

Математическое моделирование физических процессов

Научная статья

УДК 538.913

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18402>

РАЗРАБОТКА УПРУГОЙ МОДЕЛИ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ЦИРКОНАТА СВИНЦА С УЧЕТОМ ПРИИНТЕРФЕЙСНЫХ МИКРОСКРУЧИВАНИЙ

И. В. Хлюпин , В. Р. Мешков, Д. А. Соколова, Р. Г. Бурковский

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

 hlyupin.iv@yandex.ru

Аннотация. Цель работы – построение модели для описания микроскопических скручиваний в эпитаксиальных тонких пленках на основе цирконата свинца $PbZrO_3$. Модель описывает эпитаксиальный контакт пленки с подложкой и условия механической совместимости доменов, вклады от псевдополяризации, упругих и домен-доменных взаимодействий, а также вклад от аналога электрострикции в сегнетоэлектрических материалах. Оптимизация значений параметров осуществлялась через минимизацию свободной энергии при варьировании величины упругих смещений и векторов псевдополяризации. Полученные результаты качественно воспроизвели часть экспериментальных наблюдений по стыковке доменов в изучаемых пленках, а именно – изменение микроскопических скручиваний в области доменных стенок при удалении эпитаксиальной структуры от ее подложки.

Ключевые слова: антисегнетоэлектрик, эпитаксиальная тонкая пленка, псевдополяризация, свободная энергия, метод градиентного спуска

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №20-72-10126).

Для цитирования: Хлюпин И. В., Мешков В. Р., Соколова Д. А., Бурковский Р. Г. Разработка упругой модели эпитаксиальной тонкой пленки цирконата свинца с учетом приинтерфейсных микроскручиваний // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 4. С. 21–33. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18402>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18402>

DEVELOPMENT OF AN ELASTIC MODEL FOR THE EPITAXIAL THIN FILM OF LEAD ZIRCONATE CONSIDERING INTERFACIAL MICRO-TWISTS

I. V. Khlyupin , V. R. Meshkov, D. A. Sokolova, R. G. Burkovsky

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

 hlyupin.iv@yandex.ru

Abstract. The aim of this work was to develop a model to describe some microscopic phenomena in the epitaxial thin films based on lead zirconate $PbZrO_3$. The model takes into

account the epitaxial contact of the film with the substrate and conditions for mechanical compatibility of the domains. It includes contributions from pseudopolarization, elastic and domain-domain interactions as well as a contribution analogous to electrostriction in ferroelectric materials. The parameter optimization has been performed through free energy minimization with varying the magnitudes of elastic displacements and the pseudopolarization vectors. The results obtained qualitatively reproduced a part of the experimental observations on the domain matching in the thin films, to be exact, the change in microscopic twisting in the domain wall regions when removing the epitaxial structure away from the substrate.

Keywords: antiferroelectrics, epitaxial thin films, pseudopolarization, free energy, gradient descent method

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Project No. 20-72-10126).

For citation: Khlyupin I. V., Meshkov V. R., Sokolova D. A., Burkovsky R. G., Development of an elastic model for the epitaxial thin film of lead zirconate considering interfacial micro-twists, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (4) (2025) 21–33. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18402>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Антисегнетоэлектрики — это кристаллические соединения, в которых наблюдается антипараллельное ориентирование электрических дипольных моментов соседствующих ионов (в определенном интервале температур). Сегнетоэлектрики — это кристаллические соединения, в которых наблюдается спонтанная поляризация даже в отсутствие внешнего электрического поля. Эти два типа материалов во многом родственны, но на данный момент первые относятся к менее изученным. Однако уже сейчас антисегнетоэлектрики находят практическое применение, например, при производстве конденсаторов в качестве диэлектриков. Антисегнетоэлектрики близки к использованию в других областях: активно изучается возможность их применения для хранения данных и запасания энергии [1 – 4].

Особые свойства указанных материалов двух типов обусловлены их доменной структурой. В случае сегнетоэлектриков доменом называют область, в пределах которой наблюдается однородное упорядочение дипольных моментов элементарных ячеек. Наличие в элементарной ячейке нескомпенсированного электрического дипольного момента приводит к появлению макроскопической поляризации. Что касается антисегнетоэлектриков, то домены уже не удается охарактеризовать только через поляризацию и приходится вводить дополнительную характеристику — антиполяризацию [5]. Последняя подразумевает противоположно направленную поляризацию в соседних элементарных ячейках, приводящую к нулевой макроскопической поляризации.

На сегодняшний день существует много различных моделей для описания свойств монокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков [5 – 10]. В основе большинства из них лежит феноменологическая теория Ландау. Для описания свободной энергии антисегнетоэлектриков, в качестве параметров порядка используются поляризация и антиполяризация, а также деформация кристаллической решетки [5].

Однако моделей, согласующихся с экспериментальными наблюдениями взаимодействия доменов в тонких пленках антисегнетоэлектриков, в настоящий момент не существует. Тенденции в разработке электронных устройств говорят о необходимости изучения тонкопленочных эпитаксиальных структур для возможности предсказывать свойства наноразмерных структур и снижать количество дорогостоящих экспериментов. Создание таких моделей может служить подспорьем в трактовке сложных явлений, характерных для тонких эпитаксиальных структур антисегнетоэлектриков [6, 11 – 13], а значит построение таких моделей является актуальной задачей.



В недавней работе по изучению эпитаксиальной тонкой пленки PbZrO_3 [12] было экспериментально зафиксировано уширение сверхструктурных дифракционных рефлексов. Этот эффект не наблюдался ранее; авторы работы объяснили его тем, что связь с подложкой препятствует установлению условий механической совместимости доменов в пленке – появляются приинтерфейсные микроскручивания.

Указанное экспериментальное изучение эпитаксиальной тонкой пленки цирконата свинца послужило отправной точкой для данной работы.

