

06,11,13

## Динамика решетки, сегнетоэлектрическая и антиферродисторсионная неустойчивость в объемном кристалле и тонких пленках SrZrO<sub>3</sub>

© В.С. Жандун, В.И. Зиненко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: jvc@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 октября 2011 г.  
В окончательной редакции 10 декабря 2011 г.)

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла были рассчитаны динамика решетки и энергетика фаз, связанных с антиферродисторсионными и сегнетоэлектрическими искажениями объемных кристаллов и тонких пленок кристалла SrZrO<sub>3</sub>. В случае объемного кристалла получены наиболее выгодные по энергии фазы, которые оказались связанными с антиферродисторсионными искажениями решетки. Сегнетоэлектричество в кристалле SrZrO<sub>3</sub> подавляется структурными искажениями решетки. В случае тонких пленок получено, что сегнетоэлектрическая неустойчивость сохраняется после „поворота“ кислородного октаэдра и пленка остается полярной как в случае свободной поверхности, так и при учете подложки SrTiO<sub>3</sub>. Рассчитана величина спонтанной поляризации тонких пленок разной толщины в сегнетоэлектрической фазе.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-02-00067 и „Ведущие научные школы“ (НШ-4645.2010.2).

### 1. Введение

Кристалл SrZrO<sub>3</sub> принадлежит к обширному классу перовскитоподобных оксидов ABO<sub>3</sub>. Однако в отличие от большинства соединений с данной химической формулой, которые достаточно хорошо изучены, исследований, посвященных кристаллу SrZrO<sub>3</sub>, сравнительно немного [1–3], хотя ряд свойств делает его подходящим для различных технологических приложений [4,5]. Также было получено, что при допировании акцепторами кристалл начинает проявлять фотонную проводимость при высоких температурах, что позволяет использовать цирконат стронция в высокотемпературных технологиях, таких как топливные ячейки, высокотемпературные сенсоры, и в процессах электролиза [5].

Как известно, соединения с перовскитоподобной структурой могут испытывать как сегнетоэлектрические фазовые переходы (типичный представитель BaTiO<sub>3</sub>), так и переходы, связанные с поворотом октаэдра (типичный представитель SrTiO<sub>3</sub>). Согласно экспериментальным данным [2], кристалл SrZrO<sub>3</sub> при высоких температурах имеет кубическую ячейку перовскита (симметрия *Pm3m*) с параметром ячейки  $a = 4.1 \text{ \AA}$ . При понижении температуры кристалл испытывает последовательность структурных фазовых переходов при 1170, 830 и 700 К в тетрагональную *I4/mcm*, орторомбическую *Cmcm* и орторомбическую фазу *Pnma* соответственно, причем все переходы связаны с поворотами кислородного октаэдра ZrO<sub>6</sub>. В работе [6] *ab initio* программ расчет в пакете *abinito* программ ABINIT показал, что в фононном спектре кубической фазы кристалла SrZrO<sub>3</sub> присутствует только антиферродис-

торсионная неустойчивость и все переходы связаны с конденсацией мод в граничных точках зоны Бриллюэна *R*, *M* и совместным действием мод в точках *R* и *M*. Сегнетоэлектрическая неустойчивость по данным экспериментальных и теоретических исследований в указанном кристалле не наблюдалась. В то же время известно, что переход от объемного кристалла к тонким пленкам порой существенно меняет свойства соединения, в том числе приводит к возникновению сегнетоэлектрического состояния, как в случае, например, тонких пленок SrTiO<sub>3</sub>, в которых экспериментальные данные указывают на появление сегнетоэлектрического фазового перехода при 304 К [7].

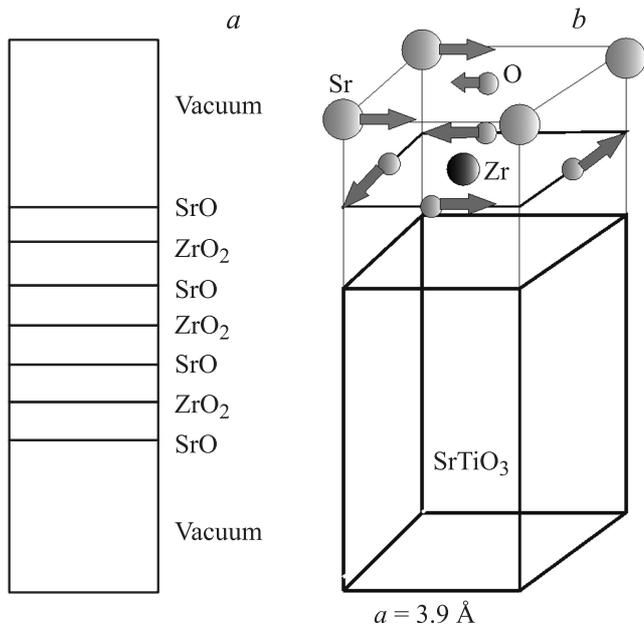
В связи с этим целью настоящей работы является расчет в рамках неэмпирической модели ионного кристалла высокочастотной диэлектрической проницаемости, эффективных зарядов Борна, упругих постоянных, динамики решетки и энергетика фаз, связанных с сегнетоэлектрическими и антиферродисторсионными искажениями объемного кристалла и тонких пленок соединения SrZrO<sub>3</sub>.

