

06,10

Свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток с ориентацией [111] на основе оксидов со структурой перовскита

© А.И. Лебедев

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

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

Поступила в Редакцию 11 июля 2026 г.

В окончательной редакции 29 июля 2026 г.

Принята к публикации 30 июля 2026 г.

С помощью расчетов из первых принципов в рамках метода функционала плотности найдена структура основного состояния пятнадцати свободно подвешенных сегнетоэлектрических сверхрешеток (СР) на основе оксидов со структурой перовскита с замещением одного элемента ($\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$, $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$, $\text{SrTiO}_3/\text{SrHfO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, $\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ и $\text{PbZrO}_3/\text{SrZrO}_3$) с ориентацией [111]. Показано, что основным состоянием в одиннадцати рассмотренных СР является сегнетоэлектрическая фаза. Особенностью структуры рассмотренных сверхрешеток является то, что сегнетоэлектрические искажения и искажения, отвечающие поворотам октаэдров, описываются в ней фононами в Γ -точке зоны Бриллюэна. Показана важность учета структурных искажений, связанных с поворотами октаэдров, которые в ряде случаев приводят к существенным изменениям сегнетоэлектрических свойств СР. Оценена сравнительная термодинамическая стабильность сверхрешеток, выращенных в направлениях [111] и [100]. Анализ силовых постоянных для СР позволяет объяснить особенности в изменении сегнетоэлектрических свойств твердых растворов соответствующих систем.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, сверхрешетки, перовскиты, поляризация.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63677.10364

1. Введение

Настоящую работу можно рассматривать как дополнение к работе [1], в которой были изучены свойства десяти сегнетоэлектрических сверхрешеток (СР) на основе оксидов со структурой перовскита, выращенных в направлении [100]. В ней из первых принципов методом функционала плотности была найдена кристаллическая структура основного состояния сверхрешеток и было установлено, что во всех изученных СР оно является сегнетоэлектрическим. Была показана важность учета структурных искажений, вызываемых неустойчивыми фононами на границе зоны Бриллюэна, которые в ряде случаев приводили к существенным изменениям сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств сверхрешеток. В последующей работе [2] были изучены свойства СР с полным разрывом на основе оксидов со структурой перовскита, также выращенных в направлении [100].

В отличие от сравнительно хорошо изученных СР с ориентацией [100], сверхрешетки с ориентацией [111] изучены довольно слабо. Наиболее подробно экспериментально исследованной СР с такой ориентацией является СР $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [3–5]. Аналогично сверхрешеткам с ориентацией [100], короткопериодные СР с ориентацией [111] демонстрируют более высокую диэлектрическую проницаемость по сравнению с пленками твердого раствора $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ такой же тол-

щины и ориентации, однако остаточная поляризация $2P_r = 0.027 \text{ C/m}^2$ в последних СР оказывается заметно меньше. Это может быть полезно для СВЧ-применений, так как меньшая поляризация предполагает меньшие диэлектрические потери.

Среди теоретических работ по СР, выращенным в направлении [111], следует отметить расчеты [6–10], в которых были получены данные для СР $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$. Кроме того, данные об энтальпии смешения в этой СР приведены в работе [1]. Отметим, что некоторые авторы рассматривают короткопериодные сверхрешетки с ориентацией [111] как модель для описания свойств неупорядоченных твердых растворов, хотя с точки зрения техники построения специальных квазислучайных структур [11], этот выбор не является наилучшим.

В работе [12] был теоретически исследован ряд короткопериодных СР с ориентацией [111] и замещением в узле А. Основное внимание в этой работе было посвящено изучению возможности появления гибридного несобственного сегнетоэлектричества, вызываемого поворотами октаэдров в структурах с упорядоченным размещением атомов в узлах А. Оказалось, что появление сегнетоэлектричества в таких структурах возможно и для ионов, не испытывающих псевдоэффект Яна–Теллера. Для найденных сегнетоэлектрических структур однако был характерен очень высокий барьер для переключения поляризации ($\sim 1 \text{ eV}$). При этом значения поляризации получались не очень большими.

