

***Ab initio* исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств сегнетоэлектрических сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$**

© А.И. Лебедев

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

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

(Поступила в Редакцию 2 марта 2009 г.)

Методом функционала плотности рассчитаны фононный спектр, кристаллическая структура полярной фазы, спонтанная поляризация, тензоры диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и упругих модулей для свободно подвешенных и закрепленных на подложке сверхрешеток (СР) $m\text{BaTiO}_3/n\text{SrTiO}_3$ с $m = n = 1-4$. Моделирование свойств неупорядоченного твердого раствора $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ с помощью двух специальных квазислучайных структур SQS-4 и сравнение их со свойствами сверхрешеток обнаружили склонность системы $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ к сверхструктурному упорядочению и показали, что рассматриваемые СР термодинамически вполне стабильны. Основным состоянием свободно подвешенной СР является моноклинная полярная фаза Cm ; при сжатии СР в плоскости слоев она переходит в тетрагональную полярную фазу $P4mm$, а при растяжении — в орторомбическую полярную фазу $Amm2$. При изменении параметра решетки в плоскости слоев вблизи границ между соседствующими полярными фазами наблюдается смягчение некоторых оптических и акустических мод, а определенные компоненты тензоров статической диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и упругих модулей испытывают критическую расходимость.

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

PACS: 64.60.-i, 68.65.Cd, 77.84.Dy, 81.05.Zx

1. Введение

Успехи в создании сегнетоэлектрических сверхрешеток (СР) с толщиной слоев, контролируемой с точностью до одного монослоя, открыли новые пути получения многофункциональных сегнетоэлектрических материалов с высокими значениями спонтанной поляризации, температуры Кюри, диэлектрической проницаемости и ее нелинейности в электрическом поле. Поскольку свойства сегнетоэлектрических СР экспериментально изучены пока слабо, их теоретический анализ может позволить найти перспективные направления исследования и применения этих новых материалов.

Исследование тонких эпитаксиальных пленок сегнетоэлектриков со структурой перовскита показало, что их свойства заметно отличаются от свойств объемных образцов. Было установлено, что наиболее сильное влияние на свойства пленок оказывают механические напряжения, создаваемые в них подложкой. Из-за сильной связи механических напряжений и поляризации эти напряжения существенно влияют на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода и могут приводить к появлению необычных полярных состояний в тонких пленках [1–4].

Среди сегнетоэлектрических СР к настоящему времени экспериментально наиболее подробно изучены напряженные сверхрешетки $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [5–20]. Расчеты свойств этих СР из первых принципов [18,19,21–28] позволили выявить основные эффекты, ответственные за формирование полярного состояния в этих структу-

рах. Особенностью рассматриваемых СР является то, что механические напряжения, возникающие в них из-за различия параметров решетки в BaTiO_3 и SrTiO_3 , приводят к конкуренции полярных состояний в соседних слоях СР, в результате которой полярная фаза в СР может оказаться тетрагональной, моноклинной или орторомбической в зависимости от условий механического сопряжения с подложкой.

Тем не менее, хотя свойства СР $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ изучены достаточно подробно, остается целый ряд нерешенных вопросов. Так, исследования диэлектрических свойств этих сверхрешеток из первых принципов [23,24] обнаружили только полярные фазы $P4mm$ и Cm , а фаза $Amm2$, которая характерна для растянутых пленок BaTiO_3 [2] и СР $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ [29], обнаружена не была. Отрывочные данные о пьезоэлектрических свойствах имеются только для СР $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ [30]; для сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ такие данные отсутствуют. Наконец, упругие свойства сегнетоэлектрических СР и особенности поведения этих свойств вблизи границ между полярными фазами различной симметрии ранее вообще не исследовались.

В настоящей работе приведены результаты расчетов фононного спектра, кристаллической структуры полярной фазы, величин спонтанной поляризации, тензоров диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и упругих модулей для свободно подвешенных и закрепленных на подложках сверхрешеток $m\text{BaTiO}_3/n\text{SrTiO}_3$ (СР m/n) с $m = n = 1-4$. На примере СР 1/1 подробно изучено влияние сжатия (растяжения) сверхрешетки в

плоскости слоев на структуру и свойства полярной фазы, найдены границы областей существования тетрагональной, орторомбической и моноклинной полярных фаз, исследованы особенности поведения тензоров статической диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и упругих модулей вблизи этих границ. Кроме того, в работе рассмотрен важный вопрос о термодинамической стабильности CP BaTiO₃/SrTiO₃.

2. Методика расчетов

Расчеты проводились методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, реализованном в программе ABINIT [31]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA) по схеме [32]. В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы [33], построенные с помощью программы OPIUM, в которые для улучшения „переносимости“ добавлялся локальный потенциал в соответствии с работой [34]. Параметры, использованные при построении псевдопотенциалов, результаты тестирования псевдопотенциалов и другие подробности расчетов приведены в [35]. Для увеличения точности определения ориентации вектора поляризации в моноклинной фазе релаксация положений атомов проводилась до уменьшения сил Геллмана–Фейнмана ниже $5 \cdot 10^{-6}$ Ha/Bohr. Расчеты фононных спектров, диэлектрических, пьезоэлектрических 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 их сил осцилляторов [36]. Вычисление спонтанной поляризации P_s проводилось методом фазы Берри [37].

Поскольку обычно эпитаксиальные слои CP наращиваются на подложку из материала с кубической структурой с ориентацией $\langle 100 \rangle$, а структура атомных слоев повторяет структуру подложки, расчеты проводились для псевдотетрагональных решеток, в которых векторы трансляции в плоскости слоев имеют одинаковую длину a_0 и направлены перпендикулярно друг другу. Это означает, что в случае моноклинной и орторомбической полярных фаз в расчетах пренебрегалось слабым (менее 0.07°) отклонением углов от 90° . Как было показано, это не приводит к существенному изменению результатов.