### 2. Метод расчета

Расчет проводился методом функционала плотности в рамках модели ионного кристалла Гордона–Кима с поляризуемыми ионами. Детали модели описаны в обзоре [8]. Расчет объемного кристалла проводился только для кубической фазы данного соединения (структура перовскита). Тонкие пленки рассчитывались в периодической геометрии „слаба“, при этом поверхности считаются свободными. В этой модели пленка представляет

**Таблица 1.** Рассчитанные значения предельных частотных колебаний, высокочастотной диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна и упругих модулей для кубической фазы объемного кристалла SrZrO<sub>3</sub>

$\omega(q=0)$ , cm <sup>-1</sup>	$\omega(q=R)$ , cm <sup>-1</sup>	$\omega(q=M)$ , cm <sup>-1</sup>	$\epsilon$	$Z^*(\text{Sr})$	$Z^*(\text{Zr})$	$Z^*(\text{O}_{\perp})$	$Z^*(\text{O}_{\parallel})$	$C_{11}$ , GPa	$C_{12}$ , GPa	$C_{44}$ , GPa
60i	116i	110i	4.18	2.65	5.34	-4.4	-1.8	180	60	70



**Рис. 1.** Схематическое изображение периодической геометрии „слаба“. *a* — для пленки SrZrO<sub>3</sub> со свободной поверхностью, *b* — для пленки SrZrO<sub>3</sub> на подложке SrTiO<sub>3</sub>.

собой периодически чередующиеся слои SrO и ZrO<sub>2</sub>, окруженные слоем вакуума для создания периодических граничных условий, как показано на рис. 1, *a*. Число слоев определяет толщину пленки. Толщина пленок варьировалась от 3 до 15 слоев (~ 4–30 Å). Все расчеты проводились при экспериментальном параметре ячейки ( $a = 4.1 \text{ \AA}$ ). Для учета подложки SrTiO<sub>3</sub> была также использована периодическая геометрия „слаба“ с учетом вакуума, но часть слоев ZrO<sub>2</sub> была заменена на слои TiO<sub>2</sub>, как показано на рис. 1, *b*, а параметр ячейки пленки выбирался равным параметру ячейки подложки.

Поскольку в пленке ионы, а особенно ионы, лежащие вблизи поверхности, релаксируют из своих положений равновесия в идеальной структуре перовскита, вследствие наличия поверхности, для определения равновесных положений ионов применялась процедура релаксации структуры методом итераций. Для этого на каждом ионе вычислялись силы

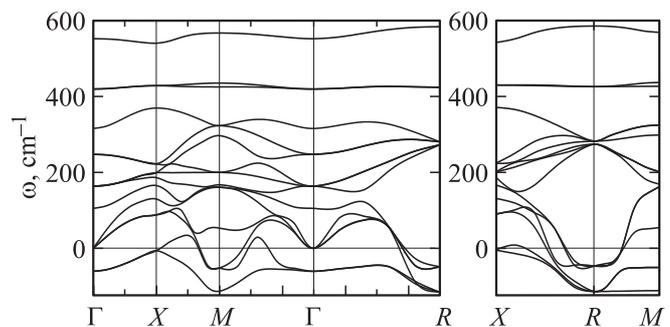
$$f_j^a = \frac{\partial E^{\text{tot}}}{\partial r_i^a},$$

где  $E^{\text{tot}}$  — полная энергия кристалла, представляющая собой сумму вкладов энергий кулоновского,

короткодействующего и дипольного взаимодействий:  $E^{\text{coul}} + E^{\text{short}} + E^{\text{dip}}$ . Следует отметить, что все вклады в полную энергию кристалла в используемой нами модели имеют аналитические выражения (см. обзор [8]); таким образом, первая производная от энергии вычислялась не численным дифференцированием, для нее также записывались аналитические выражения, которые можно легко получить из выражения для полной энергии, приведенного в обзоре [8]. Далее каждый ион смещался по направлению действующей на него силы, после этого опять вычислялись действующие на ионы силы, и процедура повторялась до тех пор, пока силы на каждом ионе не превышали величину  $2 \text{ meV/\AA}$ . После релаксации проводился расчет предельных частот колебаний релаксированной пленки.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Объемный кристалл SrZrO<sub>3</sub>. В описанной выше модели были рассчитаны частоты колебаний решетки, динамические заряды Борна, высокочастотная диэлектрическая проницаемость и модули упругости для объемного кристалла SrZrO<sub>3</sub> в кубической фазе. Рассчитанные значения приведены в табл. 1. Из рис. 2, где показан полный фоновый спектр, видно, что в спектре колебаний решетки для данного соединения имеются сильные нестабильности в точках *M* и *R* зоны Бриллюэна, отвечающие за антиферродисторсионную неустойчивость кристалла. Следует отметить, что в нашем расчете, в спектре колебаний кристалла также имеется и сегнетоэлектрическая неустойчивость, но, как видно из табл. 1, абсолютная величина частоты неустой-



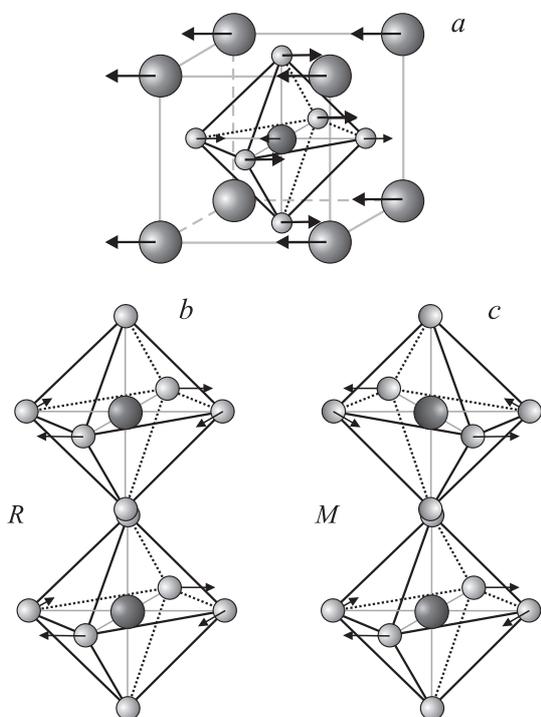
**Рис. 2.** Полный фоновый спектр кристалла SrZrO<sub>3</sub> в кубической фазе. Отрицательные значения частот соответствуют нестабильным модам колебаний.