Целью настоящей работы является исследование свойств свободно подвешенных короткопериодных сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе оксидов со структурой перовскита, выращенных в направлении [111] с замещением одного атома в подрешетке *A* или *B*. Кроме десяти систем, изученных в работе [1], нами будут рассмотрены свойства еще пяти СР — $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$, $\text{SrTiO}_3/\text{SrHfO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, $\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ и $\text{PbZrO}_3/\text{SrZrO}_3$, некоторые из которых изучались ранее только в ориентации [100]. Свойства рассмотренных СР будут сопоставлены со свойствами тех же сверхрешеток, выращенных в направлении [100]. Мы не будем рассматривать такие сверхрешетки как $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, в которых должен наблюдаться полярный разрыв, а также так называемые двойные перовскиты с замещением в узлах *B*, упорядоченная структура которых (эльпасолит) аналогична структуре короткопериодных СР с ориентацией [111]. Полученные результаты могут быть использованы при интерпретации данных будущих экспериментов по сверхрешеткам.

2. Техника расчетов

Основное внимание в настоящей работе будет уделено свойствам короткопериодных сверхрешеток, состоящих из чередующихся в направлении [111] слоев двух компонент толщиной в одну элементарную ячейку, состав которых различается типом одного элемента. Кристаллическая структура высокосимметричной фазы такой СР представляет собой ГЦК-сверхструктуру с упорядочением по типу решетки NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), которая при замещении атомов в узлах *B* является хорошо известной структурой эльпасолита. Кроме СР со структурой эльпасолита нами будут рассмотрены СР, в которых замещение происходит в узлах *A* структуры перовскита. Для ряда систем ($\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$) будут также рассмотрены свойства сверхрешеток, состоящих из слоя первого компонента толщиной в одну элементарную ячейку и слоя второго компонента толщиной в две и три элементарные ячейки. Симметрия высокосимметричных фаз в таких СР описывается пр. гр. $P\bar{3}m1$ и $R\bar{3}m$ соответственно.

Расчеты проводились из первых принципов методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, реализованных в программе *avinit* [13]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA). В качестве псевдопотенциалов использовались нелокальные оптимизированные сохраняющие норму псевдопотенциалы в сепарабельной форме [14], построенные с помощью программы *ortm*, в которые для улучшения переносимости добавлялся локальный потенциал [15]. Максимальная энергия плоских волн в расчетах составляла 40 На

