

ГУМАРОВА Ирина Ивановна

***Ab initio* моделирование структурных, электронных и
магнитных свойств тонких плёнок и гетероинтерфейсов
на основе LaAlO_3 и SrTiO_3**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре общей физики Института физики
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель:

Таюрский Дмитрий Альбертович

доктор физ. мат. наук, профессор кафедры общей физики, проректор по образовательной деятельности Казанского федерального университета

Официальные оппоненты:

Стрельцов Сергей Владимирович

доктор физ.-мат. наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией Теории низкоразмерных спиновых систем Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

Прудников Павел Владимирович

доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры теоретической физики, проректор по научной работе Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского

Ведущая организация:

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

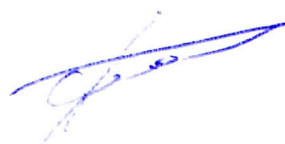
Защита состоится 30 апреля 2020 г. в 15 ч. 40 мин. на заседании диссертационного совета КФУ.01.03 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки им. Н.И. Лобачевского при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 35 и на сайте:

<http://kpfu.ru/validation/sobstvennye-sovety-kfu/obyavleniya-o-zaschitah-dissertacij>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



В. А. Попов

Общая характеристика работы

Актуальность работы Прошедшее столетие было отмечено целым рядом выдающихся открытий в науке и технике, одним из которых является создание полупроводниковой микроэлектроники. Даже по прошествии половины столетия кремний остаётся основным материалом для диодов, транзисторов и супер-больших интегральных схем (СБИС) благодаря своим полупроводниковым свойствам. Однако, сегодня техника подошла в своём развитии к моменту, когда компьютерные технологии требуют всё более и более прогрессивного функционала, предоставить который кремний более не в силах. В этом контексте в качестве прогрессивных материалов в современной науке рассматриваются оксидные гетероструктуры и устройства на их основе. Основным преимуществом гетероструктур на основе оксидов переходных металлов над полупроводниковыми аналогами является широкий спектр различных свойств, таких как, например, сверхпроводимость, магнетизм и сегнетоэлектричество. Эти свойства могут быть использованы при создании электронных устройств с совершенно новым функционалом. Микроструктура интерфейсного слоя может существенно отличаться по элементно-фазовому составу от структуры «домашних» оксидов и, вследствие этого, для них специально вводится термин оксидный гетероинтерфейс.

Объектом исследования в данной работе являются гетероструктуры, полученные на основе комбинации сложных (небинарные) оксидов переходных и редкоземельных металлов с структурой перовскита, таких как LaAlO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 и La_2CuO_4 . Одним из ключевых открытий и стимулом для исследований стало наблюдение электронного газа высокой подвижности на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 в 2004 году Охтомо и Хвангом [1]. Впоследствии было обнаружено, что в этой гетероструктуре на основе двух немагнитных и непроводящих соединений образуется металлическая фаза толщиной порядка нанометров при более чем трёх слоях LaAlO_3 и интерфейсных слоях LaO и TiO_2 [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3]. Концентрация электронов в такой гетероструктуре достигает $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Причём образующаяся магнитная фаза в таком гетероинтерфейсе стабильна вплоть до комнатных температур [4]. Помимо сосуществования сверхпроводимости и магнетизма в этой системе были обнаружены и другие явления: на интерфейсе наблюдается сильное спин-орбитальное взаимодействие и расщепление Рашбы вследствие нарушения симметрии, что приводит к аномальному магнитотранспорту [5] и может даже стабилизировать нетривиальные топологические состояния [6]. Более того, было обнаружено, что электронная сжимаемость на интерфейсе

может быть отрицательной при низких концентрациях носителей зарядов [7].

Однако, основным вопросом до сих пор остаётся механизм образования проводимости и намагниченности. Считается, что дефекты играют в этом далеко не последнюю роль [8]. Особенное внимание уделяется образованию кислородных вакансий на интерфейсе. В работе [8] было показано, что их присутствие на интерфейсе приводит к орбитальной перестройке атомов титана (Ti) и к триплетному расщеплению его уровней. Существуют и другие сценарии, связанные, например, с двойным обменным взаимодействием между непроводящим интерфейсным и соседним слоем TiO_2 [8] или образованием дефектов Ti^{3+} и Al^{3+} [9].

Несмотря на то, что существует несколько теорий и моделей, объясняющих то или иное наблюдение, до сих пор не достаёт полного понимания всех процессов электронной перестройки, происходящей на интерфейсе, особенно в присутствии дефектов. И хотя дефекты чаще всего нежелательны и их стараются избежать в ходе роста гетероструктур, полностью избавиться и проконтролировать их образование невозможно. Присутствие дефектов, несомненно, оказывает существенное влияние на электронную перестройку как на поверхностях, так и на интерфейсах, что влияет на функционирование устройств, созданных на их основе.

Цель диссертационной работы состоит в выявлении особенностей структурных, электронных и магнитных свойств тонких плёнок и гетероструктур на основе оксидов переходных металлов, главным образом LaAlO_3 и SrTiO_3 , путём проведения расчётов из первых принципов.

