

## РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВЕРХРЕШЕТОК $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

**А.И. Лебедев**

Успехи в создании и исследовании сегнетоэлектрических сверхрешеток (СР) с толщиной слоев, контролируемой с точностью до одного монослоя, обнаружил ряд их уникальных физических свойств — более высокие спонтанную поляризацию, температуру Кюри, диэлектрическую нелинейность по сравнению с индивидуальными перовскитами. Поскольку многие свойства сегнетоэлектрических СР пока еще экспериментально не изучены, прогнозирование этих свойств позволяет найти новые перспективные направления исследования таких СР.

В работе приведены результаты выполненных методом функционала плотности расчетов свойств неполярной и полярной фаз, фононного спектра, спонтанной поляризации, пьезоэлектрических и упругих модулей для свободно подвешенных и закрепленных на подложках из  $\text{SrTiO}_3$  сверхрешеток  $m\text{BaTiO}_3/n\text{SrTiO}_3$  (СР  $m/n$ ) с  $m = n = 1-3$ .

Для практического применения сегнетоэлектрических СР принципиально важным является вопрос об их термодинамической стабильности, которая характеризуется величинами энтальпии смешения в СР  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  и твердом растворе  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Наиболее сложной частью при решении этой задачи из первых принципов является расчет характеристик неупорядоченного твердого раствора, поскольку прямое моделирование решеток с большим числом случайно расположенных атомов делает задачу практически неразрешимой. Принципиально новый подход к решению этой задачи был предложен в работе [1]; в ней неупорядоченный твердый раствор моделируется с помощью специальной квазислучайной структуры (SQS) — короткопериодной сверхструктуры, в которой при детерминированном заполнении узлов решетки атомами  $A$  и  $B$  статистическое заполнение этими атомами нескольких ближайших координационных сфер максимально близко к их заполнению в идеальном твердом растворе. Этот метод ранее использовался для расчета электронной структуры и ряда физических свойств полупроводниковых твердых растворов и свойств упорядочивающихся металлических сплавов. Как это не удивительно, для изучения свойств твердых растворов сегнетоэлектриков этот подход совсем не использовался.

Структура неупорядоченного твердого раствора  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  моделировалась с помощью квазислучайной структуры SQS-4, построенной на векторах трансляций

[210,020,001] с последовательностью заполнения атомных слоев *AABB* в направлении  $\langle \bar{1}20 \rangle$ . Энтальпия смешения для каждой из структур *X* 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  $E_{\text{tot}}$  для полностью релаксированных неполярных фаз. Результаты расчета  $\Delta H$  для неупорядоченного твердого раствора и нескольких сверхрешеток приведены в следующей таблице:

Структура <i>X</i>	Неупор.тв.р-р	СР 1/1	СР 2/2	СР 3/3
$\Delta H$ , мэВ	11.0	2.9	8.9	11.4

Неожиданным результатом расчетов оказалось то, что величина  $\Delta H$  двух наиболее короткопериодных сверхрешеток меньше  $\Delta H$  неупорядоченного твердого раствора. Это означает, что система  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  склонна к сверхструктурному упорядочению, и короткопериодные сверхрешетки термодинамически стабильны.

В сверхрешетке  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  последовательно располагающиеся слои разного состава создают взаимные механические напряжения друг в друге, в результате чего слои  $\text{SrTiO}_3$  оказываются растянутыми в плоскости слоя, а слои  $\text{BaTiO}_3$  — сжатыми. Как следует из результатов исследования влияния деформаций на сегнетоэлектрические свойства тонких пленок титаната бария и стронция, в слоях  $\text{SrTiO}_3$  такие напряжения должны приводить к появлению спонтанной поляризации, вектор  $P_s$  которой лежит в плоскости слоя, а в слоях  $\text{BaTiO}_3$  они должны приводить к увеличению поляризации, направленной перпендикулярно этой плоскости. Взаимодействие поляризаций в соседних слоях может приводить к разнообразным полярным структурам, зависящим и от других факторов, в частности, от деформации СР со стороны подложки.

Расчетные значения поляризации в  $\text{BaTiO}_3$ , неупорядоченном твердом растворе  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  и нескольких свободно подвешенных и закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$  сверхрешеток приведены в следующей таблице:

Структура	$\text{BaTiO}_3$	Неуп.тв.р-р	СР 1/1		СР 2/2	
Ориент. $P_s$	[001]	[001]	$[xxz]$	[001]*	$[xxz]$	[001]*
$P_s$ , Кл/м <sup>2</sup>	0.259	0.206	0.241	0.277	0.252	0.293

\* Данные для СР, закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ .

Для СР, закрепленных на подложке из  $\text{SrTiO}_3$ , основным состоянием структуры является тетрагональная фаза  $P4mm$  с поляризацией перпендикулярно плоскости слоев. Для свободно подвешенных СР фаза  $P4mm$  оказывается неустойчивой и испытывает искажение в моноклинную фазу  $Cm$ . При этом вектор поляризации поворачивается от оси *c* на угол 63–75 градусов. Этот результат показывает, что меняя напряжения в пленке (например, выращивая СР на различных подложках),

можно довольно тонко управлять ориентацией вектора поляризации. Полученные результаты в целом согласуются с результатами работ [2,3].

Высокая чувствительность направления вектора поляризации в СР к деформациям позволяет ожидать появления в СР сильного пьезоэффекта. Проведенные ранее исследования показали, что аномально высокие пьезоэлектрические модули характерны для сегнетоэлектриков, находящихся вблизи морфотропной границы, на которой симметрия полярной фазы скачком изменяется. Именно такую ситуацию мы имеем в моноклинной фазе СР BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Насколько нам известно, до настоящей работы пьезоэлектрические свойства этих сегнетоэлектрических СР не изучались ни экспериментально, ни теоретически.

Результаты расчета наибольшего по величине пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  для тетрагональной и моноклинной фаз в СР BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> приведены в следующей таблице:

Структура	BaTiO <sub>3</sub>	СР 1/1	
Ориентация $P_s$	[001]	[ $xxz$ ]	[001]*
$d_{33}$ , Кл/м <sup>2</sup> (пКл/Н)	6.3 (44)	31.9 (355)	7.1 (49)

\* Данные для СР, закрепленных на подложке из SrTiO<sub>3</sub>.

Из таблицы следует, что для тетрагональной фазы, которая отвечает основному состоянию СР, закрепленной на подложке из SrTiO<sub>3</sub>, модуль  $d_{33}$  мало отличается от модуля для тетрагонального BaTiO<sub>3</sub>. Однако для моноклинной фазы — основного состояния свободно подвешенной СР — значения  $d_{33}$  оказываются в 5–7 раз больше. Более сильному росту отклика в пКл/Н способствует почти 1.5-кратное возрастание модуля упругой податливости  $S_{33}$  при переходе в моноклинную фазу. То, что столь значительное возрастание модуля  $d_{33}$  удается наблюдать в фазе, в которой вектор  $P_s$  практически лежит в плоскости пленки, позволяет предполагать, что при оптимизации напряжений в структуре величина модуля  $d_{33}$  может достигнуть рекордных значений.

### Литература

1. A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard. Phys. Rev. Lett. **65**, 353 (1990).
2. K. Johnston, X. Huang, J.B. Neaton, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **71**, 100103 (2005).
3. L. Kim, J. Kim, D. Jung, J. Lee, U.V. Waghmare. Appl. Phys. Lett. **87**, 052903 (2005).