

Фазовые переходы и метастабильные состояния в напряженных пленках SrTiO₃

© А.И. Лебедев

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

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

(Поступила в Редакцию 21 июля 2015 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитана последовательность основных состояний в пленках SrTiO₃, подвергнутых эпитаксиальной деформации, а также постоянному механическому напряжению в направлениях [001] и [110]. В условиях постоянных деформаций увеличение постоянной решетки подложки приводит к следующей последовательности основных состояний: $I4cm \rightarrow I4/mcm \rightarrow Ima2 \rightarrow Cm \rightarrow Fmm2 \rightarrow Ima2(II)$. При переходе к условиям постоянных напряжений последовательность фаз существенно меняется и зависит от способа создания напряжений. Обнаружено, что одновременное присутствие в титанате стронция двух типов неустойчивости решетки (сегнетоэлектрической и структурной) приводит к появлению целой системы метастабильных фаз, число которых резко возрастает в условиях постоянных напряжений. Стабильность этих фаз меняется при изменении давления и между ними происходят фазовые переходы. Появление широких областей бистабильности в определенных областях фазовой диаграммы позволяет использовать это явление для создания энергонезависимой памяти с изменением фазового состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ № 11-02-01317 и 13-02-00724.

1. Введение

Упругая деформация широко используется в настоящее время для улучшения характеристик материалов электронной техники. Так, эффект уменьшения энергии ионизации акцепторов в германии под действием деформации позволил создать уникальные фотоприемники для работы в дальней инфракрасной области [1]. Явление увеличения подвижности электронов в деформированном кремнии позволяет заметно повысить быстродействие полевых транзисторов [2], а использование сильно напряженных слоев в псевдоморфных НЕМТ-транзисторах дает возможность направленно формировать энергетические диаграммы этих гетероструктур, при которых их характеристики существенно улучшаются [3].

Возможность появления сегнетоэлектричества в различных диэлектриках под действием деформаций существенно расширяет функциональные возможности этих материалов и позволяет предложить новые, ранее не известные конструкции электронных приборов. Деформация виртуальных сегнетоэлектриков приводит к особенно впечатляющим результатам [4–10]: так, растяжение тонких пленок титаната стронция SrTiO₃ при их выращивании на подложках из DyScO₃ позволяет получить температуру Кюри около 300 К в этом неполярном в отсутствие деформаций материале [5], а сжатие пленок при их выращивании на подложках из кремния позволяет повысить эту температуру до ~ 410 К [9].¹

Титанат стронция является виртуальным сегнетоэлектриком, в котором одновременно проявляются два типа

¹ Сегнетоэлектрический характер искажений в последних пленках при 300 К был установлен в работе [11].

неустойчивости — сегнетоэлектрическая и структурная (антиферродисторсионная). Последняя из них является причиной структурного фазового перехода, наблюдаемого в SrTiO₃ около 105 К. Первой работой, в которой в рамках феноменологического подхода рассматривалось влияние деформаций на сегнетоэлектрические свойства титаната стронция, была работа Уве и Сакудо [12]. Развитием этого подхода явилась работа Перцева с соавт. [4], в которой была предсказана фазовая диаграмма температура–давление в пленках SrTiO₃ в условиях постоянных деформаций. Разлагая термодинамический потенциал по степеням двух параметров порядка (поляризации и поворотов октаэдров) до четвертой степени, авторы построили фазовую диаграмму, на которой имеется большое число различных фаз; для использованного набора материальных констант титаната стронция все решения характеризуются параметрами порядка, направленными вдоль осей кубической решетки. Последующие расчеты из первых принципов, в которых пренебрегалось структурной неустойчивостью [13–15], однако показали, что в растянутых пленках SrTiO₃ поляризация должна быть направлена вдоль оси [110], что согласуется с экспериментальными данными [16,17]. Более тщательное исследование низкотемпературных фаз SrTiO₃ из первых принципов с учетом как сегнетоэлектрической, так и структурной неустойчивости [18] показали, что в сильно растянутых пленках SrTiO₃ поляризация действительно направлена вдоль оси [110], однако в области слабых деформаций появляется фаза с поляризацией вдоль оси [100]. Такая ориентация поляризации была обнаружена позже в анизотропно растянутых пленках SrTiO₃, выращенных на подложках из GdScO₃ и

DyScO₃ [19,20]. Изучению фазовых диаграмм деформированного SrTiO₃ в рамках феноменологического подхода и в рамках метода фазового поля для других наборов материальных констант посвящены работы [17,21–23].

При изучении влияния деформаций на свойства различных материалов обычно используются граничные условия типа фиксированной деформации (fixed-strain), реализуемые в тонких эпитаксиальных пленках. В то же время при изучении деформационных эффектов в свободно подвешенных тонких пленках и доменной структуры в толстых пленках более естественными могут оказаться граничные условия типа фиксированных механических напряжений (fixed-stress). В настоящей работе мы рассмотрим сегнетоэлектрическую и структурную неустойчивость в SrTiO₃ с такими граничными условиями и сравним их с результатами для граничных условий типа фиксированной деформации. Более того, мы изучим два различных способа создания напряжений в пленке: одноосное давление перпендикулярно плоскости пленки и двuosное давление в плоскости пленки. Мы покажем, что эти два способа создания напряжений приводят к различным фазовым диаграммам, и объясним это различие.

2. Техника вычислений

Деформация пленок SrTiO₃ осуществлялась двумя способами. Для создания условий фиксированных деформаций пленка с ориентацией (001) располагалась на квадратной подложке с параметром решетки a_0 , который варьировался в пределах $\pm 2\%$ относительно параметра решетки кубического титаната стронция. Для создания условий фиксированных напряжений давление прикладывалось либо вдоль оси z , перпендикулярной плоскости пленки (при этом величина давления была $p_{[001]}$), либо в плоскости пленки xy (при этом величина давления составляла $p_{[110]}$). Пленка считалась полностью свободной в направлениях, перпендикулярных приложенному напряжению или деформации.