Для достижения поставленной цели были решены задачи:

- Апробировать метод функционала плотности на объёмных образцах LaAlO_3 и SrTiO_3 . Найти оптимальные параметры и методы моделирования структурных и электронных свойств тонких плёнок и гетероструктуры на основе LaAlO_3 и SrTiO_3 .
- Выяснить характер влияния величины параметра кулоновского отталкивания в рамках приближения $\text{GGA}+U$ на размер запрещённой зоны и точки перехода от полупроводника к металлу для объёмных LaAlO_3 и SrTiO_3 и гетероструктуры на их основе.
- Изучить влияние присутствия кислородных вакансий и примесных атомов водорода на структурные, электронные и магнитные свойства тонких плёнок и гетероструктуры на основе $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$.
- Исследовать свойства гетероструктур, содержащих сегнетоэлектрик:

$\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$.

- Исследовать свойства гетероструктуры, содержащей высокотемпературный сверхпроводник: $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$.

Научная новизна

С помощью теории функционала плотности впервые системно были исследованы структурные, электронные и магнитные свойства объёмных соединений, тонких плёнок и гетероструктур на основе LaAlO_3 и SrTiO_3 . Впервые было показано, что параметр кулоновского отталкивания, использованный в рамках приближения $\text{GGA}+U$, на орбиталях $4f$ La и $3d$ Ti оказывает различное влияние на величину запрещённой зоны как в объёмных LaAlO_3 и SrTiO_3 , так и в гетероструктуре. Впервые было проведено систематическое сравнение энергий образования кислородных вакансий, атомов водорода и их комбинации, находящихся в различных слоях тонких плёнок и гетероструктуры. Впервые было проанализировано влияние примесных атомов водорода на магнитные свойства: было показано, что рассмотренные типы дефектов (кислородные вакансии и атомы водорода) индуцируют образование магнитного момента. Впервые были исследованы электронные свойства гетероструктур, содержащих высокотемпературный сверхпроводник и сегнетоэлектрик, в результате чего было предсказано образование квази-двумерного сверхпроводящего состояния в системе $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{BaTiO}_3$.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты расчётов влияния параметра кулоновского отталкивания в рамках приближения $\text{GGA}+U$ на орбиталях $4f$ La и $3d$ Ti на электронные свойства объёмных материалов, тонких плёнок и бездефектных гетероструктур позволят теоретикам учитывать в расчётах нетривиальную зависимость ширины запрещённой зоны и, как следствие, точки перехода металл-диэлектрик от параметра кулоновского взаимодействия, а экспериментаторам – при сравнении полученных данных с теоретическими расчётами. Результаты моделирования гетероструктур и тонких плёнок с дефектами показали, что точка перехода металл-диэлектрик зависит от концентрации дефектов и их локализации. Потому экспериментальные данные по количеству необходимых слоёв LaAlO_3 для возникновения проводимости в гетероструктуре отличаются друг от друга. Более того, представленные расчёты с атомами водорода на поверхности гетероструктуры объясняют причины расхождения экспериментальных и теоретических результатов касательно поверхностной проводимости и присутствия нарастающего электростатического потенциала вдоль гетероструктуры. Наконец, расчёты с учётом магнитной природы исследуемых гетероинтерфейсов показывают,

что присутствие дефектов (кислородных вакансий и примесных атомов водорода) является причиной возникновения локального магнитного момента на интерфейсе.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- Учёт в расчётах сильных электронных корреляций в гетероструктуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ влияет на ширину запрещённой зоны гетероструктуры и, посредством электрон-решёточного взаимодействия, контролирует величину волнообразных искажений возле интерфейса.
- Дефекты (кислородные вакансии или примесные атомы водорода) как в тонких плёнках SrTiO_3 и LaAlO_3 , так и в гетероструктуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ определяют электронно-транспортные и магнитные свойства, которые сильно зависят от локализации и концентрации дефектов. В тонкой плёнке LaAlO_3 дефекты индуцируют переход проводник-изолятор, а в тонкой плёнке SrTiO_3 и гетероструктуре $3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ – переход изолятор-проводник.
- Дефекты (кислородные вакансии и примесные атомы водорода) образуются на поверхностях тонких плёнок или гетероструктуры, однако, при высоких концентрациях кислородных вакансий (одна вакансия на ячейку $3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$), вероятность образования дефекта на интерфейсе выше, чем на поверхности. Присутствие кислородных вакансий или примесных атомов водорода на интерфейсе гетероструктуры индуцирует возникновение магнитных моментов на атомах Ti.
- На границе раздела гетероструктур $\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ возможно образование квази-двумерной проводящей фазы, плотность электронных состояний которой зависит от поляризации сегнетоэлектрика BaTiO_3 . В случае гетероструктуры $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ система может перейти в сверхпроводящее состояние при температуре ниже 70 К, что значительно выше критической температуры перехода объёмного La_2CuO_4 .

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

“Scanning Probe Microscopy” (г. Екатеринбург, 2019), “European Conference on Applications of Polar Dielectrics” (г. Москва, 2018), “Scanning Probe Microscopy” (г. Екатеринбург, 2018), “Design of magneto-active compounds” (г. Иркутск, 2017), International Seminar “Phase transitions and inhomogeneous states in oxides” - International Workshop PTISO17 (г. Казань, 2017), “XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XXI)” (г. Казань,