**Таблица 2.** Разность энергий между кубической и антиферродисторсионными фазами кристалла SrZrO<sub>3</sub> ( $Z$  — число молекул в элементарной ячейке)

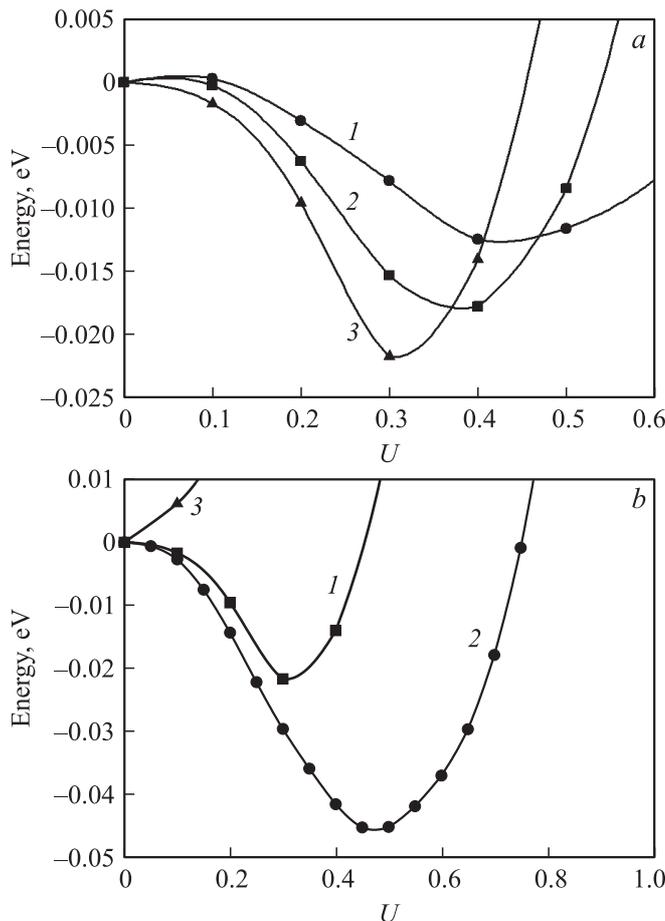
Тип искажения	Группа симметрии	$E - E_{\text{cub}}$ , eV
$\varphi\varphi\psi$	$Pnma$ ( $z = 2$ )	-0.05
$\varphi\varphi\varphi$	$R\bar{3}c$ ( $z = 1$ )	-0.048
$\varphi\psi\psi$	$Pmmm$ ( $z = 4$ )	-0.047
$0\varphi\psi$	$Cmcm$ ( $z = 2$ )	-0.045
$\psi\psi\psi$	$Im\bar{3}$ ( $z = 4$ )	-0.044

чивой сегнетоэлектрической моды гораздо меньше величин частот неустойчивых антиферродисторсионных мод в точках  $R$  и  $M$ , которые практически равны между собой. Собственные векторы антиферродисторсионных и сегнетоэлектрической мод показаны на рис. 3,  $a-c$ . В собственном векторе сегнетоэлектрической моды основное смещение испытывают ионы Sr и O в направлении, перпендикулярном связи Zr-O ( $\xi_{\text{SR}} = 0.81$ ,  $\xi_{\text{O}\perp} = -0.42$ ,  $\xi_{\text{Zr}} = 0.08$ ,  $\xi_{\text{O}\parallel} = -0.07$ ). Собственные векторы мод в точках  $R$  и  $M$  отвечают поворотам кислородного октаэдра ZrO<sub>6</sub>. Искажения, связанные с модами в точке  $R$  ( $q = \pi/a(1, 1, 1)$ ) и  $M$  ( $q = \pi/a(1, 1, 0)$ ), будем обозначать  $\varphi$  и  $\psi$  соответственно.

В табл. 2 приведены энергии фаз, связанных с искажениями кристалла по собственным векторам рассматрива-



**Рис. 3.** Смещения ионов по собственным векторам нестабильных мод:  $a$  — сегнетоэлектрической,  $b$  — моды  $R_{25}$  ( $\varphi 00$ )-искажение,  $c$  — моды  $M_3$  ( $00\psi$ )-искажение. Обозначение атомов то же, что на рис. 1,  $b$ .



**Рис. 4.**  $a$ ) Зависимость полной энергии кристалла от амплитуд смещения по собственному вектору сегнетоэлектрической моды. 1-3 — направления  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$  соответственно.  $b$ ) Зависимость энергий фазы  $\varphi\varphi\psi$ , связанной с поворотом октаэдра (1), сегнетоэлектрической фазы (2) и фазы, связанной с сегнетоэлектрическими искажениями в искаженной антиферродисторсионной фазе  $\varphi\psi\psi$  (3), от амплитуды смещения ионов по соответствующим собственным векторам.

емых антиферродисторсионных и сегнетоэлектрической мод. Наиболее выгодной оказывается фаза, связанная с комбинацией искажений  $\varphi\varphi\psi$  (симметрия  $Pnma$ ), а фазы с комбинациями энергий фаз  $\varphi\psi\psi$  (симметрия  $Pnma$ ),  $\varphi\varphi\varphi$  (симметрия  $R\bar{3}c$ ),  $0\varphi\psi$  (симметрия  $Cmcm$ ) и  $\psi\psi\psi$  (симметрия  $Im\bar{3}$ ) близки к ней по энергии, что согласуется с экспериментальными данными [2]. Как видно из рис. 4,  $a$ , сегнетоэлектрическая фаза также оказывается выгодной по энергии, но глубина энергетического минимума, обусловленного сегнетоэлектрическими искажениями, в 2 раза меньше, чем для фаз, связанных с поворотом кислородного октаэдра. На рис. 4,  $b$  приведена зависимость энергии кристалла SrZrO<sub>3</sub>, от амплитуд смещения по собственному вектору сегнетоэлектрической моды в фазе, где кислородный октаэдр повернут на угол, соответствующий энергетическому минимуму. Видно, что антиферродисторсионные искажения полностью подавляют сегнетоэлектрическую нестабильность.