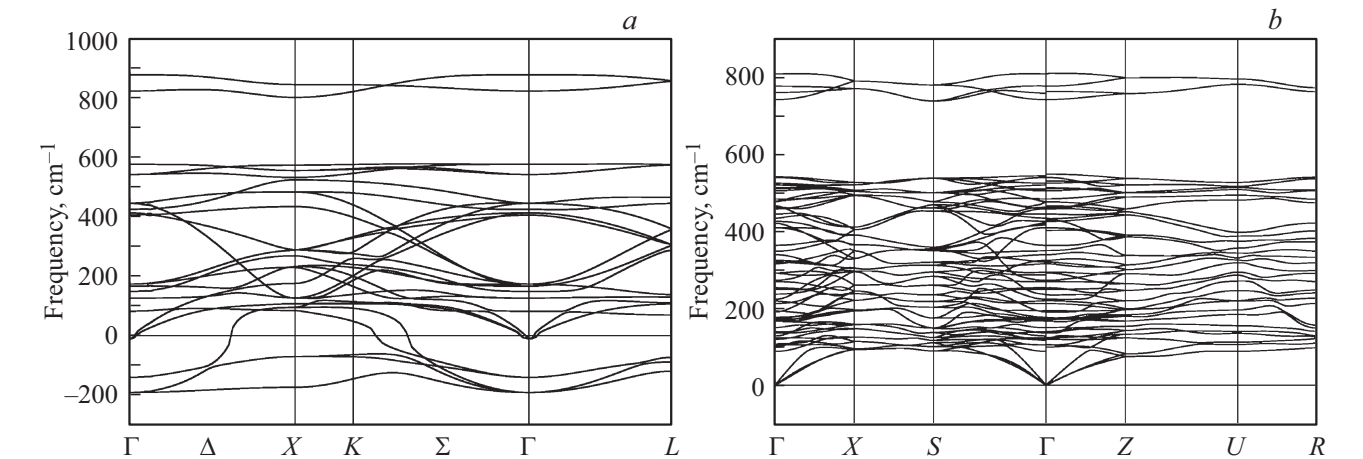
(1088 eV) для СР, содержащих атомы Ta и Hf, и 30 На (816 eV) для остальных СР.¹ Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось на сетке волновых векторов Монхорста–Пака размером $4 \times 4 \times 4$ для 10-атомных ГЦК элементарных ячеек и эквивалентной ей по плотности *k*-точек сетке для 20-атомных ячеек. Релаксация положений атомов и параметров решетки проводилась до тех пор пока силы Гельмана–Фейнмана не становились менее $5 \cdot 10^{-6}$ На/Bohr (0.25 meV/Å). Расчеты фоновых спектров и упругих свойств проводились по формулам, полученным с помощью теории возмущений DFPT. Спонтанная поляризация P_s вычислялась методом фазы Берри.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Основному состоянию СР, характеризующему наименьшим значением 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 аналогично [1] с поиска структуры, для которой частоты всех оптических фононов в центре зоны Бриллюэна были положительны. Для этого путем минимизации сил Гельмана–Фейнмана сначала находилась равновесная структура высокосимметричной фазы с пр. гр. $Fm\bar{3}m$, для которой затем рассчитывался фоновый спектр. Типичный фоновый спектр показан на рис. а. Частоты всех неустойчивых фононов в центре зоны Бриллюэна и в высокосимметричных точках на ее границе в фазе $Fm\bar{3}m$ всех исследованных СР приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, среди пятнадцати исследованных СР неустойчивые фононы в точке Γ в фоновом спектре фазы $Fm\bar{3}m$ (с мнимыми частотами мод) наблюдались во всех СР кроме $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$. Симметрия возникающих неустойчивых оптических фононов в точке Γ зависела от того, в каком из узлов структуры перовскита ABO_3 — *A* или *B* — при формировании СР происходило замещение. При замещении в узлах *A* неустойчивые моды имели симметрию $\Gamma_{15}(T_{1u})$ и $\Gamma_{25}(T_{2u})$, тогда как при замещении в узлах *B* ими были моды $\Gamma_{15}(T_{1u})$ и $\Gamma'_{15}(T_{1g})$ (табл. 1). Мода $\Gamma'_{25}(T_{2g})$ возникала только в СР $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ и была настолько слаба, что в нашем анализе не учитывалась. Мода Γ_{15} активна в ИК-спектрах, мода Γ'_{25} активна в рамановских спектрах, остальные две моды являются „молчащими“ модами.

Как известно, мода Γ_{15} описывает сегнетоэлектрические искажения структуры. Антиферродисторсионная неустойчивость, которая в ориентированных в направлении [100] сверхрешетках описывалась фононами в точках *M* и *R*, в сверхрешетках, ориентированных в направлении [111], теперь описывается фононами в

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



Фононный спектр свободно подвешенной сверхрешетки SrTiO₃/CaTiO₃ в параэлектрической фазе $Fm\bar{3}m$ (a) и в основном состоянии — фазе $Pmn2_1$ (b).

Таблица 1. Частоты всех неустойчивых фононов или наименьшего по частоте устойчивого фонона в различных точках зоны Бриллюэна для параэлектрической фазы $Fm\bar{3}m$ изученных сегнетоэлектрических сверхрешеток 1/1. Жирным шрифтом выделены частоты самых неустойчивых мод.