2017), “What about U? - Effects of Hubbard Interactions and Hund’s Coupling in Solids” (Триест, Италия, 2016), “(ICAMM) International Conference on Advanced Materials Modelling” (Ренн, Франция, 2016), “80th Annual Conference of the DPG and DPG Spring Meeting” (Регенсбург, Германия, 2016), “TRR 80 meeting” (Фрайзинг, Германия, 2016), “2nd TRR 80 Summer school Functionality of Correlated Materials” (Прейн а Кимзи, Германия, 2015), “Конференция молодых ученых: Молодежь и инновации Татарстана” (Казань 2014, 2015). “ XXXVII Совещание по физике низких температур” (Казань, 2015).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 17 печатных работах, из них 7 статей в рецензируемых журналах [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7] и 10 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографии. Общий объём диссертации – 104 страниц, включая 53 рисунок и одну таблицу. Библиография включает 150 наименований на 14 страницах.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе представлен обзор научной литературы по изучаемой проблеме. Представлены основные экспериментальные и теоретические данные о гетероструктурах на основе оксидов переходных металлов, главным образом на основе $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Во второй главе говорится об основных квантово-механических методах описания физических свойств твёрдых тел, а также используемых при этом приближениях, в частности, представлены основные положения теории функционала плотности. Особое внимание уделено проблеме учёта сильных корреляций электронов и приближению обобщенного градиента GGA с поправкой $+U$, учитывающей сильные корреляции между d и f электронами.

В третьей главе представлены основные параметры моделирования и результаты апробации метода на объёмных LaAlO_3 и SrTiO_3 . В результате было показано, во-первых, что большие значения параметра кулоновского отталкивания необходимы для корректного описания свойств электронов, находящихся на уровнях $4f$ иона La в LaAlO_3 . Во-вторых, было показано, что увеличение параметра кулоновского отталкивания U_{La} приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны как в объёмном соединении LaAlO_3 , так и в гетероструктуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, а увеличение U_{Ti} приводит к ожидаемому увеличению запрещённой зоны. Из анализа плотностей состояний, рассчитанных для отдельных атомов и орбиталей, было показано, что низ зоны проводимости объёмного LaAlO_3 состоит из уровней $5d$ La , которые в рамках метода GGA подавлены вследствие отталкивания электронов орбиталей $5d$ и $4f$. Эти уровни восстанавливаются, когда U_{La} “сдвигает” уровни $4f$ La наверх, тем самым уменьшая размер запрещённой зоны. Таким образом, это явление имеет исключительно электронные причины.

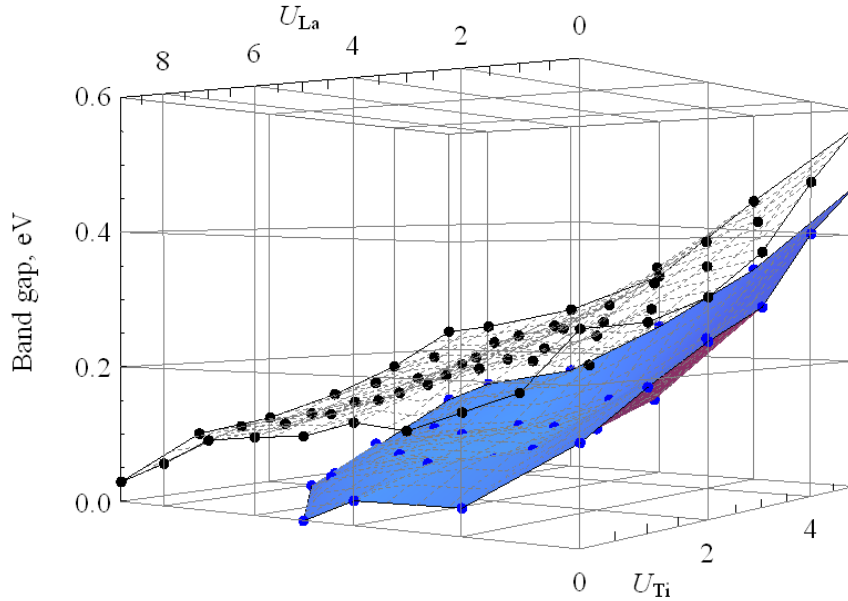


Рисунок 1 — Рассчитанные значения запрещённых зон при различных $U_{\text{Ti}}, U_{\text{La}}$. Чёрные и синие точки соответствуют расчётам с интегрированием зоны Бриллюэна с использованием сеток 5:5:1 и 9:9:1. Плоскости нарисованы с использованием интерполяции между рассчитанными точками и служат только для облегчения визуального восприятия.

Однако, аналогичное поведение в гетероструктуре нельзя объяснить только в рамках электронных взаимодействий. Систематическое исследование параметрической поверхности $(U_{\text{Ti}}, U_{\text{La}})$ (рисунок 1) показало связь структурных и электронных свойств гетероструктуры. В частности, увеличение/уменьшение ширины запрещённой зоны сопровождается увеличением/уменьшением смещения атомов Ti извне кислородных плоскостей, а также

увеличением/уменьшением смещением атомов La извне аналогичных кислородных плоскостей. Однако, исследование плотностей состояний, рассчитанных для отдельных атомов, не выявило изменения в расщеплении связывающих-разрыхляющих орбиталей между $2p$ кислорода (O) и $3d$ Ti, что могло бы объяснить изменение ширины запрещенной зоны с помощью структурных искажений интерфейсного слоя TiO_2 . Поэтому был предложен другой механизм, связывающий ширину запрещенной зоны с волнообразными искажениями внутри слоёв LaO , которые сильно влияют на величину дипольного момента. Уменьшение таких искажений уменьшит дипольный момент системы и экранирование полярной непрерывности, и нарастающее электрическое поле внутри LaAlO_3 , которое приводит в свою очередь к сдвигу поверхностных уровней $2p$ O вверх по отношению к интерфейсным уровням TiO_2 , уменьшая тем самым запрещенную зону. Таким образом, расчёты показывают, что локальные электронные корреляции влияют на электронные (проводящие) свойства посредством электронно-решётчного взаимодействия, которое контролирует волнообразные искажения внутри слоёв LaAlO_3 .