Таким образом, можно заключить, что в данном соединении реализуются фазы, связанные с поворотом кислородного октаэдра; сегнетоэлектрическое же состояние не реализуется из-за подавления поворотом (кривая 3 на рис. 4, *b*), что соответствует экспериментальной ситуации.

3.2. Тонкие пленки SrZrO<sub>3</sub>. Для расчета тонких пленок SrZrO<sub>3</sub> была использована, описанная выше периодическая геометрия „слаба“. Первоначально для пленок разной толщины была проведена процедура релаксации для нахождения равновесных положений ионов. В табл. 3 приведены относительные смещения ионов, полученные при релаксации на примере семислойной пленки в сравнении с расчетными данными работы [9]. Как и ожидалось, наибольшее смещение из идеальных позиций структуры перовскита испытывают ионы пленки, находящиеся вблизи поверхности.

**Таблица 3.** Относительные смещения ионов из положения равновесия  $\delta$  при релаксации на примере семислойной пленки

Атом	$\delta, \%$	
	[9]	Настоящая работа
Sr1	-7.63	-6.54
Sr2	-1.53	-1.81
Zr1	0.86	-1.86
O1(Sr)	-0.86	-4.70
O2(Sr)	-0.45	-1.20
O1(Zr)	-0.05	-1.70

**Таблица 4.** Нестабильные частоты колебаний (cm<sup>-1</sup>) антиферродисторсионных и сегнетоэлектрических мод для пленок со свободной поверхностью разной толщины

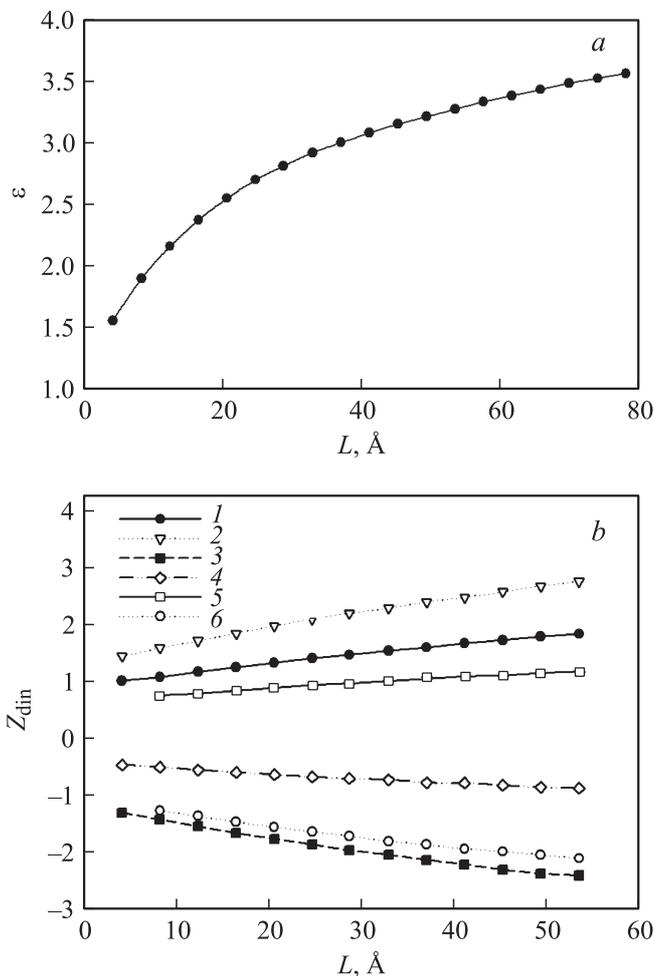
Мода	Число слоев						
	3	5	7	9	11	13	15
00 $\psi$		99.1i	105.3i	109.8i	112.7i	114i	115i
00 $\varphi$	104.5i	96.8i	98.7i	98.9i	99i	99.1i	99.1i
CЭ	134i	134.3i	134.6i	135i	135.3i	135.4i	135.5i

Примечание. Здесь и далее в таблицах CЭ — сегнетоэлектрическая мода.

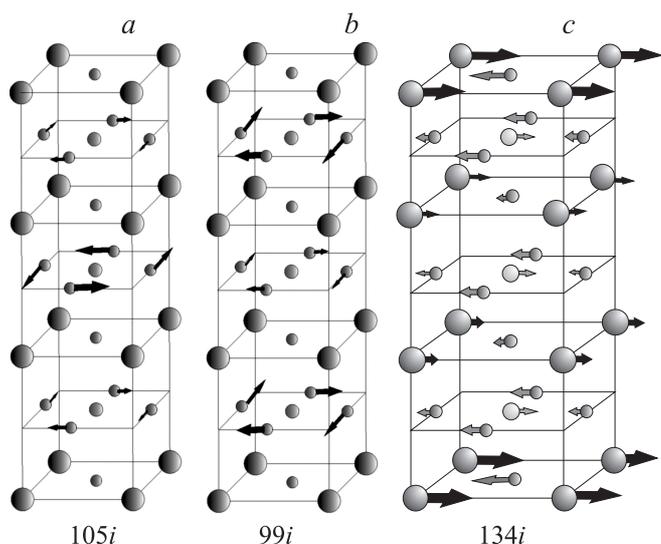
В релаксированной структуре были рассчитаны высокочастотная диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна и частоты колебаний решетки в граничных точках  $\Gamma$  ( $q = \pi/a(0, 0, 0)$ ) и  $M$  ( $q = \pi/a(1, 1, 0)$ ) двумерной зоны Бриллюэна. На рис. 5, *a* и *b* приведены зависимости рассчитанных компонент высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна, перпендикулярных плоскости пленки, в зависимости от ее толщины (параллельные компоненты практически не меняются в зависимости от толщины пленки). С увеличением толщины пленки эти величины стремятся к соответствующим значениям для объемного кристалла. Следует также отметить, что величины динамических зарядов на поверхности оказываются больше по величине, чем заряды ионов в „объеме“ пленки. Это обстоятельство связано с тем, что короткодействующие взаимодействия диполь-заряд, которые обычно уменьшают величину динамического заряда в перовскитах, для поверхностных ионов оказываются меньше, чем для ионов, находящихся в „объеме“ пленки.