Сверхрешетка	Частоты фононов, см ⁻¹				
	Г	L	X	W	K
Сверхрешетки с замещением в узле A					
BaTiO ₃ /SrTiO ₃	101i (Г ₁₅)	88	76	91	83
KNbO ₃ /NaNbO ₃	191i (Г ₁₅), 91i (Г ₂₅)	46	127i, 78i, 75i	83i	79i, 10i
PbTiO ₃ /SrTiO ₃	121i (Г ₁₅), 114i (Г ₂₅)	16	88i	31	15
PbZrO ₃ /BaZrO ₃	161i (Г ₂₅), 112i (Г ₁₅)	118i, 89i, 60i	147i, 81i	117i, 90i, 56i	130i, 83i, 72i, 27i
PbTiO ₃ /BaTiO ₃	140i (Г ₁₅)	26i	11	7	11i
BaTiO ₃ /CaTiO ₃	162i (Г ₂₅), 150i (Г ₁₅)	116i, 99i, 54i	136i, 90i	106i, 95i, 64i	120i, 89i, 79i, 45i
PbTiO ₃ /CaTiO ₃	187i (Г ₂₅), 158i (Г ₁₅)	116i, 96i, 90i	173i, 80i	121i, 92i, 51i	145i, 80i, 69i, 21i
SrTiO ₃ /CaTiO ₃	191i (Г ₂₅), 140i (Г ₁₅)	120i, 89i, 73i	174i, 71i	118i, 85i, 35i	144i, 71i, 59i
PbZrO ₃ /SrZrO ₃	195i (Г ₂₅), 132i (Г ₁₅)	133i, 123i, 120i, 102i, 30i	186i, 94i, 39i, 32i	138i, 131i, 74i, 69i, 51i	165i, 93i, 73i, 64i, 52i, 42i, 31i, 24i
Сверхрешетки с замещением в узле B					
KNbO ₃ /KTaO ₃	104i (Г ₁₅)	133	30i	20	22
PbTiO ₃ /PbZrO ₃	161i (Г ₁₅ '), 132i (Г ₁₅), 5i (Г ₂₅)	80i, 68i, 55i	153i, 64i, 34i	78i, 29i, 18i, 10i, 3i	124i, 59i, 39i, 34i, 32i
SrTiO ₃ /SrZrO ₃	166i (Г ₁₅ '), 55i (Г ₁₅)	49i	148i	44i	114i
BaTiO ₃ /BaZrO ₃	97	92	94	95	93
SrTiO ₃ /SrHfO ₃	157i (Г ₁₅)	52	138i	49	96i
BaTiO ₃ /BaSnO ₃	77	93	93	93	92

точке Г. Это моды Г₁₅′, описывающая чистые повороты, и мода Г₂₅, описывающая повороты с деформациями. Поэтому для учета поворотов октаэдров в исследуемых СР нет необходимости рассматривать ячейки удвоенного объема.

Для поиска фазы с наименьшей энергией в структуры $Fm\bar{3}m$ вводились небольшие смещения атомов, отвечающие собственным векторам найденных неустойчивых фононов, и затем путем релаксации положений атомов и параметров решетки находились равновесные структуры

Таблица 2. Энергии различных фаз (на ячейку из 10 атомов), возникающих при конденсации неустойчивых фононов в точке Γ в СР $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3$

Фаза	Симметрия фонона	Энергия, meV
$Fm\bar{3}m$		0
$R3m$	Γ_{15}	–38.35
$I4mm$	Γ_{15}	–43.77
$R32$	Γ_{25}	–46.39
$I\bar{4}2m$	Γ_{25}	–47.20
$Imm2$	$\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$	–56.38
$R3$	$R32+A_2$	–69.24

низкосимметричных фаз. Так как моды Γ_{15} , Γ_{25} и Γ'_{15} трехкратно вырождены, необходимо было рассмотреть все варианты искажений, допускаемых трехкомпонентным параметром порядка. При их анализе мы ограничились структурами, описываемыми параметрами порядка $(\eta, 0, 0)$, $(\eta, \eta, 0)$ и (η, η, η) . Для фонона Γ_{15} возможны искаженными структурами являются фазы с пр.гр. $I4mm$, $Imm2$ и $R3m$, для фонона Γ_{25} — фазы с пр.гр. $I\bar{4}2m$, $Imm2$ и $R32$, для фонона Γ'_{15} — фазы с пр.гр. $I4/m$, $C2/m$ и $R\bar{3}$. В качестве примера в табл. 2 приведены энергии различных фаз, возникающих при конденсации неустойчивых фононов в точке Γ для СР $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3$. Для найденных структур проверялось, остаются ли в них неустойчивые фононы в точке Γ . В рассматриваемом примере неустойчивыми оказались все шесть перечисленных выше фаз. Для поиска фазы с еще более низкой энергией в элементарные ячейки вводились смещения атомов, отвечающие неустойчивым модам, а затем путем релаксации положений атомов и параметров элементарной ячейки рассчитывались их равновесные структуры. Анализ фононного спектра и поиск в них новых структур продолжался до тех пор, пока не находилась структура, для которой частоты всех оптических фононов в центре зоны Бриллюэна были положительными. Такой фазой в рассматриваемом примере (табл. 2) оказалась фаза $R3$, возникавшая из фаз $R32$ и $R3m$ путем конденсации соответствующих неустойчивых мод A_2 . В сверхрешетках с замещением в узле A фаза $R3$ почти всегда (за исключением случая $\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$) имела самую низкую энергию. Найденные фазы, в которых отсутствует неустойчивость в точке Γ , мы будем для краткости называть фазами с промежуточным основным состоянием (IGS). Симметрия фаз IGS, возникающих при конденсации всех неустойчивых фононов в точке Γ в рассматриваемых сверхрешетках, приведена в табл. 3.

