

# Феноменологическое описание тонких пленок SrTiO<sub>3</sub>

© В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов\*

Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shirokov-Vb@rabler.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2008 г.  
В окончательной Редакции 6 октября 2008 г.)

Проведено вычисление констант феноменологического потенциала SrTiO<sub>3</sub> с учетом последних экспериментальных данных. По сравнению с ранее приведенными значениями константы  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $t_{44}$  изменены более чем на порядок. Рассчитаны фазовые  $T$ – $P$ -диаграммы при действии одноосных — [001] и [110] — нагрузок. Построена фазовая диаграмма температура–деформация (misfit strain) тонкой пленки SrTiO<sub>3</sub>, на которой чисто сегнетоэлектрические фазы существуют при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-16271).

PACS: 64.60.Kw, 64.70.Kb, 77.65.Ly, 77.80.Bh

## 1. Введение

Титанат стронция SrTiO<sub>3</sub> (ST) известен как квантовый параэлектрик, в котором начинающийся сегнетоэлектрический фазовый переход так и не происходит вплоть до температуры 0.035 К [1]. При температуре вблизи  $T = 106$  К происходит структурный фазовый переход с мультипликацией ячейки, обусловленный антифазными вращениями октаэдров TiO<sub>6</sub> [2,3]. Первое построение феноменологической теории SrTiO<sub>3</sub>, учитывающее сегнетоэлектрические свойства, проведено в [4], где на основе изучения поведения кристалла при одноосном внешнем давлении и других известных к тому времени экспериментов было найдено большинство констант феноменологического потенциала. В работе [5] описаны фазовые состояния тонкой пленки SrTiO<sub>3</sub> на основе феноменологической модели [4] с найденным полным набором констант потенциала. В [6] использован потенциал с немного измененными (по сравнению с [5]) константами. В работе [7] проведен анализ фазовых переходов в пленках SrTiO<sub>3</sub> для разных наборов констант потенциала [4], взятых из различных работ. В [8] для согласования с экспериментальной фазовой диаграммой твердого раствора Ba<sub>x</sub>Sr<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub> авторы изменили значения констант потенциала SrTiO<sub>3</sub>. Причем константы при  $p^4$  изменены на порядок по сравнению с [6].

В настоящей работе для феноменологической модели четвертой степени [4] проводится вычисление констант потенциала SrTiO<sub>3</sub> на основе экспериментальных данных, ранее не использовавшихся для нахождения констант. С новыми константами теоретически изучены фазовые  $T$ – $P$ -диаграммы при действии одноосной нагрузки. Вычислено поведение мягких мод при одноосной нагрузке при низких температурах. На основе полученного потенциала прово-

дится описание фазовых переходов в тонких пленках SrTiO<sub>3</sub>.

## 2. Вычисление констант феноменологического потенциала

Группа симметрии кристалла SrTiO<sub>3</sub> при температуре выше 106 К  $Pm3m$  ( $O_h^1$ ). Понижение симметрии при фазовом переходе 106 К описывается трехкомпонентным параметром порядка ( $\varphi$ ), преобразующимся по представлениям  $R_{25}$  [3] или  $\tau_8(k_{13})$  по Ковалеву [9] в  $R$ -точке ( $k_{13} = (1/2, 1/2, 1/2)$ ) зоны Бриллюэна. Мы выбираем систему отсчета, в которой атом титана находится в центре кубической ячейки, а атом стронция — в начале координат. При выборе начала координат на атоме титана представление меняется на  $R'_{15}(\tau_9(k_{13}))$ . Второй параметр порядка (ПП) — поляризация ( $p$ ) — является трехкомпонентным ПП, преобразующимся по неприводимому представлению  $F_{1u}$  центра зоны Бриллюэна.

Построение феноменологической модели фазовых переходов с такими двумя параметрами порядка будем основывать на потенциале Гиббса четвертой степени, впервые рассмотренном в [4],

$$\begin{aligned} \Phi = & \beta_1(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \beta_{11}(\varphi_1^4 + \varphi_2^4 + \varphi_3^4) \\ & + \beta_{12}(\varphi_1^2\varphi_2^2 + \varphi_1^2\varphi_3^2 + \varphi_2^2\varphi_3^2) + \alpha_1(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) \\ & + \alpha_{11}(p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) + \alpha_{12}(p_1^2p_2^2 + p_1^2p_3^2 + p_2^2p_3^2) \\ & - t_{11}(\varphi_1^2p_1^2 + \varphi_2^2p_2^2 + \varphi_3^2p_3^2) - t_{12}[\varphi_1^2(p_2^2 + p_3^2) \\ & + \varphi_2^2(p_1^2 + p_3^2) + \varphi_3^2(p_1^2 + p_2^2)] \\ & - t_{44}(\varphi_2\varphi_3p_2p_3 + \varphi_1\varphi_3p_1p_3 + \varphi_1\varphi_2p_1p_2) + \Phi_t, \quad (1) \end{aligned}$$

