиатомных ячеек. Релаксация положений атомов проводилась до уменьшения сил Геллмана–Фейнмана ниже  $5 \cdot 10^{-6}$  Ha/Bohr. Расчеты фоновых спектров, диэлектрических и упругих свойств проводились в рамках метода функционала плотности по формулам, полученным с использованием теории возмущений. Фононный вклад в тензор статической диэлектрической проницаемости рассчитывался на основании найденных частот фононов и эффективных зарядов атомов.

Вычисление спонтанной поляризации  $P_s$  проводилось методом фазы Берри. Поскольку объем элементарной ячейки  $\Omega$  в рассматриваемых сверхрешетках был в 2–4 раза больше, чем в исходных кристаллах со структурой перовскита, а величина поляризации в расчетах методом фазы Берри определяется с точностью до „кванта поляризации“  $e\mathbf{R}/\Omega$ , где  $\mathbf{R}$  — вектор решетки [61], вычисление поляризации проводилось как для равновесной полярной структуры, так и для структур, в которых полярное смещение атомов (относительно их положений в параэлектрической фазе) составляло половину и одну четверть от максимальных полярных смещений. Это позволяло восстановить „траекторию движения“ фазы Берри и найти правильное значение поляризации.

Поиск основного состояния сверхрешетки проводился следующим образом. Сначала путем минимизации сил Геллмана–Фейнмана находилась равновесная структура неполярной фазы с пространственной группой (пр. гр.)  $P4/mmm$ , для которой затем рассчитывался фононный спектр. Основному состоянию СР, имеющему самое низкое значение полной энергии, должны отвечать положительные значения всех частот оптических фононов во всех точках зоны Бриллюэна, а сама структура должна быть механически устойчивой. Поиск основного состояния начинался с поиска структуры, для которой частоты всех оптических фононов в точке  $\Gamma$  были бы положительными. Поскольку в фононном спектре фазы  $P4/mmm$  всех исследованных СР присутствовали неустойчивые моды в точке  $\Gamma$  (с мнимыми частотами мод), в структуру вводились небольшие возмущения, отвечающие собственному вектору наименее устойчивой из этих мод, и путем релаксации положений атомов и параметров решетки искалась равновесная структура низкосиммет-

ричной фазы. В случае двукратно вырожденной моды  $E_u$  рассматривались два типа искажений, описываемых параметрами порядка  $(\eta, 0)$  и  $(\eta, \eta)$ .<sup>2</sup> Анализ фононного спектра и поиск новой низкосимметричной структуры повторялись до тех пор, пока не находилась структура, для которой частоты всех оптических фононов в точке  $\Gamma$  были положительными. Для этой структуры рассчитывался тензор упругих модулей  $C_{\mu\nu}$  и проверялось, является ли структура механически устойчивой (для этого определитель матрицы  $6 \times 6$  упругих модулей в обозначениях Фогта и все ее угловые миноры должны быть положительны). Найденную структуру будем называть „сегнетоэлектрическим основным состоянием“.

Для найденного „сегнетоэлектрического основного состояния“ путем расчета частот фононов в высокосимметричных точках на границе зоны Бриллюэна проверялось, имеются ли в этой структуре другие неустойчивые моды. Если такая неустойчивость находилась, то в соответствии с положением наименее устойчивой из этих мод (обычно это была точка  $M(S)$ )<sup>3</sup> строилась новая элементарная ячейка с удвоенным объемом, в которую вводились небольшие смещения атомов, отвечающие наименее устойчивой из рассматриваемых мод, а затем путем релаксации положений атомов и параметров элементарной ячейки находилась равновесная структура. Анализ фононного спектра и поиск новых низкосимметричных структур продолжались до тех пор, пока не находилась структура, для которой частоты всех фононов в центре и в высокосимметричных точках на границе зоны Бриллюэна были положительными. Для этой структуры рассчитывался тензор упругих модулей и проверялось, что она является механически устойчивой. Полученная структура и была структурой истинного основного состояния.

До сих пор описанная полная схема поиска основного состояния сегнетоэлектрических сверхрешеток использовалась всего 2 раза: для СР  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [21] и для СР  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  в предыдущей работе автора [3].

### 3. Результаты расчетов

Поиск основного состояния в сверхрешетках с учетом всех возможных неустойчивостей фононного спектра при одновременном учете влияния деформации со стороны подложки является весьма трудоемкой задачей. В настоящей работе мы ограничимся поиском основного состояния для самых короткопериодных СР, выращенных в направлении  $\langle 001 \rangle$  и состоящих из чередующихся слоев двух компонентов, толщина каждого из которых

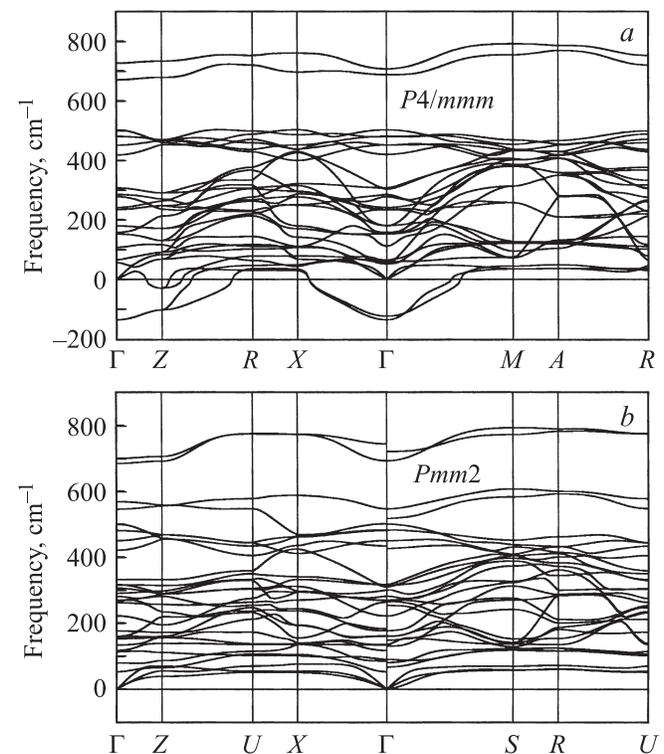
<sup>2</sup> При учете инвариантов четвертой степени в разложении энергии по степеням атомных смещений минимум энергии достигается при одном из указанных параметров порядка.

<sup>3</sup> Для обозначения точек зоны Бриллюэна низкосимметричных фаз мы будем использовать обозначения точек тетрагональной обратной решетки для базоцентрированной орторомбической и моноклинной решеток, а для простой орторомбической решетки — ее собственные обозначения. Точка  $M$  тетрагональной решетки эквивалентна точке  $S$  орторомбической решетки.

равна одному периоду решетки. Мы будем в основном рассматривать свойства свободно подвешенных СР, т.е. сверхрешеток, свободных от создаваемых подложкой деформаций, однако в ряде случаев (для сопоставления с результатами исследований других авторов) будут рассмотрены сверхрешетки с другими периодами, а также СР, закрепленные на подложках.

Актуальность изучения свойств свободно подвешенных сверхрешеток связана с тем, что когерентно напряженное состояние в СР устойчиво только в очень тонких слоях; в пленках с толщиной слоя выше некоторой критической толщины возникают дислокации несоответствия, и напряженное состояние релаксирует. Характерное значение критической толщины для рассматриваемых СР составляет  $\sim 100 \text{ \AA}$ , поэтому можно считать, что большая часть экспериментально исследованных СР, толщина которых лежит в пределах  $320\text{--}4500 \text{ \AA}$ , находится в релаксированном состоянии, близком к состоянию свободно подвешенной СР.

Рассмотрим сначала результаты расчетов структуры низкосимметричных фаз без учета их искажений, описываемых фононами на границе зоны Бриллюэна. Фононный спектр одной из исследованных свободно подвешенных СР —  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  — в параэлектрической фазе ( $P4/mmm$ ) и в основном состоянии (фаза  $Pmm2$ ) показан на рис. 1 (дисперсионные кривые получены интерполяцией данных, рассчитанных в 12 и 18



**Рис. 1.** Фононный спектр свободно подвешенной сверхрешетки  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{BaTiO}_3)_1$  в параэлектрической фазе  $P4/mmm$  (a) и в основном состоянии — сегнетоэлектрической фазе  $Pmm2$  (b).