К сожалению, полученная фазовая диаграмма не даёт точных значений параметров U , однако, она позволяет дать некоторые рекомендации по их выбору: во-первых, достаточно большое значение U на f орбитали La необходимо для сдвига этих уровней вверх по энергиям во избежание нежелательного подавления населенностей уровней $5d$ La. И ненулевое значение U для d -орбиталей Ti требуется для учёта сильных корреляций электронов на этих орбиталях. В связи с этим в следующей главе для всех расчётов были выбраны параметры U , равные 2 эВ и 8 эВ для Ti $3d$ и La $4f$, соответственно.

Результаты третьей главы опубликованы в работах [A1, A2].

В четвёртой главе представлено детальное исследование влияния примесных атомов водорода и кислородных вакансий на структурные и электронные свойства тонких плёнок LaAlO_3 и SrTiO_3 , а также гетероструктуры на их основе. Основное внимание было уделено гетероструктуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, содержащей три слоя LaAlO_3 , поскольку она является непроводящей, а при добавлении одного слоя происходит переход в проводящее состояние. Было показано, что рассмотренные типы дефектов выступают в роли доноров электронов и приводят к смещению уровня Ферми в область более высоких энергий, что влечёт за собой переход изолятор-полупроводник для тонкой плёнки SrTiO_3 и для $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ гетероструктуры с тремя слоями LaAlO_3 . В тонкой плёнке LaAlO_3 , обладающей поверхностной проводимостью, напротив, при определенных концентрациях дефектов проводимость может быть подавлена (два атома водорода или одна кислородная вакансия на ячейку 2×2).

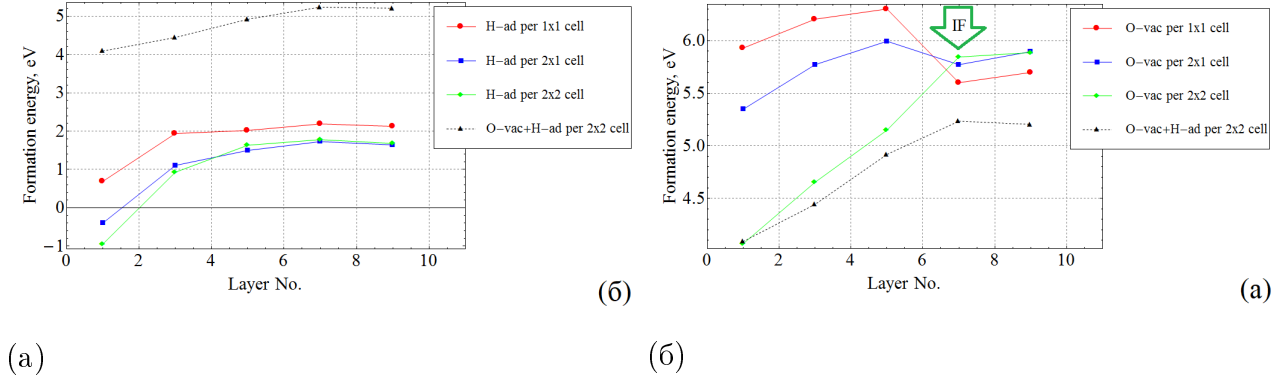


Рисунок 2 — Энергии образования дефектов для гетероструктуры $3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (а) для кислородных вакансий (б) для атомов водорода, расположенных в разных слоях. Первый слой соответствует поверхностному, атомарные слои LaO , AlO_2 , SrO и TiO_2 рассматриваются как отдельные слои. Зелёной стрелкой обозначен интерфейсный слой.

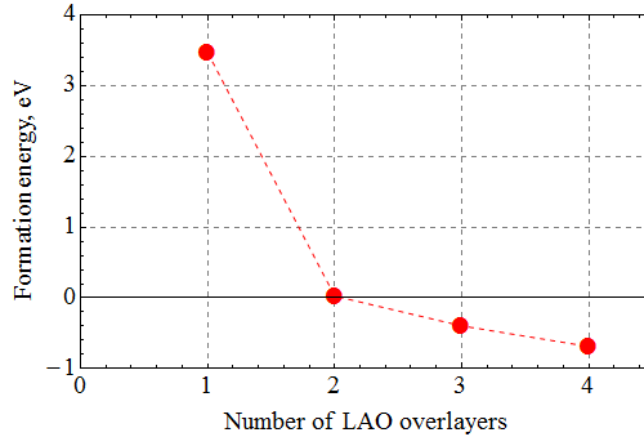


Рисунок 3 — Зависимость энергии образования водородной примеси от числа слоёв LAO в гетероструктуре $n\text{LaAlO}_3/4.5\text{SrTiO}_3/n\text{LaAlO}_3$ с одним примесным атомом водорода на поверхность 2×1 ($n=1, 2, 3, 4$).