где упругая часть потенциала равна

$$\begin{aligned} \Phi_t = & -R_{11}(t_1\varphi_1^2 + t_2\varphi_2^2 + t_3\varphi_3^2) \\ & - R_{44}(t_4\varphi_2\varphi_3 + t_5\varphi_1\varphi_3 + t_6\varphi_1\varphi_2) - R_{12}(t_1(\varphi_2^2 + \varphi_3^2) \\ & + t_2(\varphi_1^2 + \varphi_3^2) + t_3(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)) - Q_{11}(t_1p_1^2 + t_2p_2^2 + t_3p_3^2) \\ & - Q_{44}(t_4p_2p_3 + t_5p_1p_3 + t_6p_1p_2) - Q_{12}(t_1(p_2^2 + p_3^2) \\ & + t_2(p_1^2 + p_3^2) + t_3(p_1^2 + p_2^2)) - \frac{1}{2}s_{11}(t_1^2 + t_2^2 + t_3^2) \\ & - \frac{1}{2}s_{44}(t_4^2 + t_5^2 + t_6^2) - s_{12}(t_1t_2 + t_1t_3 + t_2t_3) \\ & - \lambda T(t_1 + t_2 + t_3), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\lambda$  — коэффициент линейного расширения. Проведем вычисление коэффициентов потенциала (1) на основе экспериментальных данных для монокристалла ST. Прежде всего найдем коэффициенты  $\beta$  потенциала. Коэффициент  $\beta_1$  возьмем в том же виде, что и в [5]; он учитывает особенности температурного поведения при низких температурах

$$\beta_1 = B \left[ \operatorname{cth}\left(\frac{b}{T}\right) - \operatorname{cth}\left(\frac{b}{T_a}\right) \right], \quad (3)$$

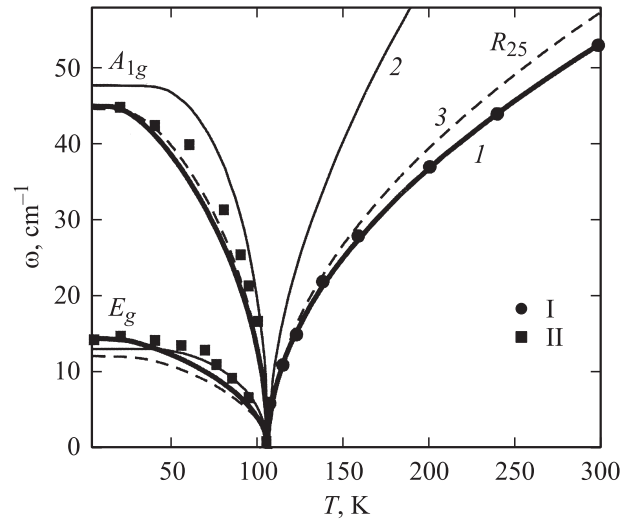
где  $T_a$  — температура перехода. Константы  $B$ ,  $b$ ,  $\beta_{11}$  и  $\beta_{12}$  найдем, аппроксимируя температурное поведение мягких мод для ПП  $\varphi$  из [10,11] при условии (нормировке), что значение ПП  $\varphi_0 = 0.69 \cdot 10^{-11}$  м при  $T = 4$  К [4], что соответствует повороту октаэдров на угол  $2^\circ$ . Аппроксимация дает следующий результат:  $B = 1.038 \cdot 10^{28}$  Дж/м<sup>5</sup>,  $b = 43.8$  К,  $\beta_{11} = 1.69 \cdot 10^{50}$  Дж/м<sup>7</sup>,  $\beta_{12} = 4.07 \cdot 10^{50}$  Дж/м<sup>7</sup>. На рис. 1 приведены полученная температурная зависимость мягких мод для ПП  $\varphi$  и данные экспериментов [10,11]. Для сравнения там же показаны соответствующие зависимости, определяемые константами из [5] и [12] с константой  $B$ , найденной при той же нормировке для ПП [8].

Константа  $\alpha_1 = 4.05 \cdot 10^7 \left[ \operatorname{cth}\left(\frac{54}{T}\right) - \operatorname{cth}\left(\frac{54}{30}\right) \right] \frac{\text{J} \cdot \text{m}}{\text{C}^2}$  из [5] дает значение относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = 306$  при  $T = 300$  К. При температуре  $T = 4$  К в низкосимметричной фазе  $\varepsilon_a = 41900$ ,  $\varepsilon_c = 9380$  [4]. С учетом найденных ранее  $\beta$ -констант отсюда получим значения  $t_{11} = -1.74 \cdot 10^{29}$ ,  $t_{12} = -0.76 \cdot 10^{29}$  в единицах Дж/С<sup>2</sup>м. Они практически не отличаются от значений, найденных в [6].

Рассмотрим аппроксимацию электрострикционных констант по результатам измерения изменения диэлектрической проницаемости при одноосном давлении при температуре  $T = 4$  К [4]. Так как

$$Q_{44} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{1}{\varepsilon_{110}} \right) - \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{1}{\varepsilon_{1\bar{1}0}} \right) \right),$$

то значение константы  $Q_{44}$  не зависит от значений других констант. Нахождение же констант  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  связано



**Рис. 1.** Температурная зависимость поведения мягких мод SrTiO<sub>3</sub>. 1 — данные настоящей работы, 2 — аппроксимация [12] с нормировкой из [8], 3 — [5]. I — эксперимент [10], II — эксперимент [11].