Расчеты равновесных параметров решетки и координат атомов в пленках проводились из первых принципов методом функционала плотности с использованием программы ABINIT. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA). Псевдопотенциалы атомов, построенные по схеме RKKJ, были заимствованы из работы [24]. Энергия обрезания плоских волн составляла 30 Ha (816 eV). Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовались сетки Монхорста–Пака размером $8 \times 8 \times 8$ для кубической ячейки или сетки с эквивалентной плотностью k -точек для низкосимметричных фаз. Релаксация положений атомов и параметров решетки проводилась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились менее $2 \cdot 10^{-6}$ Ha/Bohr (0.1 meV/Å). Вблизи границ между фазами точность релаксации сил увеличивалась до $2 \cdot 10^{-7}$ Ha/Bohr.

Для поиска основного состояния для каждого значения приложенного давления или деформации после релаксации структуры рассчитывались фононный спектр и тензор упругих модулей для каждой из интересующих нас фаз и проверялось, все ли частоты оптических фононов во всех высокосимметричных точках зоны Бриллюэна являются положительными и положительны ли детерминант и все угловые миноры, построенные из компонент тензора упругих модулей (критерий устойчивости). Если критерий не удовлетворялся, в кристаллическую структуру добавлялись искажения, отвечавшие наименее устойчивому фонону в ее фононном спектре, и поиск основного состояния продолжался. Техника расчетов фононного спектра и тензора упругих модулей была аналогична описанной в работе [24].

3. Результаты расчетов

Расчеты фононного спектра в высокотемпературной фазе $P4/mmm$ титаната стронция подтвердили хорошо известный результат, что в нем существуют три типа неустойчивости: сегнетоэлектрическая неустойчивость, связанная с модой Γ_{15} в центре зоны Бриллюэна, и две структурные неустойчивости по отношению к поворотам кислородных октаэдров, описываемые модами R_{25} и M_3 на границе зоны Бриллюэна [24,25]. Поскольку неустойчивость моды в точке M мала, а при конденсации моды в точке R эта неустойчивость исчезает, мы не будем ее учитывать при поиске основного состояния. Расчеты показывают, что при низкой температуре в отсутствие деформаций структурой основного состояния SrTiO₃ является фаза $I4/mcm$.

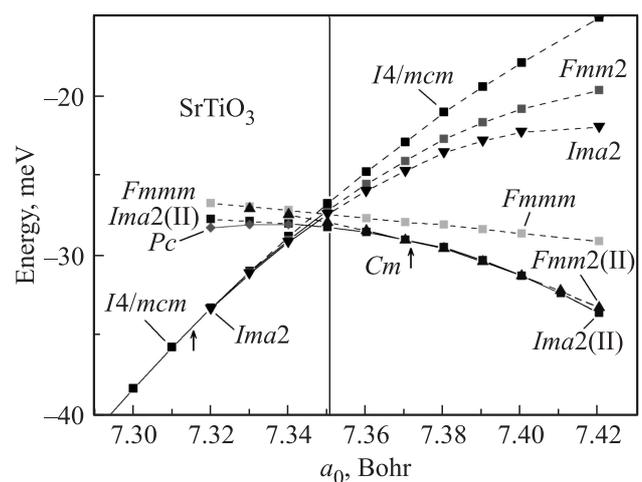


Рис. 1. Энергии различных фаз в пленке SrTiO₃, закрепленной на квадратной подложке с периодом a_0 . За начало отсчета принята энергия высокосимметричной фазы $P4/mmm$. Вертикальной линией отмечен параметр решетки кубического SrTiO₃. Короткими стрелками указаны параметры решетки, при которых частоты мягких оптических фононов обращаются в нуль.

Пространственные группы и параметр порядка в фазах, рассматриваемых в настоящей работе. (Первые три символа обозначают декартовы координаты вектора поляризации, последние три символа — повороты вокруг псевдокубических осей кристалла)

Пр. гр.	Параметр порядка
$I4/mcm$	$(000\ 00\phi)$
$I4cm$	$(00p\ 00\phi)$
$Fmm2$	$(p00\ 00\phi), (0p0\ 00\phi)$
$Ima2$	$(pp0\ 00\phi)$
$Fmmm$	$(000\ 0\phi0), (000\ \phi00)$
$Fmm2(II)$	$(p00\ 0\phi0), (0p0\ \phi00)$
$Ima2(II)$	$(pp0\ \phi\phi0)$
Cm	$(p_1p_20\ \phi_1\phi_20)$
$Fmm2(III)$	$(00p\ 0\phi0), (00p\ \phi00)$
Pc	$(p_1p_1p_3\ \phi_1\phi_1\phi_3)$

Для лучшего понимания влияния граничных условий типа fixed-stress на фазовые диаграммы рассмотрим сначала фазовые диаграммы для пленки $SrTiO_3$, закрепленной на квадратной подложке (граничные условия fixed-strain). Наши расчеты (рис. 1) показывают, что в этих условиях получается неожиданно сложная последовательность фаз основного состояния ($I4cm \rightarrow I4/mcm \rightarrow Ima2 \rightarrow Cm \rightarrow Fmm2(II) \rightarrow Ima2(II)$). Переход между фазами $I4cm$ и $I4/mcm$ происходит при $a_0 \approx 7.279$ Bohr и не показан на рисунке. При $a_0 \approx 7.316$ Bohr фаза $I4/mcm$ теряет устойчивость и переходит в фазу $Ima2$, в которой повороты октаэдров происходят вокруг псевдокубической оси $[001]$, а поляризация направлена вдоль $[110]$ (см. таблицу); эта фаза при всех значениях деформации имеет более низкую энергию по сравнению с фазой $Fmm2$, в которой повороты происходят вокруг той же оси, а поляризация направлена вдоль $[100]$. Переход между фазами $Ima2$ и Cm происходит при $a_0 \approx 7.345$ Bohr и является переходом первого рода (в точке перехода молярный объем двух фаз различается на 0.75%). Вблизи точки перехода фазу Cm можно рассматривать как слабо искаженную фазу $Ima2(II)$,² однако с увеличением a_0 вектор поляризации быстро поворачивается в плоскости от $[110]$ к $[100]$ и уже при $a_0 = 7.38$ Bohr основным состоянием становится фаза $Fmm2(II)$. В области $a_0 = 7.39-7.40$ Bohr энергия фазы $Fmm2(II)$ оказывается чуть ниже энергии фазы $Ima2(II)$ (примерно на 0.1 meV). Интересно, что обе фазы с наиболее низкими энергиями ($Fmm2(II)$ и $Ima2(II)$) в указанной области удовлетворяют критерию

² На это указывает неустойчивость фононного спектра фаз $Ima2(II)$ и $Fmm2(II)$ в области $a_0 = 7.35-7.37$ Bohr. Так, в фазе $Ima2(II)$ при $a_0 = 7.36-7.38$ Bohr собственный вектор неустойчивого фонона V_1 в точке Γ включает кроме полярных смещений еще и повороты октаэдров вокруг оси y , перпендикулярной направлению поляризации, а при $a_0 = 7.35$ Bohr неустойчивым оказывается фонон на границе зоны Бриллюэна, который описывает синфазные повороты октаэдров вокруг оси z (по типу фонона M_3 в кубической фазе). Частоты этих неустойчивых фононов составляют $\sim 10i$ cm⁻¹.