Наиболее нестабильные частоты колебаний для пленок разной толщины приведены в табл. 4. Видно, что для пленок всех исследуемых толщин в спектре колебаний имеется сегнетоэлектрическая мода, являющаяся наиболее нестабильной, и две менее нестабильные моды, связанные с поворотом октаэдра.

Собственные векторы „поворотных“ мод приведены на рис. 6, *a* и *b*. В собственном векторе наиболее



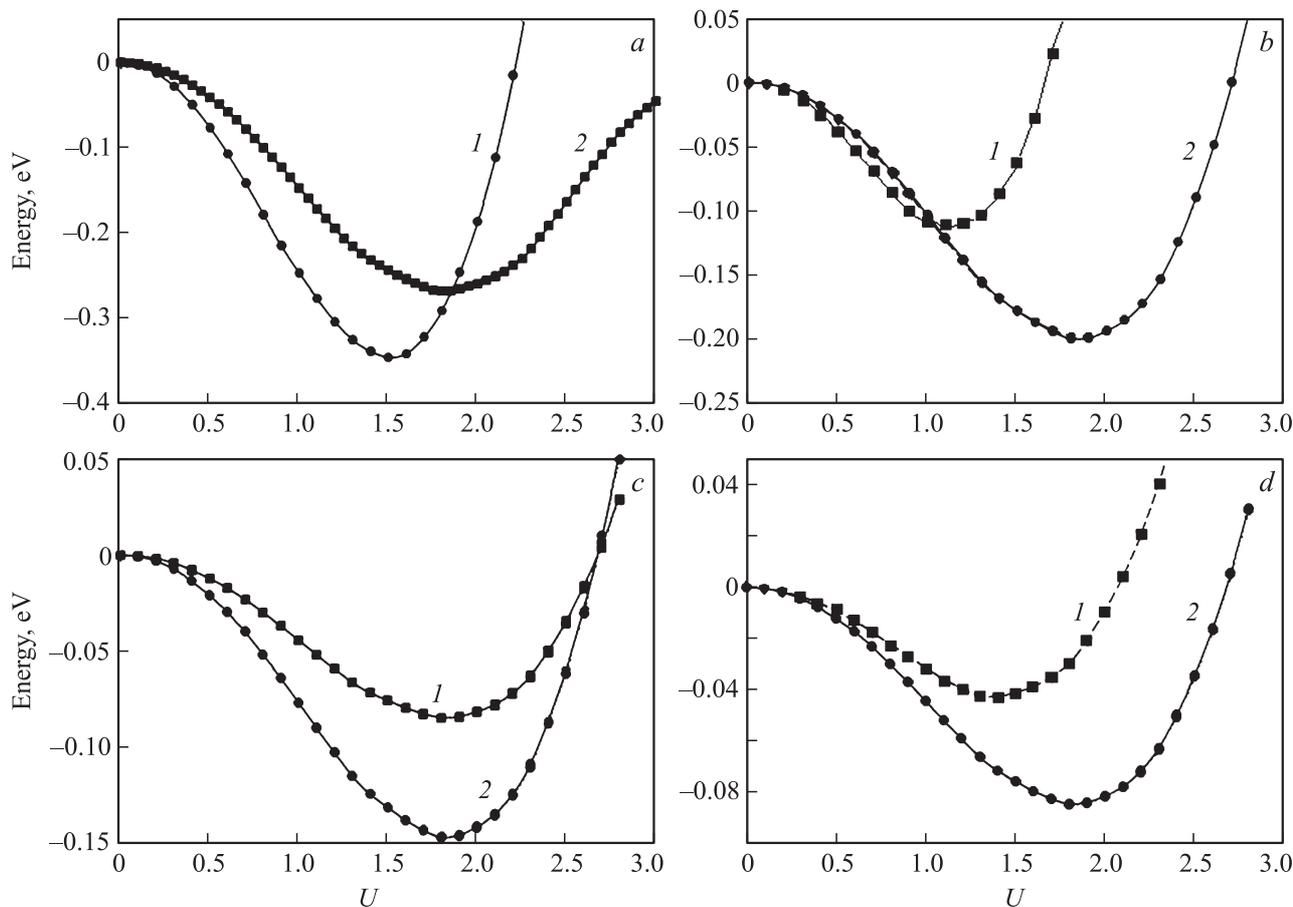
**Рис. 5.** Зависимость от толщины пленки  $x$ -компонент высокочастотной диэлектрической проницаемости (*a*) и  $z$ -компонент динамических зарядов Борна ( $Z_{din}$ ) (в единицах заряда  $e$ ) (*b*). 1 — динамический заряд поверхностного иона Sr, 2 — иона Zr, 3 — поверхностного иона O, находящегося в плоскости SrO, 4 — иона O, находящегося в плоскости ZrO<sub>2</sub>, 5 — „объемного“ иона Sr, 6 — „объемного“ иона O, находящегося в плоскости SrO.



**Рис. 6.** Собственные векторы нестабильных мод для семи-слойной пленки, связанных с поворотами кислородных октаэдров  $00\psi$  (a) и  $00\phi$  (b), а также с сегнетоэлектрическими искажениями (c). Относительные смещения ионов показаны величиной стрелок. Обозначение атомов то же, что на рис. 1, b.