**Таблица 2.** Относительная разность параметров решетки исходных компонент  $\Delta a/\bar{a}$ , энтальпия смешения  $\Delta H$ , неустойчивые оптические фононы в точке  $\Gamma$  в параэлектрической фазе  $P4/mmm$ , пространственная группа и ориентация вектора поляризации в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“ в исследованных сверхрешетках

Сверхрешетка	$\Delta a/\bar{a}$ , %	$\Delta H$ , meV	Неустойчивые фононы в точке $\Gamma$ , $\text{cm}^{-1}$	Пространственная группа
BaTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	2.09	+2.9	102i ( $E_u$ ), 97i ( $A_{2u}$ )	$Cm$ ( $xxz$ )
KNbO <sub>3</sub> /KTaO <sub>3</sub>	1.16	+3.2	143i ( $E_u$ ), 106i ( $A_{2u}$ )	$Cm$ ( $xxz$ )
KNbO <sub>3</sub> /NaNbO <sub>3</sub>	0.91	-1.5	191i ( $E_u$ ), 189i ( $A_{2u}$ ), 125i ( $E_g$ )	$Amm2$ ( $xx0$ )
PbTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	0.76	-3.3	119i ( $E_u$ ), 107i ( $A_{2u}$ )	$Pmm2$ ( $x00$ )
PbTiO <sub>3</sub> /PbZrO <sub>3</sub>	5.12	+78	201i ( $E_u$ ), 181i ( $A_{2u}$ ), 153i ( $B_{2u}$ ), 97i ( $E_u$ ), 33i ( $E_g$ )	$Cm$ ( $xxz$ )
SrZrO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	5.54	+110	190i ( $E_u$ ), 162i ( $B_{2u}$ ), 148i ( $A_{2u}$ ), 100i ( $E_u$ )	$P4mm$ ( $00z$ )
PbZrO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	0.98	-1.9	111i ( $E_u$ ), 79i ( $A_{2u}$ )	$Pmm2$ ( $x00$ )
BaTiO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	4.76	+72	248i ( $E_u$ )	$Amm2$ ( $xx0$ )
PbTiO <sub>3</sub> /BaTiO <sub>3</sub>	1.33	-0.4	135i ( $E_u$ ), 123i ( $A_{2u}$ )	$Pmm2$ ( $x00$ )
BaTiO <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	3.35	+6.8	145i ( $E_u$ ), 106i ( $A_{2u}$ )	$Pmm2$ ( $x00$ )

неприводимых точках зоны Бриллюэна соответственно). Видно, что в фоновом спектре параэлектрической фазы присутствуют два неустойчивых фонона в точке  $\Gamma$ . Частоты и симметрия неустойчивых фононов в точке  $\Gamma$  в фазе  $P4/mmm$  для десяти исследованных в работе СР приведены в табл. 2. Из таблицы следует, что для всех исследованных СР характерно присутствие в их фоновых спектрах неустойчивых сегнетоэлектрических мод симметрии  $A_{2u}$  (с поляризацией колебаний вдоль тетрагональной оси) и  $E_u$  (с поляризацией в плоскости  $xu$ ), возникающих из характерной для многих перовскитов неустойчивой моды  $\Gamma_{15}$ . За исключением СР BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub>, в которой неустойчива только одна мода  $E_u$ , в остальных СР одновременно неустойчивы обе моды, причем мода  $E_u$  всегда менее устойчива. Это позволяет ожидать, что симметрия полярной фазы, скорее всего, будет ниже тетрагональной. Появление в фоновых спектрах трех СР неустойчивых мод симметрии  $E_g$  и  $B_{2u}$  в точке  $\Gamma$  указывает на другие возможные искажения структуры, однако неустойчивость этих мод была слабее, а соответствующим образом искаженные фазы (с пр. гр.  $P2/m$ ,  $P\bar{1}$  и  $P\bar{4}m2$ ) имели более высокую энергию по сравнению с полярной фазой.

Симметрия „сегнетоэлектрического основного состояния“ и ориентация вектора поляризации относительно осей тетрагональной решетки параэлектрической фазы, полученные в результате расчетов для всех СР, приведены в табл. 2. Видно, что „сегнетоэлектрическое основное состояние“ имеет симметрию  $Amm2$ ,  $Pmm2$ ,  $Cm$  и  $P4mm$ . Мы считаем, что в сверхрешетке PbZrO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> симметрия „сегнетоэлектрического основного состояния“ —  $Pmm2$ , хотя минимум полной энергии достигался при повороте поляризации на угол  $0.02^\circ$  в плоскости  $xz$  относительно полярной оси  $x$  фазы  $Pmm2$  (в установке  $P2mm$ ).

Заметим, что критерий механической устойчивости оказался действительно важным для проверки того,

является ли исследуемая структура основным состоянием. Так, для СР SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> „сегнетоэлектрическим основным состоянием“ является фаза  $P4mm$ , которая имеет самую низкую энергию и характеризуется положительными значениями частот всех оптических фононов в точке  $\Gamma$ . Было удивительно обнаружить, что и фаза  $Amm2$  этой СР, имеющая более высокую энергию, также характеризуется положительными значениями частот всех фононов в точке  $\Gamma$ . Единственным признаком, указывающим на неустойчивость этой фазы, оказалось то, что она неустойчива механически: квадратичная форма, выражающая энергию деформации кристалла через компоненты тензора деформации, не являлась положительно определенной ( $C_{12} > C_{11} = C_{22}$ ). Критерий механической устойчивости оказался важным и для других систем: так, фаза  $Amm2$  для СР PbTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> также характеризовалась положительными частотами всех оптических фононов в точке  $\Gamma$ , но проявляла механическую неустойчивость ( $C_{12} > C_{11} = C_{22}$ ).

В табл. 3 приведены результаты расчетов частот фононов в центре зоны Бриллюэна и пяти высокосимметричных точках на ее поверхности для „сегнетоэлектрического основного состояния“ во всех исследованных свободно подвешенных СР. Как следует из таблицы, только для трех из них — BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub>/KTaO<sub>3</sub> — частоты всех мод во всех точках зоны Бриллюэна оказываются положительными (см. также рис. 1, *b*). Проверка механической устойчивости найденных структур для этих трех СР подтверждает, что они отвечают истинным основным состояниям. Для остальных семи СР сразу несколько мод в фоновых спектрах на границе зоны Бриллюэна оказываются неустойчивыми, и для поиска истинного основного состояния необходимо рассматривать более сложные структуры.

Как следует из табл. 3 (см. также рис. 2, *b*), наиболее сильная неустойчивость в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“ семи оставшихся СР связана с

**Таблица 3.** Частоты всех неустойчивых фононов или наименьшего по частоте устойчивого фонона в различных точках зоны Бриллюэна для „сегнетоэлектрического основного состояния“ изученных сегнетоэлектрических сверхрешеток (жирным шрифтом выделены пространственные группы, отвечающие истинному основному состоянию)

Сверхрешетка	Пространственная группа	Частоты фононов, см <sup>-1</sup>							
		Г	Z	X		M	R		A
BaTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	<b>Cm</b>	54	67	97		55	97		96
KNbO <sub>3</sub> /KTaO <sub>3</sub>	<b>Cm</b>	76	49	66		70	66		103
KNbO <sub>3</sub> /NaNbO <sub>3</sub>	<i>Amm2</i>	61	61	33i		73i, 35i, 20i	78		50i, 28i
PbTiO <sub>3</sub> /PbZrO <sub>3</sub>	<i>Cm</i>	30	17	21i		96i, 15i	28		77i
BaTiO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	<i>Amm2</i>	91	66	87		60i	89		54i
SrZrO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	<i>P4mm</i>	58	29	112i		119i, 116i	47		118i
		Г	Z	X	Y	S	U	T	R
PbTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	<i>Pmm2</i>	63	43	30	49	55i, 33i, 20i	50	51	29i
PbZrO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	<i>Pmm2</i>	51	40	41	28	37i, 37i, 28i	38	33	7i
PbTiO <sub>3</sub> /BaTiO <sub>3</sub>	<b>Pmm2</b>	53	39	51	53	57	52	54	60
BaTiO <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	<i>Pmm2</i>	122	62	57	106	59i, 40i, 21i	71	105	55i, 17i

фононами в точках  $M(S)$  и  $A(R)$  зоны Бриллюэна. Неустойчивость этих фононов обычно связывается с неустойчивостью структуры перовскита относительно разворота кислородных октаэдров. Поэтому для семи оставшихся CP поиск основного состояния был продолжен. Стартовой точкой служили найденные „сегнетоэлектрические основные состояния“, однако объем элементарной ячейки был удвоен, а в структуру были добавлены искажения, отвечающие развороту кислородных октаэдров и описываемые фононами в точке  $M$ . Векторы трансляции в новой ячейке с удвоенным объемом связаны с векторами исходной решетки соотношениями  $\mathbf{a}'_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}'_2 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}'_3 = \mathbf{a}_3$ . При переходе к такой ячейке объем зоны Бриллюэна уменьшается в 2 раза, а точки  $M$ ,  $A$ ,  $X$  и  $R$  исходной зоны Бриллюэна отоб-