Расчёт энергий образования рассмотренных типов дефектов показал, что дефекты с большей вероятностью образуются на поверхности и при более низких концентрациях для всех рассмотренных случаев тонких плёнок и гетероструктур. Примесные атомы водорода при рассмотренных минимальных концентрациях (один атом водорода на ячейку 2×2) обладают минимальной энергией образования, что связано с уменьшением кулоновского отталкивания между атомами водорода с увеличением расстояния между ними.

Более удивительным оказался тот факт, что энергия образования примесных атомов водорода на поверхности гетероструктуры $3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ существенно падает при увеличении числа слоёв LaAlO_3 . В частности, энергия образования меняет знак на отрицательный между вторым и третьим слоем LaAlO_3 (рисунок 3) при концентрации равной

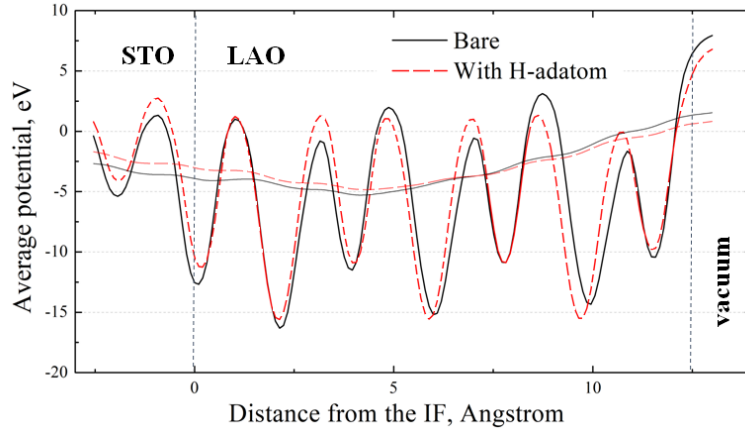


Рисунок 4 — Рассчитанный усреднённый эффективный потенциал гетероструктуры $3\text{LaAlO}_3/4.5\text{SrTiO}_3/3\text{LAO}$ с поверхностным слоем AlO_2 . Чёрная линия соответствует чистой гетероструктуре, красная – гетероструктуре с одним атомом водорода на поверхность 2×2 . Плавные линии были получены путём усреднения и представлены для сравнения полученных тенденций.

двум атомам водорода на ячейку 2×2 . Таким образом, такой тип примеси индуцирует переход в проводящее состояние для гетероструктуры с тремя слоями LaAlO_3 , и объясняет переход полупроводник-металл при увеличении числа слоёв LaAlO_3 . Наконец, этот сценарий пассивации поверхности путём адсорбции водорода также раскрывает причину подавления сдвига эффективного потенциала, возникающего вдоль гетероструктуры от интерфейса к поверхности (рисунок 4). В свою очередь это объясняет, почему в экспериментах не наблюдается нарастание электростатического потенциала, а также почему на поверхности не наблюдается проводимость.

Энергия образования кислородных вакансий имеет локальный минимум (рисунок 2 (б)) на интерфейсе гетероструктуры $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ при высоких концентрациях (выше одной вакансии на ячейку 2×2). В данной работе были рассчитаны спин-поляризованные спектры плотности состояний для бездефектной гетероструктуры, а также для гетероструктур с дефектами на поверхности и на интерфейсе. В результате этого было подтверждено появление локального магнитного момента, индуцированного присутствием кислородной вакансии либо на поверхности, либо в интерфейсном слое TiO_2 гетероструктуры. Более того, было обнаружено, что магнитный момент локализован в рамках одного интерфейсного слоя TiO_2 . Кроме этого, вакансии в интерфейсном слое индуцируют сдвиг уровней $3d\ e_g$ атомов Ti , расположенных по соседству с вакансией (рисунок 5). Причём большая часть индуцируемого магнитного момента приходится на эти атомы. Таким образом, магнетизм в интерфейсном слое возникает за счёт двух источников: в то время как орбитали $3d\ t_{2g}$

Ti образуют равномерную атомарно тонкую фоновую намагниченность, орбитали e_g орбитали атомов Ti, расположенных возле вакансий, добавляют точечные локализованные магнитные моменты.

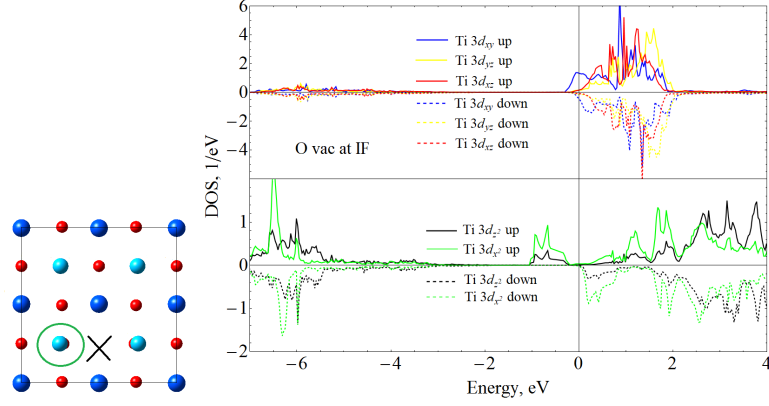


Рисунок 5 — Слева: вид сверху на интерфейсный слой TiO_2 2×2 гетероструктуры $3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ и вакансией кислорода. Аллюминий, лантан, кислород и водород обозначены жёлтым, синим, красным и светло-серым цветом, соответственно, кислородная вакансия обозначена крестом. Справа: соответствующий спин-поляризованный спектр плотности состояний атомов Ti, расположенных возле вакансии и отмеченных кружочком.