устойчивости (т.е. первая из них является устойчивой, а вторая — метастабильной), поэтому в этой области возможно сосуществование фаз, поляризация в которых направлена вдоль осей $[110]$ и $[100]$ псевдокубической ячейки. Это, в частности, позволяет объяснить, почему в пленках $SrTiO_3$, выращенных на подложках из $DyScO_3$, в двух различных экспериментах [17,20] наблюдались две разные ориентации поляризации, а также понять чувствительность поляризации к анизотропной деформации подложки. При $a_0 > 7.40$ Bohr основным состоянием становится фаза $Ima2(II)$.

В условиях постоянных напряжений (fixed-stress) последовательность фаз основного состояния, возникающих при сжатии или растяжении пленки, оказывается разной при двух способах приложения давления. Это следует из различия формул, используемых при расчете энтальпии. В случае $p \parallel [001]$ энтальпия вычисляется по формуле $H = E_{tot} + p_{[001]}V\epsilon_3$, где E_{tot} — полная энергия, $p_{[001]}$ — давление, V — объем примитивной ячейки, а ϵ_3 — компонента тензора деформации в обозначениях Фойгта, перпендикулярная пленке. При $p \parallel [110]$ энтальпия равна $H = E_{tot} + p_{[110]}V(\epsilon_1 + \epsilon_2)$, где ϵ_1 и ϵ_2 — компоненты тензора деформации в плоскости пленки.

Под действием приложенного напряжения симметрия высокотемпературной фазы $Pm\bar{3}m$ понижается до тетрагональной ($P4/mmm$), а при искажении низкотемпературной фазы $I4/mcm$ возможно образование двух структур, различающихся направлением оси поворотов октаэдров. Из-за заметной спонтанной деформации элементарной ячейки, возникающей при повороте октаэдров, более низкую энтальпию при сжатии в плоскости пленки имеет фаза $I4/mcm$, а при растяжении в плоскости пленки — фаза $Fmmm$ (рис. 2). В этой работе мы будем считать знак приложенного напряжения положительным при сжатии и отрицательным при растяжении. Поскольку при сжатии вдоль оси z происходит расширение пленки в плоскости xy , для упрощения сравнения результатов расчетов для двух способов создания напряжений мы использовали два разных направления горизонтальных осей на рис. 2. Деформация в плоскости пленок при максимальном значении давления ($|p| = 44.1$ kbar) составляет 2.13% при $p \parallel [001]$ и 1.85% при $p \parallel [110]$.

Область существования фазы $I4/mcm$ на фазовых диаграммах, показанных на рис. 2, ограничена смягчением сегнетоэлектрической моды A_{2u} (при сжатии в плоскости пленки) или сегнетоэлектрической моды E_u (при растяжении в плоскости пленки). При пересечении границ области существования (короткие стрелки на рис. 2) частоты соответствующих мод становятся мнимыми, а симметрия решетки понижается соответственно до $I4cm$ и $Ima2$.³ То же относится и к фазе $Fmmm$, в которой

³ Поскольку мода E_u двукратно вырождена, для нахождения основного состояния при сегнетоэлектрическом фазовом переходе из фазы $I4/mcm$ необходимо рассмотреть две структуры, описываемые двухкомпонентными параметрами порядка $(P, 0)$ и (P, P) , и выбрать среди них ту, которая характеризуется более низкой энтальпией.

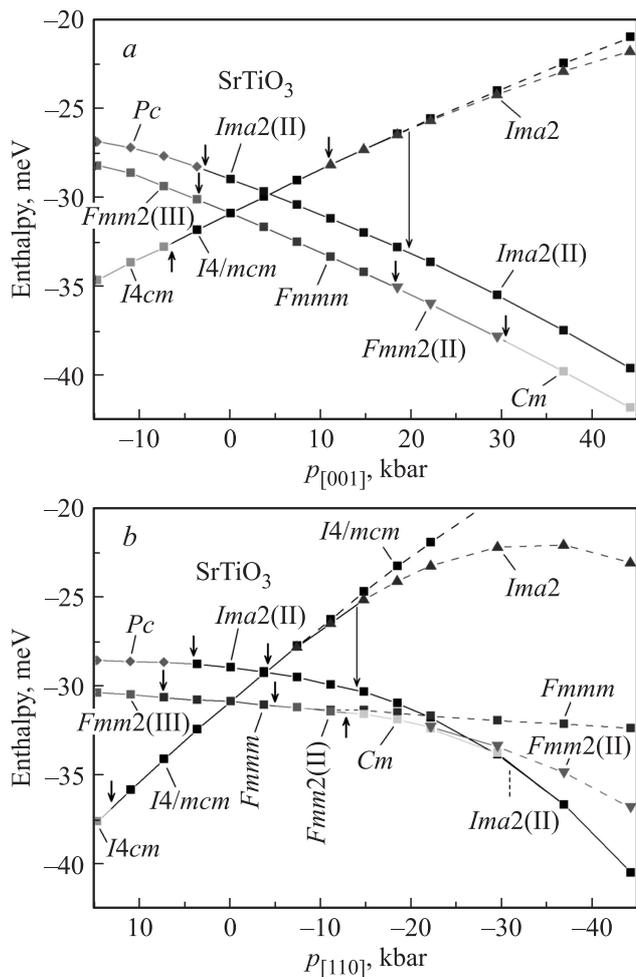


Рис. 2. Энтальпии различных фаз в пленке SrTiO₃, подвергнутой одноосному сжатию вдоль оси *z* (а) и двuosному растяжению в плоскости *xy* (б). За начало отсчета принята энтальпия высокосимметричной фазы *P4/mmm*. Короткими стрелками указаны давления, при которых частоты мягких оптических фононов обращаются в нуль. Длинными вертикальными линиями со стрелкой показано направление релаксации структуры, происходящей в результате потери устойчивости метастабильной фазы. Сплошные линии, соединяющие точки, относятся к равновесным и метастабильным фазам, штриховые линии указывают на неустойчивость фаз.