нестабильной из антиферродисторсионных мод октаэдра в соседних слоях поворачиваются в разные стороны (рис. 6, a), при этом величина смещений ионов максимальна в центре пленки и уменьшается к поверхности. Такой тип искажений по аналогии с объемным кристаллом (рис. 3, b) будем называть  $\psi$ -искажениями. Во второй моде (рис. 6, b) кислородные октаэдры в соседних слоях поворачиваются в одну сторону, величина смещений ионов уменьшается от максимального значения на поверхности пленки к минимальному значению в центральном слое. Такой тип искажений по аналогии с объемным кристаллом (рис. 3, a) будем называть  $\phi$ -искажениями. Также в случае, когда слой, содержащий кислородный октаэдр, оказывается плоскостью симметрии пленки, в спектре колебаний присутствует „поворотная“ мода, в которой ионы центрального слоя остаются неподвижными, а противоположные от центра пленки слои поворачиваются в разные стороны.

Энергия пленок разной толщины, искаженных по собственным векторам указанных антиферродисторсионных мод типа  $\phi$  и  $\psi$ , описанных выше, показана на рис. 7. Видно, что наиболее выгодным оказывается поворот кислородного октаэдра вокруг оси, перпендикулярной



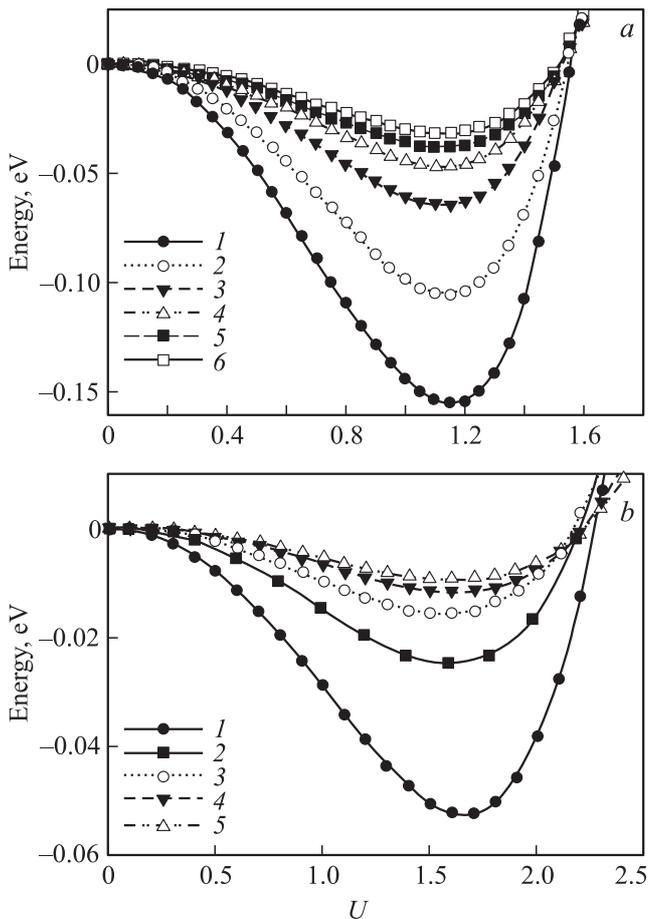
**Рис. 7.** Зависимости энергии пленок разной толщины от амплитуды смещения ионов по собственным векторам антиферродисторсионной моды типа  $00\phi$  для трех- (1) и пяти- (2) слойной (a) антиферродисторсионных мод типа  $00\psi$  (1) и  $00\phi$  (2) для семи- (b), девяти- (c) и одиннадцатислойной пленки (d).

**Таблица 5.** Углы поворота (в deg) кислородного октаэдра для пленок различной толщины

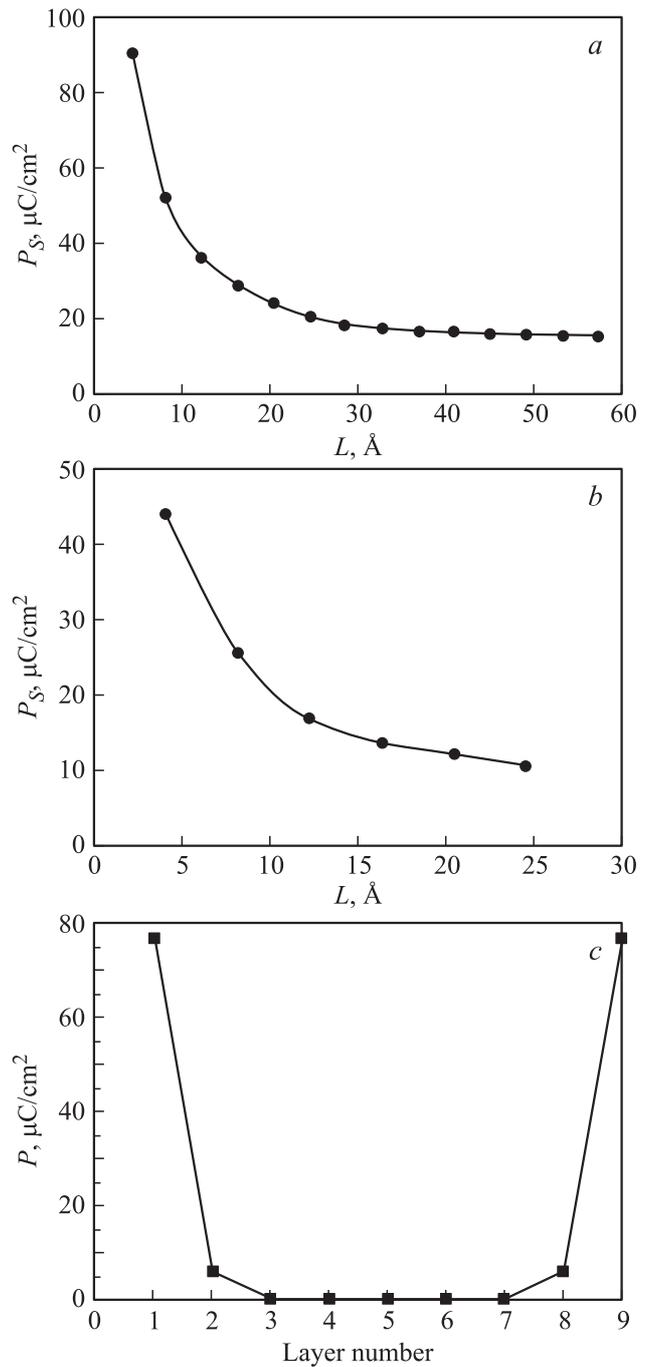
Мода	Число слоев				
	3	5	7	9	11
00φ	5.1	6.8	6.9	6.9	6.9
00ψ		6.8	1.4	1.1	1.0