со значениями других констант потенциала, найденных ранее. Из измерений [4] для  $\varepsilon_{110}$ ,  $\varepsilon_{1\bar{1}0}$  и  $\varepsilon_{001}$  (см. график для обратных восприимчивостей в [4]) находим  $Q_{44} = 0.019$ ,  $Q_{11} = 0.0496$ ,  $Q_{12} = -0.0131$  в единицах м<sup>4</sup>/С<sup>2</sup>. Эти значения близки к приведенным в [6]. Однако заметим, что пологий минимум на обратной восприимчивости для  $\varepsilon_{001}$  приводит к значительной погрешности в определении точки фазового перехода по давлению, а следовательно, и к большой погрешности в определении констант  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$ . Если находить константы из [4] по давлению вдоль тетрагонального направления, то они будут равны  $Q_{11} = 0.0247$ ,  $Q_{12} = -0.0102$ , что заметно отличается от значений, полученных из эксперимента по давлению вдоль [110]. В настоящей работе мы выбираем значения электрострикционных констант, найденные из зависимости обратной восприимчивости от давления вдоль направления [110].

Константы  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{12}$  определим из экспериментов по измерению восприимчивости в зависимости от приложенного внешнего электрического поля вдоль направлений [001] и [110]. Ввиду больших значений диэлектрической проницаемости мы не будем отличать ее от восприимчивости. Восприимчивость находится из уравнения  $\frac{1}{\chi} = \frac{\partial^2 \Phi_E}{\partial p^2}$  при условии, что  $\frac{\partial \Phi_E}{\partial p} = 0$ , где  $\Phi_E = \Phi - \mathbf{pE}$ , а потенциал Гиббса  $\Phi$  определен выражением (1). Из эксперимента [13] для электрического поля вдоль [001] получаем отношение  $\frac{\varepsilon_{E=0}}{\varepsilon_{E=20 \text{ kV/cm}}} = 8.6$ . Это дает значение константы  $\alpha_{11} = 1.04 \cdot 10^8$  Дж · м<sup>5</sup>/С<sup>4</sup>. Из эксперимента [14] для поля вдоль [110] имеем  $\frac{\varepsilon_{E=0}}{\varepsilon_{E=5 \text{ kV/cm}}} = 3.7$ . Это значение с учетом найденной величины  $\alpha_{11}$  дает константу  $\alpha_{12} = 0.746 \cdot 10^8$  Дж · м<sup>5</sup>/С<sup>4</sup>. Полученные величины более чем на порядок отличаются от значений, приве-

**Таблица 1.** Значения констант потенциала Гиббса  $\text{SrTiO}_3$  при  $\beta_1 = 1.036 \cdot 10^{28} [\text{cth}(43.8/T) - \text{cth}(43.8/106)] \text{ J/m}^5$ ,  $\alpha_1 = 4.05 \cdot 10^7 [\text{cth}(54/T) - \text{cth}(54/30)] \text{ J} \cdot \text{m/C}^2$

Константа	Значение
$\beta_{11}$ , $10^{50} \text{ J/m}^7$	1.69 *
$\beta_{12}$ , $10^{50} \text{ J/m}^7$	4.07
$\alpha_{11}$ , $10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^5/\text{C}^4$	1.04
$\alpha_{12}$ , $10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^5/\text{C}^4$	0.746
$t_{11}$ , $10^{29} \text{ J/C}^2 \cdot \text{m}$	-1.74 *
$t_{12}$ , $10^{29} \text{ J/C}^2 \cdot \text{m}$	-0.75 *
$t_{44}$ , $10^{29} \text{ J/C}^2 \cdot \text{m}$	0.1
$R_{11}$ , $10^{19} \text{ m}^{-2}$	0.87 *
$R_{12}$ , $10^{19} \text{ m}^{-2}$	-0.78 *
$R_{44}$ , $10^{19} \text{ m}^{-2}$	-1.84 *
$Q_{11}$ , $10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$	4.96
$Q_{12}$ , $10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$	-1.31
$Q_{44}$ , $10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$	1.9
$s_{11}$ , $10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$	3.52 *
$s_{12}$ , $10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$	-0.85 *
$s_{44}$ , $10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$	7.87 *

\* Константы, совпадающие с [6].

денных в [6]:  $\alpha_{11} = 1.7 \cdot 10^9$ ,  $\alpha_{12} = 1.37 \cdot 10^9$  в единицах  $\text{J} \cdot \text{m}^5/\text{C}^4$ .

Оставшуюся константу  $t_{44}$  потенциала (1) оценим из эксперимента по давлению при низких температурах [4]. Согласно [4], при одноосном давлении вдоль направления [010] происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу симметрии  $C_{2v}$ . Происходящие изменения симметрии и трансформацию мод можно охарактеризовать следующей корреляционной диаграммой:

$$\begin{array}{c} D_{4h} \quad D_{2h} \quad C_{2v} \\ A_{2u} \rightarrow B_{1u} \rightarrow B_1(\omega_1) \end{array}$$