Цели настоящего исследования – построить модель микроструктурных явлений в эпитаксиальной тонкой пленке цирконата свинца для анализа влияния подложки на сосуществование доменов, оценить применимость предложенной модели через воспроизведение экспериментальных наблюдений.

В основу модели легла феноменологическая теория фазовых переходов Ландау. При этом мы рассматривали кристалл PbZrO_3 в контексте сегнетоупругих искажений, происходящих в его структуре; модель оперирует введенным нами вспомогательным параметром порядка – псевдополяризацией. Данный параметр используется вместо применявшегося ранее параметра антиполяризации для упрощения модели: она соответствует доменным структурам более высокого уровня. Если определенное направление антиполяризации соответствует направлениям ионных сдвигов в доменах PbZrO_3 , то определенное направление псевдополяризации соответствует агломерациям доменов с практически одинаковым тензором спонтанной деформации. Такой подход более удобен, когда рассматриваются только эффекты упругости.

Оптимальные параметры модели подбирались таким образом, чтобы при минимизации свободной энергии воспроизводились экспериментально найденные соотношения постоянных решетки путем численных расчетов.

Модель свободной энергии

Основой предложенного нами описания стала модель, предложенная в статье [10] для титаната бария BaTiO_3 на базе феноменологической теории Ландау с одним параметром порядка. Картина антисегнетоэлектрических доменов в кристаллах PbZrO_3 сложна для описания, тогда как характер сегнетоупругих искажений описывается значительно проще. В нашей модели для рассмотрения сегнетоупругих искажений в качестве параметра порядка был выбран параметр псевдополяризации.

Псевдополяризация – это введенный нами вспомогательный параметр порядка, который отличается от поляризации тем, что не приводит к появлению деполяризующих полей. Это абстрактный параметр порядка, и мы считаем, что он возникает в кристалле цирконата свинца при фазовом переходе кристалла из параэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую.

Возникновение спонтанной псевдополяризации приводит к понижению симметрии кристалла с кубической до тетрагональной. Это более высокая симметрия, чем реальная симметрия PbZrO_3 (орторомбическая), но она с допустимой точностью соответствует реальному тензору спонтанных напряжений орторомбической фазы.

Элементарную ячейку орторомбической симметрии целесообразно рассматривать как псевдотетрагональную, с постоянными кристаллической решетки

$$a_{pt} = a_0/\sqrt{2} \approx b_0/2\sqrt{2}, c_{pt} = c_0/\sqrt{2},$$

где a_0, b_0, c_0 – постоянные орторомбической решетки; a_{pt}, c_{pt} – постоянные псевдотетрагональной решетки [12].

Таким образом, построенное нами описание аналогично модели в работе [10] для сегнетоэлектрика, за исключением того, что в предложенном нами описании отсутствует слагаемое, отвечающее за возникновение деполяризующих полей.

Направление псевдополяризации задается соосно c_{pt} при псевдотетрагональном рассмотрении кристаллической решетки. Отношение постоянных решетки вдоль осей **a** и **b** составляет 1 : 2, в то время как постоянная решетки в направлении оси **c** на 1% меньше, чем в направлении оси **a**. Благодаря этому значительное нарушение механической совместимости антисегнетоэлектрических доменов наблюдается, только если у доменов имеют место разнонаправленные оси **c**.

Рассмотрим подробнее возможные антисегнетоэлектрические доменные конфигурации, чтобы уточнить, что представляют собой псевдополяризационные домены. Антисегнетоэлектрические доменные структуры в цирконате свинца иерархичны и весьма сложны. В орторомбической фазе возможны шесть ориентационных состояний, для каждого из которых возможны четыре трансляционных состояния. В итоге имеются 24 возможных доменных состояния. Самыми простыми являются доменные структуры, состоящие из доменов, которые различаются только трансляцией. Например, при воображаемом движении вдоль оси \mathbf{b} мы проходим через смещения ионов свинца в последовательности вверх-вверх-вниз-вниз. Когда эта последовательность локально нарушается с изменением фазы волны, описывающей сдвиги, например за счет лишнего смещения «вниз», мы имеем антифазную доменную стенку, расположенную перпендикулярно оси \mathbf{b} . Эти стенки разделяют домены с одинаковым ориентационным и разными трансляционными состояниями (упрощенно их называют антифазными доменами). С точки зрения спонтанных натяжений такие домены одинаковы. Более сложные доменные структуры образуются, когда стыкуются области, заполненные антифазными доменными структурами с разными ориентациями. Простейший случай – это 90-градусные сопряжения, когда оси \mathbf{b} по разные стороны от доменной стенки расположены под прямым углом. Формально домены по разные стороны такой стенки различаются спонтанными натяжениями, но на деле это различие оказывается малым, поскольку ось \mathbf{b} в центре симметрии, с достаточно высокой точностью равна двум осям \mathbf{a} по длине (см. выше). Кластеры таких 90-градусных доменов характеризуются единым направлением оси \mathbf{c} . Спонтанные натяжения становятся важными при стыковке кластеров 90-градусных доменов с различными направлениями оси \mathbf{c} , поскольку эта ось существенно (на 1%) отличается от $a/\sqrt{2}$ и $b/2\sqrt{2}$ по длине.

Представленное уточнение приводит к следующей формулировке: при рассмотрении сегнетоупругой картины доменом является кластер 90-градусных антисегнетоэлектрических доменов с общей осью \mathbf{c} , вдоль которой направлен вектор псевдополяризации.

Формула полной энергии, учитывающая явления различной природы, выглядит следующим образом:

$$F = \int [f_L^{(e)}(P_i) + f_C(e_{ij}) + f_q(P_i, e_{ij}) + f_G(P_{ij})] dV,$$

где f_L , f_C , f_G – вклады от псевдополяризации, от чисто упругих взаимодействий, от домен-доменных взаимодействий, соответственно; f_q – вклад, аналогичный таковому от электрострикции в сегнетоэлектрических материалах; P_i – компонент вектора поля псевдополяризации; P_{ij} – производная компонент вектора псевдополяризации вдоль различных направлений; e_{ij} – поле упругих напряжений.