3. Результаты

3.1. Термодинамические свойства. Для практического использования сегнетоэлектрических CP BaTiO₃/SrTiO₃ принципиально важным является вопрос

Таблица 1. Векторы трансляций, порядок заполнения атомных слоев и статистические характеристики структур SQS-4, использованных для моделирования неупорядоченного твердого раствора Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃

Структура	Векторы	Направление	$\bar{\Pi}_{2,1}$	$\bar{\Pi}_{2,2}$	$\bar{\Pi}_{2,3}$	$\bar{\Pi}_{2,4}$
SQS-4a	$[2\bar{1}1], [1\bar{1}2], [1\bar{2}1]$	$AABB\langle 1\bar{1}1 \rangle$	0	0	0	-1
SQS-4b	$[210], [\bar{2}10], [001]$	$AABB\langle \bar{1}20 \rangle$	0	-1/3	0	1/3

об их термодинамической стабильности. Эта характеристика определяется величиной энтальпии смешения CP и ее соотношением с энтальпией смешения неупорядоченного твердого раствора Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃. Наиболее сложной частью при расчете энтальпии смешения из первых принципов является определение характеристик твердого раствора, поскольку прямое моделирование решеток с большим числом случайно расположенных атомов делает эту задачу практически неразрешимой.

Принципиально новый подход к решению этой задачи был предложен в работе [38]; в ней неупорядоченный твердый раствор моделируется с помощью специальной квазислучайной структуры (SQS) — короткопериодной сверхструктуры, в которой при детерминированном заполнении узлов решетки атомами A и B статистические характеристики (число пар атомов N_{AA} , N_{BB} и N_{AB} в нескольких ближайших координационных сферах) максимально близки к соответствующим характеристикам идеального твердого раствора. Этот метод широко использовался для расчета электронной структуры и физических свойств полупроводниковых твердых растворов и свойств упорядочивающихся металлических сплавов. Для изучения свойств твердых растворов сегнетоэлектриков этот подход использовался редко [39,40].

Структура неупорядоченного твердого раствора Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ моделировалась с помощью двух квазислучайных структур SQS-4 с ромбоэдрической и моноклинной ячейками, построенных с помощью программы gensqs программного пакета ATAT [41]. Векторы трансляции, порядок заполнения атомных слоев, а также парные корреляционные функции $\bar{\Pi}_{2,m}$ (где m — номер координационной сферы), описывающие отклонение статистических характеристик этих структур от идеального твердого раствора, приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, в структуре SQS-4a заметное отклонение в значениях N_{AA} , N_{BB} и N_{AB} возникает только в четвертой координационной сфере, а для структуры SQS-4b характерны небольшие отклонения во второй и четвертой координационных сферах. Энтальпия смешения ΔH для исследованных структур X (сверхрешеток с разными периодами и структур SQS-4) рассчитывалась по формуле

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(X) - [E_{\text{tot}}(\text{BaTiO}_3) + E_{\text{tot}}(\text{SrTiO}_3)]/2$$

из значений полной энергии E_{tot} , отнесенной к одной формульной единице, для полностью релаксированных

Таблица 2. Энтальпия смешения нескольких сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ с разными толщинами слоев и двух структур SQS-4, моделирующих неупорядоченный твердый раствор $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$

Структура X	ΔH , meV
CP 1/1	2.9
CP 2/2	8.9
CP 3/3	11.4
CP 4/4	12.6
SQS-4a	16.8
SQS-4b	11.0

неполярных фаз. Полученные значения ΔH для этих структур приведены в табл. 2.

Неожиданным результатом этих расчетов явилось то, что величина ΔH для двух наиболее короткопериодных сверхрешеток оказалась меньше величины ΔH для обеих реализаций неупорядоченного твердого раствора. Это означает, что система $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ склонна к *сверхструктурному упорядочению* компонентов. Невысокие значения ΔH для CP 1/1 и 2/2 указывают на то, что короткопериодные CP термодинамически вполне стабильны.

Полученные нами результаты отличаются от результатов расчета термодинамических свойств системы $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ в работе [42]. Анализ использованной в этой работе техники расчетов показал, что при вычислении энергии различных сверхструктур авторы [42] не проводили релаксацию положений атомов и продолжали считать решетку кубической. Поэтому найденные ими значения энтальпии смешения для CP 1/1 (42 meV на одну формульную единицу) включают большую избыточную энергию упругих напряжений.

Заметим, что структуры SQS-4 достаточно правдоподобно описывают локальные искажения структуры твердого раствора. Так, предсказываемые ими межатомные расстояния в неполярной фазе лежат в пределах 2.738–2.782 Å (SQS-4a) и 2.731–2.782 Å (SQS-4b) для пары атомов Sr–O и 2.782–2.815 Å (SQS-4a) и 2.776–2.826 Å (SQS-4b) для пары атомов Ba–O при межатомном расстоянии в исходных кубических титанатах стронция и бария, равных 2.750 и 2.809 Å. Полученные результаты согласуются с бимодальным распределением длин связей, экспериментально установленным во многих твердых растворах методом EXAFS.

3.2. Основное состояние в деформированной CP. Как отмечалось во Введении, последовательно расположенные слои в сверхрешетке $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ создают взаимные механические напряжения друг в друге, в результате чего слои SrTiO_3 оказываются растянутыми в плоскости, а слои BaTiO_3 — сжатыми. Если бы слои были изолированы, то такие напряжения должны были бы приводить в слоях SrTiO_3 к появлению спонтанной поляризации, вектор P_s которой

лежит в плоскости слоя (пр. гр. $Amm2$), а в слоях BaTiO_3 — к возрастанию поляризации, направленной перпендикулярно или под углом к этой плоскости (пр. гр. $P4mm$, Cm) [1–3]. Из-за энергетической невыгодности состояния с быстро изменяющейся в пространстве поляризацией вопрос об ориентации вектора поляризации в основном состоянии CP требует специального рассмотрения. Проведенные ранее исследования CP $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ [29] и $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [23,24] позволяют ожидать, что и величина, и ориентация вектора P_s будут зависеть от деформации CP со стороны подложки.