плоскости пленки (смещения типа 00φ), при этом глубина энергетического минимума резко уменьшается с толщиной пленки. В табл. 5 приведены углы поворота кислородного октаэдра, соответствующие минимуму энергии для 00φ- и 00ψ-искажений.

В собственном векторе сегнетоэлектрической моды наибольшее смещение испытывают, как и в случае объемного кристалла, ионы Sr и O. Следует также отметить, что наибольшую величину смещения имеют поверхностные ионы, и она резко убывает к центру пленки, как это показано на рис. 6, с. Зависимость энергии пленок



**Рис. 8.** Зависимость полной энергии пленок разной толщины от амплитуды смещений ионов при сегнетоэлектрических искажениях (a) и при сегнетоэлектрических искажениях в структуре с повернутым кислородным октаэдром (b). Число слоев: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 9, 5 — 11, 6 — 13.



**Рис. 9.** Зависимость величины спонтанной поляризации от толщины пленки. a — в сегнетоэлектрической фазе, b — в фазе, искаженной по собственному вектору антиферродисторсионной моды, c — профиль поляризации для девятислойной пленки.

разной толщины от амплитуды смещения по собственному вектору сегнетоэлектрической моды приведена на рис. 8, a. Глубина энергетического минимума также уменьшается с увеличением толщины пленки, но при этом сегнетоэлектрическая фаза оказывается гораздо выгоднее фазы, связанной с поворотом кислородного

**Таблица 6.** Нестабильные частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) антиферродисторсионных и сегнетоэлектрических мод для пленок на подложке  $\text{SrTiO}_3$  разной толщины

Мода	Число слоев			
	3	5	7	9
СЭ	104i	103i	102i	101i
00ψ	182i	186i	187i	188i
00φ		170i	174i	177i

октаэдра. На рис. 8, b показана зависимость энергии пленок, искаженных по собственному вектору сегнетоэлектрической моды в фазе, соответствующей повороту октаэдра на определенный угол (табл. 5). В результате расчета было получено, что антиферродисторсионные искажения в случае тонких пленок не подавляют сегнетоэлектричество, как в случае объемных кристаллов, и выгодность сегнетоэлектрической фазы сохраняется даже после поворота кислородного октаэдра.

С помощью полученного собственного вектора сегнетоэлектрической моды были рассчитаны спонтанная поляризация пленок и ее зависимость от толщины. Рассчитанные зависимости величины спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе до и после поворота кислородного октаэдра приведены на рис. 9, a и b. Спонтанная поляризация, во-первых, максимальна для минимальной толщины пленки и уменьшается с увеличением толщины, а во-вторых, гораздо больше рассчитанного значения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе для объемного кристалла, которая составляет  $P_S = 16.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Можно также видеть, что поляризация хоть и уменьшается в результате антиферродисторсионного искажения структуры пленки, но при этом сохраняется; ее величина составляет для трехслойной пленки  $P_S \approx 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . На рис. 9, c приведен рассчитанный профиль поляризации для девятислойной пленки  $\text{SrZrO}_3$ . Пленка оказывается поляризованной в основном на поверхности, а в глубь пленки поляризация резко падает. Такое поведение поляризации по большей части возникает из-за схожего характера собственного

вектора сегнетоэлектрической моды, так как динамические заряды незначительно меняются от слоя к слою.

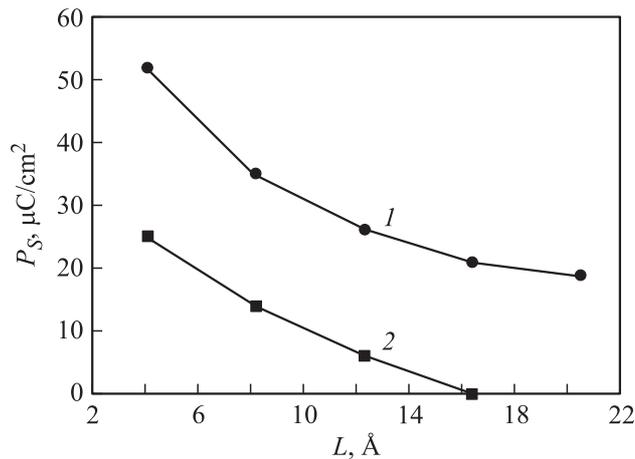
3.3. Учет подложки. Учет подложки может внести существенные изменения в динамику и сегнетоэлектрические свойства тонких пленок по сравнению с пленкой со свободными поверхностями. Это связано как с возникающими напряжениями в пленке из-за несоответствия параметров пленки и подложки, так и с другими факторами (например, изменением короткодействующих взаимодействий при замене иона Zr на ион Ti). В связи с этим мы провели расчет динамики решетки и энергетики тонких пленок  $\text{SrZrO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Для такого расчета была также использована периодическая геометрия „слаба“ с учетом вакуума, как показано на рис. 1, b. Выбиралась подложка толщиной в 19 монослоев, что позволяет рассматривать ее как континуум, а толщина пленки варьировалась от 3 до 9 монослоев. Параметр пленки выбирался равным параметру подложки ( $a = 3.9 \text{ \AA}$ ). Таким образом, в пленке возникают напряжения сжатия из-за несоответствия параметров решетки пленки и подложки, которое составляет  $\sim 5\%$ . В такой модели были рассчитаны предельные частоты колебаний решетки в центре и граничной точке M двумерной зоны Бриллюэна, наиболее нестабильные частоты приведены в табл. 6. Следует отметить, что приведенные частоты колебаний решетки связаны именно с движением ионов пленки, ионы же подложки, как это видно из собственного вектора данных мод, остаются неподвижными.