Для областей с однородной псевдополяризацией и деформацией (монодоменов) энергия f_G равна нулю, поскольку зависит только от градиентов указанных полей. Отличные от нуля значения появляются на границах доменов (доменных стенках), в связи с чем эту составляющую энергии уместно назвать энергией «домен-доменного» взаимодействия. Из формулы следует, что энергия определяется полем псевдополяризации, ее градиентом и полем упругих напряжений. Поле e_{ij} зависит от поля упругих смещений u_i по следующей формуле:

$$e_{ij} = (u_{ij} + u_{ji})/2,$$

где i, j – индексы направлений трехмерного пространства, соответствующие направлениям координат x, y, z ; $i, j = \{1, 2, 3\}$.

Полная энергия кристалла задается как интеграл суммы вкладов по всему кристаллу. Представленная модель является континуальной, построенной на сетке с расстоянием 1 нм. В отсутствие искажений эта сетка соответствует кубической фазе. При смене симметрии происходит искажение сетки таким образом, чтобы соотношения ее сторон отражали соотношения новых постоянных решетки.

Согласно работе [14], формула для расчета вклада от одного параметра порядка для некоторой области кристалла F_L имеет следующий вид:



$$\begin{aligned}
 f_L^{(e)}(P_i) = & \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \\
 & + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \\
 & + \alpha_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + \\
 & + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \\
 & + \alpha_{112} [P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)] + \\
 & + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2,
 \end{aligned}$$

где α_i , α_{ij} , α_{ijk} – коэффициенты потенциала Ландау – Девоншира для псевдополяризации.

Для расчёта вклада от упругой энергии в некоторой области кристалла была использована следующая формула [10]:

$$f_C(e_{ij}) = \frac{1}{2} C_{11} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + C_{12} (e_{22} e_{33} + e_{11} e_{33} + e_{11} e_{22}) + 2C_{44} (e_{23}^2 + e_{13}^2 + e_{12}^2),$$

где C – тензор жесткости (его компоненты C_{11} , C_{12} , C_{44} указаны в нотации Фойгта и выбраны согласно данным статьи [15], исходя из кубической сингонии исходного кристалла).

Вклад упруго-псевдополяризационных взаимодействий рассчитывался по формуле [10]:

$$\begin{aligned}
 f_q(P_i, e_{ij}) = & -q_{11}(e_{11} P_1^2 + e_{22} P_2^2 + e_{33} P_3^2) - \\
 & - q_{12} [e_{11}(P_2^2 + P_3^2) + e_{22}(P_1^2 + P_3^2) + e_{33}(P_1^2 + P_2^2)] - \\
 & - 2q_{44}(e_{12} P_1 P_2 + e_{13} P_1 P_3 + e_{23} P_2 P_3).
 \end{aligned}$$

Для сегнетоэлектрических кристаллов слагаемое f_q учитывает влияние тензора электрострикционного взаимодействия q , определяющего величину и направление упругих деформаций кристаллической решетки. В предлагаемой нами модели слагаемое f_q определяет аналогичный эффект в антисегнетоэлектрическом кристалле, обусловленный псевдополяризацией.

Для определения энергии доменных стенок в кристалле было использовано соотношение [10]:

$$\begin{aligned}
 f_G(P_{i,j}) = & \frac{1}{2} G_{11}(P_{1,1}^2 + P_{2,2}^2 + P_{3,3}^2) + G_{14}(P_{1,1} P_{2,2} + P_{2,2} P_{3,3} + P_{1,1} P_{3,3}) + \\
 & + \frac{1}{2} G_{44}(P_{1,2}^2 + P_{2,1}^2 + P_{2,3}^2 + P_{3,2}^2 + P_{3,1}^2 + P_{1,3}^2).
 \end{aligned}$$

Таким образом, в предложенной нами модели помимо параметра псевдополяризации P можно выделить четыре группы параметров:

описывающие упругие взаимодействия соседних атомов – C_{11} , C_{12} и C_{44} ;

задающие величину и направление вектора псевдополяризации \mathbf{P} – α_1 , α_{11} , α_{12} , α_{111} , α_{112} и α_{123} ;

определяющие взаимное влияние упругих смещений u и псевдополяризации \mathbf{P} – q_{11} , q_{12} и q_{44} ;

определяющие взаимодействие соседних атомов, возникающее при возникновении пространственного градиента вектора псевдополяризации \mathbf{P} – G_{11} , G_{14} и G_{44} .

Программная реализация предлагаемой модели

Оптимизация функции энергии проводилась методом градиентного спуска. В нашем случае под оптимизацией подразумевается минимизация функции свободной энергии путем варьирования величины упругих смещений u и псевдополяризации P при фиксированных остальных параметрах. Для задания эпитаксиальных условий пленки было решено ввести начальные условия на нижней границе кристалла, соответствующие эпитаксиальному сжатию или растяжению кристалла подложкой. Далее для фиксации

приэпитаクсиального слоя в начальном положении необходимо считать градиент упругих смещений на нижней границе равным нулю на протяжении всей процедуры оптимизации модели.

Шаг градиентного спуска подбирался автоматически из начального приближения, связанного с максимальным значением градиента, которое увеличивалось или уменьшалось до тех пор, пока величина энергии не принимала постоянное значение при движении по градиенту.

Расчет градиента можно было бы упростить, если ввести циклические граничные условия по направлениям x и y . Однако в данном случае это невозможно из-за условия эпитаксиального натяжения, в результате которого положения атомов на границах слоев не совпадают. Это препятствие привело к необходимости увеличивать количество атомов, участвующих в вычислениях, и аналитически рассчитывать пространственный градиент от функции энергии с целью ускорения процедуры оптимизации.

