

06,12

Свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ с конкурирующими неустойчивостями

© А.И. Лебедев

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

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

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2012 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток (СР) $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_n$ с $n = 1-7$, выращенных в направлении $[001]$. Обнаружено, что в исследованных СР в слоях титаната бария толщиной в одну элементарную ячейку возникает квазидвумерное сегнетоэлектричество с поляризацией, которая ориентирована в плоскости слоя и слабо взаимодействует с поляризацией в соседних слоях. Энергия сегнетоэлектрического упорядочения и высота барьера, разделяющего различные ориентационные состояния поляризации, в этих СР достаточно велики, чтобы возникновение массива независимых поляризованных плоскостей было возможно при 300 К. Рассмотрено влияние структурной неустойчивости на свойства СР. Показано, что основное состояние получается путем одновременной конденсации полярного фонона Γ_{15} и фонона в точке M (для СР с четным периодом) или фонона в точке A (для СР с нечетным периодом). Оно представляет собой полярную структуру с противофазными поворотами октаэдров в соседних слоях, в которой сильно поляризованные слои пространственно отделены от слоев с сильными поворотами. Конкуренция сегнетоэлектрической и структурной неустойчивостей в двуслоенных СР проявляется в том, что включение поворотов октаэдров вызывает резкое изменение направления поляризации и может быть причиной появления несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что наблюдаемая в эксперименте z -компонента поляризации в СР может появиться только в результате релаксации механических напряжений.

1. Введение

Сегнетоэлектрические сверхрешетки (СР) представляют собой новый класс искусственно созданных материалов, свойства которых, такие как температура Кюри и спонтанная поляризация, часто оказываются лучше свойств объемных сегнетоэлектриков [1,2]. Анализ свойств десяти сегнетоэлектрических СР со структурой перовскита, выращенных в направлении $[001]$, показал, что при низких температурах все они являются сегнетоэлектриками независимо от того, составлены ли они из комбинации двух сегнетоэлектриков, сегнетоэлектрика и параэлектрика или даже двух параэлектриков [3]. Одной из областей применения СР может быть их использование в электронике в устройствах энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FRAM).

Недавно проведенные исследования сегнетоэлектрической неустойчивости в свободно подвешенных сверхрешетках $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$, выращенных в направлении $[001]$, показали, что с увеличением n в слоях KNbO_3 толщиной в одну элементарную ячейку сохраняется способность к сегнетоэлектрическому упорядочению, в то время как энергия взаимодействия между соседними слоями KNbO_3 экспоненциально убывает [4,5]. Было показано, что при $n \geq 2$ основное состояние СР представляет собой массив сегнетоэлектрически поляризованных плоскостей, поляризация в которых сосредоточена в слое KNbO_3 , параллельна направлению $[110]$ и слабо взаимодействует с поляризацией в соседних слоях. Использование таких массивов квазидвумерных сегнето-

электрических плоскостей в качестве среды для трехмерной записи информации может позволить достигнуть объемной плотности записи порядка 10^{18} bit/cm³.

К сожалению, реализация описанного выше основного состояния в СР $(\text{KNbO}_3)_1(\text{KTaO}_3)_n$ требует очень низких температур (порядка 4 К) из-за невысоких значений энергии сегнетоэлектрического упорядочения и высоты потенциального барьера, разделяющего различные ориентационные состояния поляризации. Поэтому одной из задач настоящей работы являлось изучение возможности реализации аналогичных квазидвумерных структур и улучшения их характеристик в сегнетоэлектрических сверхрешетках $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ с активным слоем из титаната бария.

В сверхрешетках $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ растяжение слоев BaTiO_3 в результате эпитаксиального сопряжения со слоями BaZrO_3 , имеющими больший параметр решетки, должно стабилизировать в слое BaTiO_3 основное состояние $A_{mm}2$, необходимое для реализации квазидвумерной структуры [4]. Однако поскольку одновременное сжатие слоев BaZrO_3 может вызывать появление в них поляризации, нормальной к границе раздела [6], поиск структуры основного состояния в этих СР требует подробного анализа. Кроме того, известная из литературы неустойчивость структуры BaZrO_3 относительно поворотов октаэдров [7–9] может приводить к конкуренции сегнетоэлектрической и структурной неустойчивостей в СР, и этот вопрос также нуждается в детальном изучении.

Свойства СР $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ изучались ранее как экспериментально [10–15], так и теоретически [3]. Первона-

чальный интерес к этим СР был связан с полученными на них гигантскими значениями диэлектрической проницаемости [10]. Наблюдение сегнетоэлектрических петель гистерезиса в СР при комнатной температуре [11,13,15] указывало на то, что температура сегнетоэлектрического перехода в них превышает 300 К. При этом величина спонтанной поляризации немонотонно изменялась с периодом СР и зависела от геометрии электродов (в короткопериодных СР с электродами с двух сторон пленки петли гистерезиса отсутствовали [13]). Эти особенности уже обсуждались в [3] и объяснялись поворотом вектора поляризации, который оказывался в плоскости слоев. Недавние исследования спектров комбинационного рассеяния и диэлектрических свойств СР $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ [15] свидетельствуют о появлении z -компоненты поляризации в слоях титаната бария в СР, выращенных на подложках из MgO. Интерпретация этих результатов требует изучения влияния деформации, вызванной подложкой, на структуру основного состояния СР.

2. Техника вычислений

Рассмотренные в настоящей работе сверхрешетки $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_n$ представляли собой периодические структуры, выращенные в направлении [001] и состоящие из слоя BaTiO_3 толщиной в одну элементарную ячейку и слоя BaZrO_3 толщиной в n элементарных ячеек ($1 \leq n \leq 7$). Моделирование этих СР проводилось на сверхъячейках размером $1 \times 1 \times L$ элементарных ячеек, где $L = n + 1$ — период СР; при моделировании структур, порождаемых неустойчивостями в точках M и A на границе зоны Бриллюэна, объем примитивной ячейки увеличивался в 2 раза. Основное внимание в работе было уделено свободно подвешенным СР. Помимо этого ряд расчетов был выполнен для подвергнутых двуслоному сжатию СР $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_1$ и $(\text{BaTiO}_3)_2(\text{BaZrO}_3)_2$, а также для свободно подвешенных СР $(\text{BaTiO}_3)_n(\text{BaZrO}_3)_n$ с $n = 2, 3$ и 4.