смягчение моды *B_{1u}* при сжатии в плоскости пленки приводит к появлению фазы *Fmm2(III)*, поляризованной вдоль оси *z*, а смягчение моды *B_{3u}* при растяжении в плоскости пленки приводит к фазе *Fmm2(II)*, поляризованной вдоль оси *x* (считается, что повороты октаэдров в обеих фазах происходят вокруг оси *y*). Отметим, что для двух рассмотренных способов создания напряжений значения давлений, при которых происходят фазовые переходы, сильно различаются. Так, для перехода *I4/mcm*–*I4cm* давление перехода равно $p_{[001]} = -6.5$ kbar и $p_{[110]} = +13.1$ kbar.

Из двух возможных решений (пр.гр. *Fmm2* и *Ima2*) более низкую энтальпию имела фаза *Ima2*.

Если при сжатии пленки SrTiO₃ в плоскости наблюдается только один фазовый переход *I4/mcm*–*I4cm*, то в области растягивающих напряжений последовательность основных состояний оказывается намного более сложной. Расчеты фононных спектров в фазе *Fmmm* показывают, что с ростом растягивающих напряжений смягчается не только полярная мода *B_{3u}*, которая при давлении $p_{[110]} = -4.9$ kbar или $p_{[001]} = +18.2$ kbar приводит к переходу в полярную фазу *Fmm2(II)*, но и полярная мода *B_{2u}*, которая при дальнейшем увеличении давления (соответственно при -12.7 или $+30.3$ kbar) вызывает переход в фазу *Cm*, в которой поляризация повернута в плоскости *xy*. Изменение двух компонент спонтанной поляризации при изменении давления для обоих способов создания напряжений показано на рис. 3. На этом рисунке хорошо видны изменения поляризации при фазовых переходах *Fmmm* → *Fmm2(II)* и *Fmm2(II)* → *Cm*, а также то, что при переходе *Cm* → *Ima2(II)* вектор поляризации скачком изменяется от состояния $P_x \neq P_y$ в фазе *Cm* к состоянию $P_x = P_y$, характерному для фазы *Ima2(II)*. Кроме того, из сравнения значений поляризации при двух способах создания напряжений следует, что при двuosном растяжении величина поляризации оказывается примерно в 2.5 раза выше, чем при одноосном сжатии (при близкой достигаемой деформации пленки в плоскости). При сжатии пленки вдоль оси *z* фаза *Cm* остается основным состоянием по крайней мере до 45 kbar (рис. 2, а).

Анализ зависимостей частот мягких мод в основных состояниях SrTiO₃ при изменении давления в условиях постоянных напряжений (рис. 4) обнаруживает ряд неизвестных ранее особенностей. Так, на границе *I4/mcm*–*I4cm* при $p \parallel [110]$ значения давлений, при которых экстраполированные квадраты частот мягких мод

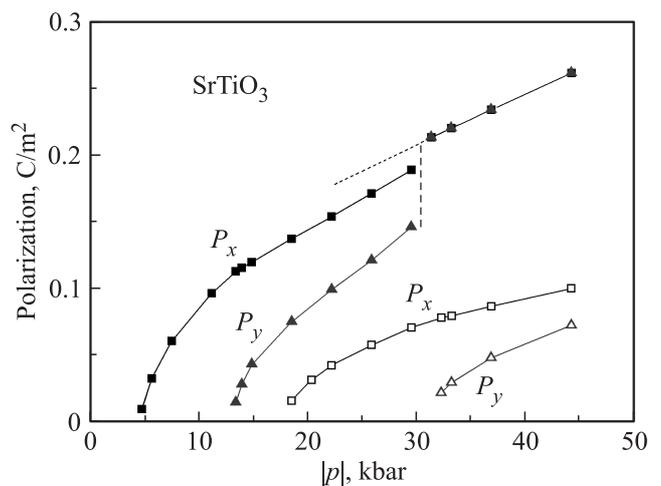


Рис. 3. Компоненты поляризации как функции приложенного давления при двух способах создания механических напряжений. Закрашенными символами показаны данные для $p \parallel [110]$, незакрашенными символами — для $p \parallel [001]$. Точечной линией показана зависимость поляризации от давления в фазе *Ima2(II)*.

с двух сторон перехода обращаются в нуль, различаются на 0.76 kbar. В случае $p \parallel [001]$ разность этих давлений оказывается заметно выше и составляет 1.88 kbar. Это означает, что фазовый переход $I4/mcm-I4cm$ в обоих случаях является переходом первого рода. Аналогичные явления наблюдаются в области перехода $Fmmm-Fmm2(II)$ (ширина гистерезисной области равна 0.48 kbar при $p \parallel [110]$ и 0.41 kbar при $p \parallel [001]$) и в области перехода $Fmm2(II)-Cm$ (ширина гистерезисной области равна 0.39 kbar при $p \parallel [110]$ и 0.62 kbar при $p \parallel [001]$).

Четвертым по счету и самым необычным оказывается переход $Cm \rightarrow Ima2(II)$, наблюдаемый при двусосном растяжении пленки. Как следует из рис. 3, поляризация при этом переходе изменяется скачком, что свидетельствует в пользу перехода первого рода. Это согласуется с тем, что в районе этого перехода отсутствует какое-либо критическое смягчение мод с обеих сторон перехода (рис. 4). Интересно, что при давлении ниже давления перехода обе структуры (Cm и $Ima2(II)$) удовлетворяют критерию устойчивости, т.е. фаза $Ima2(II)$, имеющая в этой области давлений более высокую энтальпию, является метастабильной. Мы связываем обсуждаемый переход с „соскальзыванием“ структуры, которое происходит, когда энтальпия фазы $Ima2(II)$ становится ниже энтальпии фазы Cm (благодаря схожести структур высота потенциального барьера, разделяющего эти фазы, мала).