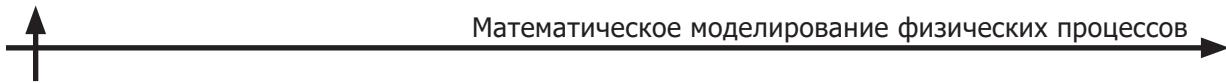
Результаты моделирования

В соответствии с одной из целей данной работы, было необходимо оценить применимость предложенной модели для описания существования доменов в антисегнетоэлектрических тонких пленках на основе цирконата свинца $PbZrO_3$ с ориентацией нормали к пленке вдоль направления [0 0 1] на подложке титаната стронция $SrTiO_3$. Выбор объектов обусловлен тем, что их доменная структура была нам известна, поскольку эти гетероструктуры были изучены нами ранее (см. статьи [11, 12]) методом монокристальной дифрактометрии. Объект, характеризуемый математически, представляет собой сетку, нижний слой которой описывает подложку. Положение подложки жестко зафиксировано, тогда как остальная сетка, относящаяся к пленке, упорядочивается согласно модели. В процессе компьютерного моделирования нами было решено не «привязывать» сетку к атомам решетки подложки и пленки, а представлять их как кубическую область кристалла со стороной куба 1 нм. В таком случае смещения и псевдополяризация в точке считаются средней величиной для атомов внутри этой области с возможными небольшими флуктуациями.

Стартовые значения параметров были взяты для сегнетоэлектрика — титаната бария $BaTiO_3$ из работы [10]. С нашей точки зрения, такой подход допустим, так как значения параметров для антисегнетоэлектриков должны быть близкими к таковым для сегнетоэлектриков, ввиду родственной природы материалов. Действительно, при некоторых условиях, например в высокосимметричных фазах, кристаллы антисегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков демонстрируют практически одинаковые свойства (видимо, и значения параметров для их описания должны быть очень близкими). В то же время предложенная модель рассматривает сегнетоупругие искажения кристалла вместо антисегнетоэлектрической картины доменов; поэтому также возможно использование характеристик первоскитных сегнетоэлектрических материалов.

Начальное значение псевдополяризации также было принято равным нулю, что эквивалентно случаю кристалла цирконата свинца в кубической фазе с постоянной решетки $a = 4,15 \text{ \AA}$ [16]. Оптимизация значений параметров происходила в несколько этапов, на каждом из которых определялись оптимальные значения одной или нескольких групп параметров модели. В нашем случае невозможна полная верификация истинности полученных значений параметров, так как экспериментов по получению конкретно этих параметров для пленок $PbZrO_3$ не проводилось. Таким образом, критерии достижения оптимальных значений параметров были основаны на сходстве параметров смоделированного объекта с экспериментальными данными.

На первом этапе проверялась возможность применения стартовых значений компонент тензора жесткости C : C_{11} , C_{12} и C_{44} , использованных для описания кристалла сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ в модели [10]. Показателем возможности использовать значения служила релаксация постоянной решетки пленки, т.е. стремление величины постоянной решетки к значению, характерному для монокристалла при удалении от подложки. В результате были получены следующие численные значения компонент тензора жесткости C :



Параметр	Значение, нДж·м ⁻³
C_{11}	2,750
C_{12}	1,790
C_{44}	0,543

На рис. 1 показано, как изменяется значение параметра ρ — усредненного расстояния между соседними слоями в зависимости от близости к подложке. Параметр ρ следует нормализованному выражению вида

$$\rho = (L_{i+1} - L_i)/a,$$

где L_i, L_{i+1} — средние координаты атомов i -го и $(i + 1)$ -го слоев по направлению z , соответственно, при удалении от подложки, a — параметр кристаллической решетки.

По этой формуле и на рис. 1 видно, что условие релаксации выражается равенством $\rho = 1$. При удалении от подложки параметр ρ равномерно возрастает: вблизи интерфейса подложка — пленка значение ρ меньше единицы ввиду рассогласования постоянных решеток пленки и подложки, однако после 13-го атомного слоя параметр ρ становится равным единице, т. е. расстояние между слоями возвращается к случаю недеформированного монокристалла. Следует отметить, что численные значения компонент тензора жесткости C , подобранные в ходе минимизации и представленные выше, совпадают с численными значениями, полученными из модели для сегнетоэлектрика BaTiO_3 (см. работу [10]). Таким образом доказано, что значения компонент тензора жесткости применимы к случаю антисегнетоэлектрических пленок цирконата свинца PbZrO_3 .

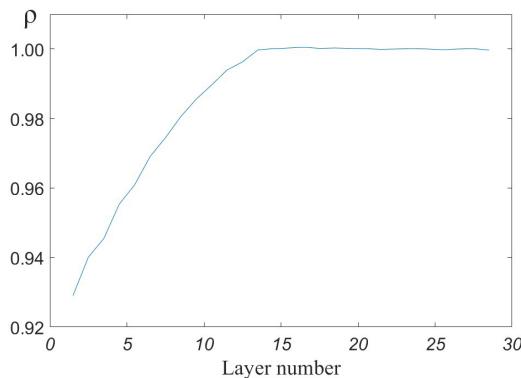


Рис. 1. Расчетная зависимость усредненного расстояния между соседними слоями атомов антисегнетоэлектрических пленок цирконата свинца PbZrO_3 от близости к подложке из титаната стронция SrTiO_3

скую фазу приводит к сжатию элементарной ячейки цирконата свинца в кубической фазе вдоль вектора псевдополяризации на 1%, в результате чего новые параметры ячейки PbZrO_3 в псевдотетрагональном представлении должны принять значения $a \approx b \approx 4,16 \text{ \AA}$, $c \approx 4,11 \text{ \AA}$. Согласно работе [12], в тонких пленках PbZrO_3 с ориентацией нормали вдоль направления $[0\ 0\ 1]$ сторона элементарной решетки может лежать только в плоскости пленки, поэтому мы подобрали такие значения компонент параметра a , при которых вектор псевдополяризации был бы ориентирован вдоль направления $[1\ 0\ 0]$. Значения компонент тензора q были выбраны так, чтобы воспроизвело сжатие кристаллической решетки пленки на 1%. Таким образом, в результате второго этапа моделирования мы получили оптимальные значения параметров a_i , a_{ij} , a_{ijk} и q , при которых элементарная ячейка пленки сжималась вдоль направления вектора псевдополяризации на 1%. Полученные численные значения параметров a_i , a_{ij} , a_{ijk} и q сведены в таблицу.