Расчеты проводились методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, реализованным в программе ABINIT [16]. Как и в более раннем исследовании этих СР [3], обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA). В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы, построенные с помощью программы OPIUM [17], в которые для улучшения „переносимости“ добавлялся локальный потенциал. Параметры, использованные при построении псевдопотенциалов, и другие подробности расчетов приведены в [3,18]. Максимальная энергия плоских волн составляла 30 Ha (816 eV); для интегрирования по зоне Бриллюэна использовались сетки Монхорста–Пака размером $8 \times 8 \times 4$ для СР с $n = 1$ и 2 и $8 \times 8 \times 2$ для СР с $n = 3-7$. Релаксация параметров решетки и положений атомов проводилась

до тех пор, пока силы Геллмана–Фейнмана не становились менее $5 \cdot 10^{-6}$ Ha/Bohr (0.25 meV/\AA). В случае двуслоно-сжатых СР параметр решетки в плоскости слоев фиксировался равным $0.97a_0$, $0.98a_0$ и $0.99a_0$, где $a_0 = 7.7182 \text{ Bohr}$ (4.0843 \AA) — параметр решетки в плоскости слоя в фазе $P4/mmm$ в свободно подвешенной СР $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_1$. Расчеты фононных спектров проводились по формулам, полученным с помощью теории возмущения в рамках метода функционала плотности. Общая спонтанная поляризация в СР рассчитывалась методом фазы Берри, а ее распределение по слоям — по формуле $P_\alpha = \sum_i w_i Z_{i,\alpha\beta}^* u_{i,\beta}$ из найденных смещений атомов u_i в полярной фазе и тензоров их эффективных борновских зарядов $Z_{i,\alpha\beta}^*$ в параэлектрической фазе; здесь w_i — весовые коэффициенты, равные 1 для атомов, лежащих в интересующем нас слое Ti–O или Zr–O, 1/2 для атомов, расположенных в соседних плоскостях Ba–O, и 0 для остальных атомов.

Свойства BaTiO_3 , полученные с помощью описанного подхода, были опубликованы ранее [18] и хорошо согласуются с экспериментом.

3. Результаты

3.1. Структура BaZrO_3 . Структура BaZrO_3 , рассчитанная с помощью описанного подхода, хорошо согласуется с экспериментом и результатами более ранних расчетов [7–9]. Так, параметр решетки в кубическом BaZrO_3 составляет 7.8724 Bohr (4.1659 \AA) и отличается от экспериментального значения (4.191 \AA при 2 К [7]) на 0.60% (небольшое занижение параметров решетки характерно для использованного в работе приближения LDA). Как и в более ранних работах [7–9], расчеты фононного спектра кубического BaZrO_3 обнаруживают в нем неустойчивую фононную моду в точке R на границе зоны Бриллюэна с частотой $81i \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1). Неустойчивый фонон в точке M , который наблюдали в работе [9], в наших расчетах отсутствует.

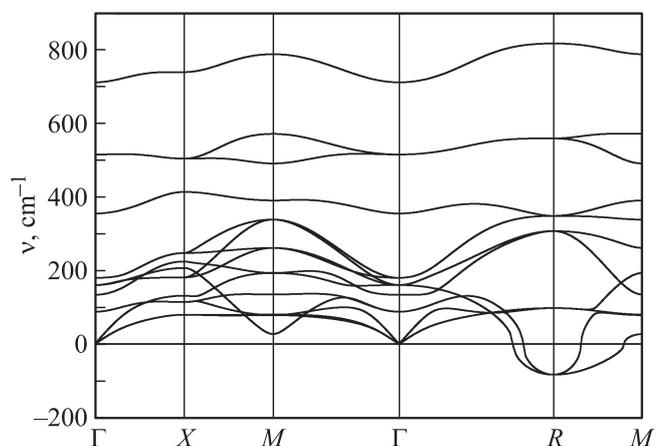


Рис. 1. Фононный спектр кристалла BaZrO_3 в кубической фазе.

Неустойчивость фононного спектра BaZrO_3 в точке R , однако, пока не подтверждена экспериментом. Одной из возможных причин расхождения между экспериментом и теорией могут быть квантовые флуктуации [7], которые могут разрушать дальний порядок в разворотах кислородных октаэдров.¹ Согласно нашим расчетам, структура основного состояния в BaZrO_3 — $I4/mct$. Этот результат отличается от предсказаний работы [8], в которой равновесной считалась структура $P\bar{1}$. В настоящей работе было показано, что структура $P\bar{1}$ является неравновесной и медленно релаксирует к структуре $I4/mct$. Расчетная статическая диэлектрическая проницаемость цирконата бария в основном состоянии равна $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 58.8$, $\epsilon_{zz} = 53.3$ (экспериментальное значение — 47 [7]).

3.2. Сверхрешетки $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$. Фононные спектры в различных фазах свободно подвешенной сверхрешетки $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_3$ представлены на рис. 2. Видно, что в параэлектрической фазе $P4/mmm$ (рис. 2, *a*) в фононном спектре наблюдаются два типа неустойчивости: сегнетоэлектрическая неустойчивость и структурная неустойчивость, связанная с поворотами кислородных октаэдров. Частоты фононов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна в параэлектрической фазе сверхрешеток с $n = 1, 2$ и 3 приведены в табл. 1.

Зона неустойчивости, проявляющаяся в виде полосы мнимых частот фононов вдоль пути $\Gamma-Z-R-X-\Gamma$ (мнимые частоты представлены на рисунке отрицательными числами), является следствием сегнетоэлектрической неустойчивости в цепочках $\dots-\text{Ti}-\text{O}-\dots$, которая была впервые установлена в работе [19]. Анализ собственных векторов фононов, относящихся к этой зоне неустойчивости, показывает, что во всех точках зоны Бриллюэна в них доминируют противофазные, поперечные, лежащие в плоскости xu смещения атомов Ti и O в цепочках, распространяющихся в направлениях $[100]$ и $[010]$; в центре зоны Бриллюэна описанная картина смещений отвечает двукратно вырожденной сегнетоэлектрической моде E_u . Для противофазных смещений атомов в цепочках, которые распространяются в направлении $[001]$ и состоят из чередующихся атомов титана и циркония ($\dots-\text{Ti}-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-\dots$), наименьшая по энергии сегнетоэлектрическая мода A_{2u} в точке Γ всегда устойчива, ее частота увеличивается от 37 cm^{-1} для $n = 1$ до 85 cm^{-1} для $n = 3$. Аналогичная зона неустойчивости вдоль пути $\Gamma-Z-R-X-\Gamma$ наблюдалась и в сверхрешетках $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ [5].