Поиск основного состояния CP проводился следующим образом. Для заданного параметра решетки в плоскости слоя a_0 , изменявшегося в пределах от 7.35 до 7.50 Bohr, сначала путем минимизации сил Геллмана–Фейнмана находилась равновесная структура неполярной фазы с пр. гр. $P4/mmm$, для которой затем рассчитывались частоты фононного спектра в точке Г. Устойчивому состоянию CP должны отвечать положительные значения всех частот во всех точках зоны Бриллюэна. Поэтому если в фононном спектре находились неустойчивые моды (с мнимыми частотами мод), в структуру вводились небольшие возмущения, соответствующие собственному вектору наименее устойчивой из этих мод, и искалась равновесная структура искаженной фазы. Анализ фононного спектра и поиск равновесной структуры продолжались до тех пор, пока не находилась структура, для которой все частоты мод были положительными.

Следует заметить, что в неполярной фазе CP 1/1 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ единственной неустойчивой модой является сегнетоэлектрическая мода в точке Г. Хорошо известная для SrTiO_3 неустойчивость фононного спектра в точке R зоны Бриллюэна при переходе к CP исчезает: энергия фонона в точке M сложенной зоны Бриллюэна (в которую переходит точка R при удвоении периода вдоль оси c) в свободно подвешенной CP 1/1 составляет 56 cm^{-1} .

Расчеты показали, что для CP 1/1 и 2/2, закрепленных на подложке из SrTiO_3 (параметр решетки в плоскости слоев a_0 равен параметру решетки кубического титаната стронция, $a_0 = 7.3506 \text{ Bohr}$), основным состоянием является тетрагональная полярная фаза с пр. гр. $P4mm$. Для свободно подвешенных CP 1/1 и 2/2 фаза $P4mm$ оказывается неустойчивой и испытывает искажение, переходя в моноклинную полярную фазу Cm . В растянутых в плоскости слоев сверхрешетках 1/1 и 2/2 наиболее устойчивой оказывается орторомбическая полярная фаза $Amm2$. Таким образом, меняя величину a_0 (например, выращивая CP на различных подложках), можно довольно тонко управлять полярным состоянием структуры (ориентацией вектора поляризации).

С целью точного определения положения границ между фазами $P4mm$ и Cm и между фазами Cm и $Amm2$ для набора значений параметра решетки a_0 было найдено основное состояние CP 1/1 и для каждой из этих структур рассчитаны частоты фононов в точке Г.

Таблица 3. Значения спонтанной поляризации в сверхрешетках BaTiO₃/SrTiO₃ с различной толщиной слоев, двух структурах SQS-4, моделирующих неупорядоченный твердый раствор Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃, и в тетрагональном титанате бария

Ориентация P_s	Структура								
	CP 1/1		CP 2/2		CP 3/3	CP 4/4	SQS-4a	SQS-4b	BaTiO ₃
	[xxz]	[001]*	[xxz]	[001]*	[001]*	[001]*	[111]	[001]	[001]
$P_s, C/m^2$	0.241	0.277	0.252	0.293	0.302	0.307	0.225	0.206	0.259

* Данные для CP, закрепленных на подложке из SrTiO₃.

Зависимость четырех наименьших по величине частот в устойчивых для каждого значения параметра решетки фазах как функция a_0 представлена на рис. 1. Видно, что по мере приближения к границе между фазами $P4mm$ и Cm со стороны тетрагональной фазы частота двукратно вырожденной моды E критически уменьшается. После перехода в моноклинную фазу в фоновом спектре возникают две невырожденные мягкие моды A' и A'' , первая из которых при приближении к границе между фазами Cm и $Amm2$ вновь смягчается. Мягкая фоновая мода со стороны фазы $Amm2$ имеет симметрию B_1 .

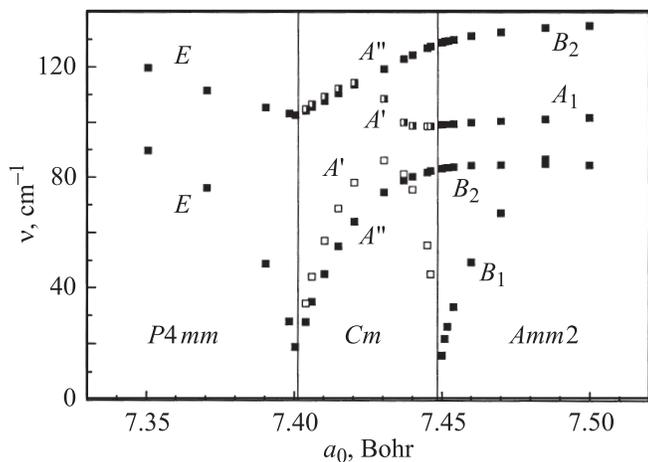


Рис. 1. Зависимость частот четырех наиболее низкочастотных фоновых мод в полярной фазе CP 1/1 BaTiO₃/SrTiO₃ от параметра решетки a_0 . Рядом с кривыми указана симметрия мод. Вертикальные линии — границы устойчивости фаз.

При помощи экстраполяции к нулю зависимости квадрата частоты мягких сегнетоэлектрических мод E в фазе $P4mm$, A' в фазе Cm и B_1 в фазе $Amm2$ от a_0 были найдены значения параметров решетки, отвечающие границам между полярными фазами. Для перехода $P4mm$ – Cm граница находится при $a_0 = 7.4023$ Bohr при экстраполяции со стороны тетрагональной фазы и 7.4001 Bohr при экстраполяции со стороны моноклинной фазы, а для перехода Cm – $Amm2$ — при $a_0 = 7.4489$ Bohr при экстраполяции со стороны орторомбической фазы и 7.4483 Bohr при экстраполяции со стороны моноклинной фазы. Небольшая разность значений, найденных

путем экстраполяции с двух сторон перехода, позволяет считать, что оба перехода близки к переходам второго рода. Поскольку нулевое напряжение в плоскости поляризованной пленки достигается при параметре решетки, равном $a_0 = 7.4462$ Bohr, границам устойчивости фаз соответствует деформация CP со стороны подложки, равная -0.605 и $+0.032\%$.