Среди сверхрешеток с замещением в узле A двумя СР, в которых в фазе $Fm\bar{3}m$ в точке Γ присутствовала только одна сегнетоэлектрическая неустойчивая мода Γ_{15} , были СР $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$, в которых фазами IGS были соответственно фазы $R3m$ и $I4mm$.

В остальных СР наблюдались оба типа неустойчивостей (Γ_{15} и Γ_{25}), которые приводили к одной и той же структуре $R3$ за исключением СР $\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, в которой наименьшую энергию имела фаза Cm .

В сверхрешетках с замещением в узле B в системах $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$ неустойчивости в точке Γ вообще отсутствовали. В СР $\text{KTaO}_3/\text{KNbO}_3$ неустойчивой была только сегнетоэлектрическая мода Γ_{15} , которая приводила к фазе с наименьшей энергией $R3m$. В СР $\text{SrZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{SrTiO}_3/\text{SrHfO}_3$ неустойчивость определялась только модой Γ'_{15} и приводила к фазе с наименьшей энергией $C2/m$. Наиболее сложным случаем была СР $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$, в которой искажения симметрии Γ'_{15} давали очень небольшой выигрыш энергии, наиболее значимой неустойчивой модой являлась мода Γ_{15} , однако при одновременном учете неустойчивостей мод Γ_{15} и Γ'_{15} фазой с наименьшей энергией оказалась фаза $R3$.

Для найденных фаз IGS путем расчета частот фононов в высокосимметричных точках на границе зоны Бриллюэна проверялось, имеются ли в их структуре другие неустойчивости. В рассматриваемых СР такие неустойчивые моды наблюдались достаточно часто, однако только в пяти СР энергии полученных низкосимметричных фаз оказались ниже, чем в фазе IGS. Так, в СР $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ и $\text{SrTiO}_3/\text{SrHfO}_3$ в фононном спектре найденной структуры IGS ($C2/m$) оставалась неустойчивой мода в точке M , которая приводила к фазе $P2_1/c$. Альтернативно, к этому же результату можно было придти и в обратном порядке: сначала учесть неустойчивость высокосимметричной фазы $Fm\bar{3}m$ по отношению к фонону в точке X , которая приводит к фазе $P4/mnc$, а затем найти фазу с наименьшей энергией, порождаемую неустойчивым фононом E_g в точке Γ этой фазы. Найденная фаза ($P2_1/c$) удовлетворяет всем критериям устойчивости и оказывается основным состоянием для двух обсуждаемых СР. В фазе $Fm\bar{3}m$ в СР $\text{PbTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, $\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ и $\text{PbZrO}_3/\text{SrZrO}_3$ исходная неустойчивость фонона в точке X на границе зоны Бриллюэна приводит в конечном счете к появлению фаз $Pmn2_1$ или Pc , которые в этих СР являются основным состоянием (табл. 3).

Для всех найденных структур IGS и GS рассчитывался тензор упругих модулей $C_{\mu\nu}$ и проверялось, являются ли структуры механически устойчивыми (для этого определитель матрицы 6×6 упругих модулей в обозначениях Фогта и все ее угловые миноры должны быть положительны). Все структуры оказались механически устойчивыми. Таким образом, все найденные структуры GS с наименьшей энергией удовлетворяют всем критериям устойчивости и являются структурами основного состояния (табл. 3).

В табл. 3 сопоставлены значения спонтанной поляризации в основном состоянии всех изученных СР, выращенных в направлениях [100] и [111]. Интересно, что основное состояние во всех СР с ориентацией [100] оказывается полярным, независимо от того, являются

Таблица 3. Пространственная группа и величина спонтанной поляризации P_s (в C/m^2) в „промежуточном“ состоянии (IGS) и основном состоянии (GS) свободно подвешенных сегнетоэлектрических сверхрешеток, выращенных в направлении [111]. Для сравнения приведена величина $P_s^{[100]}$ для основного состояния сверхрешеток, выращенных в направлении [100] [1]