Среди возможных полярных фаз, возникающих при конденсации неустойчивой моды E_u в точке Γ , наименьшую энергию в СР $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_n$ с $n = 1-7$ имеет фаза $Amm2$ с поляризацией вдоль направле-

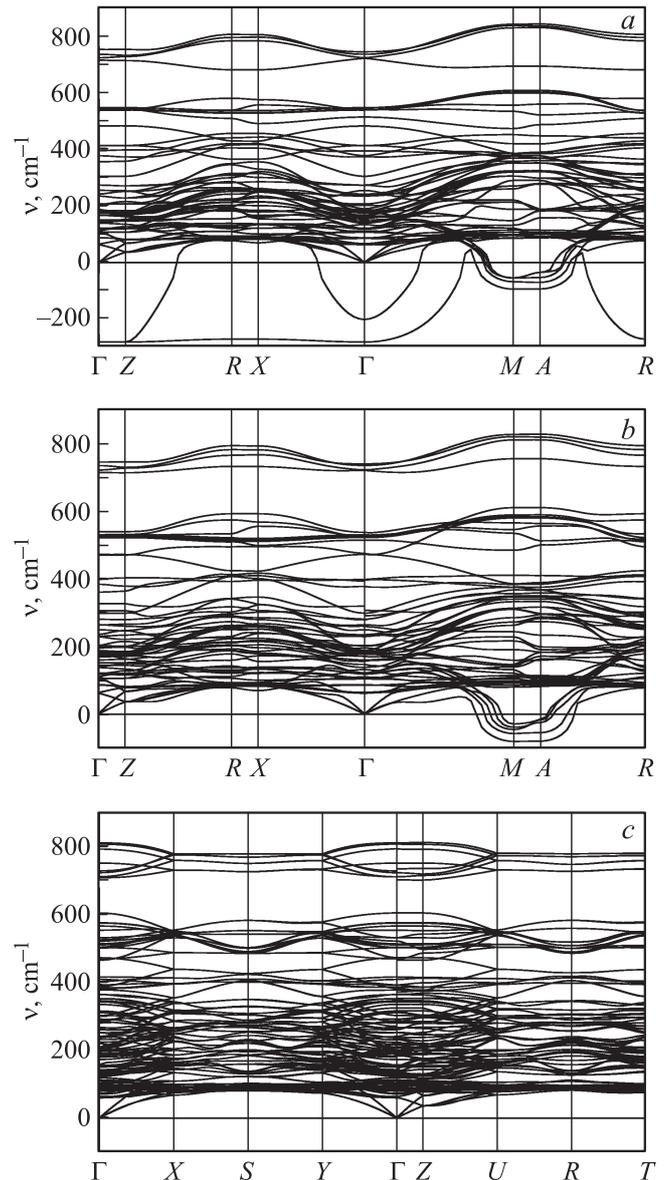


Рис. 2. Фононные спектры свободно подвешенной сверхрешетки $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_3$ в фазах $P4/mmm$ (*a*), $Amm2$ (*b*) и $Pmc2_1$ (*c*).

ния $[110]$. Фононные спектры этой фазы (рис. 2, *b*), однако, показывают, что в ней остаются неустойчивыми фононы в точках M и A на границе зоны Бриллюэна,² свидетельствующие о неустойчивости структуры $Amm2$ относительно поворотов кислородных октаэдров. Эта неустойчивость полярных фаз $Amm2$ характерна для СР со всеми периодами (табл. 1). Таким образом, фаза $Amm2$ не является истинным основным состоянием в рассматриваемых СР.

Как следует из табл. 1, частоты двух неустойчивых фононов в точках M и A в фазе $Amm2$ сверхрешеток с

¹ Проведенные нами измерения фактора Дебая—Уоллера для связей $\text{Ba}-\text{O}$ в BaZrO_3 методом EXAFS-спектроскопии обнаружили его аномально высокие значения при 300 К, соответствующие амплитуде локальных поворотов октаэдров около 4 градусов. Это, по нашему мнению, свидетельствует в пользу обсуждаемой неустойчивости. Результаты этих исследований будут опубликованы в отдельной работе.

² Здесь и далее для обозначения точек в зоне Бриллюэна моноклинной решетки будем использовать их обозначение в тетрагональной решетке параэлектрической фазы.

Таблица 1. Значения наименьших частот оптических фононов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна фаз $P4/mmm$, $Amm2$ и в основном состоянии ($Pmc2_1$) свободно подвешенных сверхрешеток $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$ с $n = 1, 2$ и 3 .

n	Частоты фононов, cm^{-1}					
	$\Gamma(0, 0, 0)$	$Z(0, 0, \frac{1}{2})$	$X(\frac{1}{2}, 0, 0)$	$R(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$A(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Фаза $P4/mmm$						
1	248i	243i	233i	228i	90i	86i
2	269i	268i	257i	257i	88i, 65i	90i, 63i, 21i
3	279i	279i	268i	268i	92i, 66i, 54i, 53i	91i, 68i, 51i, 34i
Фаза $Amm2$						
1	91	66	87	89	60i	54i
2	76	46	84	79	69i, 39i	72i, 41i
3	61	36	68	77	79i, 58i, 46i, 38i, 25i	79i, 53i, 20i, 16i
	$\Gamma(0, 0, 0)$	$Z(0, 0, \frac{1}{2})$	X/Y	U/T	S	R
Фаза $Pmc2_1$						
1	84	66	70/76	78/82	86	89
3	60	35	67/73	68/74	80	81

разными периодами очень близки. Поэтому для поиска истинного основного состояния необходимо сравнить энергии всех структур, возникающих при конденсации этих двух фононов.