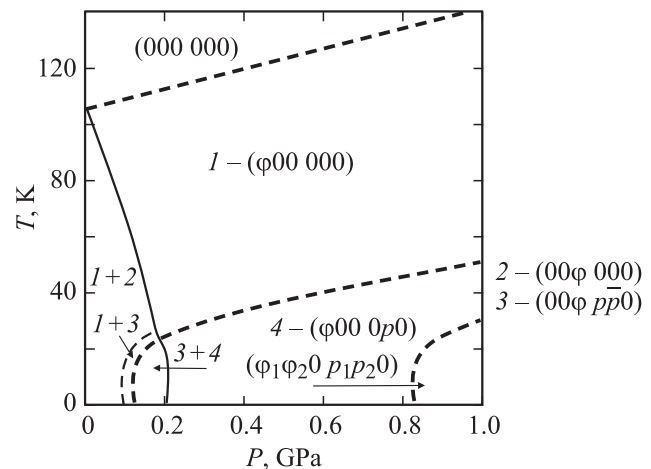
$$E_g \rightarrow \begin{cases} B_{2g} \rightarrow B_1(\omega_2) \\ B_{3g} \rightarrow A_2. \end{cases}$$

Мода  $A_{2u}$  и одна из  $E_g$ -мод ( $B_{2g}$ ), расщепленных под действием давления, становятся одинаковой симметрии ( $B_1$ ) и начинают взаимодействовать. Из ве-

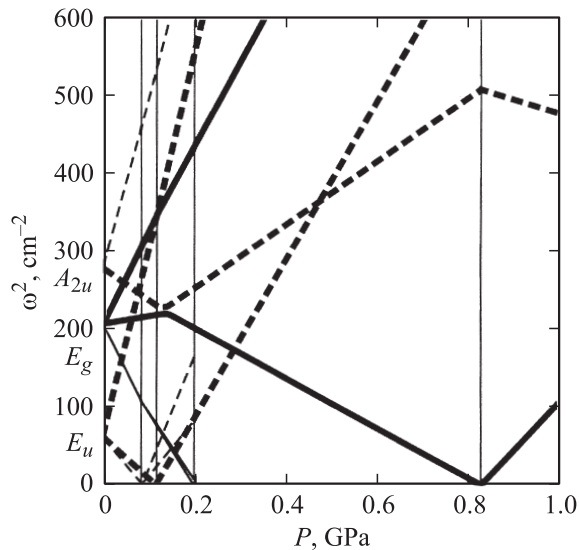
личины расщепления этих мод ( $\omega_1, \omega_2$ ) можно найти константу  $t_{44}$  [4]. Оценка по [4] дает расщепление  $\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{\omega_1^2} \Big|_{P=0.4 \text{ GPa}} = 0.48$ . Однако с таким расщеплением константу  $t_{44}$  подобрать невозможно — частоты становятся комплексными. Минимальное значение расщепления можно получить равным 0.62 при  $t_{44} = 0.1 \cdot 10^{29} \text{ J/C}^2 \cdot \text{m}$ . В работе [6] константа  $t_{44} = 5.85 \cdot 10^{29} \text{ J/C}^2 \cdot \text{m}$  дает расщепление, равное 0.82 (вместе с другими константами из [6]). Значения полученных нами констант приведены в табл. 1. Значения констант стрикции  $R$  и упругих податливостей взяты из [6].

### 3. Действие одноосного давления

На основе полученного потенциала нами рассчитаны фазовые диаграммы при действии одноосного давления вдоль направлений [001] и [110]. На рис. 2 приведена  $T$ - $P$ -диаграмма для давления вдоль [001]. При малых давлениях ниже температуры перехода из высокосимметричной фазы кристалл находится в двухфазном состоянии. Домены (00 $\phi$  000), (0 $\phi$ 0 000) и ( $\phi$ 00 000) под действием одноосного давления вдоль кубического направления теперь имеют разные энергии. Более выгодное состояние соответствует фазе (доменам) ( $\phi$ 00 000), (0 $\phi$ 0 000). Вторая фаза, соответствующая домену (00 $\phi$  000), метастабильна, так как имеет более высокую энергию. При повышении давления образец монодоменизируется. При низких температурах, как это видно из рис. 2, и стабильная, и метастабильная фазы претерпевают сегнетоэлектрические фазовые переходы, как показано на рис. 3. Область метастабильной фазы ограничена. При дальнейшем повышении давления об-



**Рис. 2.** Фазовая  $T$ - $P$ -диаграмма кристалла  $\text{SrTiO}_3$  при одноосном давлении вдоль направления [001]. Тонкие линии (сплошные и штриховые) ограничивают область существования метастабильных фаз. Штриховые — линии переходов второго рода: тонкие — для метастабильных фаз, жирные — для стабильных.



**Рис. 3.** Зависимость квадратов частот SrTiO<sub>3</sub> от величины одноосного давления вдоль направления [001] при  $T = 4$  К. Жирные линии (сплошные и штриховые) — частоты стабильных фаз, тонкие (сплошные и штриховые) — метастабильных. Штриховые линии (тонкие и жирные) — сегнетоактивные моды. Сплошные линии (тонкие и жирные) — ротационные моды. Вертикальные линии соответствуют давлениям фазовых переходов.

разец переходит в стабильную фазу и претерпевает еще один переход в фазу  $(\varphi_1\varphi_20\ p_1p_20)$  с появлением второй компоненты поляризации и ротационной моды.