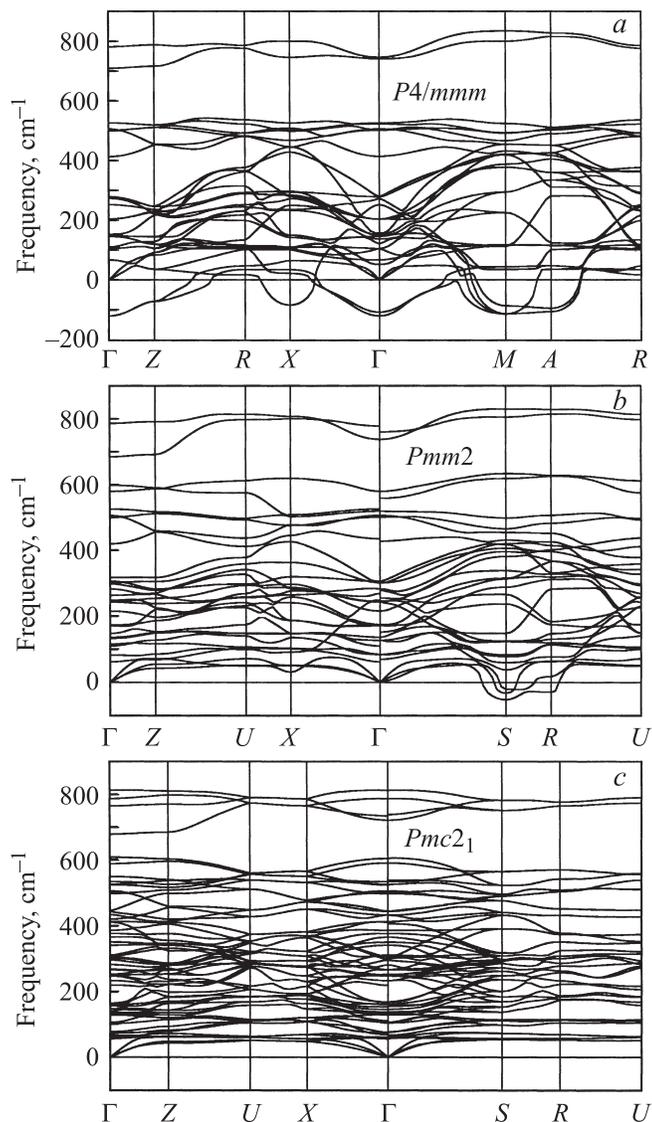
ражаются соответственно в точки  $\Gamma$ ,  $Z$ ,  $M$  и  $A$  „сложенной“ зоны Бриллюэна; точка  $Z$  при этом остается на месте. Поскольку при релаксации структуры устойчивость фононов обычно возрастает, при поиске основного состояния достаточно было проследить за изменением частот неустойчивых в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“ фононов.

После релаксации положений атомов и параметров элементарной ячейки полярная фаза *Amm2* для свободно подвешенных CP KNbO<sub>3</sub>/NaNbO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> превращается в фазу с пр. гр. *Pmc2<sub>1</sub>* (в установке *P2<sub>1</sub>am*), в которой вектор поляризации направлен вдоль оси  $2_1$  (или в направлении  $\langle 110 \rangle$  исходной тетрагональной решетки). Фаза *Cm* для CP PbTiO<sub>3</sub>/PbZrO<sub>3</sub> превращается в фазу с пр. гр. *Pc* (в установке *Pa*) с вектором поляризации, ориентированным в направлении  $\langle xxz \rangle$  исходной тетрагональной решетки под углом 28.4° к плоскости  $xu$ . Как следует из табл. 4, в указанных фазах частоты всех фононов во всех точках зоны Бриллюэна положительны, а сами структуры механически устойчивы. Структура остальных CP при „включении“ структурных искажений претерпевает более сложные изменения.

Оказалось, что в свободно подвешенных CP PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> и PbZrO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> структура с пр. гр. *Amm2*, которая получается при добавлении разворотов кислородных октаэдров к полярной фазе „основного сегнетоэлектрического состояния“ *Pmm2*, хотя и обладает более низкой энергией, но не является устойчивой: в ее фононном спектре наблюдается неустойчивая сегнетоэлектрическая мода в точке  $\Gamma$  со смещениями, перпендикулярными текущему направлению поляризации. Поиск структур с более низкой энергией приводит к полярной фазе *Pmc2<sub>1</sub>*, которая имеет самую низкую энергию для рассматриваемых сверхрешеток. Как следует из табл. 4 и рис. 2, с, в этой фазе все фононы в центре и высокосимметричных точках на поверхности зоны Бриллюэна оказываются

**Таблица 4.** Частоты оптических фононов в различных точках „сложенной“ зоны Бриллюэна сверхрешеток, в которых „сегнетоэлектрическое основное состояние“ характеризуется наличием неустойчивых фононов на границе зоны Бриллюэна (жирным шрифтом выделены пространственные группы, отвечающие истинному основному состоянию сверхрешеток)

Сверхрешетка	Пространственная группа	Частоты фононов, см <sup>-1</sup>			
		Г	Z	M	A
KNbO <sub>3</sub> /NaNbO <sub>3</sub>	<b>Pmc2<sub>1</sub></b>	65	63	71	92
PbTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	<b>Pmc2<sub>1</sub></b>	56	42	53	52
PbTiO <sub>3</sub> /PbZrO <sub>3</sub>	<b>Pc</b>	43	40	47	48
SrZrO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	<i>P4/mbm</i>	119i, 70i	—	—	—
	<i>Pm</i>	71i, 52i	—	—	—
	<b>Pc</b>	17	55	50	74
PbZrO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	<b>Pmc2<sub>1</sub></b>	41	41	49	47
BaTiO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	<b>Pmc2<sub>1</sub></b>	84	66	86	89
BaTiO <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	<i>Pmc2<sub>1</sub></i>	40i	—	—	—
	<b>Pc</b>	59	61	93	91



**Рис. 2.** Фононный спектр свободно подвешенной сверхрешетки  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  в параэлектрической фазе  $P4/mmm$  (a), в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“ — фазе  $Pmm2$  (b), в основном состоянии — фазе  $Pmc2_1$  (c).

положительными, а анализ модулей упругости указывает на механическую стабильность этой фазы. Таким образом, структура  $Pmc2_1$  является истинным основным состоянием в этих двух СР.

Необычным для свободно подвешенных СР  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$  является то, что в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“ наиболее устойчивой фазой была фаза с вектором  $\mathbf{P}_s$ , параллельным оси  $\langle 100 \rangle$  исходной тетрагональной решетки, в то время как в истинном основном состоянии  $\mathbf{P}_s$  оказывается параллельным  $\langle 110 \rangle$ , т.е. вектор поляризации поворачивается в плоскости  $xu$  на угол  $45^\circ$ . Это указывает на то, что при „включении“ структурных искажений направление поляризации в истинном основном состоянии не обязательно наследуется из „сегнетоэлектриче-

ского основного состояния“. Еще более сложное изменение направления поляризации при включении структурных искажений наблюдается в СР  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ .

Поиск основного состояния для свободно подвешенной СР  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$  оказался самым сложным. Фаза  $P4bm$ , получающаяся из полярной фазы  $P4mm$  „сегнетоэлектрического основного состояния“ при включении искажений, описываемых фононами в точке  $M$  зоны Бриллюэна, релаксирует к неполярной фазе  $P4mbm$ . В фононном спектре этой фазы в точке  $\Gamma$  „сложенной“ зоны Бриллюэна наблюдаются два неустойчивых фонона симметрии  $E_u$  и  $E_g$  (табл. 4). Неустойчивая мода с частотой  $119i \text{ cm}^{-1}$  является сегнетоэлектрической и характеризуется поляризацией колебаний в плоскости  $xu$ . После добавления в структуру искажений, отвечающих собственному вектору этой моды, и релаксации структуры мы приходим к фазе с пр. гр.  $Pm$ , в которой вектор поляризации имеет направление, близкое к  $\langle 110 \rangle$  исходной решетки (фаза с пр. гр.  $Pmc2_1$ , в которой поляризация точно совпадает с направлением  $\langle 110 \rangle$ , имеет несколько более высокую энергию). Расчеты фононного спектра фазы  $Pm$  обнаруживают в точке  $\Gamma$  два неустойчивых фонона симметрии  $A''$  (табл. 4). После добавления в структуру с пр. гр.  $Pm$  искажений, соответствующих наименее устойчивой из этих мод, и релаксации структуры получается фаза с пр. гр.  $Pc$ , для которой частоты всех фононов во всех точках зоны Бриллюэна положительны (табл. 4), а сама структура — механически устойчива. Таким образом, фаза  $Pc$  отвечает истинному основному состоянию. Вектор поляризации в этой фазе имеет направление  $\langle xxz \rangle$  и составляет угол  $12.2^\circ$  с плоскостью  $xu$ , т.е. при включении структурных искажений  $\mathbf{P}_s$  сильно наклоняется в сторону плоскости.

Другой сложной для анализа системой оказалась свободно подвешенная СР  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ . „Сегнетоэлектрическим основным состоянием“ в ней является фаза  $Pmm2$ , фононный спектр которой указывает на неустойчивость структуры по отношению к искажениям, описываемым фононами в точках  $S$  и  $R$  (табл. 3). Однако ни фаза  $Amm2$ , которая получалась при добавлении в „сегнетоэлектрическое основное состояние“ разворотов октаэдров, ни фаза  $Pmc2_1$ , в которой вектор поляризации был дополнительно повернут в плоскости  $xu$  на  $45^\circ$  относительно его направления в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“, не оказались устойчивыми. Фононный спектр фазы  $Pmc2_1$ , имевшей более низкую энергию по сравнению с фазой  $Amm2$ , характеризовался присутствием в точке  $\Gamma$  неустойчивой сегнетоэлектрической моды с частотой  $40i \text{ cm}^{-1}$ , поляризованной в направлении  $z$  исходной тетрагональной решетки (табл. 4). Добавление в структуру  $Pmc2_1$  искажений, отвечающих собственному вектору этой моды, приводит к фазе  $Pc$ , в которой вектор поляризации выходит из плоскости  $xu$  и составляет с ней угол  $20.1^\circ$ . Частоты всех фононов во всех точках зоны Бриллюэна в найденной фазе положительны (табл. 4), а сама структура — механически устойчива. Таким образом, истинному основному

**Таблица 5.** Собственные значения тензора статической диэлектрической проницаемости, величина и ориентация вектора поляризации (относительно осей тетрагональной псевдотригональной тригональной группы симметрии) в „сегнетоэлектрическом“ и истинном основных состояниях исследованных сегнетоэлектрических сверхрешеток (величина  $P_s$  указана в  $C/m^2$ )