Примесные атомы водорода, расположенные в интерфейсном слое TiO_2 , индуцируют образование еще большего магнитного момента преимущественно на уровнях $3d_{xy}$ Ti, локализованного в интерфейсном слое.

Результаты четвёртой главы опубликованы в работах [A3, A6].

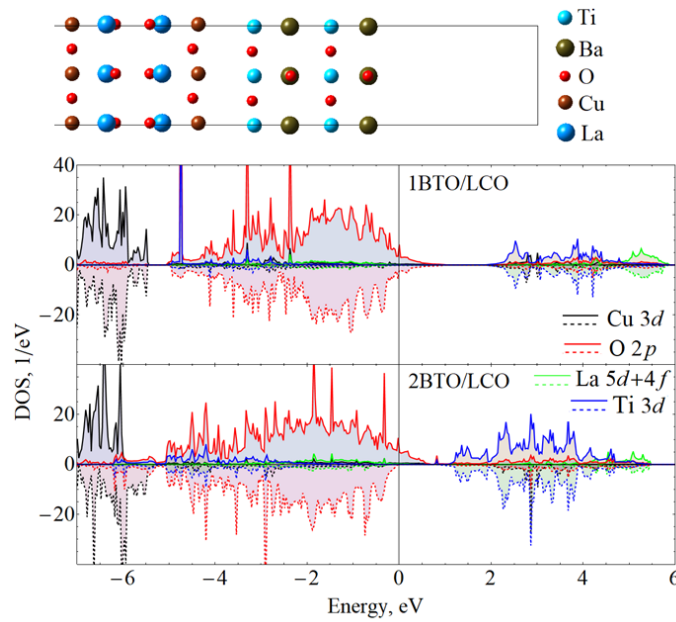


Рисунок 6 — Сверху: половина элементарной ячейки гетероструктуры $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. Снизу: соответствующие спектры плотности состояний для системы с одним и двумя слоями BaTiO_3 .

В пятой главе представлено сравнение электронных и структурных свойств гетероинтерфейсов $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Первые два проявляют аналогичные свойства с образованием двумерной электронной системы на интерфейсе в слое TiO_2 . Отличия связаны с сегнетоэлектрическими свойствами BaTiO_3 : смещение атомов Ti извне кислородных плоскостей в гетероструктуре $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ значительно сильнее. Как и следовало ожидать, в гетероструктуре $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ без зарядового чередования проводимость не возникает. Однако, проводимость может быть индуцирована с помощью сегнетоэлектрической поляризации в BaTiO_3 . Эти результаты опубликованы в работах [A4, A7].

Вторая часть пятой главы посвящена изучению структурных и электронных свойств гетероструктуры высокотемпературный сверхпроводник/сегнетоэлектрик $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. На рисунке 6 изображены половина ячейки гетероструктуры $2\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ и соответствующие спектры плотности состояний с одним и двумя слоями BaTiO_3 . Видно, что одного слоя достаточно для того, чтобы уровни кислорода, отмеченные красным, пересекли уровень Ферми. Анализ послойных спектров плотности состояний показал, что эти уровни принадлежат слою CuO_2 , находящемуся возле интерфейса. Также, было обнаружено образование намагниченности, приходящееся на атомы Cu . Эти результаты опубликованы в статье [A5]. Позже, высокотемпературная квази-двумерная сверхпроводимость была обнаружена экспериментально в гетероструктуре $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ [10] с $T_c=30\text{ K}$, что в 100 раз выше T_c в $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [3].

В Заключение представлены основные результаты диссертационной работы:

- В данной работе было произведено систематическое исследование структурных, электронных и магнитных свойств LaAlO_3 и SrTiO_3 в виде объёмных материалов, тонких плёнок и гетероструктур на их основе. Были подобраны оптимальные параметры для моделирования, наилучшим образом описывающие известные структурные и электронные свойства объёмных SrTiO_3 и LaAlO_3 , а также гетероструктуры на их основе.
- Была произведена апробация метода $\text{GGA}+U$, в результате чего была обоснована необходимость учёта сильных корреляций электронов $\text{La } 4f$ и $\text{Ti } 3d$. Было установлено, что учёт параметра кулоновского отталкивания для электронов $\text{La } 4f$ и $\text{Ti } 3d$ оказывает противоположное влияние на электронные свойства как объёмных образцов, так и гетероструктуры: увеличение величины параметра кулоновского отталкивания для электронов атома Ti увеличивает, а La уменьшает ширину запрещённой

зоны. Были предложены модели для объёмных соединений и гетероструктур, объясняющие это поведение.