На втором этапе моделирования мы определили оптимальные значения компонент тензоров доменного (α) и упруго-доменного (q) взаимодействий, используя компоненты тензора упругого взаимодействия C , полученные на первом этапе моделирования. Влияние параметров a_i , a_{ij} , a_{ijk} , q и P прослеживается при переходе от структуры PbZrO_3 в кубической фазе к тому же соединению, но в антисегнетоэлектрической фазе с орторомбической симметрией; элементарную ячейку второй фазы можно рассматривать как псевдотетрагональную [17]. Понижение симметрии в структуре цирконата свинца обусловлено смещением нескольких групп атомов со своих положений в кубической фазе и появлением сопутствующих напряжений. Что касается поведения узлов координатной сетки, то переход в антисегнетоэлектрическую фазу приводит к сжатию элементарной ячейки цирконата свинца в кубической фазе вдоль вектора псевдополяризации на 1%, в результате чего новые параметры ячейки PbZrO_3 в псевдотетрагональном представлении должны принять значения $a \approx b \approx 4,16 \text{ \AA}$, $c \approx 4,11 \text{ \AA}$. Согласно работе [12], в тонких пленках PbZrO_3 с ориентацией нормали вдоль направления $[0\ 0\ 1]$ сторона элементарной решетки может лежать только в плоскости пленки, поэтому мы подобрали такие значения компонент параметра a , при которых вектор псевдополяризации был бы ориентирован вдоль направления $[1\ 0\ 0]$. Значения компонент тензора q были выбраны так, чтобы воспроизвело сжатие кристаллической решетки пленки на 1%. Таким образом, в результате второго этапа моделирования мы получили оптимальные значения параметров a_i , a_{ij} , a_{ijk} и q , при которых элементарная ячейка пленки сжималась вдоль направления вектора псевдополяризации на 1%. Полученные численные значения параметров a_i , a_{ij} , a_{ijk} и q сведены в таблицу.

На третьем этапе моделирования мы определили оптимальные значения параметров G_{11} , G_{14} и G_{44} . Для этого мы ввели в рассмотрение доменную стенку и изучили ее движение в условиях эпитетаксиального натяжения пленки с подложкой. Была рассмотрена самая простая конфигурация доменов, которая сводится к двум доменам, которые изначально разделены доменной стенкой, расположенной под углом 45° к вектору псевдополяризации. Выбор расположения доменной стенки был продиктован тем обстоятельством, что такая конфигурация доменов и стенки реализуется в кристалле без контакта с подложкой в силу механической совместимости доменов; другими словами, при такой конфигурации

Таблица

Результаты оптимизации ключевых параметров системы

Обозначение параметра	Значение	Единица измерения
α_1	-3,98	$10^7 \text{Дж}\cdot\text{м}\cdot\text{Кл}^{-2}$
α_{11}	6,723	$10^8 \text{Дж}\cdot\text{м}^5\cdot\text{Кл}^{-4}$
α_{12}	5,32	$10^8 \text{Дж}\cdot\text{м}^5\cdot\text{Кл}^{-4}$
α_{111}	1,15	$10^9 \text{Дж}\cdot\text{м}^{-9}\cdot\text{Кл}^{-6}$
α_{112}	-2,46	$10^9 \text{Дж}\cdot\text{м}^{-9}\cdot\text{Кл}^{-6}$
α_{123}	-2,28	$10^9 \text{Дж}\cdot\text{м}^{-9}\cdot\text{Кл}^{-6}$
q_{11}	-5,61	$10^9 \text{Дж}\cdot\text{м}\cdot\text{Кл}^{-2}$
q_{12}	-3,7	$10^9 \text{Дж}\cdot\text{м}\cdot\text{Кл}^{-2}$
q_{44}	1,41	$10^9 \text{Дж}\cdot\text{м}\cdot\text{Кл}^{-2}$

доменов в кристалле, их можно совместить без возникновения натяжений [12]. Стоит отметить, что на данном, третьем, этапе исследований размер доменов при моделировании не учитывался. Строго говоря, использование двухдоменной конфигурации не совсем корректно, так как на самом деле доменов, как правило, больше двух и их размеры могут значительно различаться [18]. Тем не менее, на данном этапе исследований нам не представлялось возможным описать более сложные доменные конфигурации ввиду затруднительной технической реализации.

Критерием оптимизации параметра на этом этапе служило сохранение двухдоменной конфигурации при не слишком широкой доменной стенке (не превышающей нескольких межатомных расстояний). На рис. 2 представлены для наглядности двумерные картины начальных условий ориентации векторов псевдополяризации \mathbf{P} (до применения оптимизации свободной энергии согласно модели (см. рис. 2, a)) и соответствующие картины направления векторов псевдополяризации после процедуры оптимизации энергии в соответствии с моделью (см. рис. 2, b). Видно, что оптимизация параметров приводит к искривлению доменной стенки. В нашем понимании, искривление доменной стенки есть не что иное, как артефакт оптимизации, который возникает вследствие недостаточно больших размеров сетки.