Представляет интерес обсудить и цепочку фазовых превращений, происходящих на ветви метастабильной в области растягивающих напряжений фазы $I4/mcm$.⁴ Расчеты фоновых спектров в фазе $I4/mcm$ показывают, что с ростом растягивающих напряжений смягчается не только мода E_u , но и мода E_g , которая при переходе в фазу $Ima2$ при -4.1 kbar расщепляется на две компоненты (рис. 5). При давлении -13.8 kbar частота одной из ее компонент обращается в нуль. Добавление в структуру $Ima2$ искажений, соответствующих этой неустойчивой моде, приводит к релаксации структуры в фазу, которая имеет ту же пространственную группу, но характеризуется другой системой поворотов октаэдров. Это — уже знакомая нам фаза $Ima2(II)$, которая получается при растяжении пленки по цепочке $I4/mcm \rightarrow Fmmm \rightarrow Fmm2(II) \rightarrow Cm \rightarrow Ima2(II)$. Поскольку мода E_g генетически происходит из моды R_{25} кубического $SrTiO_3$, то причиной фазового перехода при -13.8 kbar является структурная неустойчивость, в результате которой направление оси поворотов октаэдров скачком меняется от направления, перпендикулярного плоскости пленки в $Ima2$, на направление вдоль полярной оси в $Ima2(II)$ (направление псевдокубической оси $[110]$). Необычно здесь то, что релаксация структуры $Ima2$ через промежуточную фазу Cc приводит к метастабильной фазе $Ima2(II)$, а не к основному состоянию (фазе Cm согласно рис. 2, b).

Аналогичные явления наблюдаются в пленках $SrTiO_3$ и при их одноосном сжатии до $p_{[001]} = +19.7$ kbar

⁴ В принципе, наблюдать эти фазы можно охладив пленку при сжимающих напряжениях, а затем изменив знак напряжений.

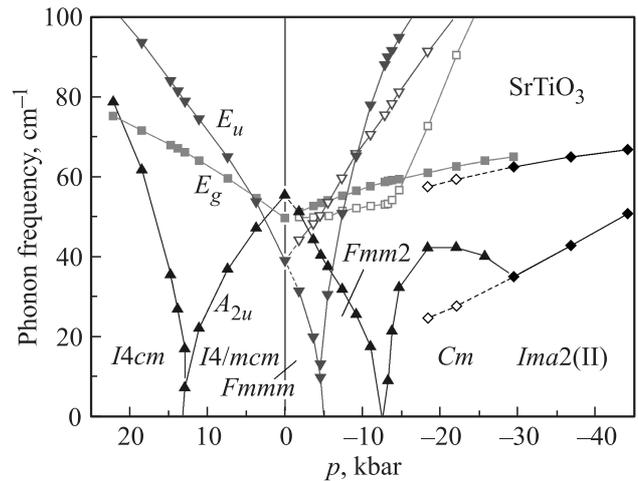


Рис. 4. Частоты низкоэнергичных фононов в структурах, отвечающих основному состоянию, в зависимости от давления в плоскости пленки ($p \parallel [110]$). Штриховыми линиями показано поведение частот в метастабильной фазе $Ima2(II)$, сосуществующей с основным состоянием Cm .

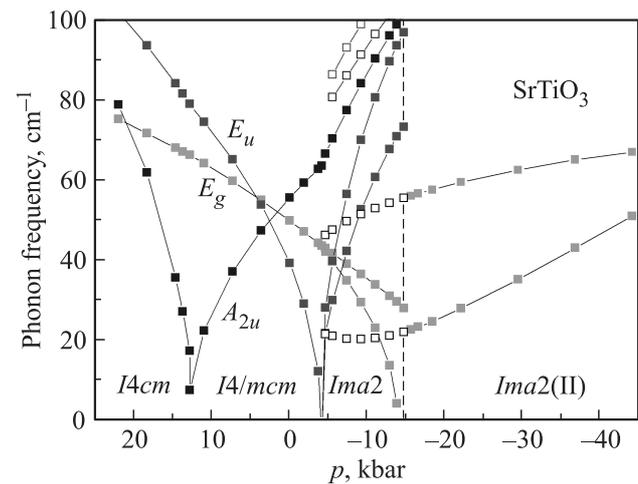


Рис. 5. Частоты низкоэнергичных фононов в устойчивых ($I4cm$, $I4/mcm$) и метастабильных ($Ima2$, $Ima2(II)$) фазах, возникающих при напряжении пленки $p \parallel [110]$. Незакрашенными символами показаны частоты в фазе $Ima2(II)$, получаемые при уменьшении двусосного растяжения.

(рис. 2, a). При этом структура $Ima2$, которая становится неустойчивой выше этого давления, также релаксирует в метастабильную фазу $Ima2(II)$, а не в фазу основного состояния ($Fmm2(II)$ или Cm).

Интересным оказывается также поведение частоты мягкой моды в фазе $Ima2(II)$ при изменении величины растягивающих напряжений. Как следует из рис. 5, при изоструктурном фазовом переходе $Ima2-Ima2(II)$ частоты большинства мод меняются скачком (штриховые линии на рисунке), а частота мягкой моды при приближении к фазовой границе со стороны фазы $Ima2(II)$ не стремится к нулю. Это означает, что рассматриваемый фазовый переход является переходом первого рода.

Об этом же свидетельствует и возможность сохранения устойчивости фазы *Ima2*(II) при плавном уменьшении растягивающих напряжений (незакрашенные точки на рис. 5). Таким образом, на рассматриваемой ветви фазовой диаграммы возникает широкий гистерезис в области давлений от -4.1 до -13.8 kbar.⁵ В области гистерезиса обе фазы — *Ima2* и *Ima2*(II) — удовлетворяют критерию устойчивости, что с учетом значений их энтальпий (рис. 2, *b*) означает, что обе фазы являются метастабильными, причем из них более низкую энтальпию имеет фаза *Ima2*(II). Необычность рассматриваемой цепочки превращений $I4/mcm \rightarrow Ima2 \rightarrow Ima2(II)$ состоит в том, что фазовый переход при $p_{[110]} = -4.1$ kbar происходит из неполярной в метастабильную полярную фазу, которая переходит в изоструктурную ей другую метастабильную полярную фазу при более высоком давлении (-13.8 kbar).