Сверхрешетка	IGS [111]		GS [111]		GS [100]	
	Пр. гр.	P_s	Пр. гр.	P_s	Пр. гр.	P_s
Сверхрешетки с замещением в узле A						
BaTiO ₃ /SrTiO ₃	$R3m$	0.253	$R3m$	0.253	Cm	0.241
KNbO ₃ /NaNbO ₃	$R3$	0.489	$R3$	0.489	$Pmc2_1$	0.502
PbTiO ₃ /SrTiO ₃	$R3$	0.436	$R3$	0.436	$Pmc2_1$	0.483
PbZrO ₃ /BaZrO ₃	$R3$	0.378	$R3$	0.378	$Pmc2_1$	0.394
PbTiO ₃ /BaTiO ₃	$I4mm$	0.581	$I4mm$	0.581	$Pmm2$	0.563
BaTiO ₃ /CaTiO ₃	$R3$	0.473	$R3$	0.473	Pc	0.419
PbTiO ₃ /CaTiO ₃	$R3$	0.582	Pc	0.187	Pc	0.560
SrTiO ₃ /CaTiO ₃	Cm	0.256	$Pmn2_1$	0.114	$P1$	0.201
PbZrO ₃ /SrZrO ₃	$R3$	0.407	$Pmn2_1$	0.020	$Pmc2_1$	0.416
Сверхрешетки с замещением в узле B						
KNbO ₃ /KTaO ₃	$R3m$	0.141	$R3m$	0.141	Cm	0.253
PbTiO ₃ /PbZrO ₃	$R3$	0.620	$R3$	0.620	Pc	0.665
SrTiO ₃ /SrZrO ₃	$C2/m$	0	$P2_1/c$	0	Pc	0.218
BaTiO ₃ /BaZrO ₃	$Fm\bar{3}m$	0	$Fm\bar{3}m$	0	$Pmc2_1$	0.259
SrTiO ₃ /SrHfO ₃	$C2/m$	0	$P2_1/c$	0	$P1$	0.117
BaTiO ₃ /BaSnO ₃	$Fm\bar{3}m$	0	$Fm\bar{3}m$	0	$Pmc2_1$	0.214

ли исходные компоненты параэлектриками, сегнето- или антисегнетоэлектриками. В СР с ориентацией [111] поляризуемыми оказываются все СР с замещением в узле A и небольшая доля сверхрешеток с замещением в узле B. Значения поляризации в СР с ориентацией [100] и фазах IGS СР с ориентацией [111] имеют близкие значения, хотя включение структурных искажений в СР [100] заметно уменьшает спонтанную поляризацию. То, что в экспериментально исследованной сверхрешетке BaTiO₃/SrTiO₃ [3] остаточная поляризация оказалась примерно в 20 раз меньше, чем предсказывают наши расчеты, может быть связано с несовершенством гетерограниц в СР или возникновением доменной структуры.

Для того, чтобы оценить термодинамическую стабильность рассмотренных сверхрешеток, были проведены расчеты их энтальпий смещения, приходящейся на одну молекулу. При этом свойства СР, выращенных в направлении [111], были сопоставлены со свойствами СР, выращенных в направлении [100]. Энтальпия смещения рассчитывалась как разность полной энергии в основном состоянии рассматриваемой СР и полусуммы полных энергий ее составляющих, также находящихся в основном состоянии (ранее при аналогичных расчетах в [1] использовались энергии параэлектрических фаз составляющих компонент). Результаты настоящих расчетов представлены в табл. 4. Так как в рассматриваемых СР происходит замещение всего одного атома, то в конечном счете речь идет об эффектах, связанных с различием размеров и электронных конфигураций замещаемых атомов. Поэтому в таблицу добавлен столбец с относительной разностью объемов элементарных ячеек

исходных соединений в основном состоянии, также приходящихся на одну молекулу. На представленных данных видна явная корреляция между величиной энтальпии и разностью объемов, причем для СР с замещением в узле B значения энтальпий смещения заметно меньше (структуры легче адаптируются к различию в размерах атомов).