Анализ собственных векторов неустойчивых фононов в точке M показывает, что самые неустойчивые из них характеризуются противофазными поворотами

октаэдров в соседних слоях, причем в СР с четным периодом ($L = 2, 4$) угол поворота мал в слоях $BaTiO_3$ и велик в слоях $BaZrO_3$ (рис. 3, a, c), а в СР с нечетным периодом ($L = 3$) угол поворота равен нулю в слоях $BaTiO_3$ и велик в слоях $BaZrO_3$ (рис. 3, b). Моды с меньшей неустойчивостью (табл. 1) включают моды с другими комбинациями поворотов в слоях (в частности, синфазными поворотами в слоях $BaZrO_3$ и сильными противофазными поворотами в каждом втором слое $BaZrO_3$), а также двукратно вырожденную моду со сложной комбинацией искажения и наклона кислородных октаэдров (для $L = 4$).

Анализ собственных векторов неустойчивых фононов в точке A показывает, что в СР с четным периодом ($L = 2, 4$) самые неустойчивые фононы характеризуются противофазными поворотами в соседних слоях $BaZrO_3$ и отсутствием поворотов в слоях $BaTiO_3$ (рис. 3, d, f); в СР с нечетным периодом ($L = 3$) углы противофазных поворотов в слоях $BaZrO_3$ велики, а в слоях $BaTiO_3$ малы (рис. 3, e). При этом *физический период* СР удваивается по сравнению с периодом L , задаваемым последовательностью слоев. Моды с меньшей неустойчивостью (табл. 1) качественно похожи на описанные выше моды в точке M .

Резкое изменение угла поворота при переходе от слоя $BaTiO_3$ к слою $BaZrO_3$ и его слабая зависимость от периода СР (рис. 3) коррелируют с малой дисперсией частоты неустойчивого фонона на участке $M-A$, которая свидетельствует о сильной локализации этих поворотов в слоях.

Для поиска основного состояния СР в полярную структуру $Amm2$ были добавлены повороты кислородных октаэдров, отвечающие найденным выше наименее устойчивым фононам в точках M и A зоны Бриллюэна. Сопоставление полных энергий структур, получающих-

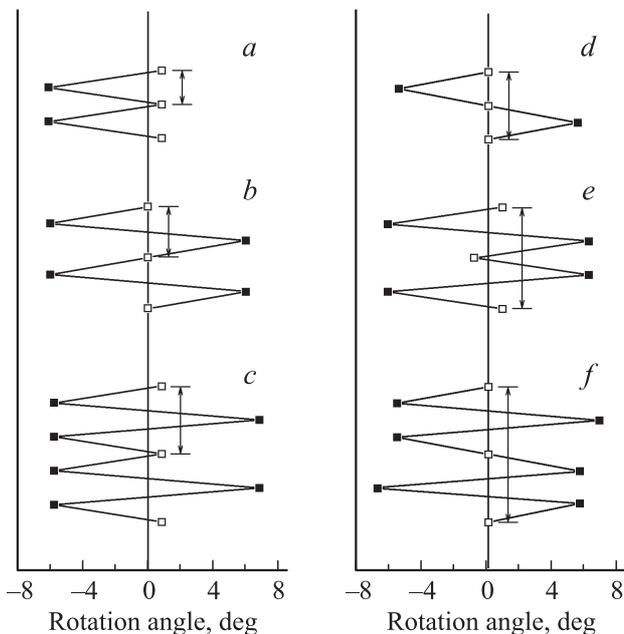


Рис. 3. Углы поворота октаэдров в основном состоянии сверхрешеток $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$, отвечающие конденсации фонона в точках M ($a-c$) и A ($d-f$). $a, d - n = 1$ ($L = 2$), $b, e - n = 2$ ($L = 3$), $c, f - n = 3$ ($L = 4$). Слои $BaTiO_3$ и $BaZrO_3$ обозначены соответственно светлыми и темными квадратами. Вертикальными линиями со стрелками указаны физические периоды в возникающих структурах.

ся при одновременной конденсации „поворотной“ и сегнетоэлектрической мод, показывает, что симметрия основного состояния зависит от периода сверхрешетки L : для нечетного L она описывается пространственной группой (пр. гр.) $Ima2$ и возникает при конденсации неустойчивой „поворотной“ моды в точке A , а для четного L она описывается пр. гр. $Pmc2_1$ и возникает при конденсации неустойчивой „поворотной“ моды в точке M . Разность энергий структур, получающихся при конденсации фононов в точках M и A , достаточно мала (1.6–1.9 meV). Энергии структур, отвечающих сегнетоэлектрическому основному³ и истинному основному состояниям, а также неполярной структуры с чистыми поворотами октаэдров (пр. гр. $I4/mcm$ для нечетного L и $P4/mbm$ для четного L) приведены в табл. 2. Увеличение всех трех энергий с ростом n связано с двумя эффектами: 1) увеличением доли $BaZrO_3$ в объеме структуры, которое приводит к возрастанию неустойчивости СР относительно поворотов октаэдров; 2) увеличением двуслоного растяжения слоев $BaTiO_3$ (как следствие увеличения параметра решетки в плоскости слоев), которое усиливает сегнетоэлектрическую неустойчивость. Соответствующее изменение частот неустойчивых фононов в точке Γ можно видеть в табл. 1.

Таблица 2. Параметры решетки в параэлектрической фазе $P4/mmm$ в свободно подвешенных сверхрешетках $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$ с $1 \leq n \leq 7$, энергия сегнетоэлектрического основного состояния ΔE_1 (фаза $Amm2$), энергия ΔE_2 фаз $I4/mcm$ или $P4/mbm$ с чисто структурными искажениями, энергия истинного основного состояния ΔE_3 (фазы $Ima2$ и $Pmc2_1$) и значения поляризации в сегнетоэлектрическом основном (P_{s1}) и истинном основном (P_{s3}) состояниях

Параметр	n					
	1	2	3	4	5	7
a_0 , Bohr	7.7182	7.7747	7.8009	7.8160	7.8258	7.8379
c_0 , Bohr	15.3298	23.1923	31.0604	38.9304	46.8013	62.5443
ΔE_1 , meV	-72.7	-101.0	-115.1	-123.6	-129.3	-136.2
ΔE_2 , meV	-21.3	-34.6	-46.7	-57.7	-68.3	–
ΔE_3 , meV	-78.3	-116.8	-142.3	-161.5	-177.8	–
P_{s1} , C/m ²	0.2755	0.2024	0.1568	0.1273	0.1070	0.0809
P_{s3} , C/m ²	0.2591	0.1859	0.1445	0.1113	0.0984	–

Профили распределения поляризации в найденных основных состояниях для СР с $n = 1, 3$ и 5 показаны на рис. 4. Видно, что поляризация сосредоточена в слое титаната бария и практически экспоненциально уменьшается по мере удаления от него с характерным масштабом длины $\sim 2.0 \text{ \AA}$. Интересно, что в истинном основном состоянии величина спонтанной поляризации

³ Сегнетоэлектрическим основным состоянием мы называем структуру с минимальной энергией, полученную при учете только сегнетоэлектрической неустойчивой моды.