Сверхрешетка	„Сегнетоэлектрическое“ основное состояние				Истинное основное состояние			
	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$P_s$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$P_s$
BaTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	105.3	204.3	907.3	0.241 ( <i>xxz</i> )	105.3	204.3	907.3	0.241 ( <i>xxz</i> )
KNbO <sub>3</sub> /KTaO <sub>3</sub>	82.5	122.2	197.5	0.253 ( <i>xxz</i> )	82.5	122.2	197.5	0.253 ( <i>xxz</i> )
KNbO <sub>3</sub> /NaNbO <sub>3</sub>	25.0	62.6	534.4	0.489 ( <i>xx0</i> )	28.2	41.2	334.7	0.502 ( <i>xx0</i> )
PbTiO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	41.0	206.0	207.0	0.585 ( <i>x00</i> )	60.1	130.5	197.0	0.483 ( <i>xx0</i> )
PbTiO <sub>3</sub> /PbZrO <sub>3</sub>	23.3	110.7	123.3	0.819 ( <i>xxz</i> )	43.7	104.1	104.3	0.661 ( <i>xxz</i> )
SrZrO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	22.4	281.4	281.4	0.502 ( <i>00z</i> )	46.8	72.5	85.7	0.217 ( <i>xxz</i> )
PbZrO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	28.2	78.8	89.7	0.480 ( <i>x00</i> )	38.1	49.9	60.2	0.394 ( <i>xx0</i> )
BaTiO <sub>3</sub> /BaZrO <sub>3</sub>	34.7	44.5	79.7	0.259 ( <i>xx0</i> )	33.7	42.4	71.0	0.259 ( <i>xx0</i> )
PbTiO <sub>3</sub> /BaTiO <sub>3</sub>	36.2	223.5	336.1	0.563 ( <i>x00</i> )	36.2	223.5	336.1	0.563 ( <i>x00</i> )
BaTiO <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	24.5	92.8	95.2	0.559 ( <i>x00</i> )	45.9	74.7	117.3	0.419 ( <i>xxz</i> )

состоянию свободно подвешенной СР BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> отвечает фаза  $P_c$ .

Любопытно, что истинное основное состояние во всех десяти исследованных в настоящей работе сверхрешетках оказалось полярным, независимо от того являются ли исходные компоненты параэлектриками, сегнето- или антисегнетоэлектриками.

Влияние структурных искажений на физические свойства сверхрешеток иллюстрирует табл. 5. Видно, что включение структурных искажений в большинстве случаев вызывает уменьшение наибольшего из собственных значений тензора диэлектрической проницаемости и делает этот тензор более „изотропным“, однако наиболее радикальное изменение претерпевает спонтанная поляризация, которая не только уменьшается по величине, но в четырех из исследованных СР вообще меняет свое направление.

В табл. 2 для всех рассмотренных сверхрешеток представлены значения энтальпии смешения  $\Delta H$ , которая оценивалась как полусумма разности полной энергии фазы  $P4/mmm$  СР и суммы полных энергий кубических фаз (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) составляющих компонентов, т.е. величины, приведенные к пятиатомной формульной единице. Видно, что за исключением трех систем, в которых узлы  $B$  поочередно замещаются атомами Ti и Zr, в остальных семи СР величина  $\Delta H$  мала, что позволяет считать, что при 300 К эти СР будут термодинамически стабильными. В системах титанат–цирконат величина  $\Delta H$  намного выше и хорошо коррелирует с величиной относительной разности параметров решетки  $\Delta a/\bar{a}$  исходных компонентов (в расчетах использовались значения параметров решетки  $a$  для кубических фаз с пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Это ясно указывает на то, что высокая энтальпия смешения в этих трех случаях обусловлена сильными внутренними напряжениями в сверхрешетках. Любопытно отметить, что, несмотря на большое отношение  $\Delta a/\bar{a}$  для СР BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>, величина  $\Delta H$  остается довольно малой.

Как следует из расчетов [25], одним из способов уменьшения энтальпии смешения в СР систем титанат–цирконат может быть их выращивание в направлении  $\langle 111 \rangle$ . По нашим данным, для фазы  $Fm\bar{3}m$  сверхрешетки  $(PbTiO_3)_1(PbZrO_3)_1$ , выращенной в направлении  $\langle 111 \rangle$ ,  $\Delta H = -20.8$  meV на одну формульную единицу. Однако в фоновом спектре этой фазы наряду с неустойчивой сегнетоэлектрической модой  $\Gamma_{15}$  ( $132i$  cm<sup>-1</sup>) в точке  $\Gamma$  присутствуют еще два неустойчивых фонона:  $\Gamma'_{15}$  ( $161i$  cm<sup>-1</sup>) и  $\Gamma'_{25}$  ( $51i$  cm<sup>-1</sup>). Несмотря на это, основное состояние этой СР (фаза  $R3$ ) остается полярным ( $|P_s| = 0.620$  C/m<sup>2</sup>). Исследование свойств других СР, выращенных в направлении  $\langle 111 \rangle$ , требует отдельных расчетов, и в настоящей работе они рассматриваться не будут.

#### 4. Обсуждение результатов

Сравним результаты наших расчетов с имеющимися экспериментальными и расчетными данными для сегнетоэлектрических СР и соответствующих твердых растворов.

В настоящее время наиболее экспериментально изученной сверхрешеткой является СР BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Из фазовой диаграммы системы BaTiO<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub> [62] известно, что симметрия низкотемпературной фазы в твердом растворе Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> —  $R3m$ . Найденное нами основное состояние свободно подвешенной СР  $(BaTiO_3)_1(SrTiO_3)_1$  — фаза  $Cm$  — согласуется как с результатами расчетов других авторов [3,12,13,63,64], так и с экспериментальными данными для твердых растворов: при наложении тетрагонального возмущения, определяемого геометрией СР, полярная фаза  $R3m$  должна превращаться в фазу  $Cm$ . Моноклинное полярное искажение структуры СР BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, согласующееся с результатами настоящих расчетов, наблюдалось в [9]. Небольшое расщепление частот  $E_u$ – $A_{2u}$  в фоновом спектре

фазы  $P4/mmm$  обсуждаемой СР (табл. 2) свидетельствует о достаточно слабом возмущении, вызываемом механической деформацией слоев и неэквивалентностью окружения атомов Ti. Тем не менее вектор поляризации оказывается отклоненным от направления  $\langle 111 \rangle$  куба в сторону плоскости  $xu$  на угол  $20.6^\circ$ . Слабая неустойчивость фонона симметрии  $R_{25}$  в фоннном спектре  $\text{SrTiO}_3$  компенсируется вполне устойчивым аналогичным фононом в фоннном спектре  $\text{BaTiO}_3$  [1,65], и поэтому сегнетоэлектрическая неустойчивость в точке Г в фазе  $P4/mmm$  СР оказывается единственной [3].

Основным состоянием свободно подвешенной СР  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ , по данным настоящих расчетов, является фаза  $Cm$ . Этот результат согласуется с экспериментальными данными для твердого раствора  $\text{KNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , в котором симметрия низкотемпературной фазы —  $R3m$  [62]. Как и в случае СР  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ , найденная нами симметрия основного состояния ( $Cm$ ) с учетом тетрагонального возмущения, определяемого геометрией СР, соответствует экспериментально наблюдаемой симметрии в твердом растворе, несмотря на то что расщепление мод  $A_{2u}-E_u$  для этой СР больше. Ориентация вектора поляризации в этой СР гораздо ближе к направлению  $\langle 111 \rangle$  куба по сравнению со СР  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ : отклонение вектора поляризации в сторону плоскости  $xu$  составляет  $7.2^\circ$ . Устойчивость структур обоих исходных компонентов сверхрешетки —  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  — по отношению к развороту кислородных октаэдров делает устойчивой к таким искажениям и структуру СР.

Для сопоставления с результатами более ранних расчетов свойств СР  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  [53] нами были дополнительно рассчитаны и проанализированы свойства этих СР, закрепленных на подложке из  $\text{KTaO}_3$ , и сверхрешеток с большим периодом. Оказалось, что наши результаты сильно отличаются от результатов предыдущих расчетов: по нашим данным, рассмотренная в [53] фаза  $P4mm$  СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_1$ , закрепленной на подложке из  $\text{KTaO}_3$ , не является устойчивой (в ее фоннном спектре присутствует неустойчивая сегнетоэлектрическая мода симметрии  $E$  с частотой  $90i \text{ cm}^{-1}$ ), а основным состоянием этой СР является фаза  $Cm$ . Кроме того, наши расчеты для СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_3$  предсказывают существование полярного состояния как в свободно подвешенной сверхрешетке (фаза  $Amm2$ , вектор поляризации параллелен  $\langle 110 \rangle$ ), так и в СР, закрепленной на подложке из  $\text{KTaO}_3$  (фаза  $Cm$ , вектор поляризации направлен вдоль  $\langle xxz \rangle$ ). В работе [53] полярное состояние в закрепленной на подложке из  $\text{KTaO}_3$  СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_3$  обнаружено не было (в рамках пр. гр.  $P4mm$ ).