3.3. Спонтанная поляризация. Как мы установили в подразделе 3.2, для CP 1/1 и 2/2, закрепленных на подложке из SrTiO₃, основным состоянием является тетрагональная фаза $P4mm$ с вектором поляризации, направленным перпендикулярно плоскости слоев. Как показали расчеты, величина спонтанной поляризации P_s в закрепленных CP n/n монотонно возрастает (от 0.277 до $0.307 C/m^2$) при увеличении толщины слоев от $n = 1$ до 4 (табл. 3). Для свободно подвешенных CP 1/1 и 2/2 основному состоянию отвечает моноклинная фаза Cm , в которой вектор поляризации повернут в плоскости $(\bar{1}10)$ от оси c тетрагональной неполярной фазы на угол 75° в CP 1/1 и 63° в CP 2/2; величина P_s для этих CP также приведена в табл. 3. В растянутых в плоскости слоев CP 1/1 и 2/2 наиболее устойчивой оказывается орторомбическая фаза $Amm2$, в которой вектор поляризации

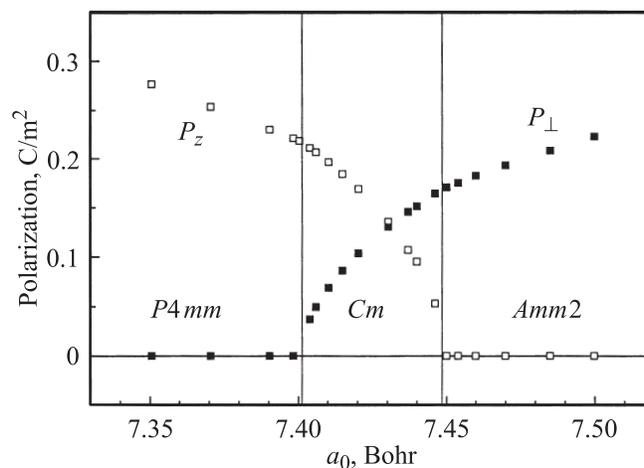


Рис. 2. Разложение вектора поляризации в полярной фазе CP 1/1 BaTiO₃/SrTiO₃ на компоненты, лежащие в плоскости слоев (P_\perp) и перпендикулярно им (P_z), в зависимости от параметра решетки a_0 . Вертикальные линии — границы устойчивости фаз.

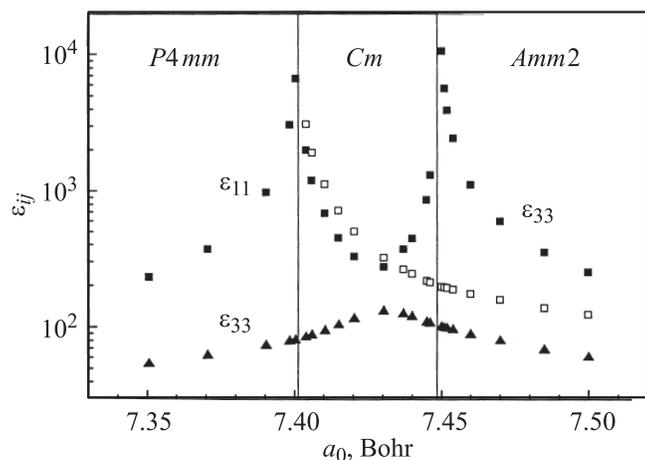


Рис. 3. Зависимость собственных значений тензора статической диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} в полярной фазе CP 1/1 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ от параметра решетки a_0 . Вертикальные линии — границы устойчивости фаз. Разными символами обозначены три различных собственных значения тензора диэлектрической проницаемости.

лежит в плоскости слоев и направлен вдоль оси $\langle 110 \rangle$ тетрагональной решетки неполярной фазы.

В табл. 3 наряду с данными для CP приведены расчетные значения спонтанной поляризации для тетрагональной фазы BaTiO_3 и неупорядоченного твердого раствора $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, смоделированного с помощью структур SQS-4 (см. подраздел 3.1). Из таблицы следует, что значения P_s во всех CP выше, чем в твердом растворе, причем в сверхрешетках, закрепленных на подложке из SrTiO_3 , P_s даже превышает значение в тетрагональном BaTiO_3 . Эти результаты согласуются с экспериментом [12].

На рис. 2 показана зависимость параллельной и перпендикулярной плоскости слоев компонент вектора поляризации в полярной фазе CP 1/1 от параметра решетки a_0 . Экстраполируя зависимости P_{\perp}^2 и P_{\parallel}^2 от a_0 , находим положение границ для переходов $P4mm-Cm$ и $Cm-Amm2$: $a_0 = 7.4018$ Bohr и $a_0 = 7.4492$ Bohr, которые очень близки к значениям, полученным в подразделе 3.2 из анализа зависимости частоты сегнетоэлектрической моды от a_0 .

3.4. Диэлектрические свойства. На рис. 3 представлена зависимость собственных значений тензора статической диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} ($i, j = 1, \dots, 3$) для CP 1/1 от параметра решетки в плоскости слоев a_0 . В тетрагональной фазе собственные векторы тензора ϵ_{ij} ориентированы вдоль кристаллографических осей, а собственные значения ϵ_{11} и ϵ_{22} совпадают. Поэтому диэлектрические свойства этой фазы описываются двумя отличными от нуля независимыми величинами — ϵ_{11} и ϵ_{33} .

В моноклинной фазе вектор поляризации непрерывно поворачивается в плоскости $\langle \bar{1}10 \rangle$, и ни один из собственных векторов тензора ϵ_{ij} более не совпадает

с кристаллографическими осями тетрагональной решетки неполярной фазы. При этом все три собственных значения различны. В подобной ситуации, когда все девять компонент тензора ϵ_{ij} в системе координат тетрагональной решетки отличны от нуля, представление собственных значений тензора оказывается наиболее компактным. В моноклинной фазе направление собственного вектора, отвечающего наименьшему собственному значению, близко, но не совпадает с направлением поляризации.