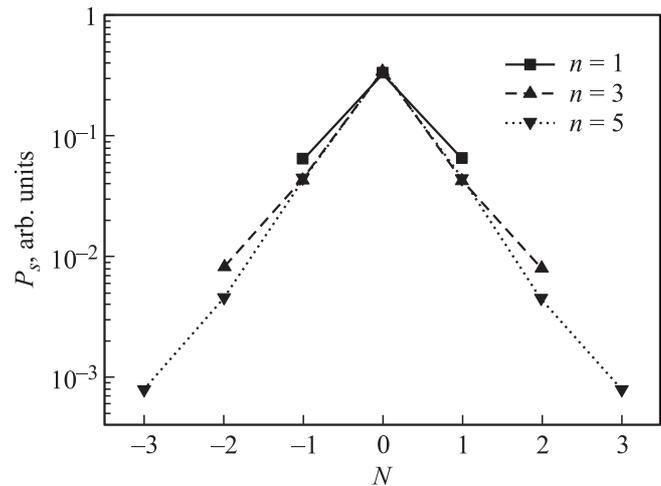


Рис. 4. Профили распределения поляризации в слоях в основном состоянии сверхрешеток $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$ с $n = 1, 3$ и 5 . Номер слоя $N = 0$ отвечает слою $BaTiO_3$.

всего на 6–12% меньше поляризации в сегнетоэлектрическом основном состоянии (табл. 2). Это свидетельствует о слабом влиянии поворотов октаэдров на величину спонтанной поляризации в СР.⁴ Мы объясняем это тем, что в рассматриваемых СР области с высокой поляризацией пространственно отделены от областей с сильными поворотами октаэдров, и поэтому конкуренция между структурной и сегнетоэлектрической неустойчивостью оказывается существенно ослабленной. Эта особенность принципиально отличает сверхрешетки от таких кристаллов, как $CaTiO_3$ и $PbTiO_3$, с конкурирующими неустойчивостями в кубической фазе. В первом из этих кристаллов структурные искажения полностью подавляют сегнетоэлектричество, а во втором происходит обратное.

Для проверки возможности формирования массивов квазидвумерных поляризованных плоскостей в основном состоянии СР $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$ нами была оценена энергия межслоевого взаимодействия. Энергия $2W_{int}$ (энергия, приходящаяся на две доменные стенки) вычислялась как разность полных энергий сегнетоэлектрически и антисегнетоэлектрически упорядоченных СР с удвоенным периодом аналогично работе [4]; при этом повороты октаэдров не учитывались. Величина $2W_{int}$ составляла 7.46 meV для $n = 1$, 1.505 meV для $n = 2$ и 0.420 meV для $n = 3$ и уменьшалась приблизительно по экспоненциальному закону с увеличением n . Для всех n эта энергия была намного меньше выигрыша энергии при сегнетоэлектрическом упорядочении ΔE_1 (табл. 2), что обеспечивало практическую независимость поляризации в квазидвумерных слоях и формирование массивов независимых поляризованных плоскостей, ана-

⁴ Дополнительной причиной уменьшения поляризации при включении поворотов октаэдров в свободно подвешенных СР может быть систематическое уменьшение (на 0.02–0.03 Bohr) параметра решетки в плоскости слоев.

логичных обнаруженным в [4]. Высота потенциальных барьеров ΔU для переориентации поляризации, которая в рассматриваемых СР происходит путем поворота вектора поляризации в плоскости слоев, составляла 22.9 meV (на атом Ti) для $n = 1$, 33.2 meV для $n = 2$ и 38.3 meV для $n = 3$. Полученные значения высоты потенциальных барьеров и энергии сегнетоэлектрического упорядочения намного выше, чем в рассмотренной в [4,5] СР $KNbO_3/KTaO_3$, и, по нашему мнению, достаточно велики для того, чтобы поляризация в массивах квазидвумерных поляризованных плоскостей была устойчива при 300 К.

4. Обсуждение результатов

Начнем обсуждение с анализа возможных полярных структур в СР $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$. Сегнетоэлектрическая неустойчивость в цепочках $\dots -Ti-O-\dots$ может приводить не только к сегнетоэлектрическому упорядочению, но и к возникновению антисегнетоэлектрических структур при конденсации неустойчивых фононов в точках Z , R и X на границе зоны Бриллюэна. Три варианта упорядочения поляризации в цепочках, возникающие