Что касается обсуждаемой в [53] антисегнетоэлектрической фазы в СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_1$ , то из этой работы не ясно, в какой из фаз (высокосимметричной или сегнетоэлектрической) был найден неустойчивый фонон в точке  $X$ . В наших расчетах для свободно подвешенной СР в фоннном спектре фазы  $Cm$  такой неустойчивости

нет (табл. 3), а в фоннном спектре фазы  $P4/mmm$  кроме сегнетоэлектрической неустойчивости наблюдаются еще два неустойчивых фонона в точке  $X$  ( $71i, 34i \text{ cm}^{-1}$ ), один неустойчивый фонон в точке  $R$  ( $61i \text{ cm}^{-1}$ ) и один неустойчивый фонон в точке  $Z$  ( $126i \text{ cm}^{-1}$ ). Однако неустойчивость, связанная с этими фононами на границе зоны Бриллюэна, слабее сегнетоэлектрической неустойчивости ( $143i, 106i \text{ cm}^{-1}$ ). Полученные нами результаты делают маловероятным возникновение промежуточной антисегнетоэлектрической фазы в СР  $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_1$ , вывод о появлении которой был сделан в [51] на основании наблюдения возрастания диэлектрической проницаемости в электрическом поле в области температур  $140-230^\circ\text{C}$ .

Полученные нами результаты для СР  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  оказались неожиданными. Известно, что в твердом растворе  $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  симметрия низкотемпературной фазы —  $P4mm$  [62]. Наши расчеты предсказывают для истинного основного состояния этой СР структуру  $Pmm2$  с ориентацией  $\mathbf{P}_s$  вдоль оси  $x$  (в плоскости слоев, табл. 2); энергия фаз  $Amm2$  и  $P4mm$  с ориентацией  $\mathbf{P}_s$  вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$  выше энергии фазы  $Pmm2$  на  $3.7$  и  $26.2 \text{ meV}$  соответственно. Можно предположить, что фаза  $Pmm2$  — это как раз та самая тетрагональная полярная фаза, наблюдаемая в твердых растворах, но которая по какой-то причине оказывается повернутой полярной осью в плоскость слоев. Тогда с учетом тетрагонального возмущения, определяемого геометрией СР, симметрия структуры как раз должна понизиться до  $Pmm2$ . На это указывает соотношение расчетных параметров решетки фазы  $Pmm2$ :  $a = 7.6366 \text{ Bohr} \gg b = 7.4353 \text{ Bohr} \approx c/2 = 7.4221 \text{ Bohr}$ . В эксперименте в пользу именно такой ориентации вектора поляризации в СР  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  свидетельствуют результаты исследования комбинационного рассеяния света [39,40], причем, согласно [41], СР остается полярной вплоть до  $600^\circ\text{C}$ .

Устойчивость структуры СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{BaTiO}_3)_1$  по отношению к развороту кислородных октаэдров, по видимому, связана с высокой устойчивостью мод  $R_{25}$  и  $M_3$  в  $\text{BaTiO}_3$ , которая полностью компенсирует неустойчивость этих мод в фоннном спектре  $\text{PbTiO}_3$ .

В работе [42] из первых принципов исследовались закономерности изменения поляризации при вариации соотношения числа слоев  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$  в СР  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ , закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ . При этом предполагалось, что полярная фаза имеет симметрию  $P4mm$ . Согласно нашим расчетам, фаза  $P4mm$  в СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{BaTiO}_3)_1$ , закрепленной на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ , не является устойчивой: в ее фоннном спектре наблюдается неустойчивая сегнетоэлектрическая мода симметрии  $E$  с частотой  $23i \text{ cm}^{-1}$ ; основным состоянием этой СР является фаза  $Pm$ . В СР  $(\text{PbTiO}_3)_2(\text{BaTiO}_3)_2$  мода  $E$  оказывается еще менее устойчивой (частота фонона  $50i \text{ cm}^{-1}$ ), а основным состоянием становится фаза  $Cm$ , энергия которой всего на  $0.26 \text{ meV}$  ниже энергии фазы  $Pm$ .

В работах [39,40] в СР  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  было обнаружено существенное (на  $0.11 \text{ \AA}$ ) различие локальных параметров решетки в слоях  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$  в направлении оси  $z$ , перпендикулярной плоскости слоев, которое, по мнению авторов, указывает на необычное сопряжение слоев ( $a\text{-PbTiO}_3/c\text{-BaTiO}_3$ ). Однако сильные вариации в величине и направлении вектора поляризации при таком сопряжении должны неизбежно приводить к резкому возрастанию электростатической энергии, что делает такое сопряжение энергетически невыгодным. Чтобы установить, каково будет различие параметров решетки в однородно поляризованных сверхрешетках, для свободно подвешенных СР  $(\text{PbTiO}_3)_2(\text{BaTiO}_3)_2$  и  $(\text{PbTiO}_3)_3(\text{BaTiO}_3)_3$  была рассчитана структура фаз  $P4/mmm$ ,  $Pmm2$ ,  $Amm2$  и  $P4mm$  и определены параметры решетки в индивидуальных слоях в направлении оси  $z$ . Оказалось, что разность этих параметров решетки, оцененная по разности расстояний  $\text{Pb-Pb}$  и  $\text{Ba-Ba}$  в слоях, в среднем составляет  $0.10 \text{ \AA}$ , изменяясь при переходе от одной полярной фазы к другой не более чем на  $0.015 \text{ \AA}$ . Из этого следует, что наблюдаемое в эксперименте различие параметров решетки обусловлено не необычным сопряжением слоев, а является просто следствием различных размеров атомов бария и свинца.

Результат для „сегнетоэлектрического основного состояния“ в сверхрешетке  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  оказался очень похожим на результат для СР  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ . Симметрия низкотемпературной фазы в твердом растворе  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  —  $P4mm$  [62]. Наши расчеты предсказывают для „сегнетоэлектрического основного состояния“ этой СР структуру  $Pmm2$  (табл. 2); энергия фаз  $Amm2$  и  $P4mm$  выше энергии фазы  $Pmm2$  на  $5.8$  и  $21.3 \text{ meV}$  соответственно. Как и для СР  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ , результаты расчетов для СР  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  согласуются с экспериментальными данными для твердых растворов, если предположить, что по какой-то причине тетрагональная структура оказывается повернутой полярной осью в плоскость слоев, и учесть тетрагональное возмущение, определяемое геометрией СР. Соотношение параметров решетки в фазе  $Pmm2$  ( $a = 7.5324 \text{ Bohr} \gg b = 7.3473 \text{ Bohr} \approx c/2 = 7.3608 \text{ Bohr}$ ) согласуется с этим предположением.

Нестабильность фононов  $R_{25}$  и  $M_3$ , присутствующая в фононных спектрах и  $\text{PbTiO}_3$ , и  $\text{SrTiO}_3$  [1], порождает неустойчивость фононного спектра сверхрешетки фазы  $Pmm2$   $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  в точке  $S$  зоны Бриллюэна (рис. 2,  $b$ ), и истинным основным состоянием этой СР оказывается фаза  $Pmc2_1$  (табл. 4 и рис. 2,  $c$ ). Этот вывод о симметрии основного состояния свободно подвешенной СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  согласуется с результатами расчетов [21].

Для сопоставления с данными расчетов [18,19,21], выполненных для СР  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ , закрепленных на подложках из  $\text{SrTiO}_3$ , в настоящей работе был проведен ряд расчетов для аналогичных структур. При анализе свойств этих СР авторы [18,19] ограничились рассмотрением только фазы  $P4mm$ , а в рабо-

**Таблица 6.** Тангенциальные напряжения в пленке и  $z$ -компонента спонтанной поляризации в сверхрешетках  $(\text{PbTiO}_3)_m(\text{SrTiO}_3)_n$  и пленке  $\text{PbTiO}_3$ , закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$

$m/n$	$(\sigma_{11} + \sigma_{22})/2, \text{ GPa}$	$P_z, \text{ C/m}^2$
1/3	-1.17	0.183
2/2	-1.77	0.301
3/1	-0.37	0.619
$\text{PbTiO}_3$	+0.21	0.878

те [21] среди полярных фаз, не учитывающих разворот кислородных октаэдров, рассматривались только фазы  $P4mm$  и  $Amm2$ . Ни в одной из этих работ устойчивость найденных структур не проверялась. Наши расчеты показали, что в фононном спектре фазы  $P4mm$  СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$ , закрепленной на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ , в точке  $\Gamma$  присутствует неустойчивая сегнетоэлектрическая мода симметрии  $E$  с частотой  $60i \text{ cm}^{-1}$ . Наиболее низкой энергией среди фаз, не учитывающих разворот кислородных октаэдров, обладает фаза  $Cm$  с вектором поляризации, ориентированным в направлении  $\langle xxz \rangle$ ; фаза  $Pm$  с ориентацией вектора поляризации  $\langle x0z \rangle$  имеет энергию всего на  $0.03 \text{ meV}$  выше. Для четырехслойных СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_3$ ,  $(\text{PbTiO}_3)_2(\text{SrTiO}_3)_2$  и  $(\text{PbTiO}_3)_3(\text{SrTiO}_3)_1$ , закрепленных на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , фаза  $P4mm$  также оказалась неустойчивой (частоты мод симметрии  $E$  равны  $76i$ ,  $70i$  и  $19i \text{ cm}^{-1}$  соответственно). „Сегнетоэлектрическим основным состоянием“ для СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_3$  является фаза  $Pm$  ( $\mathbf{P}_s$  направлен вдоль  $\langle x0z \rangle$ ), а для остальных двух СР —  $Cm$  ( $\mathbf{P}_s$  направлен вдоль  $\langle xxz \rangle$ ). Для последующего обсуждения нам важно, что по мере увеличения числа слоев  $\text{PbTiO}_3$  в четырехслойных СР  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  в фазе  $Pm$  угол между направлением вектора поляризации и плоскостью  $xu$  монотонно возрастает от  $32.9^\circ$  для СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_3$  до  $78.0^\circ$  для СР  $(\text{PbTiO}_3)_3(\text{SrTiO}_3)_1$ ; в фазе  $Cm$  этот угол возрастает от  $34.0$  до  $73.6^\circ$ .