В орторомбической фазе собственные векторы тензора ϵ_{ij} ориентированы вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ тетрагональной решетки неполярной фазы. Вектор, отвечающий наименьшему собственному значению, по направлению совпадает с вектором поляризации, а вектор, отвечающий наибольшему собственному значению, направлен вдоль оси $\langle 001 \rangle$.

Как следует из рис. 3, при изменении параметра решетки a_0 вблизи границ между фазами $P4mm$ и Cm и между фазами Cm и $Amm2$ по крайней мере одно из собственных значений тензора ϵ_{ij} испытывает расходимость. При приближении к границе фаз $P4mm-Cm$ со стороны тетрагональной фазы расходимость испытывают компоненты $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ этого тензора, что связано с ослаблением устойчивости вектора поляризации \mathbf{P}_s , параллельного $\langle 001 \rangle$, относительно его поворота в плоскости $\langle \bar{1}10 \rangle$. При приближении к границе между фазами Cm и $Amm2$ со стороны орторомбической фазы расходится компонента ϵ_{33} , что связано с уменьшением устойчивости вектора поляризации \mathbf{P}_s , параллельного $\langle 110 \rangle$, относительно его поворота в той же плоскости.

3.5. Пьезоэлектрические свойства. Высокая чувствительность величины и направления вектора поляризации в CP к деформациям позволяет ожидать появления в них сильного пьезоэффекта. Известно, что аномально высокие пьезоэлектрические модули, характерные для сегнетоэлектриков типа $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, находящихся вблизи морфотропной границы, связаны с легкостью поворота вектора поляризации в промежуточной моноклинной фазе при деформации решетки [43,44]. Аналогичную ситуацию мы имеем в моноклинной фазе CP $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Насколько нам известно, до настоящей работы пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектрических CP $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ не изучались ни экспериментально, ни теоретически. Единственной CP, для которой проводились расчеты пьезоэлектрических свойств, была CP 1/1 $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$, с помощью которой в работе [45] моделировались свойства твердого раствора $\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$.

Результаты расчета наибольших по величине пьезоэлектрических модулей $e_{i\nu}$ ($i = 1, \dots, 3$, $\nu = 1, \dots, 6$) для тетрагональной полярной фазы в CP 1/1 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, закрепленной на подложке из SrTiO_3 , и для моноклинной полярной фазы той же свободно подвешенной CP приведены в табл. 4. Видно, что в тетрагональной фазе модуль e_{33} для CP мало отличается от модуля для тетрагонального BaTiO_3 . Однако для

Таблица 4. Значения пьезоэлектрических модулей в моноклинной фазе свободно подвешенной сверхрешетки BaTiO₃/SrTiO₃, в тетрагональной фазе той же СР, закрепленной на подложке из SrTiO₃, и в тетрагональной фазе титаната бария

Ориентация P _s	Структура		
	СР 1/1		BaTiO ₃
	[xzx]	[001]*	[001]
$e_{33}, \text{C/m}^2 (d_{33}, \text{pC/N})$	31.9 (460)	7.1 (49)	6.3 (42)
$e_{15}, \text{C/m}^2 (d_{15}, \text{pC/N})$	-0.09 (-19)	3.2 (31)	-2.9 (-24)

* Данные для СР, закрепленной на подложке из SrTiO₃.

моноклинной фазы — основного состояния свободно подвешенной СР — значение e_{33} оказывается в 5 раз больше. Более сильному росту пьезоэлектрического коэффициента d_{33} , выраженного в pC/N ($d_{iv} = \sum_{\mu=1}^6 e_{i\mu} S_{\mu v}$), способствует возрастание модуля упругой податливости S_{33} почти в 1.5 раза при переходе в моноклинную фазу (см. подробнее в подразделе 3.6).

Изменение пьезоэлектрических модулей e_{iv} в полярной фазе СР 1/1 при изменении параметра решетки a_0 показано на рис. 4. В тетрагональной фазе в соответствии с принципами симметрии отличны от нуля модули $e_{31} = e_{32}$, e_{33} и $e_{15} = e_{24}$ (всего три независимых параметра). В исследованных сверхрешетках заметные значения имеют только два из этих модулей — e_{33} и e_{15} . При этом по мере приближения со стороны тетрагональной фазы к границе между фазами $P4mm$ и Cm величина e_{33} возрастает монотонно, а величина e_{15} ведет себя критическим образом, достигая вблизи границы рекордно высокой величины — 80 C/m².

В орторомбической фазе в системе координат, связанной с осями тетрагональной решетки неполярной фазы, отличны от нуля модули $e_{11} = e_{22}$, $e_{12} = e_{21}$, $e_{13} = e_{23}$,

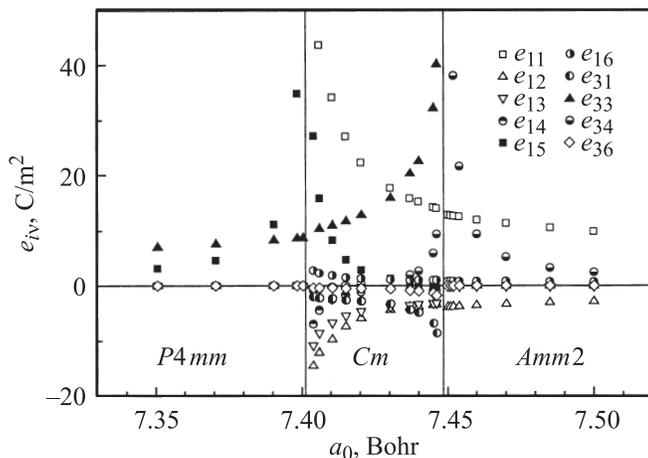


Рис. 4. Зависимость пьезоэлектрических модулей e_{iv} в полярной фазе СР 1/1 BaTiO₃/SrTiO₃ от параметра решетки a_0 . Вертикальные линии — границы устойчивости фаз.