На рис. 3 графически представлены два случая деформирования разных слоев пленки при учете всех вкладов в свободную энергию системы. Сдвиг позиций атомов увеличен, что позволяет наглядно продемонстрировать деформацию кристалла несмотря на то, что в реальных масштабах происходит изменение его размера менее, чем на 1%. На картинах форм кристалла можно видеть деформации, связанные с разницей форм доменов, имеющих различные направления вектора поляризации. Различие форм приводит к деформациям в области доменных стенок. Амплитуды деформации неодинаковы для разных слоев кристалла: ближе к подложке наблюдаются деформации меньшей амплитуды. По контуру деформации можно проследить, что домены поворачиваются в противоположных направлениях по отношению к доменной стенке и их поворот наглядно воспроизводит

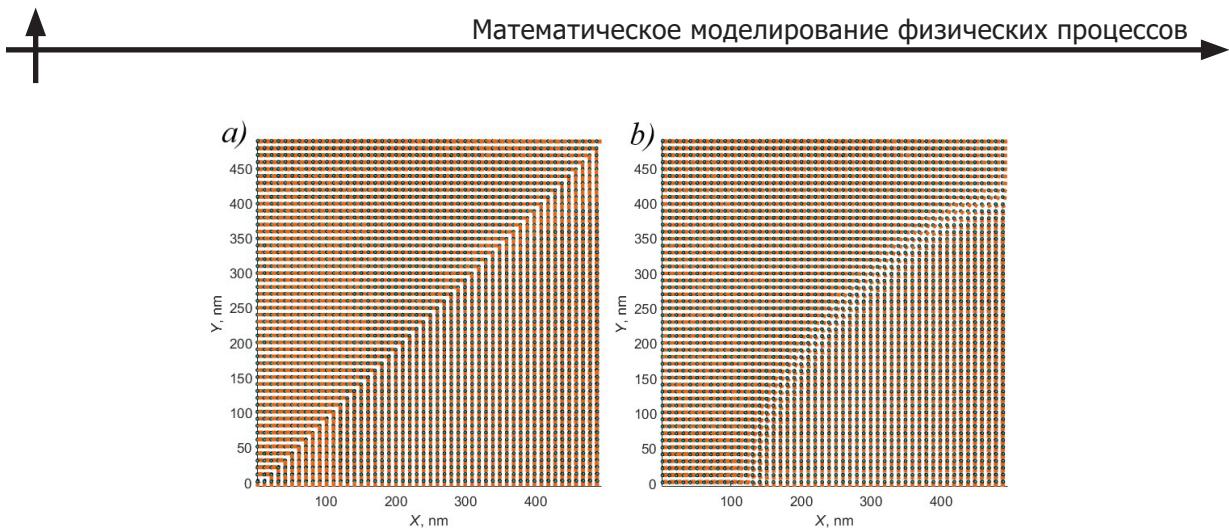


Рис. 2. 2D-изображения ориентации векторов псевдополяризации кристалла (виды сверху):
а – начальные условия, б – после процедуры оптимизации согласно принятой модели

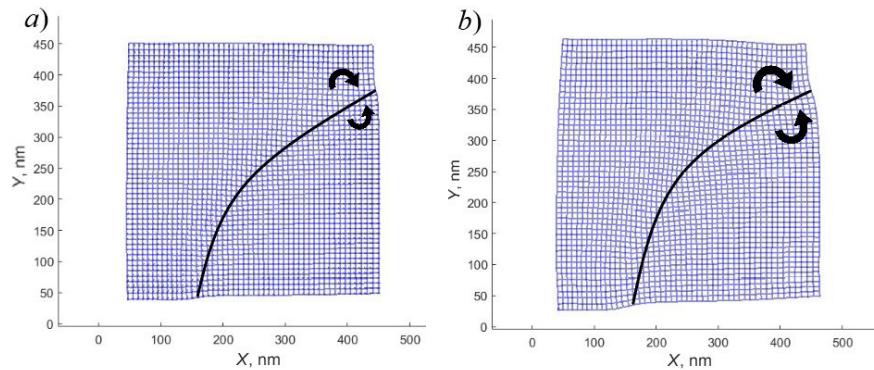


Рис. 3. 2D-изображения деформации слоев пленки при удалении от подложки на три (а) и десять (б) атомных расстояний. Для наглядности деформация слоев увеличена в 20 раз.
Стрелками показаны направления поворота доменов в области доменной стенки

экспериментально наблюдаемое «схлопывание» доменов, заявленное в работе [12]. Для сравнения с экспериментальными данными этой статьи мы вычислили значения угла схлопывания для разных слоев пленки.

Угол схлопывания 2ϕ был вычислен по формуле вида

$$2\phi = |\Delta c - \Delta a|/a_c,$$

где $\Delta c = c_{pt} - a_c$, $\Delta a = a_{pt} - a_c$; произведение a_c определено как $(a_{pt} + c_{pt})/2$. Индекс pt относится к параметрам псевдотетрагональной кристаллической решетки, а индекс c – к параметрам кубической.

Значения угла схлопывания, полученные из модельных данных, различаются и зависят от рассматриваемого слоя: вблизи интерфейса подложка – пленка угол $2\phi = 0,0021^\circ$, на третьем слое – $2\phi = 0,0057^\circ$, на десятом – $2\phi = 0,0095^\circ$ и почти не меняется при последующем удалении от подложки. Значение угла 2ϕ для релаксированной пленки (тринадцатый слой и далее) оказалось довольно близким к экспериментальным наблюдениям [12], согласно которым угол схлопывания $2\phi = 0,0097^\circ$.

Таким образом, угол схлопывания различен для слоев, близких к подложке, и стремится к теоретическому значению в монокристалле. Ниже представлены численные значения компонент тензора домен-доменного взаимодействия G , найденные нами на третьем этапе.