Изучение поведения частот мягких мод, связанных с изучаемыми параметрами порядка, проводилось на основе уравнений для малых колебаний в устойчивом положении равновесия

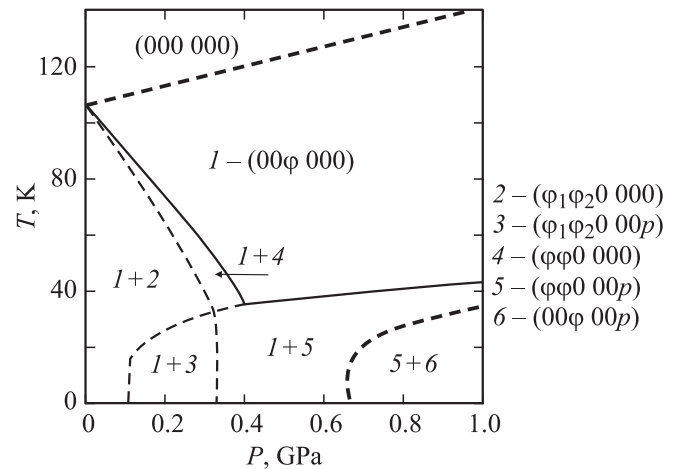
$$m_i\omega^2 = \sum_k \frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i\partial x_k},$$

где компоненты вектора  $x$  определены как  $\mathbf{x} = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, p_1, p_2, p_3)$ ,  $\Phi$  — потенциал (1),  $m_\varphi = 0.897 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [4], а величина  $m_p$  вычислялась из условия  $m_p\Omega^2 = \frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}$  при частоте  $\Omega$  для  $E_g$ -моды, равной  $16.5$  cm<sup>-1</sup> при  $T = 4$  К и  $\varepsilon = 41900$ .

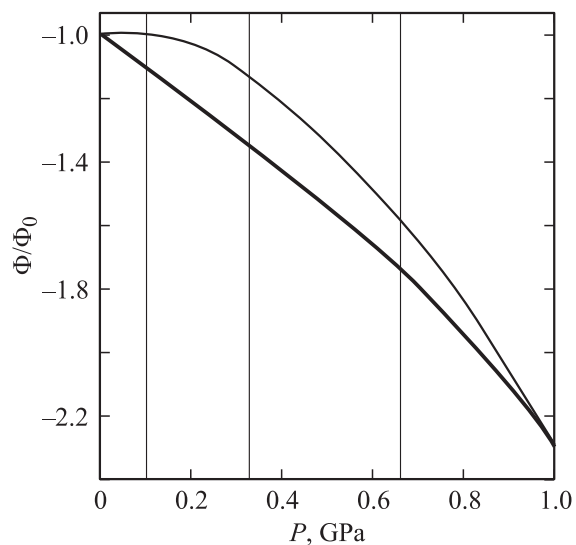
На рис. 3 показано поведение квадратов частот мягких мод при температуре  $T = 4$  К под действием одноосного давления. Жирные линии соответствуют частотам устойчивой фазы, тонкие — метастабильным. Хорошо видны взаимодействующие расталкивающиеся моды. Отметим близко расположенные фазовые переходы для устойчивого и метастабильного доменов. Это будет вызывать размазанность фазового перехода вблизи  $P \sim 0.1$  GPa при исследовании по спектрам мягких мод.

На рис. 4 приведена  $T$ - $P$ -диаграмма для давления вдоль направления [110]. Здесь также ниже температуры перехода ненагруженного образца присутствуют две фазы. Одна наиболее устойчивая —  $(00\varphi\ 000)$  — обладает

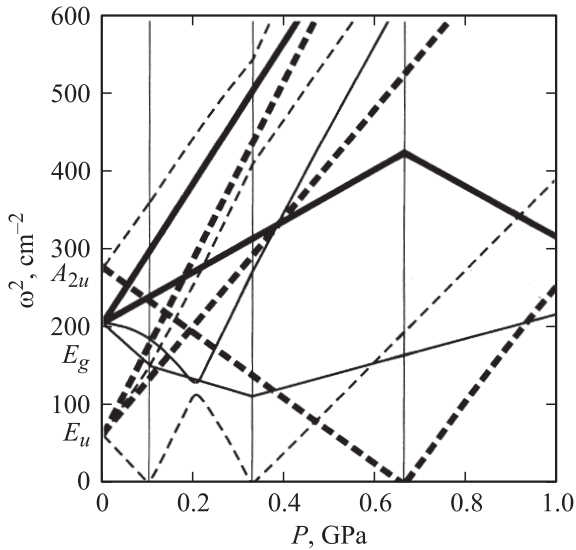
меньшим значением энергии. Эта фаза впоследствии переходит в сегнетоэлектрическую с появлением поляризации вдоль направления, свободного от нагрузки: последовательность  $1 \rightarrow 6$  на рис. 4. Вторая фаза (два других домена) —  $(\varphi_1\varphi_20\ 000)$  — обладает более высоким значением энергии. Эта фаза при понижении температуры и увеличении давления претерпевает изменения, как показано на рис. 4. При низких температурах и давлении более 0.1 GPa эти домены переходят в сегнетоэлектрическое состояние: последовательность фаз  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$  на рис. 4. При повышении давления разность энергии между этими фазами (доменами) уменьшается и



**Рис. 4.** Фазовая  $T$ - $P$ -диаграмма кристалла SrTiO<sub>3</sub> при одноосном давлении вдоль направления [110]. Тонкие сплошные линии ограничивают область существования метастабильных фаз. Штриховые — линии переходов второго рода: тонкие — для метастабильных фаз, жирные — для стабильных.