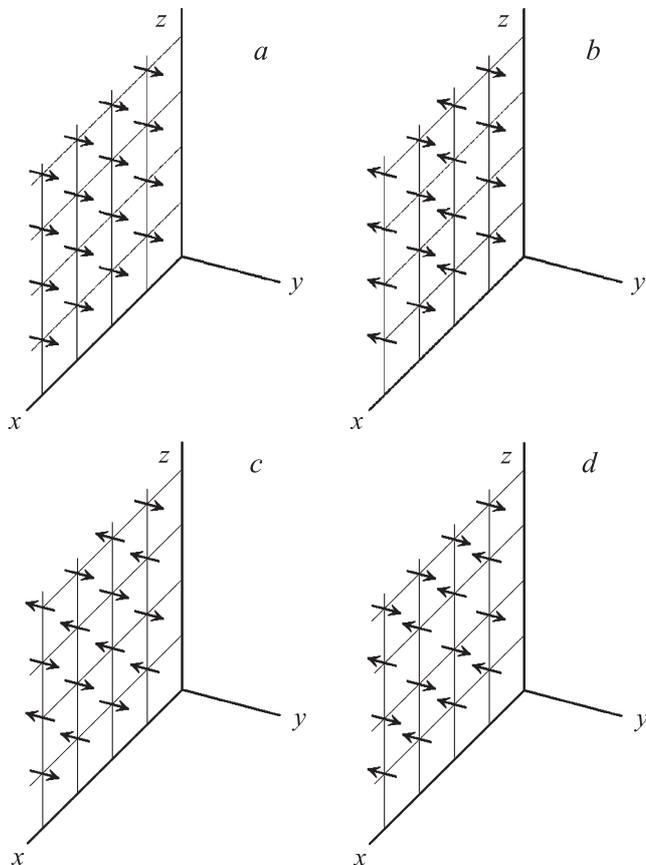


Рис. 5. Схемы упорядочения поляризации в цепочках $\dots -Ti-O-\dots$, распространяющихся в направлении оси y , при конденсации неустойчивых фононов в точках Γ (a), X (b), R (c) и Z (d).

Таблица 3. Энергии антисегнетоэлектрических фаз, возникающих при конденсации неустойчивых фононов на краю зоны Бриллюэна, и сегнетоэлектрической фазы $Amm2$ в свободно подвешенных сверхрешетках $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_n$ с $n = 1, 2$ и 3 (за начало отсчета энергий взята энергия параэлектрической фазы $P4/mmm$)

Неустойчивый фонон	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$	
	Фаза	E, meV	Фаза	E, meV	Фаза	E, meV
X	$Pmma$	-37.3	$Pmma$	-52.1	$Pmma$	-59.8
	$Pmc2_1$	-68.1	Pm	-95.2	Pm	-109.0
R	$Cmma$	-33.7	$Cmma$	-51.1	$Cmma$	-59.7
	$Abm2$	-64.9	$Abm2$	-94.3	$Abm2$	-108.8
Z	$Pmma$	-41.9	$Pmma$	-60.7	$Pmma$	-69.6
	$Cmcm$	-68.9	$Cmcm$	-100.3	$Cmcm$	-114.9
Γ	$Amm2$	-72.7	$Amm2$	-101.0	$Amm2$	-115.1

при конденсации этих неустойчивых фононов в параэлектрической фазе $P4/mmm$, показаны на рис. 5. Видно, что эти структуры отличаются только характером взаимной ориентации поляризации в соседних цепочках. Так, при конденсации фонона в точке X в сверхрешетках появляется антисегнетоэлектрическая фаза $Pmma$, волновой вектор модуляции которой направлен вдоль оси x , а антипараллельные смещения атомов Ti и O, образующих цепочки, — вдоль оси y (рис. 5, b). Интересно, что эта фаза продолжает испытывать сегнетоэлектрическую неустойчивость относительно полярных смещений вдоль оси x , и ее учет в конечном счете приводит к полярной фазе Pm ($Pmc2_1$ для $n = 1$), являющейся сегнетизлектриком. Аналогично, антисегнетоэлектрическая фаза $Cmma$ с модуляцией, описываемой фононом в точке R , и антипараллельными смещениями в направлении оси y (рис. 5, c) также оказывается сегнетоэлектрически неустойчивой относительно смещений вдоль оси x и в конечном счете переходит в сегнетизлектрическую фазу $Abm2$. В отличие от невырожденных неустойчивых фононов в точках X и R неустойчивый фонон в точке Z двукратно вырожден, и его конденсация может приводить к двум антисегнетоэлектрическим фазам $Pmma$ (рис. 5, d) и $Cmcm$ со смещениями в одной или обеих цепочках $\dots -Ti-O-\dots$ соответственно. Этим смещениям соответствует микроскопическая поляризация в слое, направленная вдоль направлений $[100]$ и $[110]$. Именно последняя из этих двух фаз рассматривалась выше при расчете энергии межслоевого взаимодействия.

Сегнетоэлектрическую неустойчивость промежуточных фаз $Pmma$ и $Cmma$ легко понять: из двух сегнетоэлектрически неустойчивых цепочек $\dots -Ti-O-\dots$ в направлениях $[100]$ и $[010]$ в этих двух фазах структурная релаксация происходит только в одной из цепочек, и поэтому структура сохраняет сегнетоэлектрическую неустойчивость во второй цепочке. В фазах $Pmc2_1$, Pm , $Abm2$ и $Cmcm$ структурная релаксация происходит сразу в обеих цепочках, и поэтому эти структуры оказываются

устойчивыми (метастабильными). Во всех случаях получающиеся промежуточные и сегнетоэлектрические фазы имеют более высокую энергию по сравнению с сегнетоэлектрической фазой $Amm2$ (табл. 3).

Обсудим теперь структуру поворотов в рассматриваемых сверхрешетках. Сравнение частот неустойчивых фононов, отвечающих различным комбинациям поворотов в слоях СР с одним и тем же периодом, показывает, что энергетически наименее устойчивы фононы с противофазными поворотами в соседних слоях. Такие повороты полностью соответствуют неустойчивости в точке R в исходном кубическом $BaZrO_3$ (рис. 1). Главным отличием двух систем поворотов, отвечающих неустойчивым фононам в точках M и A , является соотношение поворотов в соседних периодах сверхрешетки: при сдвиге на период СР и конденсации фонона в точке M блоки октаэдров поворачиваются синфазно, тогда как при конденсации фонона в точке A они поворачиваются противофазно. Нетрудно видеть, что основному состоянию СР всегда отвечает такая система поворотов, при которой в любой паре соседних слоев октаэдры повернуты противофазно, т.е. когда в СР с четным периодом происходит конденсация фонона в точке M , а в СР с нечетным периодом — конденсация фонона в точке A .

Еще одной темой для обсуждения является сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными работы [15]. Судя по данным рентгеновских исследований из этой работы, спонтанная поляризация в СР преимущественно ориентирована в плоскости слоев, однако сужение линий и возрастание частоты мягкой E -моды в спектрах комбинационного рассеяния указывают на моноклинное искажение структуры и появление z -компоненты поляризации в слоях $BaTiO_3$. Величина z -компоненты поляризации, определенная по петлям гистерезиса, немонотонно зависит от периода сверхрешетки. Авторы предполагают, что причиной появления компоненты поляризации, перпендикулярной пленке, является предсказанный в работе [6] сегнетоэлектрический фазовый переход в двуосно-сжатых слоях $BaZrO_3$.