- Было показано, что учёт параметра кулоновского отталкивания в гетероструктуре важен не только при расчёте электронных свойств, но и при оптимизации. Идеальная гетероструктура (без структурной оптимизации) – проводник. Оптимизация приводит к структурной перестройке, в результате которой атомы La, Al, Ti и Sr выходят извне кислородных плоскостей, создавая дипольный момент в направлении $[001]$ или вдоль z направления в гетероструктуре от интерфейса к поверхности. Возникающее в результате этого поле имеет противоположное направление полю, которое возникает в следствие чередования разнозаряженных слоёв $(\text{AlO}_2)^-$ и $(\text{LaO})^+$.
- Были смоделированы тонкие плёнки LaAlO_3 и SrTiO_3 , для которых было получено, что тонкая плёнка LaAlO_3 с поверхностными слоями AlO_2 обладает двумерной проводимостью в приповерхностном слое. Как следствие, рассмотренная реконструкция поверхности (с помощью дефектов) оказывает влияние на электронные свойства. В частности, рассмотренные в данной работе случаи примесных атомов водорода и кислородных вакансий при достаточных концентрациях приводят к подавлению проводимости.
- Было обнаружено, что присутствие дефектов на поверхности SrTiO_3 вызывает переход изолятор-металл. Дефекты на поверхности тонкой плёнки LaAlO_3 подавляют поверхностную проводимость, а в непроводящей гетероструктуре с тремя слоями LaAlO_3 индуцируют интерфейсную проводимость.
- Были смоделированы гетероструктуры на основе LaAlO_3 и SrTiO_3 , обладающие разным числом слоёв LaAlO_3 , были найдены равновесные положения атомов в каждой структуре. Обнаружено, что при четырёх и более слоях LaAlO_3 гетероструктура становится проводящей. Для этой гетероструктуры были выделены слои, вносящие вклад в проводимость: слои TiO_2 , находящиеся в интерфейсном слое SrTiO_3 , а также поверхностный слой AlO_2 .
- Было установлено, что энергия образования зависит от концентрации дефектов, а также от глубины залегания дефекта: минимальные значения были получены для минимальных концентраций дефектов, расположенных на поверхности. Такое поведение характерно как для рассмотренных тонких плёнок, так и для гетероструктуры

$3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$. Однако, энергия образования кислородной вакансии в гетероструктуре имеет два минимума: на поверхности и на интерфейсе.

- В гетероструктуре $3\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ было подтверждено образование локального магнитного момента, индуцированного присутствием кислородной вакансии либо на поверхности, либо в интерфейсном слое TiO_2 . Было обнаружено, что намагниченность строго ограничена в рамках одного интерфейсного слоя TiO_2 . Более того, локальная намагниченность может быть индуцирована и примесными атомами водорода, расположенными на интерфейсе.
- Было произведено сравнение структурных и электронных свойств гетероструктур, содержащих сегнетоэлектрик BaTiO_3 : $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Проанализирован вклад в проводимость от различных орбиталей и атомов, а также связь структурных искажений, обусловленная образованием дипольного момента, с проводимостью.
- Были исследованы структурные и электронные свойства гетероструктуры сегнетоэлектрик/высокотемпературный сверхпроводник $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. Было получено, что проводимость возникает преимущественно в при-интерфейсном слое CuO_2 уже при одном слое BaTiO_3 .

Цитированная литература

1. Ohtomo, A. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface / A. Ohtomo, H. Hwang // *Nature*. — 2004. — V. 427, no. 6973. — Pp. 423–426.
2. Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures / S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al. // *Science*. — 2006. — V. 313, no. 5795. — Pp. 1942–1945.
3. Superconducting interfaces between insulating oxides / N. Reyren, S. Thiel, A. Caviglia et al. // *Science*. — 2007. — V. 317, no. 5842. — Pp. 1196–1199.
4. Yu, Y. A unifying mechanism for conductivity and magnetism at interfaces of insulating nonmagnetic oxides / Y. Yu, A. Zunger // *Nat. Commun.* — 2014. — V. 5, art. 5118 (9 pages).
5. Tunable Rashba spin-orbit interaction at oxide interfaces / A. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio et al. // *Physical Review Letters*. — 2010. — V. 104, no. 12. — art. 126803 (5 pages).

6. Loder, F. Route to topological superconductivity via magnetic field rotation / F. Loder, A. P. Kampf, T. Kopp // Scientific reports. — 2015. — V. 5, — art. 15302 (10 pages).
7. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces / L. Li, C. Richter, J. Mannhart, R. Ashoori // Nature physics. — 2011. — V. 7, no. 10. — Pp. 762–766.
8. Oxygen vacancies at titanate interfaces: Two-dimensional magnetism and orbital reconstruction / N. Pavlenko, T. Kopp, E. Tsybal et al. // Physical Review B. — 2012. — V. 86, no. 6. — art. 064431 (13 pages).
9. Yu, L. A polarity-induced defect mechanism for conductivity and magnetism at polar-non-polar oxide interfaces / L. Yu, A. Zunger // Nature communications. — 2014. — V. 5, art. 5118 (9 pages).
10. Tailoring high temperature quasi-two-dimensional superconductivity / D. P. Pavlov, R. R. Zagidullin, V. M. Mukhortov et al. // Preprint in arXiv: Cond. Matter (USA). — 2018. — arXiv:1804.05519.

Список публикаций автора

И. Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

- A1. Analysis of Electronic and Structural Properties of Surfaces and Interfaces Based on LaAlO_3 and SrTiO_3 / **I. I. Piyanzina**, Yu. V. Lysogorskiy, I. I. Varlamova, A. G. Kiiamov, T. Kopp, V. Eyert, O.V. Nedopekin, D.A. Tayurskii // Journal of Low Temperature Physics. — 2016. — V. 185, no. 5. — Pp. 597–602.
- A2. Electronic properties of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ n-type interfaces: a GGA+ U study / **I. I. Piyanzina**, T. Kopp, Yu. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, V. Eyert // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2017. — V. 29, no. 9. — art. 095501 (7 pages).
- A3. Magnetic properties of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure modelled on a supercomputer / **I. I. Piyanzina**, V. Eyert, T. Kopp, D. A. Tayurskii // Supercomputing Frontiers and Innovations. — 2018. — V. 5, no. 3. — Pp. 88–92.
- A4. Электронные свойства двумерного электронного газа на интерфейсе между сложными оксидами переходных металлов / **И.И. Пианзина**, Ю. В. Лысогорский, Д. А. Тайурский и Р. Ф. Мамин // Известия РАН: Серия Физическая. — 2018. — Т. 82, — вып. 3. — Сс. 275–278.