**Рис. 5.** Зависимость энергий двух устойчивых фаз (см. рис. 4) от одноосного давления вдоль направления [110] при температуре  $T = 4$  К. Жирная и тонкая линии — относительные энергии стабильной и метастабильной фаз соответственно, вертикальные линии — границы фаз.



**Рис. 6.** Зависимость квадратов частот  $\text{SrTiO}_3$  от величины одноосного давления вдоль направления  $[110]$  при  $T = 4$  К. Жирные линии (сплошные и штриховые) — частоты стабильных фаз, тонкие (сплошные и штриховые) — метастабильных. Штриховые (тонкие и жирные) — сегнетоактивные моды. Сплошные линии (тонкие и жирные) — ротационные моды.

сравнивается при давлении порядка 1 ГПа, как показано на рис. 5.

На рис. 6 показано поведение квадратов частот мягких мод под действием давления вдоль  $[110]$ . Жирные линии соответствуют стабильной фазе (домену), тонкие — метастабильной. Сплошная и штриховая линии — частоты сегнетоэлектрических и ротационных мягких мод соответственно. Как видно из рис. 6, экспериментальное исследование спектров осложняется присутствием метастабильного домена.

#### 4. Фазовая диаграмма тонких пленок

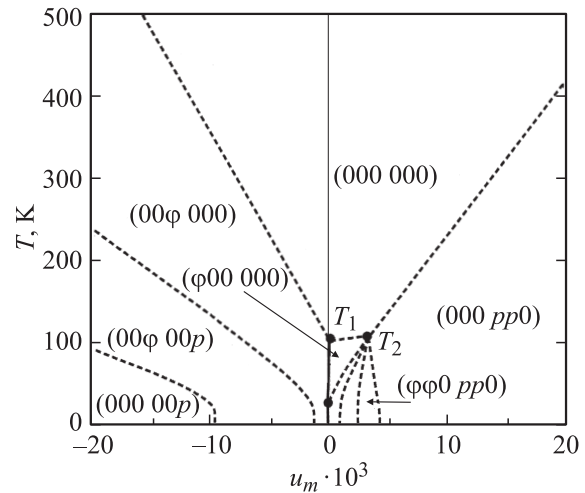
Феноменологическая теория тонких пленок  $\text{SrTiO}_3$  строится в соответствии с [15] (см. также [16]). Будем считать, что пленка нанесена на поверхность  $(001)$  кубической подложки. Деформации, испытываемые пленкой при изменении температуры, считаем однородными, а внешнее поле — отсутствующим, т. е. пленка закорочена. Для (1) это формулируется в виде условий

$$\begin{cases} u_s = -\frac{\partial\Phi}{\partial t_1} = -\frac{\partial\Phi}{\partial t_2}, \\ \frac{\partial\Phi}{\partial t_6} = 0, \\ t_3 = 0, \quad t_4 = 0, \quad t_5 = 0. \end{cases} \quad (4)$$

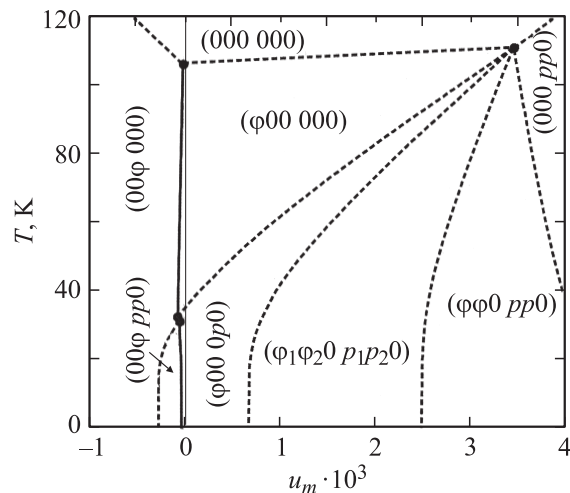
Здесь  $u_s$  — деформация пленки, задаваемая подложкой. Исключая линейное расширение пленки, введем деформацию несоответствия (misfit strain)  $u_m = u_s - \lambda T$ .

В результате получим потенциал тонкой пленки [15]. Тетрагональное искажение, обусловленное действием подложки, меняет симметрию параметра порядка, причем симметрия искажена, даже если  $u_m = 0$ . Это связано с перенормировкой констант четвертой степени потенциала в задаче для пленки [15]. Полный список низкосимметричных фаз в задаче с такой симметрией содержит 33 низкосимметричные фазы, список которых приведен в табл. 2. Отметим, что в [5] фаза 15 ( $\varphi\varphi 0 pp0$ ) считается эквивалентной фазе 17 ( $\varphi\varphi 0 p\bar{p}0$ ), а в [7] фаза 17 отсутствует. Однако для данного кристалла это несущественно, так как фаза 17 неустойчива.