Проведенные в настоящей работе расчеты показали, что в двуосно-сжатом $BaZrO_3$ (пр. гр. $P4/mmm$) с параметром решетки в плоскости слоев, равным параметру решетки свободно подвешенной СР $(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_1$ ($a_0 = 7.7182 \text{ Bohr}$), фонон A_{2u} действительно является неустойчивым (критическое значение параметра решетки, при котором появляется неустойчивость этого фонона, по нашим данным равно $\sim 7.735 \text{ Bohr}$ и заметно превышает приведенное в [6] значение 7.425 Bohr). При этом, однако, в двуосно-растянутом $BaTiO_3$ с параметром решетки, равным a_0 , неустойчивость фонона A_{2u} отсутствует (частота фонона равна 45 cm^{-1}). Поэтому возможность появления z -компоненты поляризации в СР нуждается в более подробном анализе.

Как было показано нами ранее [3], в параэлектрической фазе $P4/mmm$ свободно подвешенной СР

$(BaTiO_3)_1(BaZrO_3)_1$ мода A_{2u} (которая отвечает за появление z -компоненты поляризации) является устойчивой (37 cm^{-1}). Проведенные в настоящей работе расчеты частот фононов для фазы $P4/mmm$ сверхрешеток $(BaTiO_3)_n(BaZrO_3)_n$ с $n = 2, 3$ и 4 показали, что частота этой моды быстро уменьшается с ростом n (28.5 cm^{-1} для $n = 2$; 17 cm^{-1} для $n = 3$) и при $n = 4$ становится неустойчивой ($7i \text{ cm}^{-1}$). Неустойчивость фонона A_{2u} в параэлектрической фазе, однако, не означает, что в сегнетоэлектрическом основном состоянии появится z -компонента поляризации. Спонтанная поляризация, лежащая в плоскости слоя и возникающая вследствие сильной неустойчивости фонона E_u , резко увеличивает частоту соответствующей моды (B_1 или B_2) в фазе $Amm2$, и эта фаза становится устойчивой относительно появления z -компоненты поляризации.

В этом ослаблении устойчивости фонона A_{2u} с ростом n можно увидеть аналогию с результатами расчетов для сверхрешеток Раддлсдена–Поппера $(BaTiO_3)_m(BaO)_n$ [20]. В этих СР при увеличении толщины слоя $BaTiO_3$ наблюдалось аналогичное уменьшение частоты фонона A_{2u} , и при $m \geq 8$ он становился неустойчивым. Однако уже при $m = 4$ в СР возникала неустойчивость в точке X , которая приводила к формированию доменоподобной структуры, поскольку энергетически было более выгодно образовать структуру с периодически изменяющейся в пространстве z -компонентой поляризации, нежели однородно поляризовать слой BaO , имеющий невысокую диэлектрическую проницаемость. Макроскопическая z -компонента поляризации в такой структуре отсутствует.

Другой возможной причиной появления z -компоненты поляризации может быть деформация сверхрешетки подложкой (в работе [15] СР была выращена на подложке из MgO). Расчеты показывают, что при параметре решетки в плоскости слоев, равном $a = 0.99a_0$ и $0.98a_0$ (a_0 — параметр решетки в плоскости слоев в свободно подвешенной СР), при выключенных поворотах октаэдров в СР $(BaTiO_3)_n(BaZrO_3)_n$ с $n = 1$ и 2 вектор поляризации отклоняется на ~ 38 и $\sim 67^\circ$ от плоскости слоев (пр. гр. сегнетоэлектрического основного состояния — Cm), а при $a = 0.97a_0$ и выключенных поворотах вектор поворачивается на угол 90° (пр. гр. сегнетоэлектрического основного состояния — $P4mm$). При этом включение поворотов октаэдров во всех СР дает неожиданный результат: в СР с $a = 0.99a_0$ и $0.98a_0$ z -компонента поляризации исчезает (пр. гр. основного состояния $Pmc2_1$ для $n = 1$ и $Pnc2$ для $n = 2$), а в СР с $a = 0.97a_0$ поляризация поворачивается в сторону плоскости слоев на $\sim 24^\circ$ (пр. гр. основного состояния — Pc).

Конкуренция сегнетоэлектрической и структурной неустойчивостей в кристаллах со структурой перовскита известна давно [21,22], но то, что повороты октаэдров могут столь сильно влиять на направление поляризации, похоже, наблюдается впервые. Это может быть важно по следующей причине. В рассматриваемых СР выигрыш энергии при структурных искажениях меньше выигрыша

энергии при сегнетоэлектрическом упорядочении (ср. энергии ΔE_1 и ΔE_2 в табл. 2). Это позволяет ожидать, что с ростом температуры структурный фазовый переход в СР будет происходить при более низкой температуре, чем сегнетоэлектрический фазовый переход. Тогда, поскольку исчезновение поворотов октаэдров приводит к появлению z -компоненты поляризации, возможна ситуация, когда при приближении снизу к температуре структурного фазового перехода (когда угол поворота октаэдров начинает быстро уменьшаться) в СР может происходить несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождающийся появлением ненулевой z -компоненты поляризации. Быстрый поворот вектора поляризации при изменении температуры может привести к появлению целого ряда аномалий физических свойств, подобных аномальному поведению пьезоэлектрических коэффициентов в области морфотропной фазовой границы. Впрочем в настоящий момент до конца не ясно, происходит ли в BaZrO_3 структурный фазовый переход. Тем не менее, даже если по какой-то причине установление дальнего порядка в поворотах октаэдров в BaZrO_3 оказывается невозможным, изменение с температурой локальных углов поворота октаэдров все равно может оказывать сильное влияние на z -компоненту поляризации.