Параметр	Значение, пДж·м ³ ·Кл ⁻²
G_{11}	320
G_{14}	0
G_{44}	100

Заключение

Для проведения исследования был использован подход к описанию взаимодействия доменов в антисегнетоэлектрических эпитаксиальных структурах через разложение свободной энергии на несколько вкладов: от псевдополяризации, от чисто упругих взаимодействий, от взаимодействий между доменами с разными векторами псевдополяризации, от взаимодействия упругих смещений, а также вклад, аналогичный таковому от электрострикции в сегнетоэлектрических материалах. Коэффициенты для различных вкладов в общую энергию были подобраны таким образом, чтобы расчетные результаты хотя бы качественно согласовывались с данными экспериментальных наблюдений.

В итоге полученные нами результаты качественно воспроизводят часть экспериментальных наблюдений постыковке доменов в тонких пленках PbZrO₃: препятствие подложки установлению механической совместимости доменов выражается в изменении угла склонения при удалении от подложки эпитаксиальной структуры.

Полученные результаты моделирования неплохо согласуются с экспериментальными данными, что указывает на определенную успешность использования модели при рассмотрении подобных эффектов.

Предложенное модельное описание носит предварительный характер и, на наш взгляд, требует дальнейшей доработки. Улучшение моделирования возможно через уточнение граничных условий, учитывающих взаимодействия пленки с подложкой и окружающей средой. Кроме того, требуется экспериментальное уточнение параметров модели, что даст возможность воспроизводить многодоменные случаи и их структуры в кристаллических соединениях с большей точностью. Описание таких систем требует валидации результатов компьютерного моделирования и доработки оптимизирующего подхода, чтобы обеспечить возможности моделирования объектов больших размеров, например, серии полосовых доменов в эпитаксиальных гетероструктурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morris D. H., Avci U. E., Young I. A. Anti-ferroelectric capacitor memory cell. Патент США № US 1135504 B2. Заявлен 31.05.2018; опубликован 07.06.2022; заявитель и патентообладатель – Intel Corporation, США. 25 с.
2. Pesic M., Knebel S., Hoffmann M., Richter C., Mikolajick T., Shroeder V. How to make DRAM non-volatile? Anti-ferroelectrics: A new paradigm for universal memories // Proceedings of the 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). December 3–7, 2016. San Francisco, California, USA. IEEE. 2016. Pp. 298–301.
3. Zhang Y., Li X., Song J., Zhang S., Wang J., Dai X., Liu B., Dong G., Zhao L. AgNbO₃ antiferroelectric film with high energy storage performance // Journal of Materomics. 2021. Vol. 7. No. 6. Pp. 1294–1300.
4. Huang X.-X., Zhang T.-F., Wang W., Ge P.-Z., Tang X.-G. Tailoring energy-storage performance in antiferroelectric PbHfO₃ thin films // Materials & Design. 2021. Vol. 204. June. P. 109666.
5. Haun M. J., Harvin T. J., Lanagan M. T., Zhuang Z. Q., Jang S. J., Cross L. E. Thermodynamic theory of PbZrO₃ // Journal of Applied Physics. 1989. Vol. 65. No. 8. Pp. 3173–3180.
6. Chaudhuri A. R., Arredondo M., Hänel A., Morelli A., Becker M., Alexe M., Vrejoiu I. Epitaxial strain stabilization of a ferroelectric phase in PbZrO₃ thin films // Physical Review B. 2011. Vol. 84. No. 5. P. 054112.
7. Mtebwa M., Feigl L., Yudin P., McJilly L. J., Shapovalov K., Tagantsev A. K., Setter N. Room temperature concurrent formation of ultra-dense arrays of ferroelectric domain walls // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 107. No. 14. P. 142903.



8. **Sawaguchi E.** Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 // Journal of the Physical Society of Japan. 1953. Vol. 8. No. 5. Pp. 615–629.
9. **Burkovsky R. G., Bronwald Iu., Andronikova D., et al.** Triggered incommensurate transition in PbHfO_3 // Physical Review B. 2019. Vol. 100. No. 1. P. 014107.
10. **Marton P., Hlinka J.** Simulation of domain patterns in BaTiO_3 // Phase Transitions. 2006. Vol. 79. No. 6–7. Pp. 467–483.
11. **Burkovsky R. G., Lityagin G. A., Ganzha A. E., Vakulenko A. F., Gao R., Dasgupta A., Xu B., Filimonov A. V., Martin L. W.** Field-induced heterophase state in PbZrO_3 thin films // Physical Review B. 2022. Vol. 105. No. 12. P. 125409.
12. **Kniazeva M. A., Ganzha A. E., Gao R., Dasgupta A., Filimonov A. V., Burkovsky R. G.** Highly mismatched antiferroelectric films: Transition order and mechanical state // Physical Review B. 2023. Vol. 107. No. 18. P. 184113.
13. **Wei X.-K., Vaideeswaran K., Sandu C. S., Jia Ch.-L., Setter N.** Preferential creation of polar translational boundaries by interface engineering in antiferroelectric PbZrO_3 thin films // Advanced Materials Interfaces. 2015. Vol. 2. No. 18. P. 1500349.
14. **Pertsev N. A., Zembilgotov A. G., Tagantsev A. K.** Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films // Physical Review Letters. 1998. Vol. 80. No. 9. P. 1988.
15. **Остробаблин Н. И.** Классы симметрии тензоров анизотропии квазиупругих материалов и обобщение подхода Кельвина // Прикладная механика и техническая физика. 2017. Т. 58. № 3. С. 108–129.
16. **Sawaguchi E., Shirane G., Takagi Y.** Phase transition in lead zirconate // Journal of the Physical Society of Japan. 1951. Vol. 6. No. 5. Pp. 333–339.
17. **Corker D. L., Glazer A. M., Dec J., Roleder K., Whatmore R. W.** A re-investigation of the crystal structure of the perovskite PbZrO_3 by X-ray and neutron diffraction // Acta Crystallographica. Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 1997. Vol. 53. No. 1. Pp. 135–143.
18. **Gonzales-Flores J. E., Ganzha A., Kniazeva M. A., et al.** Thickness independence of antiferroelectric domain characteristic sizes in epitaxial $\text{PbZrO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ films // Journal of Applied Crystallography. 2023. Vol. 56. No. 3. Pp. 697–706.