Полученные результаты позволяют объяснить причину немонотонной зависимости отношения  $c/a$  (являющегося мерой поляризации в направлении, перпендикулярном подложке), которое экспериментально наблюдалось при увеличении толщины слоев  $\text{PbTiO}_3$  в выращенных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$  сверхрешетках  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [18]. По нашему мнению, она связана с проявлением структурной релаксации и немонотонной зависимостью напряжений от соотношения числа слоев  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  в этой СР. В тонких структурах (сверхрешетка  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_3$ ) подложка создает в СР небольшие напряжения (табл. 6), критическая толщина превышает толщину СР, и слои СР находятся в когерентно сопряженном с подложкой состоянии. Это состояние, как мы показали выше, характеризуется заметной  $z$ -компонентой поляризации. По мере увеличения числа монослоев  $\text{PbTiO}_3$  в СР напряжения возрастают,

критическая толщина уменьшается, и поскольку полная толщина структуры возрастает, наиболее удаленная от подложки часть структуры начинает релаксировать. При этом усредненная по объему  $z$ -компонента поляризации уменьшается, так как в релаксированной СР, как было показано выше, вектор поляризации лежит в плоскости пленки. При дальнейшем увеличении числа монослоев  $\text{PbTiO}_3$  напряжения в сверхрешетке ослабевают (табл. 6), структура снова становится когерентно сопряженной с подложкой, начинает преобладать тенденция к увеличению угла поворота вектора поляризации относительно плоскости слоев, и  $z$ -компонента поляризации вновь возрастает.

Сверхрешетки  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$  были одними из первых экспериментально изученных СР [23]. Интерес к ним в большой степени был обусловлен поиском причин уникальных сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств твердых растворов  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [24]. Вблизи  $x = 0.5$  в этих твердых растворах находится морфотропная граница между тетрагональной ( $P4mm$ ) и ромбоэдрической ( $R3m$ ) фазами, с тонким „слоем“ моноклинной промежуточной фазы [66]. Наши расчеты показали, что „сегнетоэлектрическим основным состоянием“ СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{PbZrO}_3)_1$  является фаза  $Cm$ , вектор поляризации в которой отклонен от направления  $\langle 111 \rangle$  куба в сторону плоскости  $xy$  на угол  $11.9^\circ$ . Неустойчивость структур  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  по отношению к разворотам кислородных октаэдров [1,65] приводит к тому, что в фазе  $Cm$  возникают неустойчивые фононы в точках  $M$ ,  $A$  и  $X$  на границе зоны Бриллюэна (табл. 3). Истинным основным состоянием СР оказывается фаза  $Pc$  (табл. 4), направление поляризации в которой —  $\langle xxz \rangle$  исходной тетрагональной решетки. Полученные результаты согласуются с результатами расчетов [27], в соответствии с которыми „сегнетоэлектрическим основным состоянием“ этой СР является фаза  $Cm$ ; к сожалению, авторы этой работы не проверили устойчивость найденной структуры по отношению к фононам на границе зоны Бриллюэна, хотя и допускали возможность проявления такой неустойчивости.

В пяти рассмотренных выше СР мы наблюдали одно и то же явление: в основном состоянии вектор поляризации  $\mathbf{P}_s$  либо отклонялся от направления  $\langle 111 \rangle$  куба в сторону плоскости слоев, либо целиком лежал в этой плоскости. Обсудим причину этого явления. По нашему мнению, тенденция к наклону вектора поляризации в сторону плоскости слоев связана с тем, что при этом исчезает необходимость „удерживать“ близкие значения  $\mathbf{P}_s$  в соседних слоях СР, которые требуются для уменьшения электростатической энергии связанного заряда  $\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P}_s$ . В этом нетрудно убедиться, сравнивая значения  $P_s$  в соседних слоях СР для двух ориентаций поляризации. Оценки  $P_s$  из смещений атомов и их эффективных зарядов по методике [10] показывают, что в фазе  $P4mm$  значения  $P_s$  в соседних слоях совпадают с точностью 1% для СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  и 7.5% для

СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{BaTiO}_3)_1$ , в то время как в фазе  $Pmm2$  они различаются соответственно в 1.56 и 1.75 раз.

Понять, почему энергия СР понижается при наклоне вектора поляризации к плоскости слоев, можно исходя из простой электростатической модели. При ориентации вектора поляризации перпендикулярно плоскости слоев СР на границах двух сегнетоэлектриков с разными спонтанными поляризациями возникает поверхностный заряд, который порождает электрическое поле, направленное в каждом из слоев так, чтобы получить в них равные значения электрической индукции. Индуцированное полем изменение поляризации в слоях происходит за счет статических смещений ионов из их „равновесных“ для этих материалов положений. Это означает, что при таком направлении поляризации полная энергия кристалла будет увеличиваться на величину суммарной энергии электрического поля в слоях и энергии локальных механических напряжений. Поворот вектора поляризации в плоскость слоев приводит к исчезновению описанных электрических полей и снимает необходимость в дополнительных смещениях ионов, в результате чего полная энергия системы оказывается ниже.

Важным следствием „напряженного“ состояния в СР, поляризованных перпендикулярно плоскости слоев, является *заниженное значение поляризации* в полярной фазе: так, для свободно подвешенных СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  значения  $P_s$  в фазах  $P4mm$  и  $Pmm2$  составляют соответственно 0.420 и 0.585  $\text{C}/\text{m}^2$ , а для СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{BaTiO}_3)_1$  значения  $P_s$  в этих фазах различаются еще сильнее: 0.332 и 0.563  $\text{C}/\text{m}^2$ . Столь же сильное различие  $P_s$  в фазах  $P4mm$  и  $Pmm2$  получается и для СР  $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{CaTiO}_3)_1$ : 0.335 и 0.559  $\text{C}/\text{m}^2$  соответственно.

Заметим, что из приведенных выше значений  $P_s$  в слоях СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  в фазе  $Pmm2$  можно сделать вывод о сравнительно сильных корреляциях поперечной компоненты поляризации в соседних слоях: их величина заметно превышает корреляции, найденные для СР  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  в результате атомистического моделирования [48,49]. Вероятной причиной этого различия может быть то, что в колебаниях мягкой моды в  $\text{PbTiO}_3$  существенную роль играет смещение атомов свинца.

Сверхрешетки  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$  интересны в том отношении, что в них впервые было обнаружено сегнетоэлектричество при неполярных исходных соединениях [15,32,34]. Титанат стронция при низких температурах имеет структуру с пр. гр.  $I4/mcm$ , а цирконат стронция —  $Pbnm$ . Твердый раствор  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  при 300 К имеет структуру  $I4/mcm$  [67]. По данным наших расчетов, „сегнетоэлектрическим основным состоянием“ этой СР является фаза  $P4mm$ . Поскольку оба исходных компонента —  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$  — проявляют неустойчивость относительно разворота кислородных октаэдров, сама СР проявляет ту же неустойчивость, и при включении этих искажений фаза  $P4mm$  переходит в фазу  $Pc$ , которая является истинным основным состоянием (табл. 4). Результаты настоящих расчетов

отличаются от результатов работ [33,34], в которых из первых принципов рассчитывались свойства свободно подвешенных СР  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ , но рассматривалась только структура с пр. гр.  $P4mm$ . Согласно нашим расчетам, в фоновом спектре фазы  $P4mm$  свободно подвешенной СР  $(\text{SrZrO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  все фононы в точке  $\Gamma$  устойчивы, однако оказываются неустойчивыми несколько мод на границе зоны Бриллюэна (табл. 3). Полученная нами величина  $P_s$  в фазе  $P4mm$  действительно велика ( $0.502 \text{ C/m}^2$  по нашим данным и  $0.427 \text{ C/m}^2$  по данным [34]), однако при включении структурных искажений ее величина уменьшается в 2.3 раза (табл. 5).

Рассмотрим сверхрешетку  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ . Считается, что цирконат бария сохраняет кубическую структуру  $Pm\bar{3}m$  вплоть до 2 К, хотя расчеты находят в его фоновом спектре слабую неустойчивость в точке  $R$  зоны Бриллюэна [68]. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3$  изучена до состава  $x = 0.3$  [62]; при увеличении  $x$  фазовый переход становится сильно размытым, и экстраполяция фазовой диаграммы позволяет предположить, что твердый раствор  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  при  $T \rightarrow 0$  имеет кубическую или полярную ромбоэдрическую структуру. При 300 К образцы  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  имеют кубическую структуру [69]. Результаты наших расчетов, предсказывающие в качестве истинного основного состояния свободно подвешенной СР  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$  сегнетоэлектрическую фазу с пр. гр.  $Pmc2_1$ , явно отличаются от результатов для твердых растворов. Неожиданным свойством этой СР, проявившимся в расчетах, оказалась и неустойчивость „сегнетоэлектрического основного состояния“ (фазы  $Amm2$ ) относительно разворота кислородных октаэдров, поскольку в  $\text{BaTiO}_3$  такой неустойчивости нет, а в  $\text{BaZrO}_3$  она слаба. Подтверждением существования найденного нами основного состояния с поляризацией, лежащей в плоскости слоев, могут служить эксперименты, в которых петли гистерезиса в СР наблюдались при планарном расположении электродов на поверхности пленки [15], но практически отсутствовали в короткопериодных СР при „вертикальном“ расположении электродов [38].