Как видно из сравнения табл. 4 и 6, в рассматриваемых пленках для всех толщин сохраняется сегнетоэлектрическая нестабильность, которая, однако, становится меньше по абсолютному значению частоты, а антиферродисторсионные нестабильные моды, наоборот, значительно смягчаются. В табл. 7 приведены энергии сегнетоэлектрической и антиферродисторсионных фаз, рассчитанные для пленки  $\text{SrZrO}_3$  с учетом подложки, в сравнении с энергиями этих же фаз, полученными для пленки со свободными поверхностями. Из сравнения энергий видно, что влияние напряжений, возникающих в пленке, уменьшает выгодность сегнетоэлектрической фазы и увеличивают выгодность фазы, связанной с антиферродисторсионными искажениями 00φ. Следует отметить, что при повороте кислородного октаэдра се-

**Таблица 7.** Энергии структур (eV), связанных с искажениями пленки по собственным векторам сегнетоэлектрической и „поворотных“ мод

Мода	Пленка $\text{SrZrO}_3$				Пленка $\text{SrZrO}_3$ на подложке $\text{SrTiO}_3$			
	3 слоя	5 слоев	7 слоев	9 слоев	3 слоя	5 слоев	7 слоев	9 слоев
СЭ	-0.15	-0.10	-0.06	-0.05	-0.11	-0.07	-0.04	-0.03
00φ	-0.35	-0.27	-0.2	-0.15	-0.45	-0.31	-0.27	-0.22
00ψ		-0.27	-0.11	-0.08		-0.31	-0.2	-0.15
АФД + СЭ	-0.05	-0.02	-0.015	-0.012	-0.03	-0.01	-0.004	+0.006

Примечание. АФД+СЭ — совокупное искажение структуры по двум модам: антиферродисторсионной и сегнетоэлектрической.



**Рис. 10.** Зависимость величины спонтанной поляризации от толщины пленки в сегнетоэлектрической фазе (1) и в фазе, искаженной по собственному вектору антиферродисторсионной моды (2) для тонкой пленки на подложке  $\text{SrTiO}_3$ .

гнетоэлектрическое состояние сохраняется только для пленок толщиной от 3 до 7 монослоев, а для более толстых пленок пропадает.

В сегнетоэлектрической фазе до и после поворота кислородного октаэдра была рассчитана величина спонтанной поляризации, полученные зависимости от толщины пленки приведены на рис. 10. После антиферродисторсионного искажения структуры поляризация уменьшается примерно в 2 раза и составляет для трехслойной пленки  $\sim 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , что указывает на возможное существование сегнетоэлектрического состояния в тонких пленках  $\text{SrZrO}_3$  в отличие от объемного кристалла, где оно подавляется антиферродисторсионными искажениями.

#### 4. Заключение

Перечислим основные результаты работы.

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла вычислены частоты колебаний решетки, диэлектрическая проницаемость, упругие модули и динамические заряды Борна объемного кристалла и тонких пленок  $\text{SrZrO}_3$  разной толщины. В обоих случаях в спектре колебания имеют два типа неустойчивости: антиферродисторсионная и сегнетоэлектрическая. В случае объемного кристалла антиферродисторсионные искажения подавляют сегнетоэлектрическую неустойчивость, и сегнетоэлектрическая фаза не реализуется, что согласуется с экспериментально наблюдаемой ситуацией. В случае тонких пленок антиферродисторсионные искажения лишь ослабляют сегнетоэлектрическую неустойчивость, но не подавляют ее полностью, и пленка остается полярной вплоть до толщины в одну элементарную ячейку (величина спонтанной поляризации составляет при этом  $\sim 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Влияние напряжений сжатия, связанных с подложкой, приводит к уменьшению поля-

ризации, возникающей в пленке, по сравнению с пленкой со свободной поверхностью и ее исчезновению при толщине пленки в 9 монослоев в структуре с повернутым октаэдром. Расчет профиля поляризации показал, что наиболее поляризованными оказываются поверхностные слои пленки, тогда как поляризация внутренних слоев практически равна нулю.

#### Список литературы

- [1] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtioglu. Phys. Rev. B **68**, 035 119 (2003)
- [2] D. DeLigny, P. Richet. Phys. Rev. B **53**, 3013 (1996).
- [3] C.J. Howard, K.S. Knight, B.J. Kennedy, E.H. Kisi. J. Phys.: Cond. Matter, **12**, 677 (2000).
- [4] C. Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen, X. Yao. Appl. Surf. Sci. **211**, 244 (2003) .
- [5] T. Higuchi, T. Tsukamoto, S. Yamaguchi, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 6440 (2002).
- [6] R. Vali. J. Phys. Chem. Solids **69**, 876 (2008).
- [7] S. Davitadze, I. Shnidshtein, F. Fadeev, B. Strukov, S. Shulman, B. Noheda, A.H.G. Vlooswijk. Ferroelectrics **397**, 102 (2010).
- [8] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 1145 (2004).
- [9] R.I. Eglitis, M. Rohlfing. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 415 901 (2010).