Фазовая диаграмма пленки  $\text{SrTiO}_3$  для потенциалов с константами из табл. 1 приведена на рис. 7, 8. Для малых деформаций полученная фазовая диаграмма близка к диаграмме [5]. В области положительных деформаций появилась новая фаза 32 — ( $\varphi_1\varphi_2 0 p_1 p_2 0$ ). Все шесть фаз в этой области сходятся в одной мультифазной точке  $T_2$  (рис. 7) и граничат между собой по линиям пере-



**Рис. 7.** Фазовая диаграмма температуры–деформация несоответствия тонкой пленки  $\text{SrTiO}_3$ .



**Рис. 8.** Детализация фазовой диаграммы тонкой пленки  $\text{SrTiO}_3$  при низких температурах.

**Таблица 2.** Полный список низкосимметричных фаз, допустимых симметрией для ПП  $\varphi \oplus \mathbf{p}$  при тетрагональном искажении, обусловленном действием (001)-кубической подложки на тонкую пленку SrTiO<sub>3</sub> (для всех фаз с ненулевым ПП  $\varphi$  объем примитивной ячейки в 2 раза больше объема примитивной ячейки высокосимметричной фазы)

Номер фазы	ПП $\varphi \oplus \mathbf{p}$	Симметрия фазы	Обозначение	
			по [5,15]	по [7]
0	(000 000)	$D_{4h}^1 = P4/mmm(N123)$	HT	$T^P$
1	(000 00p)	$C_{4v}^1 = P4mm(N99)$	FTI, c	$T_1^F$
2	(000 0p0)	$C_{2v}^1 = Pmm2(N25)$	a	$O_1^F$
3	(000 pp0)	$C_{2v}^{14} = Amm2(N38)$	FOI, aa	$O_2^F$
4	(000 p <sub>1</sub> p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> )	$C_s^3 = Cm(N8)$	r	
5	(000 p <sub>1</sub> 0p <sub>2</sub> )	$C_s^1 = Pm(N6)$	ac	
6	(000 p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> 0)	$C_s^1 = Pm(N6)$		
7	(000 p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> p <sub>3</sub> )	$C_1 = P1(N1)$		
8	(00φ 000)	$D_{4h}^{18} = I4/mcm(N140)$	ST	$T^S$
9	(φ00 000)	$D_{2h}^{23} = Fmmm(N69)$	SO	$O_1^S$
10	(φφ0 000)	$D_{2h}^{28} = Imcm(N74)$		$O_2^S$
11	(φ <sub>1</sub> φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> 000)	$C_{2h}^6 = C2/c(N15)$		
12	(φ <sub>1</sub> 0φ <sub>2</sub> 000)	$C_{2h}^3 = C2/m(N12)$		
13	(φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> 0 000)	$C_{2h}^3 = C2/m(N12)$		
14	(φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> φ <sub>3</sub> 000)	$C_i = Pi(N2)$		
15	(φφ0 pp0)	$C_{2v}^{22} = Ima2(N46)$	FOIV	$O_6^F$
16	(00φ 00p)	$C_{4v}^{10} = I4cm(N108)$	FTII	$T_2^F$
17	(φφ0 p̄p0)	$C_{2v}^{20} = Imm2(N44)$	FOIV	
18	(00φ pp0)	$C_{2v}^{22} = Ima2(N46)$	FOIII	$O_5^F$
19	(φ00 p00)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$		
20	(00φ 0p0)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$		$O_4^F$
21	(φ00 0p0)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$	FOII	$O_3^F$
22	(φ00 00p)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$		
23	(φφ0 00p)	$C_{2v}^{22} = Ima2(N46)$		
24	(00φ p <sub>2</sub> p <sub>2</sub> 0)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
25	(0φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> p00)	$C_2^3 = C2(N5)$		
26	(φ - φ0 p <sub>1</sub> p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> )	$C_s^3 = Cm(N8)$		
27	(φ00 0p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> )	$C_s^3 = Cm(N8)$		
28	(φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> 0 00p)	$C_2^3 = C2(N5)$		
29	(φ <sub>1</sub> φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> p̄p0)	$C_2^3 = C2(N5)$		
30	(φ <sub>1</sub> φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> p <sub>1</sub> p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> )	$C_s^4 = C_c(N9)$		
31	(0φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> 0p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> )	$C_s^3 = Cm(N8)$		
32	(φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> 0 p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> 0)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
33	(φ <sub>1</sub> φ <sub>2</sub> φ <sub>3</sub> p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> p <sub>3</sub> )	$C_1 = P1(N1)$		

ходов второго рода. Область существования планарной сегнетоэлектрической фазы 3 — (000 pp0) значительно расширилась. Эта фаза теперь устойчива вплоть до температур  $T = 0$ . В области отрицательных деформаций сегнетоэлектрическая фаза 1 — (000 00p) — с направлением поляризации перпендикулярно плоскости подложки теперь существует только в области низких температур.

## 5. Обсуждение результатов

Полученные константы потенциала четвертой степени феноменологической теории близки к приведенным в [5], за исключением трех ( $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$  и  $t_{44}$ ), которые более

чем на порядок меньше. Такой же порядок величины констант  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$  был получен в [8] при согласовании теоретической фазовой диаграммы твердых растворов Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> с экспериментальной диаграммой. Отметим, что такой же порядок величины этих констант наблюдается в BaTiO<sub>3</sub> для потенциала как шестой, так и восьмой степени [17].