REFERENCES

1. **Morris D. H., Avci U. E., Young I. A.**, Anti-ferroelectric capacitor memory cell: US Patent No. 11,355,504 B2, filed May 31, 2018, published Jun. 7, 2022. Assignee: Intel Corporation, USA.
2. **Pesic M., Knebel S., Hoffmann M., et al.**, How to make DRAM non-volatile? Anti-ferroelectrics: A new paradigm for universal memories, Proc. 2016 IEEE Int. Electron Devices Meeting (IEDM), Dec. 3–7, 2016. San Francisco, California, USA, IEEE (2016) 298–301.
3. **Zhang Y., Li X., Song J., et al.**, AgNbO_3 antiferroelectric film with high energy storage performance, J. Materomics. 7 (6) (2021) 1294–1300.
4. **Huang X.-X., Zhang T.-F., Wang W., et al.**, Tailoring energy-storage performance in antiferroelectric PbHfO_3 thin films, Materials & Design. 204 (Jun) (2021) 109666.
5. **Haun M. J., Harvin T. J., Lanagan M. T., et al.**, Thermodynamic theory of PbZrO_3 , J. Appl. Phys. 65 (8) (1989) 3173–3180.
6. **Chaudhuri A. R., Arredondo M., Hähnel A., et al.**, Epitaxial strain stabilization of a ferroelectric phase in PbZrO_3 thin films, Phys. Rev. B. 84 (5) (2011) 054112.
7. **Mtebwa M., Feigl L., Yudin P., et al.**, Room temperature concurrent formation of ultra-dense arrays of ferroelectric domain walls, Appl. Phys. Lett. 107 (14) (2015) 142903.
8. **Sawaguchi E.**, Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 , J. Phys. Soc. Jpn. 8 (5) (1953) 615–629.
9. **Burkovsky R. G., Bronwald I., Andronikova D., et al.**, Triggered incommensurate transition in PbHfO_3 , Phys. Rev. B. 100 (1) (2019) 014107.
10. **Marton P., Hlinka J.**, Simulation of domain patterns in BaTiO_3 , Phase Transit. 79 (6–7) (2006) 467–483.
11. **Burkovsky R. G., Lityagin G. A., Ganzha A. E., et al.**, Field-induced heterophase state in PbZrO_3 thin films, Phys. Rev. B. 105 (12) (2022) 125409.

12. Kniazeva M. A., Ganzha A. E., Gao R., et al., Highly mismatched antiferroelectric films: Transition order and mechanical state, *Phys. Rev. B.* 107 (18) (2023) 184113.
13. Wei X.-K., Vaideeswaran K., Sandu C. S., et al., Preferential creation of polar translational boundaries by interface engineering in antiferroelectric PbZrO_3 thin films, *Adv. Mater. Interf.* 2 (18) (2015) 1500349.
14. Pertsev N. A., Zembilgotov A. G., Tagantsev A. K., Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films, *Phys. Rev. Lett.* 80 (9) (1998) 1988.
15. Ostrosablin N. I., Symmetry classes of the anisotropy tensors of quasielastic materials and a generalized Kelvin approach, *Appl. Mech. Tech. Phys.* 58 (3) (2017) 469–488.
16. Sawaguchi E., Shirane G., Takagi Y., Phase transition in lead zirconate, *J. Phys. Soc. Jpn.* 6 (5) (1951) 333–339.
17. Corker D. L., Glazer A. M., Dec J., et al., A re-investigation of the crystal structure of the perovskite PbZrO_3 by X-ray and neutron diffraction, *Acta Crystallogr. B.* 53 (1) (1997) 135–143.
18. Gonzales-Flores J. E., Ganzha A., Kniazeva M. A., et al., Thickness independence of antiferroelectric domain characteristic sizes in epitaxial $\text{PbZrO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ films, *J. Appl. Crystallogr.* 56 (3) (2023) 697–706.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ХЛЮПИН Иван Владимирович – лаборант научно-образовательного центра «Физика нанокомпозитных материалов электронной техники» Института электроники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
hlyupin.iv@yandex.ru
ORCID: 0009-0000-7669-4705

МЕШКОВ Вадим Ростиславович – кандидат технических наук, доцент Высшей школы теоретической механики и математической физики Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
meshkovadim@yandex.ru
ORCID: 0009-0009-2088-3932

СОКОЛОВА Дарья Арнольдовна – ассистент Высшей инженерно-физической школы Института электроники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kirpich_da@spbstu.ru
ORCID: 0009-0008-5965-3301

БУРКОВСКИЙ Роман Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей инженерно-физической школы Института электроники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
roman.burkovsky@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0474-3242



THE AUTHORS

KHLYUPIN Ivan V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
hlyupin.iv@yandex.ru
ORCID: 0009-0000-7669-4705

MESHKOV Vadim R.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
meshkovadim@yandex.ru
ORCID: 0009-0009-2088-3932

SOKOLOVA Daria A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
kirpich_da@spbstu.ru
ORCID: 0009-0008-5965-3301

BURKOVSKY Roman G.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
roman.burkovsky@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0474-3242

*Статья поступила в редакцию 05.05.2025. Одобрена после рецензирования 08.09.2025.
Принята 08.09.2025.*

Received 05.05.2025. Approved after reviewing 08.09.2025. Accepted 08.09.2025.