$e_{34} = e_{35}$ и $e_{16} = e_{26}$ (всего пять независимых величин). Среди них заметные значения имеют модули e_{11} , e_{12} , e_{34} и e_{16} (рис. 4). При этом критическое поведение при приближении к границе между фазами Cm и $Amm2$ наблюдается только у модуля e_{34} , величина которого вблизи границы достигает 192 C/m².

В моноклинной фазе поведение пьезоэлектрических модулей оказывается наиболее сложным, поскольку при изменении a_0 вектор поляризации непрерывно поворачивается в плоскости (110), и у тензора e_{iv} в системе координат тетрагональной решетки неполярной фазы отличны от нуля все 18 компонент (число независимых параметров при этом равно 10). Как следует из рис. 4, в моноклинной фазе критическую расходимость вблизи границы между фазами Cm и $P4mm$ испытывают модули $e_{11} = e_{22}$, $e_{15} = e_{24}$, $e_{12} = e_{21}$, $e_{13} = e_{23}$, $e_{14} = e_{25}$ и $e_{16} = e_{26}$, а критическую расходимость вблизи границы между фазами Cm и $Amm2$ — модули e_{33} , $e_{34} = e_{35}$, $e_{31} = e_{32}$ и e_{36} . Заметим также, что при прохождении границ между фазами наблюдаются еще небольшие (на ~ 10%) скачкообразные изменения модуля e_{33} (на границе $Cm-P4mm$) и модулей e_{11} и e_{12} (на границе $Cm-Amm2$).

3.6. Упругие свойства. Как известно, сегнетоэлектрический фазовый переход, происходящий в полярном кристалле, часто оказывается *сегнетоэластическим*, т.е. сопровождается появлением мягких акустических мод. Это происходит, если симметричный тензор второго ранга (тензор деформации) и полярный вектор преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению [46]. Поскольку при изменении параметра a_0 в СР BaTiO₃/SrTiO₃ происходят переходы между различными полярными фазами, представлялось интересным изучить влияние этих фазовых переходов на упругие свойства сверхрешеток, тем более, что эти свойства СР до сих пор вообще не исследовались.

В тетрагональной фазе $P4mm$ тензор упругой податливости $S_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, \dots, 6$) характеризуется шестью независимыми и девятью отличными от нуля компонентами, в орторомбической фазе $Amm2$ (в принятой нами системе координат, оси которой совпадают с осями тетрагональной решетки неполярной фазы), — 9 независимыми и 13 отличными от нуля компонентами, а в моноклинной фазе Cm — 13 независимыми и 21 отличными от нуля компонентами.

На рис. 5 представлены результаты расчетов компонент тензора упругой податливости для СР 1/1, находящейся в полярном состоянии. Видно, что вблизи границы между фазами $P4mm$ и Cm компоненты тензора $S_{\mu\nu}$ испытывают либо скачкообразное изменение (модули $S_{13} = S_{23}$, S_{33} , S_{66} , $S_{16} = S_{26}$, S_{36} , $S_{34} = S_{35}$, $S_{46} = S_{56}$), либо критическую расходимость со стороны моноклинной фазы (модули $S_{11} = S_{22}$, S_{12} , $S_{15} = S_{24}$, $S_{14} = S_{25}$, S_{45}), либо критическую расходимость с обеих сторон границы между фазами (модуль $S_{44} = S_{55}$). При переходе в моноклинную фазу становятся отличными от нуля модули S_{14} , S_{15} , S_{16} , S_{34} , S_{36} , S_{45} и S_{46} , причем

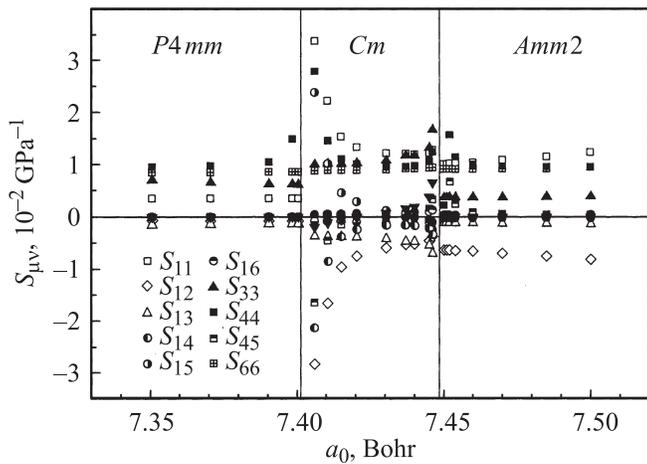


Рис. 5. Зависимость компонент тензора упругой податливости $S_{\mu\nu}$ в полярной фазе CP 1/1 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ от параметра решетки a_0 . Вертикальные линии — границы устойчивости фаз.

модули S_{14} , S_{15} , S_{34} и S_{46} снова обращаются в нуль при переходе в орторомбическую фазу, а остальные остаются в ней отличными от нуля. На границе между фазами Cm и $Amm2$ аномалии упругих модулей выражены слабее: модули S_{11} , S_{12} и S_{66} испытывают скачкообразное изменение, модули S_{13} , S_{14} , S_{15} , S_{16} , S_{33} , S_{34} , S_{36} и S_{46} — слабую расходимость со стороны моноклинной фазы, а модули S_{44} и S_{45} — слабую расходимость с обеих сторон границы.

Критическая расходимость модуля S_{44} на обеих границах $P4mm-Cm$ и $Cm-Amm2$ указывает на то, что фазовые переходы, происходящие при непрерывном растяжении сверхрешетки в плоскости слоев, в действительности являются сегнетоэластическими.

4. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе результаты, описывающие влияние деформаций на кристаллическую структуру сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ в основном состоянии, не во всем согласуются с результатами расчетов, проведенных в [18,22–24]. Эти результаты согласуются между собой в том, что в свободно подвешенной CP 1/1 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ основным состоянием является моноклинная фаза Cm , при сжатии слоев происходит переход между фазами Cm и $P4mm$, а диэлектрическая проницаемость на границе фаз испытывает расходимость. В то же время в отличие от результатов настоящей публикации авторам работ [23,24] не удалось обнаружить переход между моноклинной и орторомбической полярными фазами, хотя они и наблюдали почти полный разворот вектора поляризации в направлении $\langle 110 \rangle$. На отсутствие этого перехода в работе [24] указывало то, что частоты всех оптических мод в фазе Cm оставались действительными и увеличивались по мере

растяжения CP. Мы считаем наши результаты более правильными, поскольку они согласуются с результатами, полученными для тонких деформированных пленок BaTiO_3 [2] и SrTiO_3 [47], данными недавних расчетов для CP 2/2 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [25] и результатами исследований другой CP — $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ [29]. Во всех этих работах по мере растяжения CP в плоскости слоев наблюдалась последовательность фаз $P4mm-Cm-Amm2$.

Небольшие отличия данных настоящей работы для перехода $P4mm-Cm$ от данных [23] состоят в величине минимальной спонтанной поляризации, которая в настоящей работе оказалась на 75% выше, а также в несколько ином положении границы между тетрагональной и моноклинной фазами.

К сожалению, недостаточное количество данных по диэлектрическим свойствам CP $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, представленных в работе [24], не позволяет провести детальное сравнение наших результатов. Однако сопоставляя наши данные с результатами расчета диэлектрических свойств CP $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ [29], можно видеть, что все собственные значения тензора диэлектрической проницаемости в моноклинной фазе в CP $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ оказываются выше, т.е. эти сверхрешетки могут иметь большие перспективы для практического применения.

Переходя к обсуждению пьезоэлектрических свойств деформированных CP $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, заметим, что наибольшее практическое значение могут иметь ситуации, в которых такие характеристики CP, как e_{iv} и $S_{\mu\nu}$, испытывают расходимость. Как было показано в подразделах 3.5 и 3.6, такие ситуации возникают вблизи границ между фазами. Расчеты показывают, что вблизи границы $P4mm-Cm$ наибольшее значение со стороны моноклинной фазы имеет пьезоэлектрический коэффициент d_{11} , достигающий значения, равного 2300 pC/N, а со стороны тетрагональной фазы — коэффициент d_{15} , достигающий значения 6200 pC/N. Вблизи границы $Cm-Amm2$ наибольшее значение со стороны моноклинной фазы имеет коэффициент d_{33} , достигающий значения 920 pC/N, а в орторомбической фазе — коэффициент d_{34} (10500 pC/N). Для сравнения укажем, что рекордное значение пьезоэлектрического коэффициента, полученное на кристаллах системы $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$, составляет 2500 pC/N [48]. Аномальное возрастание расчетных коэффициентов d_{15} и d_{33} до значений ~ 8500 pC/N в области границы $P4mm-Cm$ было предсказано и для изотропно сжатого PbTiO_3 [49].

Обсудим теперь упругие свойства сверхрешеток и результаты, указывающие на появление сегнетоэластических фазовых переходов. В соответствии с [46] в кристаллах с пр. гр. $P4mm$ фазовый переход $4mm \rightarrow m$ должен обладать сегнетоэластическими свойствами. Искажения решетки при этом фазовом переходе характеризуются одним или обоими отличными от нуля компонентами тензора деформации u_4 и u_5 , а в фоновом спектре должен появляться мягкий поперечный

акустический фонон с волновым вектором, направленным вдоль полярной оси. Непосредственные расчеты частот акустических мод в тетрагональной фазе в точке зоны Бриллюэна с приведенным волновым вектором $\mathbf{q} = (0, 0, 0.05)$ подтвердили это: по мере приближения к границе $P4mm-Cm$ частота двукратно вырожденно-го поперечного акустического фонона симметрии Λ_5 уменьшалась в 5 раз. Смягчение этого фонона непосредственно связано с расходимостью модулей упругой податливости $S_{44} = S_{55}$.

На границе фаз Cm и $Amm2$ также должен происходить сегнетоэластический фазовый переход. Согласно [46], переход $mm2 \rightarrow m$ сопровождается искажением решетки, описываемым одной из трех компонент тензора деформации u_4, u_5, u_6 , отличной от нуля. В выбранной нами системе координат с необычной для орторомбической решетки ориентацией полярной оси вдоль направления $\langle 110 \rangle$ должно наблюдаться смягчение поперечного акустического фонона с волновым вектором, направленным вдоль этой оси. Непосредственные расчеты частот акустических мод в орторомбической фазе в точке зоны Бриллюэна с приведенным волновым вектором $\mathbf{q} = (0.035, 0.035, 0)$ подтвердили это. По-видимому, специфическая ориентация полярной оси и является причиной того, что аномалии в тензоре упругой податливости в районе сегнетоэластического фазового перехода $Cm-Amm2$ выражены сравнительно слабо. По этой же причине некоторые компоненты тензора упругой податливости оказываются связанными между собой: так, модули S_{44} и S_{45} , испытывающие расходимость в орторомбической фазе, удовлетворяют в ней соотношению $S_{44} - S_{45} \approx \text{const}$.

Любопытной особенностью, обнаруженной в настоящей работе, является то, что характер смещений атомов в неустойчивых сегнетоэлектрических модах в CP 1/1 и 2/2 в фазе $P4/mmm$ оказывается качественно различным: в то время как в CP 1/1 во всех трех поляризациях колебаний все атомы металла движутся в противофазе с атомами кислорода, в CP 2/2 это справедливо только для моды A_{2u} . Для моды E_u амплитуда смещения разных атомов титана отличается примерно в 3 раза, а оба атома Ва колеблются в фазе с атомами О и в противофазе с атомами Ti и Sr.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом функционала плотности рассчитаны свойства сверхрешеток $mBaTiO_3/nSrTiO_3$ с $m = n = 1, \dots, 4$. Сравнение свойств CP со свойствами неупорядоченного твердого раствора $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, смоделированного с помощью специальных квазислучайных структур SQS-4, показали, что в системе $BaTiO_3-SrTiO_3$ проявляется склонность к сверхструктурному упорядочению компонентов, а сами CP термодинамически вполне стабильны. Основному состоянию свободно подвешенный CP отвечает моноклиническая