В работе [38] поднимается вопрос о релаксации механических напряжений в СР  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$  с толстыми слоями. По оценкам авторов, для пары  $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$  ( $\Delta a/\bar{a} \approx 5.2\%$ ) критическая толщина равна  $\sim 15 \text{ \AA}$ . Поскольку все системы титанат–цирконат характеризуются близким рассогласованием параметров решетки (табл. 2), можно ожидать, что критическая толщина в этих СР будет близка к указанной величине. В работе [38] исследовались СР  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ , периоды которых изменялись в пределах 32–80  $\text{ \AA}$ . Самые тонкие пленки, по-видимому, еще остаются когерентно напряженными, и поляризация в них лежит в плоскости  $xу$ . При увеличении толщины слоев начинается релаксация напряжений, и параметры решетки слоев стремятся к значениям, характерным для объемных образцов. По мере релаксации напряжений поляризация в слоях  $\text{BaZrO}_3$  исчезает, а в слоях  $\text{BaTiO}_3$  вектор поляризации выходит

из плоскости пленки. Этим как раз и объясняется возрастание  $z$ -компоненты поляризации с увеличением периода СР  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ , которое наблюдалось экспериментально [38].

Рассмотрим сверхрешетку  $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ . По данным [62], твердый раствор  $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{ZrO}_3$  имеет кубическую структуру. Наши расчеты предсказывают для этой СР фазу  $Pmm2$  в качестве „сегнетоэлектрического основного состояния“. Неустойчивость структуры обоих исходных компонентов относительно разворота кислородных октаэдров приводит к неустойчивости фазы  $Pmm2$ , симметрия которой при включении разворотов октаэдров понижается до  $Pmc2_1$  (истинное основное состояние). Теоретические расчеты свойств этой СР ранее не проводились.

Для сверхрешетки  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$  имеется всего одна теоретическая работа [54], согласно которой основным состоянием ненапряженной СР является фаза  $Sm$ . Устойчивость этой фазы по отношению к искажениям, описываемым фононами на границе зоны Бриллюэна, не проверялась. В то же время известно, что  $\text{NaNbO}_3$  является одним из наиболее сложных в структурном отношении кристаллом, испытывающим по крайней мере пять структурных и один сегнетоэлектрический фазовый переход в диапазоне температур 80–920 К [62]. Неустойчивость его фоновом спектра, связанная с фононами в точках  $M$  и  $R$  зоны Бриллюэна, изучалась методом неупругого рассеяния фононов [70]. По этой причине можно было ожидать, что в СР  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$  будет наблюдаться неустойчивость фоновом спектра на границе зоны Бриллюэна. Действительно, как подтвердили наши расчеты (табл. 3), неустойчивость „сегнетоэлектрического основного состояния“ — по нашим данным, фазы  $Amm2$  — наблюдается в точках  $M$ ,  $A$  и  $X$  зоны Бриллюэна. Истинным основным состоянием свободно подвешенной СР  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$  является фаза с пр. гр.  $Pmc2_1$ . Эти результаты сильно отличаются от экспериментальных данных для твердого раствора  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , который при низкой температуре имеет ромбоэдрическую структуру  $R3m$  [62] или структуру  $R3c$ , в которой на полярные смещения накладываются развороты октаэдров [71]. Экспериментальных данных о свойствах СР в литературе нет.

По нашим данным, „сегнетоэлектрическим основным состоянием“ свободно подвешенной СР  $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{CaTiO}_3)_1$  является фаза  $Pmm2$ . Из-за сильной структурной неустойчивости кубического  $\text{CaTiO}_3$  эта фаза также оказывается неустойчивой и при включении структурных искажений переходит в фазу  $Pc$  с вектором поляризации, составляющим  $20.1^\circ$  с плоскостью  $xу$ . К сожалению, твердый раствор состава  $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$  не является однофазным [62], и сопоставить найденное основное состояние с данными для твердых растворов нельзя. Результаты наших расчетов отличаются от результатов теоретических расчетов для закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$  сверхрешеток  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$  [43], в которых рассматривалась только полярная фаза  $P4mm$

без проверки ее на устойчивость. Наши расчеты для СР  $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{CaTiO}_3)_1$ , закрепленной на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ , показали, что в фазе  $P4mm$  наблюдается неустойчивая сегнетоэлектрическая мода симметрии  $E$  с частотой  $92i \text{ cm}^{-1}$ , а „сегнетоэлектрическим основным состоянием“ является фаза  $Pm$  с вектором поляризации, составляющим  $12.4^\circ$  с плоскостью  $xу$ . Расчетное значение  $z$ -компоненты поляризации ( $0.083 \text{ C/m}^2$ ) находится в хорошем согласии с величиной  $P_s = 0.085 \text{ C/m}^2$ , полученной из измерений параметров петель диэлектрического гистерезиса при приложении электрического поля перпендикулярно плоскости слоев [44].

В работе [21] обсуждался механизм возникновения несобственного сегнетоэлектричества в СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$ , закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ ; он заключался в появлении  $z$ -компоненты поляризации в результате одновременной конденсации двух неустойчивых мод симметрии  $M_2$  и  $M'_4$ , присутствующих в  $M$ -точке зоны Бриллюэна параэлектрической фазы  $P4/mmm$ . Основанием для этого являлось то, что прямое произведение неприводимых представлений этих мод преобразуется по тому же неприводимому представлению, что и  $z$ -компонента вектора поляризации ( $A_{2u}$  в точке  $\Gamma$ ).

Анализ полученных нами результатов для СР  $(\text{PbTiO}_3)_1(\text{SrTiO}_3)_1$  показывает, что, несмотря на присутствие неустойчивых фононов симметрии  $M_2$  и  $M'_4$  в точке  $M$  в фазе  $P4/mmm$  свободно подвешенной СР, никакой поляризации вдоль оси  $z$  в основном состоянии не возникает. Для той же СР, закрепленной на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ ,  $z$ -компонента поляризации появляется и до включения разворотов кислородных октаэдров, поэтому убедительных аргументов в пользу предлагаемого механизма в этом случае также нет. Причиной, по которой обсуждаемый механизм возникновения  $z$ -компоненты поляризации может не проявляться, по-видимому, является сильная конкуренция типов неустойчивости, из-за которой в результате искажения структуры в соответствии с одним типом неустойчивости фононы, отвечающие другим типам неустойчивости, становятся устойчивыми.

В наших расчетах была только одна ситуация, когда при включении разворотов октаэдров появлялась  $z$ -компонента поляризации (табл. 5): это — СР  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ . Анализ показывает, что неустойчивые моды симметрии  $M'_4$  и  $M_2$  в точке  $M$  фазы  $P4/mmm$  свободно подвешенной СР с частотами  $113i$  и  $74i \text{ cm}^{-1}$  остаются неустойчивыми и в „сегнетоэлектрическом основном состоянии“ — фазе  $Pmm2$  (моды с частотами  $59i$  и  $21i \text{ cm}^{-1}$  в точке  $S$ , табл. 3). При переходе в фазу  $Pmc2_1$ , по сути, происходит замораживание искажений, описываемых модой  $M_2$  фазы  $P4/mmm$ . Собственный вектор единственного неустойчивого фонона в фазе  $Pmc2_1$  содержит в себе противофазные развороты октаэдров в соседних слоях, отвечающие моде  $M'_4$  фазы  $P4/mmm$ , и полярные смещения атомов  $\text{Ca}$  и  $\text{Ba}$  вдоль оси  $z$ . После релаксации структуры в ней

возникают сильные противофазные развороты октаэдров в соседних слоях, а вектор поляризации выходит из плоскости  $xу$ . Таким образом, наблюдаемые искажения структуры в СР  $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{CaTiO}_3)_1$  при включении структурных искажений вполне соответствуют картине, предложенной в [21].

Подытоживая полученные результаты, можно сказать, что имеющиеся в литературе экспериментальные данные о структуре твердых растворов не могут служить надежной основой для предсказания основного состояния сегнетоэлектрических сверхрешеток. Деформации слоев, неэквивалентность окружения атомов и стремление системы уменьшить электростатическую энергию границы двух различных сегнетоэлектриков являются причинами расхождения основных состояний в СР и твердых растворах и различной ориентации вектора поляризации в этих состояниях. Структурные искажения, возникающие из-за существования неустойчивых фононов на границе зоны Бриллюэна, также могут приводить к существенному изменению свойств СР, включая изменение направления вектора поляризации.