В настоящей работе мы использовали электрострикционные константы  $Q_{ij}$ , найденные из эксперимента по давлению вдоль [110] [4]. При вычислении констант из данных той же работы, но для давления вдоль [001], как отмечено выше, значения заметно различаются, однако причина этого обстоятельства неясна. Либо используемая модель недостаточна для полноты описания элек-

троупругого эксперимента, либо сказывается влияние многофазности. Так, в [4] отмечено, что для монокристаллической пленки не было предпринято никаких попыток. Как видно из фазовых диаграмм, приведенных на рис. 2, 4, кристалл  $\text{SrTiO}_3$  может находиться в двухфазном состоянии, если при низких температурах начинать двигаться от нулевых давлений. В монокристаллическое состояние можно перейти, если проходить высокотемпературный фазовый переход под действием небольшой одноосной нагрузки, как это следует из рис. 2 и 4.

На фазовой диаграмме тонкой пленки в области положительных деформаций ( $u_m > 0$ , растягивающая подложка) чисто сегнетоэлектрическое состояние с поляризацией в плоскости пленки доходит в отличие от [5] до нулевых температур. Здесь присутствует многофазная точка  $T_2$  (рис. 7, 8), к которой подходят шесть фаз. Противоречий с правилом фаз Гиббса здесь нет — при фазовых переходах второго рода кристалл в любой точке, включая точку фазового перехода, находится в однофазном состоянии. Дополнительно к [5] в этой области появилась новая фаза низкой симметрии  $32$  —  $(\varphi_1\varphi_20p_1p_20)$ , граничащая с близлежащими фазами по линиям переходов второго рода. Сегнетоэлектрическая пленка  $\text{SrTiO}_3$  в этой области синтезирована с  $u_m \sim 1\%$  на подложке  $\text{DyScO}_3$  в [18]. Если принять во внимание частотную зависимость диэлектрической восприимчивости [19], то это согласуется с полученной фазовой диаграммой (см. также [7]).

В области отрицательных деформаций ( $u_m < 0$ , сжимающая подложка) при низких температурах и деформациях более 1% пленка  $\text{SrTiO}_3$  находится в сегнетоэлектрическом состоянии с поляризацией, направленной по нормали к плоскости пленки.

Обратим также внимание на область малых деформаций и низких температур (рис. 8). Если двигаться по температуре при фиксированной деформации, то здесь имеются два (слева и справа от нулевого значения  $u_m$ ) фазовых перехода второго рода. Эти переходы могут являться возможной причиной периодически появляющихся сообщений о нахождении низкотемпературных переходов в  $\text{SrTiO}_3$ . Так, например, если не предпринять специальных мер по предотвращению сцепления держателя образца и пластины кристалла при низких температурах, то это неизбежно приведет к фазовому переходу при изменении температуры независимо от материала держателя.

## Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkhard. Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [2] K.A. Müller, W. Berlinger, F. Wagner. Phys. Rev. Lett. **21**, 814 (1968).
- [3] H. Thomas, K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **21**, 1256 (1968).
- [4] H. Uwe, T. Sakudo. Phys. Rev. B **13**, 271 (1976).
- [5] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, N. Setter. Phys. Rev. B **61**, R 825 (2000); Phys. Rev. B **65**, 219 901 (2002) [Erratum].
- [6] A.K. Tagantsev, E. Courtens, L. Arzel. Phys. Rev. B **64**, 224 107 (2001).
- [7] Y.L. Li, S. Choudhury, J.H. Haeni, M.D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H.Z. Ma, J. Levy, Venkatraman Gopalan, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, Q.X. Jia, L.Q. Chen. Phys. Rev. B **73**, 184 112 (2006).
- [8] V.B. Shirokov, V.I. Torgasev, A.A. Bakirov, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **73**, 104 116 (2006).
- [9] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. АН УССР, Киев (1961). 151 с.
- [10] M. Holt, M. Sutton, P. Zschack, H. Hong, T.-C. Chiang. Phys. Rev. Lett. **98**, 065 501 (2007).
- [11] T. Kohmoto, K. Tada, T. Moriyasu, Y. Fukuda. Phys. Rev. B **74**, 064 303 (2006).
- [12] E. Salje, M. Gallardo, J. Jimenez, F. Romero, J. del Cerro. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 5535 (1998).
- [13] C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **87**, 3937 (2000).
- [14] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Bohmer, A. Loidl. Phys. Rev. B **52**, 13 159 (1995).
- [15] N.A. Pertsev, A.G. Zembiglotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
- [16] V.B. Shirokov, Y.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **75**, 224 116 (2007).
- [17] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. J. Appl. Phys. **98**, 064 101 (2005).
- [18] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Korchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. Nature **430**, 758 (2004).
- [19] M.D. Biegalski, Y. Jia, D.G. Schlom, S. Trolier-McKinstry, S.K. Streiffer, V. Sherman, R. Uecker, P. Reiche. Appl. Phys. Lett. **88**, 192 907 (2006).