Свойства полярных фаз, сосуществующих в обсуждаемой гистерезисной области, существенно различаются. Так, при давлении $p_{[110]} = -11$ kbar значения спонтанной поляризации составляют 0.128 C/m² в фазе *Ima2*, 0.182 C/m² в фазе *Ima2*(II) и 0.096 C/m² в равновесной фазе *Fmm2*(II). Ширина запрещенной зоны, рассчитанная в приближении LDA, равна 1.795 eV в фазе *Fmm2*(II), 1.825 eV в фазе *Ima2* и 1.861 eV в фазе *Ima2*(II).

4. Обсуждение

Для начала сопоставим фазовые диаграммы, полученные в настоящей работе для закрепленной на квадратной подложке пленки SrTiO₃ (условия fixed-strain), с результатами предыдущих исследований.

При сжимающей деформации результаты настоящей работы и работ [4,17,18] находятся в хорошем согласии друг с другом, отличаясь только значениями деформаций, при которых происходит переход $I4/mcm-I4cm$. Это неудивительно, принимая во внимание различие в наборах материальных констант в феноменологических моделях и различие в технике расчетов и схемах построения псевдопотенциалов в расчетах из первых принципов. Расхождение найденных в настоящей работе значений a_0 , при которых экстраполированные значения квадратов частот мягких мод с двух сторон обсуждаемого перехода обращаются в нуль, составляет всего 0.00024 Bohr, что указывает на то, что этот переход близок к переходам второго рода.

В области растягивающих деформаций результаты настоящих и предшествующих расчетов различаются намного сильнее. В феноменологической модели [4] в растянутых пленках при всех значениях деформации поляризация направлена вдоль $\langle 100 \rangle$, так что найденные нами решения *Ima2*, *Ima2*(II) и *Sm* отсутствуют. В феноменологической модели [17]

⁵ Устойчивость метастабильной фазы *Ima2*(II) сохраняется до давления $+4.1$ kbar, выше которого она переходит в фазу *Pc*.

показано, что фазы *Ima2* и *Ima2*(II) появляются при низком значении коэффициента α_{12} при инварианте $(P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2)$, причем фаза *Ima2* устойчива только в узкой области отрицательных деформаций. Обе эти фазы исчезают при увеличении α_{12} (получающееся при этом решение согласуется с [4]), а фаза *Sm* не возникает ни при каком значении α_{12} . Оптимальное значение константы α_{12} , при которой предсказания феноменологической модели наиболее близки к эксперименту, было найдено в [22]. В модели фазового поля [23] при $T \rightarrow 0$ отсутствует фаза *Ima2* и неясно, может ли найденное авторами решение *Sm* в области сильных растяжений быть ассоциировано с фазой *Ima2*(II). Наши результаты не согласуются также и с данными феноменологической модели [21], в которой использовался свой набор материальных констант. Согласно этой работе, при увеличении a_0 основное состояние меняется в последовательности $P4mm \rightarrow I4cm \rightarrow I4/mcm \rightarrow Ima2 \rightarrow Fmm2(II) \rightarrow Sm \rightarrow Ima2(II) \rightarrow Amm2$, тогда как наши расчеты предсказывают последовательность $I4cm \rightarrow I4/mcm \rightarrow Ima2 \rightarrow Sm \rightarrow Fmm2(II) \rightarrow Ima2(II)$ и то, что фазы *P4mm* и *Amm2* ни при каких деформациях не становятся основным состоянием. Что касается сравнения с расчетами из первых принципов, в которых учитывались оба параметра порядка [18], то в цитируемой работе области существования фаз *Ima2* и *Ima2*(II) разделены промежуточной фазой *Fmm2*(II). В наших расчетах последовательность фаз основного состояния в растянутых пленках отличается от данных [18] тем, что в нашем случае переход между фазами *Ima2* и *Sm* происходит скачком, а фаза *Fmm2*(II) оказывается основным состоянием лишь в узкой области деформаций, разделяющей фазы *Sm* и *Ima2*(II) (рис. 1).

Рассмотрим теперь, чем отличаются фазовые диаграммы, полученные в условиях постоянных напряжений (fixed-stress) при двух способах приложения внешнего давления, от рассмотренных выше диаграмм, полученных в условиях постоянных деформаций (fixed-strain).

При двuosном сжатии пленки ($p \parallel [110]$) давления переходов $I4cm-I4/mcm$ и $I4/mcm-Ima2$ довольно хорошо (с точностью $0.3-0.6$ kbar) согласуются со значениями внутреннего давления в зажатой на квадратной подложке пленке в точках переходов. Однако при двuosном растяжении фазовые диаграммы различаются намного сильнее (ср. рис. 1 и 2, *b*). Это связано с тем, что при растяжении энергетически более выгодными становятся фазы *Fmm2*(II), *Ima2*(II) и *Sm*, в которых спонтанная деформация, вызываемая поляризацией и поворотами октаэдров, лежит в плоскости пленки. При невысоких давлениях наиболее выгодной оказывается конфигурация, в которой две указанные компоненты деформации перпендикулярны друг другу, а при высоких давлениях — когда они параллельны друг другу и направлены вдоль псевдокубической оси [110]. Из-за дополнительного вклада в энтальпию, пропорционального величине

$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -p_{[110]}S^{(2D)}$ (здесь „двумерная“ упругая податливость $S^{(2D)}$ определяется суммой $S_{11} + S_{22} + 2S_{12}$ компонент тензора упругой податливости в обозначениях Фойгта), фаза с наибольшим значением $S^{(2D)}$ характеризуется самым быстрым уменьшением энтальпии с ростом давления и, таким образом, асимптотически оказывается наиболее устойчивой. Такой фазой в рассматриваемом случае является фаза $Ima2(II)$.

При одноосном напряжении ($p \parallel [001]$) энергетически более выгодными должны быть фазы, в которых спонтанная деформация направлена вдоль оси z (в условиях растяжения), или фазы, в которых спонтанная деформация лежит в плоскости пленки (в условиях сжатия). Однако следует заметить, что условия возникновения фазовых переходов при одноосном напряжении существенно отличаются от условий в случае двuosных напряжений. Так, параметр решетки a_0 , при котором происходит переход $I4/mcm - I4cm$, составляет 7.2785 Bohr при $p \parallel [110]$ и 7.3018 Bohr при $p \parallel [001]$. Это приводит к уменьшению давления перехода в фазу $I4cm$ и сильноному увеличению давлений переходов в фазы $Fmm2(II)$ и Cm . Поскольку дополнительный вклад в энтальпию при $p \parallel [001]$ пропорционален величине $\varepsilon_3 = -p_{[001]}S_{33}$, то асимптотически наиболее устойчивой теперь становится фаза с наибольшим значением S_{33} . Такой фазой также является фаза $Ima2(II)$, однако из-за того, что при одноосном сжатии давление перехода в эту фазу достаточно велико (~ 85 kbar), в рассматриваемой нами области давлений она не является основным состоянием (рис. 2, а).