- A5. Towards high-temperature quasi-two-dimensional superconductivity / V. V. Kabanov, **I. I. Piyanzina**, D. A. Tayurskii, R. F. Mamin // Physical Review B. — 2018. — V. 98, no. 9. — art. 094522 (5 pages).
- A6. Oxygen vacancies and hydrogen doping in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures: electronic properties and impact on surface and interface reconstruction / **I. I. Piyanzina**, V. Eyert, Yu. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, T. Kopp // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2019. — V. 31, no. 29. — art. 295601 (15 pages)
- A7. Structural and electronic properties of heterointerface composed of non-polar oxides: SrTiO_3 and ferroelectric BaTiO_3 / **I. I. Piyanzina**, D. P. Pavlov, R. R. Zagidullin, D. A. Tayurskii, R. F. Mamin // Ferroelectrics. — 2019. — V. 542, no. 1. — Pp. 7–12.

II. Тезисы докладов на международных и российских конференциях

- A8. *Ab initio* insight into the electronic properties of heterointerfaces composed of nonpolar ferroelectric oxides / I. I. Piyanzina, D. P. Pavlov, R. R. Zagidullin, A. A. Kamashev, D. A. Tayurskii, P.F. Mamin // Scanning Probe Microscopy: Abstract Book of Int. Conf., Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019. — Yekaterinburg: Ural Federal University, 2019. — P. 227.
- A9. Structural and electronic properties of heterointerfaces composed of complex ferroelectric oxides / R. R. Zagidullin, **I. I. Piyanzina**, D. P. Pavlov, D. A. Tayurskii, P. F. Mamin // Scanning Probe Microscopy: Abstract Book of Int. Conf., Ekaterinburg, Russia, August 26-29, 2018. — Yekaterinburg: Ural Federal University, 2018. — P. 233.
- A10. Piyanzina I. I. Structural and electronic properties of heterointerfaces composed of ferroelectric oxides / **I. I. Piyanzina**, R. R. Zagidullin, R. F. Mamin // Applications of Polar Dielectrics: Abstract Book of Int.European Conf., Moscow, Russia, June 25–28, 2018. — 2018. — P. 20.
- A11. Electronic properties of a 2D electron gas at the interface between complex transition metal oxides / **I. I. Piyanzina**, Yu. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii and R. F. Mamin // International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides: Abstract Book of Int. Conf., Kazan, Russia, June 25–30, 2017. — Kazan: Kazan University Publish., 2017. — P. 18.
- A12. Electronic and magnetic properties of a 2D electron liquid at the n-type interface between complex oxides / **I. I. Piyanzina**, R. F. Mamin, D. A. Tayurskii V. Eyert and T. Kopp //

“Design of magnetoactive compounds”: Abstract Book of 2nd Scientific School and Int. Conf., Irkutsk, Russia, August 22–26, 2017. — 2017. — P. 16.

- A13. Electronic properties of a 2D electron liquid at the n-type interface between $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ / **I. I. Piyanzina**, Yu. V. Lysogorskiy, V. Eyert and T. Kopp // What about U? – Effects of Hubbard Interactions and Hund’s Coupling in Solids: Abstract Book of Int. Conf., Trieste, Italy, October 17–21, 2016. — Trieste: ICTP, 2016. — Wall poster №15.
- A14. Electronic and structural reconstructions in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerfaces imposed by oxygen vacancies and hydrogen adatoms / **I.I. Piyanzina**, V. Eyert, Yu. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, T. Kopp // Advanced Materials Modelling: Abstract Book of Int. Conf., Rennes, France, 31 August – 07 September 2016. — Rennes: Rennes University, 2016. — Pp. 51–52.
- A15. Piyanzina I.I. Analysis of electronic and structural properties of surfaces and interfaces involving LaAlO_3 and SrTiO_3 [Электронный ресурс]/ **I. I. Piyanzina**, T. Kopp, V. Eyert // 80. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung (80th Annual Conference of the DPG and DPG Spring Meeting): Abstract Book of Int. Conf., Regensburg, Germany, March 06–11, 2016. — Regensburg: Regensburg University, 2016. — Адрес доступа: <https://www.dpg-verhandlungen.de> (дата обращения: 28.03.2019)
- A16. Electronic Structure Analysis of Heterointerfaces Based on LaAlO_3 and SrTiO_3 / I. I. Varlamova, A. G. Kiiamov, **I. I. Piyanzina**, O. V. Nedopekin, D. A. Tayurskii // XXXVII Совещание по физике низких температур: Программа и тезисы докладов, Казань, Россия, 29 июня – 3 июля 2015. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. — С. 222.
- A17. Варламова И. И. Анализ зонных структур гетероинтерфейса на основе LAO/STO / И. И. Варламова, А. Г. Киямов, **И. И. Пиянзина** // Материалы и технологии XXI века: Сб. тезисов Всеросс. школы-конф. студентов, аспирантов и молодых учёных, Казань, Россия, 11–12 декабря 2014. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. — С. 186.