полярная фаза Cm ; при сжатии CP в плоскости слоев она переходит в тетрагональную полярную фазу $P4mm$, а при растяжении CP — в орторомбическую полярную фазу $Amm2$. Вычислены все компоненты тензоров диэлектрической проницаемости (ϵ_{ij}), пьезоэлектрических (e_{iv}) и упругих ($S_{\mu\nu}$) модулей в зависимости от степени растяжения CP в плоскости слоев. Показано, что значения диэлектрической проницаемости в моноклинической фазе рассматриваемых CP заметно выше, чем в той же фазе в CP $PbTiO_3/PbZrO_3$. Изучено критическое поведение компонент тензоров ϵ_{ij} , e_{iv} и $S_{\mu\nu}$ вблизи границ между разными полярными фазами и показано, что на самом деле переходы между этими фазами являются сегнетоэластическими. Показана возможность получения уникально высоких пьезоэлектрических параметров при тонком управлении величиной деформации сверхрешетки.

Список литературы

- [1] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
- [2] O. Diéguez, S. Tinte, A. Antons, C. Bungaro, J.B. Neaton, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. **69**, 212 101 (2004).
- [3] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. Nature **430**, 758 (2004).
- [4] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [5] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki, H. Terauchi. J. Appl. Phys. **72**, 2840 (1992).
- [6] E. Wiener-Avneer. Appl. Phys. Lett. **65**, 1784 (1994).
- [7] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **65**, 1970 (1994).
- [8] H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **70**, 321 (1997).
- [9] T. Zhao, Z.-H. Chen, F. Chen, W.-S. Shi, H.-B. Lu, G.-Z. Yang. Phys. Rev. B **60**, 1697 (1999).
- [10] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **77**, 3257 (2000).
- [11] T. Tsurumi, T. Ichikawa, T. Harigai, H. Kakemoto, S. Wada. J. Appl. Phys. **91**, 2284 (2002).
- [12] T. Shimuta, O. Nakagawara, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. J. Appl. Phys. **91**, 2290 (2002).
- [13] J. Kim, Y. Kim, Y.S. Kim, J. Lee, L. Kim, D. Jung. Appl. Phys. Lett. **80**, 3581 (2002).
- [14] S. Rios, A. Ruediger, A.Q. Jiang, J.F. Scott, H. Lu, Z. Chen. J. Phys.: Cond. Matter **15**, L 305 (2003).
- [15] A.Q. Jiang, J.F. Scott, H. Lu, Z. Chen. J. Appl. Phys. **93**, 1180 (2003).
- [16] F.Q. Tong, W.X. Yu, F. Liu, Y. Zuo, X. Ge. Mater. Sci. Eng. B **98**, 6 (2003).
- [17] T. Harigai, D. Tanaka, H. Kakemoto, S. Wada, T. Tsurumi. J. Appl. Phys. **94**, 7923 (2003).
- [18] J. Lee, L. Kim, J. Kim, D. Jung, U.V. Waghmare. J. Appl. Phys. **100**, 051 613 (2006).
- [19] W. Tian, J.C. Jiang, X.Q. Pan, J.H. Haeni, Y.L. Li, L.Q. Chen, D.G. Schlom, J.B. Neaton, K.M. Rabe, Q.X. Jia. Appl. Phys. Lett. **89**, 092 905 (2006).

- [20] B.R. Kim, T.-U. Kim, W.-J. Lee, J.H. Moon, B.-T. Lee, H.S. Kim, J.H. Kim. *Thin Solid Films* **515**, 6438 (2007).
- [21] J.B. Neaton, K.M. Rabe. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1586 (2003).
- [22] K. Johnston, X. Huang, J.B. Neaton, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **71**, 100 103 (2005).
- [23] L. Kim, J. Kim, D. Jung, J. Lee, U.V. Waghmare. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052 903 (2005).
- [24] L. Kim, J. Kim, U.V. Waghmare, D. Jung, J. Lee. *Phys. Rev. B* **72**, 214 121 (2005).
- [25] S. Lisenkov, L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* **76**, 020 102 (2007).
- [26] J.H. Lee, U.V. Waghmare, J. Yu. *J. Appl. Phys.* **103**, 124 106 (2008).
- [27] Z.Y. Zhu, H.Y. Zhang, M. Tan, X.H. Zhang, J.C. Han. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 215 408 (2008).
- [28] S. Lisenkov, I. Ponomareva, L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* **79**, 024 101 (2009).
- [29] C. Bungaro, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **69**, 184 101 (2004).
- [30] G. Sághi-Szabó, R.E. Cohen, H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **59**, 12771 (1999).
- [31] 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, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [32] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [33] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [34] N.J. Ramer, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **59**, 12 471 (1999).
- [35] А.И. Лебедев. *ФТТ* **51**, 341 (2009).
- [36] G.-M. Rignanese, X. Gonze, A. Pasquarello. *Phys. Rev. B* **63**, 104 305 (2001).
- [37] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993).
- [38] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
- [39] B.P. Burton, E. Cockayne. *Ferroelectrics* **270**, 173 (2002).
- [40] S.A. Prosandeev, E. Cockayne, B.P. Burton, S. Kamba, J. Petzelt, Yu. Yuzyuk, R.S. Katiyar, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. B* **70**, 134 110 (2004).
- [41] A. van de Walle, G. Ceder. *J. Phase Equilibria* **23**, 348 (2002).
- [42] D. Fuks, S. Dorfman, S. Piskunov, E.A. Kotomin. *Phys. Rev. B* **71**, 014 111 (2005).
- [43] H. Fu, R.E. Cohen. *Nature* **403**, 281 (2000).
- [44] R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5423 (2000).
- [45] Z. Wu, H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **68**, 014 112 (2003).
- [46] Р. Блинц, Б. Жекш. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Мир, М. (1975).
- [47] A. Antons, J.B. Neaton, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **71**, 024 102 (2005).
- [48] S.-E. Park, T.R. ShROUT. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [49] Z. Wu, R.E. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 037 601 (2005).