Как мы видели, переход от условий постоянной деформации к условиям постоянных напряжений вызывает изменение рода фазовых переходов: они становятся переходами первого рода, причем величина гистерезиса зависит от способа создания напряжений. Мы связываем изменение рода перехода с хорошо известной перенормировкой коэффициентов при инвариантах четвертой степени в разложении Ландау за счет электрострикции, в результате которой переходы второго рода могут стать переходами первого рода. То, что параметры решетки (а также положения атомов) вблизи точек фазовых переходов при двух различных способах приложения давления существенно различаются, позволяет понять, почему величина гистерезиса вблизи этих точек зависит от способа создания напряжений. Кроме того, сам факт появления переходов первого рода означает, что описание свойств $SrTiO_3$ в рамках феноменологического подхода требует учета в разложении термодинамического потенциала более высоких степеней параметров порядка.

Наиболее интересным результатом настоящей работы является обнаружение метастабильных фаз и фазовых переходов между ними в напряженных пленках $SrTiO_3$. Мы считаем, что причиной возникновения этих явлений является конкуренция неустойчивостей в этом материале.

В первых расчетах из первых принципов, в которых не учитывались структурные искажения [13–15], эти

явления отсутствовали. Расчеты предсказывали только переходы второго рода из фазы $P4/mmm$ в фазу $P4mm$ при сжатии пленки в плоскости и в фазу $Amm2$ при ее растяжении. По данным наших расчетов без учета структурных искажений, при $p = 0$ наиболее устойчива фаза $R3m$ [24], а при двuosной деформации она через фазу Cm переходит соответственно в фазы $P4mm$ (при $a_0 \approx 7.341$ Bohr) или $Amm2$ (при $a_0 \approx 7.361$ Bohr).⁶ При этом какие-либо признаки метастабильности отсутствуют.

При учете двух типов неустойчивости метастабильные состояния появляются уже в условиях постоянной деформации. Это справедливо для фаз $Fmm2(II)$ и $Ima2(II)$ в области $a_0 = 7.39 - 7.40$ Bohr, а также для фазы Pc , в которую релаксирует неустойчивая в области $a_0 = 7.32 - 7.34$ Bohr фаза $Ima2(II)$ в результате конденсации двух неустойчивых фононов в центре и на краю зоны Бриллюэна (энергия фазы Pc заметно выше энергии фаз основного состояния $I4/mcm$ или $Ima2$, рис. 1). Определенные признаки метастабильности наблюдаются также в области $a_0 = 7.35 - 7.37$ Bohr: в результате релаксации неустойчивых в этой области фаз $Ima2(II)$ и $Fmm2(II)$ в ней появляется несколько различных решений с симметрией Cm и разной ориентацией вектора поляризации, которые удовлетворяют критерию устойчивости. При $a_0 = 7.42 - 7.44$ Bohr признаки метастабильности отсутствуют.

Особенно большое число метастабильных фаз в $SrTiO_3$ появляется в условиях постоянных напряжений. В этих условиях большинство фаз, энтальпия которых выше энтальпии основного состояния и которые в условиях постоянной деформации были просто неустойчивыми, становятся метастабильными (на рис. 2 точки, относящиеся к таким фазам, соединены сплошными линиями). Анализ показывает, что в метастабильных фазах картина поворотов октаэдров существенно отличается от картины поворотов в основном состоянии. Например, в фазе $Ima2$ в области растягивающих напряжений переход из метастабильного в основное состояние требует изменения направления оси поворотов октаэдров от $[001]$ к $[110]$, а для фаз Pc и $Fmmm$ в области сжимающих напряжений — поворота от $[11x]$ к $[001]$ и от $[010]$ к $[001]$ соответственно. Это позволяет предположить, что каждой полярной фазе отвечает своя оптимальная картина поворотов октаэдров, которая стабилизирует эту структуру и создает потенциальный барьер, не позволяющий ей легко перестраиваться в другую структуру. Так, высота барьера, который разделяет фазы $Ima2$ и $Ima2(II)$ (которые могут переходить друг в друга через промежуточную фазу $Amm2$), составляет ~ 24 meV при $p_{[110]} = -11$ kbar. Ослабление эффектов метастабильности в эпитаксиально зажатых на квадратной подложке

⁶ Появление зазора между полярными фазами $P4mm$ и $Amm2$ характерно для расчетов, в которых теоретический параметр решетки в кубическом $SrTiO_3$ составлял $a_0 = 7.27 - 7.285$ Bohr [13–15]. В работе [26], в которой $a_0 = 7.303$ Bohr, фазой с наименьшей энергией при $p = 0$ уже была фаза $R3m$. Используемые в настоящей работе псевдопотенциалы и схема расчетов дают значение $a_0 = 7.3506$ Bohr, наиболее близкое к эксперименту ($a_0 = 7.379$ Bohr при 300 K).

пленках, в которых спонтанная деформация не может полностью проявиться, подтверждает это объяснение. Тем не менее конкуренция спонтанных деформаций, сопровождающих появление поляризации и поворотов октаэдров, проявляется даже в эпитаксиально зажатых пленках.

Следствием появления метастабильности в системах с конкурирующими неустойчивостями оказывается принципиальная невозможность в определенных ситуациях установить, является ли найденное решение основным состоянием системы или всего лишь метастабильным состоянием. Как показано в настоящей работе, подход, используемый в большинстве работ по исследованию фазовых переходов из первых принципов (согласно которому основное состояние находится путем последовательного приближения к структуре, удовлетворяющей сформулированным выше критериям устойчивости), часто приводит только к метастабильным состояниям. Найти основное состояние удается, только полностью исследовав всю фазовую диаграмму и все переходы между фазами. Облегчить анализ однако можно изучая фазовые диаграммы в условиях постоянной деформации.