Тенденция к наклону вектора поляризации в СР к плоскости слоев, причина которой была объяснена выше, может затруднить использование СР в задачах, в которых переключение поляризации осуществляется электрическим полем, накладываемым перпендикулярно плоскости пленки. Решение, которое может здесь помочь, состоит в выращивании тонких пленок СР на подложках, создающих в пленках двусное сжатие. В этих условиях, как следует из расчетов и подтверждается экспериментом, вектор поляризации в пленке преимущественно ориентируется в направлении, перпендикулярном подложке.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе из первых принципов методом функционала плотности найдена кристаллическая структура основного состояния десяти сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов со структурой перовскита:  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  и  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$ . Показано, что основное состояние во всех рассмотренных сверхрешетках является сегнетоэлектрическим. Обнаружена тенденция к наклону вектора поляризации в плоскость слоев сверхрешетки, которая связана с уменьшением электростатической и упругой энергии системы, состоящей из слоев с разными сегнетоэлектрическими свойствами, при такой ориентации вектора поляризации. Показана важность учета структурных искажений, связанных с неустойчивыми фононами на границе зоны Бриллюэна, которые в ряде случаев приводят к существенным изменениям сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств сверхрешеток. Результаты

расчетов неплохо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Расчеты в настоящей работе выполнены на лабораторном вычислительном кластере (16 ядер) и суперкомпьютере СКИФ-МГУ „Чебышёв“.

## Список литературы

- [1] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [2] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 757 (2009).
- [3] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 2190 (2009).
- [4] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **65**, 1970 (1994).
- [5] B.D. Qu, M. Evstigneev, D.J. Johnson, R.H. Prince. Appl. Phys. Lett. **72**, 1394 (1998).
- [6] T. Zhao, Z.-H. Chen, F. Chen, W.-S. Shi, H.-B. Lu, G.-Z. Yang. Phys. Rev. B **60**, 1697 (1999).
- [7] T. Shimuta, O. Nakagawara, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. J. Appl. Phys. **91**, 2290 (2002).
- [8] A.Q. Jiang, J.F. Scott, H. Lu, Z. Chen. J. Appl. Phys. **93**, 1180 (2003).
- [9] S. Rios, A. Ruediger, A.Q. Jiang, J.F. Scott, H. Lu, Z. Chen. J. Phys.: Cond. Matter **15**, L 305 (2003).
- [10] J.B. Neaton, K.M. Rabe. Appl. Phys. Lett. **82**, 1586 (2003).
- [11] L. Kim, D. Jung, J. Kim, Y.S. Kim, J. Lee. Appl. Phys. Lett. **82**, 2118 (2003).
- [12] K. Johnston, X. Huang, J.B. Neaton, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **71**, 100 103 (2005).
- [13] J. Lee, L. Kim, J. Kim, D. Jung, U.V. Waghmare. J. Appl. Phys. **100**, 051 613 (2006).
- [14] B. Strukov, S. Davitadze, V. Lemanov, S. Shulman, Y. Uesu, S. Asanuma, D. Schlom, A. Soukiassian. Ferroelectrics **370**, 57 (2008).
- [15] T. Harigai, S.-M. Nam, H. Kakemoto, S. Wada, K. Saito, T. Tsurumi. Thin Solid Films **509**, 13 (2006).
- [16] J.H. Lee, J. Yu, U.V. Waghmare. J. Appl. Phys. **105**, 016 104 (2009).
- [17] J.C. Jiang, X.Q. Pan, W. Tian, C.D. Theis, D.G. Schlom. Appl. Phys. Lett. **74**, 2851 (1999).
- [18] M. Dawber, C. Lichtensteiger, M. Cantoni, M. Veithen, P. Ghosez, K. Johnston, K.M. Rabe, J.-M. Triscone. Phys. Rev. Lett. **95**, 177 601 (2005).
- [19] Z. Zhu, B. Wang, H. Wang, Y. Zheng, Q.K. Li. Solid-State Electron. **50**, 1756 (2006).
- [20] V.R. Cooper, K. Johnston, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **76**, 020 103 (2007).
- [21] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, P. Ghosez. Nature **452**, 732 (2008).
- [22] H. Wu, A. Liu, L. Wu, S. Du. Appl. Phys. Lett. **93**, 242 909 (2008).
- [23] I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, T. Hirao. Appl. Phys. Lett. **68**, 328 (1996).
- [24] G. Sághi-Szabó, R.E. Cohen, H. Krakauer. Phys. Rev. B **59**, 12 771 (1999).
- [25] C. Bungaro, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **65**, 224 106 (2002).
- [26] Z. Wu, H. Krakauer. Phys. Rev. B **68**, 014 112 (2003).
- [27] C. Bungaro, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **69**, 184 101 (2004).
- [28] T. Choi, J.-S. Kim, B.H. Park, J. Lee. Integr. Ferroelectrics **68**, 13 (2004).
- [29] T. Choi, J. Lee. Thin Solid Films **475**, 283 (2005).
- [30] T. Choi, J. Lee. Ferroelectrics **328**, 41 (2005).
- [31] H.-M. Christen, L.A. Knauss, K.S. Harshavardhan. Mater. Sci. Eng. B **56**, 200 (1998).
- [32] T. Tsurumi, T. Harigai, D. Tanaka, S.M.-Nam, H. Kakemoto, S. Wada, K. Saito. Appl. Phys. Lett. **85**, 5016 (2004).
- [33] K. Yang, C.L. Wang, J.C. Li, M.L. Zhao, X.Y. Wang. Solid State Commun. **139**, 144 (2006).
- [34] K. Yang, C. Wang, J. Li, C. Zhang, R. Zhang, Y. Zhang, Q. Wu, Y. Lv, N. Yin. Phys. Rev. B **75**, 224 117 (2007).
- [35] T.-B. Wu, C.-L. Hung. Appl. Phys. Lett. **86**, 112 902 (2005).
- [36] C.-L. Hung, Y.-L. Chueh, T.-B. Wu, L.-J. Chou. J. Appl. Phys. **97**, 034 105 (2005).
- [37] T. Tsurumi, T. Ichikawa, T. Harigai, H. Kakemoto, S. Wada. J. Appl. Phys. **91**, 2284 (2002).
- [38] P.R. Choudhury, S.B. Krupanidhi. Appl. Phys. Lett. **92**, 102 903 (2008).
- [39] F.L. Marrec, R. Farhi, M.E. Marssi, J.L. Dellis, M.G. Karkut, D. Ariosa. Phys. Rev. B **61**, R 6447 (2000).
- [40] F.L. Marrec, R. Farhi, D. Ariosa, M.E. Marssi, J.-L. Dellis, M.G. Karkut. Ferroelectrics **241**, 125 (2000).
- [41] F.L. Marrec, R. Farhi, B. Dkhil, J. Chevreul, M.G. Karkut. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1615 (2001).
- [42] V.R. Cooper, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **79**, 180 101 (2009).
- [43] S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Appl. Phys. Lett. **87**, 102 906 (2005).
- [44] S.S.A. Seo, H.N. Lee. Appl. Phys. Lett. **94**, 232 904 (2009).
- [45] 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).
- [46] H.-M. Christen, E.D. Specht, D.P. Norton, M.F. Chisholm, L.A. Boatner. Appl. Phys. Lett. **72**, 2535 (1998).
- [47] E.D. Specht, H.-M. Christen, D.P. Norton, L.A. Boatner. Phys. Rev. Lett. **80**, 4317 (1998).
- [48] M. Sepliarsky, S.R. Phillpot, D. Wolf, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. Phys. Rev. B **64**, 060 101 (2001).
- [49] M. Sepliarsky, S.R. Phillpot, D. Wolf, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. J. Appl. Phys. **90**, 4509 (2001).
- [50] M. Sepliarsky, S.R. Phillpot, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. J. Appl. Phys. **91**, 3165 (2002).
- [51] J. Sigman, D.P. Norton, H.M. Christen, P.H. Fleming, L.A. Boatner. Phys. Rev. Lett. **88**, 097 601 (2002).
- [52] J. Sigman, H.J. Bae, D.P. Norton, J. Budai, L.A. Boatner. J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 2010 (2004).
- [53] S. Hao, G. Zhou, X. Wang, J. Wu, W. Duan, B.-L. Gu. Appl. Phys. Lett. **86**, 232 903 (2005).
- [54] Z. Li, T. Lü, W. Cao. J. Appl. Phys. **104**, 126 106 (2008).
- [55] 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).
- [56] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [57] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [58] URL. <http://opium.sourceforge.net/>.
- [59] N.J. Ramer, A.M. Rappe. Phys. Rev. B **59**, 12 471 (1999).

- [60] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [61] Physics of ferroelectrics. A modern perspective / Eds K.M. Rabe, C.H. Ahn, J.-M. Triscone. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2007).
- [62] Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Springer-Verlag. Group III. V. 36A1.
- [63] L. Kim, J. Kim, U.V. Waghmare, D. Jung, L. Lee. Phys. Rev. B **72**, 214 121 (2005).
- [64] L. Kim, J. Kim, D. Jung, J. Lee, U.V. Waghmare. Appl. Phys. Lett. **87**, 052 903 (2005).
- [65] P. Ghosez, E. Cockayne, U.V. Waghmare, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **60**, 836 (1999).
- [66] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. Appl. Phys. Lett. **74**, 2059 (1999).
- [67] T.K.-Y. Wong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.A. Hunter, T. Vogt. J. Solid State Chem. **156**, 255 (2001).
- [68] A.R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, J.M. Kiat. Phys. Rev. B **72**, 205 104 (2005).
- [69] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H.P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn. J. Sol-Gel Sci. Technol. **17**, 145 (2000).
- [70] I. Tomeno, Y. Tsunoda, K. Oka, M. Matsuura, M. Nishi. Phys. Rev. B **80**, 104 101 (2009).
- [71] D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer. Appl. Phys. Lett. **95**, 091 903 (2009).