Рассмотренные выше попытки объяснить причину появления z -компоненты поляризации, которые основывались на представлении об однородно напряженной СР $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$, не оказались успешными (сильное двуосное сжатие СР в плоскости слоев, создаваемое подложкой, не может быть удержано в толстой СР). По-видимому, единственно возможным объяснением этого явления остается учет релаксаций структуры, которые происходят в СР с большой толщиной слоев. Эта идея уже привлекалась ранее для объяснения появления z -компоненты поляризации в СР $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ с большим периодом в [3,13]. Наши расчеты показывают, что критический параметр решетки в плоскости слоев, при котором в BaTiO_3 возникает z -компонента поляризации, равен $\sim 7.565 \text{ Bohr}$; при этом постоянная решетки в перпендикулярном направлении $c \approx 7.471 \text{ Bohr}$. Если учесть нашу систематическую ошибку (-0.7%) в предсказании параметров решетки для BaTiO_3 , то этой ситуации должно соответствовать экспериментальное значение параметра c в слое BaTiO_3 , равное 3.981 \AA . Судя по рентгеновским данным [15], такая релаксация механических напряжений происходит уже в СР с периодом $L = 32 \text{ \AA}$ и, таким образом, объясняет появление z -компоненты поляризации в СР с указанным и большими периодами.

Расчеты из первых принципов позволяют понять, почему короткопериодные СР $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, выращенные в направлении [001], получают недостаточно качественными [15,23]. Причиной этого является тенденция твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ к упорядочению катионов в узлах B

по типу трехмерной шахматной доски. Расчеты показывают, что энергия параэлектрической фазы СР $(\text{BaTiO}_3)_1(\text{BaZrO}_3)_1$ со структурой альпасолита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), которая получается при выращивании сверхрешетки в направлении [111], на 83 meV (на формульную единицу) ниже, чем энергия параэлектрической фазы для СР того же состава, но выращенной в направлении [001]. Возможно, дефекты, возникающие при релаксации структурных напряжений в выращенных в направлении [001] СР, становятся «центрами зарождения» включений, упорядоченных по типу трехмерной шахматной доски. Кроме того, возможная электрическая активность этих дефектов может быть тем фактором, который изменяет электростатические граничные условия на гетерогранице и стабилизирует полярное состояние в слое BaTiO_3 , при этом не создавая заметного электрического поля и поляризации в слое BaZrO_3 .

5. Заключение

В настоящей работе с помощью расчетов из первых принципов методом функционала плотности изучены свойства сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ с конкурирующими сегнетоэлектрической и структурной неустойчивостями. Установлено, что в СР, выращенных в направлении [001], с толщиной слоя титаната бария в одну элементарную ячейку возникает квазидвумерное сегнетоэлектричество с поляризацией, которая ориентирована в плоскости слоя и слабо взаимодействует с поляризацией в соседних слоях. Показано, что выигрыш энергии при сегнетоэлектрическом упорядочении и высота потенциального барьера, разделяющего различные ориентационные состояния поляризации, достаточно велики для того, чтобы возникновение массива независимых поляризованных плоскостей можно было наблюдать при комнатной температуре. Рассмотрено влияние структурной неустойчивости на свойства СР. Показано, что основное состояние получается при одновременной конденсации сегнетоэлектрической моды Γ_{15} и фонона в точке M (для СР с четным периодом) или фонона в точке A (для СР с нечетным периодом). Таким образом, основному состоянию отвечает структура с противофазными поворотами в соседних слоях, в которой сильно поляризованные слои и слои с сильными поворотами октаэдров пространственно разделены. Это существенно ослабляет влияние структурных искажений на величину спонтанной поляризации. Показано, что в двуосно-сжатых СР $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ с величиной деформации в плоскости слоя в пределах $1-3\%$ включение поворотов октаэдров приводит к резкому изменению направления поляризации. Это позволяет ожидать, что в таких СР при увеличении температуры будет происходить несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождаемый появлением ненулевой z -компоненты поляризации.

Представленные в настоящей работе расчеты были проведены на лабораторном вычислительном кластере (16 ядер) и суперкомпьютерах СКИФ-МГУ „Чебышёв“ и „Ломоносов“.

Список литературы

- [1] K.M. Rabe. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9**, 122 (2005).
- [2] P. Ghosez, J. Junquera. In: *Handbook of theoretical and computational nanotechnology*. V. 9 / Eds M. Rieth, W. Schommers. American Scientific Publ. (2006). P. 623.
- [3] А.И. Лебедев. *ФТТ* **52**, 1351 (2010).
- [4] А.И. Лебедев. *ФТТ* **53**, 2340 (2011).
- [5] A.I. Lebedev. *Phys. Status Solidi B* **249**, 789 (2012).
- [6] O. Diéguez, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **72**, 144 101 (2005).
- [7] A.R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, J.M. Kiat. *Phys. Rev. B* **72**, 205 104 (2005).
- [8] J.W. Bennett, I. Grinberg, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **73**, 180 102(R) (2006).
- [9] A. Bilić, J.D. Gale. *Phys. Rev. B* **79**, 174 107 (2009).
- [10] T. Tsurumi, T. Ichikawa, T. Harigai, H. Kakemoto, S. Wada. *J. Appl. Phys.* **91**, 2284 (2002).
- [11] T. Harigai, S.-M. Nam, H. Kakemoto, S. Wada, K. Saito, T. Tsurumi. *Thin Solid Films* **509**, 13 (2006).
- [12] T. Harigai, T. Tsurumi. *Ferroelectric* **346**, 56 (2007).
- [13] P.R. Choudhury, S.B. Krupanidhi. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 102 903 (2008).
- [14] P.R. Choudhury, S.B. Krupanidhi. *J. Appl. Phys.* **104**, 114 105 (2008).
- [15] M.E. Marssi, Y. Gagou, J. Belhadi, F.D. Guerville, Y.I. Yuzyuk, I.P. Raevski. *J. Appl. Phys.* **108**, 084 104 (2010).
- [16] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger. *Computer Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).
- [17] Opium–pseudopotential generation project. URL <http://opium.sourceforge.net/>
- [18] А.И. Лебедев. *ФТТ* **51**, 341 (2009).
- [19] R. Yu, H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4067 (1995).
- [20] E. Bousquet, J. Junquera, P. Ghosez. *Phys. Rev. B* **82**, 045 426 (2010).
- [21] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
- [22] D. Vanderbilt, W. Zhong. *Ferroelectrics* **206–207**, 181 (1998).
- [23] F. De Guerville, M. El Marssi, I.P. Raevski, M.G. Karkut, Y.I. Yuzyuk. *Phys. Rev. B* **74**, 064 107 (2006).