Нетрудно видеть, что существование метастабильных явлений приводит к возникновению на фазовых диаграммах областей бистабильности — сосуществования устойчивой и одной или нескольких метастабильных полярных фаз. Обсудим одну интересную возможность использования этой бистабильности. Полученная на ветви $I4cm-I4/mcm-Ima2$ последовательность фаз в растянутых пленках SrTiO₃ (рис. 2, *b*) позволяет предложить еще одно возможное применение таких пленок — создание на их основе энергонезависимой памяти с изменением фазового состояния (phase change memory). Действительно, создав путем приложения определенной последовательности напряжений при охлаждении пленки в ней однородное метастабильное состояние в области гистерезиса (фазу $Ima2$), на поверхности пленки можно путем локального оптического нагрева создавать участки равновесной ($Fmm2(II)$, Cm) или метастабильной ($Ima2(II)$) фаз. Из-за бистабильности рассматриваемой системы оба состояния могут довольно долго сосуществовать при низких температурах, а контраст в оптических свойствах разных фаз может быть использован для бесконтактного считывания записанной информации. Стирание информации при этом легко осуществить, нагревая образец при снятом механическом напряжении в пленке.

5. Заключение

Проведенный в настоящей работе анализ фазовых диаграмм пленок SrTiO₃ из первых принципов обнаружил ряд новых явлений, которые до сих пор оставались незамеченными. Прежде всего, это переходы первого рода и эффекты метастабильности, которые становятся особенно заметными при граничных условиях типа постоянных напряжений. Мы показали, что причиной появления этих

эффектов является существование в рассматриваемом материале конкурирующих неустойчивостей. Это дает основание предполагать, что аналогичные явления могут возникать и в других сегнетоэлектриках с конкурирующими неустойчивостями типа NaNbO₃ и BiFeO₃. Эти же эффекты могут оказаться важными и для понимания явления антисегнетоэлектричества. Что касается результатов конкретно для SrTiO₃, то, очевидно, описание его свойств в рамках феноменологического подхода требует учета инвариантов более высокой степени в разложении Ландау и, похоже, результаты более ранних исследований в рамках указанного подхода нуждаются в повторном анализе.

Список литературы

- [1] A. Rogalski. Infrared Detectors. 2nd ed. CRC Press, Taylor and Francis Group (2011). 876 p.
- [2] Strained Silicon Heterostructures: Materials and Devices / Eds C.K. Maiti, N.B. Chakrabarti, S.K. Ray. The Institution of Electrical Engineers, London, UK (2001). 508 p.
- [3] Pseudomorphic HEMT Technology and Applications / Eds R.L. Ross, S.P. Svensson, P. Lugli. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1996). 350 p.
- [4] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, N. Setter. Phys. Rev. B **61**, R825 (2000).
- [5] 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. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. Nature **430**, 758 (2004).
- [6] C.J. Fennie, K.M. Rabe. Phys. Rev. Lett. **97**, 267 602 (2006).
- [7] E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska. Phys. Stat. Solidi B **244**, 3660 (2007).
- [8] A.R. Akbarzadeh, L. Bellaiche, J. Iñiguez, D. Vanderbilt. Appl. Phys. Lett. **90**, 242 918 (2007).
- [9] M.P. Warusawithana, C. Cen, C.R. Sleasman, J.C. Woicik, Y. Li, L.F. Kourkoutis, J.A. Klug, H. Li, P. Ryan, L.-P. Wang, M. Bedzyk, D.A. Muller, L.-Q. Chen, J. Levy, D.G. Schlom. Science **324**, 367 (2009).
- [10] A.N. Morozovska, Y. Gu, V.V. Khist, M.D. Glinchuk, L.-Q. Chen, V. Gopalan, E.A. Eliseev. Phys. Rev. B **87**, 134 102 (2013).
- [11] J.C. Woicik, E.L. Shirley, C.S. Hellberg, K.E. Andersen, S. Sambasivan, D.A. Fischer, B.D. Chapman, E.A. Stern, P. Ryan, D.L. Ederer, H. Li. Phys. Rev. B **75**, 140 103 (2007).
- [12] H. Uwe, T. Sakudo. Phys. Rev. B **13**, 271 (1976).
- [13] A. Antons, J.B. Neaton, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **71**, 024 102 (2005).
- [14] O. Diéguez, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **72**, 144 101 (2005).
- [15] T. Hashimoto, T. Nishimatsu, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, A. Sasaki, Y. Ikeda. Jap. J. Appl. Phys. **44**, 7134 (2005).
- [16] A. Vasudevarao, A. Kumar, L. Tian, J.H. Haeni, Y.L. Li, C.-J. Eklund, Q.X. Jia, R. Uecker, P. Reiche, K.M. Rabe, L.Q. Chen, D.G. Schlom, V. Gopalan. Phys. Rev. Lett. **97**, 257 602 (2006).
- [17] Y.L. Li, S. Choudhury, J.H. Haeni, M. D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H.Z. Ma, J. Levy, V. Gopalan, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, Q.X. Jia, L.Q. Chen. Phys. Rev. B **73**, 184 112 (2006).

- [18] C.-H. Lin, C.-M. Huang, G.Y. Guo. *J. Appl. Phys.* **100**, 084 104 (2006).
- [19] A. Vasudevarao, S. Denev, M.D. Biegalski, Y. Li, L.-Q. Chen, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, V. Gopalan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192 902 (2008).
- [20] M.D. Biegalski, E. Vlahos, G. Sheng, Y.L. Li, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, V. Gopalan, D.G. Schlom, S. Trolier-McKinstry. *Phys. Rev. B* **79**, 224 117 (2009).
- [21] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов. *ФТТ* **51**, 972 (2009).
- [22] G. Sheng, Y.L. Li, J.X. Zhang, S. Choudhury, Q.X. Jia, V. Gopalan, D.G. Schlom, Z.K. Liu, L.Q. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 232 902 (2010).
- [23] G. Sheng, Y.L. Li, J.X. Zhang, S. Choudhury, Q.X. Jia, V. Gopalan, D.G. Schlom, Z.K. Liu, L.Q. Chen. *J. Appl. Phys.* **108**, 084 113 (2010).
- [24] А.И. Лебедев. *ФТТ* **51**, 341 (2009).
- [25] C. LaSota, C.-Z. Wang, R. Yu, H. Krakauer. *Ferroelectrics* **194**, 109 (1997).
- [26] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **49**, 5828 (1994).