Кроме сверхрешеток с толщинами слоев в один монослой, выращенных в направлении [111], для нескольких систем были изучены свойства СР, в которых толщина слоя второй компоненты составляла два и три монослоя. Сверхрешетки вели себя по-разному. В СР (BaTiO₃)₁/(SrTiO₃)₃, (PbTiO₃)₁/(SrTiO₃)₃ и (KNbO₃)₁/(KTaO₃)₃ сегнетоэлектрическая неустойчивость сохранялась, в согласии со свойствами соответствующих твердых растворов. Устойчивость сегнетоэлектрической фазы первых двух СР можно понять, если учесть, что в них сохраняются неизменными цепочки $-B-O-B-O-$, которые отвечают за появление цепочечной структурной неустойчивости в ниобатах и титанатах [16,17]. Напротив, в системе BaTiO₃/BaZrO₃ сегнетоэлектрическая неустойчивость в СР (BaTiO₃)₁/(BaZrO₃)₁ отсутствовала и наблюдалась только в СР (BaTiO₃)₃/(BaZrO₃)₁. В СР BaTiO₃/BaSnO₃ сегнетоэлектричество отсутствовало даже при соотношении толщин слоев 3:1.

Полученные результаты можно понять на основе анализа матриц силовых постоянных изученных СР. Расчеты матриц силовых постоянных, результаты которых будут детально рассмотрены в отдельной публикации, показали, что в СР KNbO₃/KTaO₃ различие

Таблица 4. Относительная разность объемов элементарных ячеек исходных компонент в основном состоянии $\Delta V/\bar{V}$, пространственная группа и значения энтальпий смещения ΔH , приходящихся на формульную единицу, для основных состояний в исследованных сверхрешетках с ориентацией [100] и [111]

Сверхрешетка	$\Delta V/\bar{V}$, %	CP [100]		CP [111]	
		Пр. гр.	ΔH , meV	Пр. гр.	ΔH , meV
Системы с замещением в узле A					
BaTiO ₃ /SrTiO ₃	7.51	<i>Cm</i>	+20.0	<i>R3m</i>	+159.5
KNbO ₃ /NaNbO ₃	7.88	<i>Pmc2₁</i>	+67.9	<i>R3</i>	+71.4
PbTiO ₃ /SrTiO ₃	5.93	<i>Pmc2₁</i>	+13.9	<i>R3</i>	+20.1
PbZrO ₃ /BaZrO ₃	3.43	<i>Pmc2₁</i>	+30.4	<i>R3</i>	+27.4
PbTiO ₃ /BaTiO ₃	1.58	<i>Pmm2</i>	+13.6	<i>I4mm</i>	+10.0
BaTiO ₃ /CaTiO ₃	14.21	<i>Pc</i>	+190.3	<i>R3</i>	+221.8
PbTiO ₃ /CaTiO ₃	12.64	<i>Pc</i>	+100.8	<i>Pc</i>	+114.8
SrTiO ₃ /CaTiO ₃	6.72	<i>P1</i>	+62.9	<i>Pmn2₁</i>	+59.1
PbZrO ₃ /SrZrO ₃	3.54	<i>Pmc2₁</i>	+15.4	<i>Pmn2₁</i>	+30.9
Системы с замещением в узле B					
KNbO ₃ /KTaO ₃	4.36	<i>Cm</i>	+11.2	<i>R3m</i>	+6.7
PbTiO ₃ /PbZrO ₃	11.36	<i>Pc</i>	+43.1	<i>R3</i>	+42.1
SrTiO ₃ /SrZrO ₃	13.74	<i>Pc</i>	+63.2	<i>P2₁/c</i>	+60.0
BaTiO ₃ /BaZrO ₃	13.20	<i>Pmc2₁</i>	+41.5	<i>Fm3m</i>	−2.8
SrTiO ₃ /SrHfO ₃	11.03	<i>P1</i>	+38.4	<i>P2₁/c</i>	+50.8
BaTiO ₃ /BaSnO ₃	14.03	<i>Pmc2₁</i>	+31.0	<i>Fm3m</i>	−34.9

между атомами Nb и Ta невелико, и поэтому сегнетоэлектрическая неустойчивость цепочки кластеров BO_6 сохраняется. Анализ CP BaTiO₃/BaZrO₃ и BaTiO₃/BaSnO₃ показал, что крупные атомы Zr и Sn стремятся заморозить свои смещения из узлов решетки, и их появление в цепочках $-B-O-B-O-$ сильно подавляет сегнетоэлектрическое упорядочение. Кроме того, следует учесть, что величина эффективного борновского заряда для атома Sn ($Z^* = 4.601$) лишь ненамного превышает его номинальный ионный заряд (в отличие от атомов Ti, Zr, Nb и Ta), что указывает на существенное уменьшение в химической связи Sn–O доли ковалентной связи, с которой связан электронный вклад в сегнетоэлектрическую неустойчивость.

В CP PbTiO₃/PbZrO₃ возмущение в цепочке $-B-O-B-O-$, как и бариевом аналоге, также оказывается сильным, подавляя в ней сегнетоэлектрическую неустойчивость. Однако в этой сверхрешетке, как и в чистом PbTiO₃, проявляется сильное взаимодействие в цепочках кластеров PbO₁₂, которое сохраняет сегнетоэлектрическую неустойчивость структуры как в рассматриваемой CP, так и в широком диапазоне составов соответствующих твердых растворов. Нарушения в цепочках свинца при замещении части Pb на Sr или Ba резко ослабляют в них взаимодействие атомов, объясняя быстрое понижение температуры фазового перехода в соответствующих твердых растворах. Интересно, что согласно расчетам свинец в PbTiO₃ и CP на его основе не проявляет нецентральности, которую часто полагают причиной сегнетоэлектрической неустойчивости этих материалов (она могла бы возникать из-за

проявления стереохимической активности неподеленной s^2 электронной пары [18]).

4. Заключение

В работе из первых принципов методом функционала плотности найдена кристаллическая структура основного состояния пятнадцати сегнетоэлектрических сверхрешеток (CP) на основе кристаллов со структурой перовскита (BaTiO₃/SrTiO₃, PbTiO₃/SrTiO₃, PbTiO₃/PbZrO₃, SrZrO₃/SrTiO₃, PbZrO₃/BaZrO₃, PbZrO₃/SrZrO₃, BaTiO₃/BaZrO₃, PbTiO₃/BaTiO₃, BaTiO₃/CaTiO₃, KNbO₃/KTaO₃, KNbO₃/NaNbO₃, SrTiO₃/SrHfO₃, BaTiO₃/BaSnO₃, PbTiO₃/CaTiO₃ и SrTiO₃/CaTiO₃), выращенных в направлении [111]. Показано, что во всех рассмотренных сверхрешетках с замещением в узле A основное состояние является сегнетоэлектрическим, а для сверхрешеток с замещением в узле B это менее характерно. Рассчитаны поляризация в основном состоянии и энтальпия смещения всех CP. Показана важность учета несегнетоэлектрических искажений структуры, которые в ряде случаев могут приводить к существенным изменениям сегнетоэлектрических свойств. Анализ силовых постоянных в сверхрешетках позволяет объяснить закономерности изменения сегнетоэлектрических свойств CP и соответствующих твердых растворов.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Лебедев. ФТТ **52**, 7, 1351 (2010).
- [2] A.I. Lebedev. Comput. Mater. Sci. **188**, 110113 (2021).
- [3] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **77**, 20, 3257 (2000).
- [4] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. Vacuum **66**, 3–4, 397 (2002).
- [5] G. Panomsuwan, O. Takai, N. Saito. Appl. Phys. Lett. **103**, 11, 112902 (2013).
- [6] G. Sághi-Szabó, R.E. Cohen, H. Krakauer. Phys. Rev. B **59**, 20, 12771 (1999).
- [7] M. Fornari, D.J. Singh. Phys. Rev. B **63**, 9, 092101 (2001).
- [8] C. Bungaro, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **65**, 22, 224106 (2002).
- [9] H. Fu, O. Gülseren. Phys. Rev. B **66**, 21, 214114 (2002).
- [10] K. Eklund, A. J. Karttunen. Phys. Chem. Chem. Phys. **27**, 30, 15920 (2025).
- [11] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, A. Zunger. Phys. Rev. B **42**, 15, 9622 (1990).
- [12] J. Young, J.M. Rondinelli. Chem. Mater. **25**, 22, 4545 (2013).
- [13] 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**, 3, 478 (2002).
- [14] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 2, 1227 (1990).
- [15] N.J. Ramer, A.M. Rappe. Phys. Rev. B **59**, 19, 12471 (1999).
- [16] R. Yu, H. Krakauer. Phys. Rev. Lett. **74**, 20, 4067 (1995).
- [17] P. Ghosez, X. Gonze, J.-P. Michenaud. Ferroelectrics **206–207**, 205 (1998).
- [18] L.E. Orgel. J. Chem. Soc. **162**, 3815 (1959).

Редактор А.Н. Смирнов