

# Теоретическое исследование влияния эпитаксиальной деформации на структурные и магнитные свойства тонкой пленки $\text{YFeO}_3$ на подложке $\text{SrTiO}_3$

Г. С. Дедов<sup>+1)</sup>, А. О. Шориков<sup>\*×+</sup>

<sup>+</sup>Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Институт физики металлов, Уральское отделение РАН, 620108 Екатеринбург, Россия,

<sup>×</sup>Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 ноября 2023 г.

После переработки 29 марта 2024 г.

Принята к публикации 4 апреля 2024 г.

В рамках метода  $\text{GGA} + U$  были исследованы электронная структура и магнитные свойства тонкой пленки  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Было показано, что в тонкой пленке  $\text{YFeO}_3/\text{SrTiO}_3$  эпитаксиальная деформация приводит к существенным искажениям кристаллической структуры и смещению атомов железа на поверхности пленки из плоскости, образованной ближайшими кислородами. Данные искажения приводят к смене типа дальнего магнитного упорядочения от антиферромагнитного G-типа, наблюдаемого в стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$ , к ферримагнитному упорядочению, близкому к антиферромагнитному упорядочению A-типа, и переходу от диэлектрического состояния в металлическое. Полная релаксация позиций атомов привела к возникновению искажения типа “дыхательной моды” в толще пленки, которая сопровождается появлением электрической поляризации  $15.1 \text{ мкКл/см}^2$ , что находится в согласии с экспериментом. Искажение кислородных октаэдров вокруг атомов железа приводит к переходу из высокоспинового в промежуточнospиновое состояние и падению величин локальных моментов.

DOI: 10.31857/S1234567824090088, EDN: GJTRWR

**Введение.** Мультиферроики – материалы, которые обладают магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями в одной и той же фазе, способными влиять друг на друга [1], интенсивно изучались в последние годы после открытия эффекта связи между параметрами магнитного и ферроэлектрического порядка [2–4]. Поиск новых материалов-мультиферроиков обусловлен возможностью их использования для изготовления электронных устройств с более совершенными функциями в области хранения информации, для создания высокочувствительных датчиков, а также в спинтронике [5]. В высокосимметричных соединениях со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  редко наблюдается одновременно электрическая поляризация и дальний магнитный порядок в одной фазе. Исключением является  $\text{BaTiO}_3$ , хорошо изученный однофазный мультиферроик, с богатой фазовой диаграммой, демонстрирующий большое значение электрической поляризации [6]. Однако магнитное упорядочение и электрическая поляризация наблюдались одновре-

менно в других соединениях со структурой перовскита [7], в которых она была связана с понижением симметрии и смещением катиона B вдоль одной из кристаллографических осей. Аналогичного эффекта можно добиться, используя многослойные пленочные материалы, в которых искажения кристаллической структуры могут возникать вследствие эпитаксиальной деформации [8], что открывает целый класс соединений – плёночных мультиферроиков [9]. Пленочные ферроэлектрики в настоящее время являются актуальными объектами исследования как в рамках экспериментальных методов, так и превоспринципных подходов [10, 11]. Исследование мультиферроичных наноструктурированных пленок в последнее время ускорило благодаря быстрому прогрессу в методах их выращивания [12]. Например, для одного из первых плёночных мультиферроиков  $\text{YMnO}_3$  была исследована возможность выращивания моно и поликристаллов на подложках с различными составами и ориентациями поверхностей [13]. Эксперименты показывают, что пленочные материалы более склонны к проявлению электрической поляризации [14].

<sup>1)</sup>e-mail: Grigory.Dedov@urfu.me

Итриевый ортоферрит  $\text{YFeO}_3$  привлекает внимание своим уникальным сочетанием физических и химических свойств, и влияние допирования и методов обработки на его электрические и магнитные свойства в объемных образцах активно исследовались экспериментальными методами [15–18]. Для объемных монокристаллов  $\text{YFeO}_3$  зарегистрирована самая высокая скорость доменных границ [19]. Наличие свойств мультиферроика у тонкопленочного  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  (100) было подтверждено ранее в эксперименте [20]. В толстых пленках  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  была обнаружена сильная магнитная анизотропия перпендикулярно плоскости интерфейса (001) [21].

С помощью методов ядерного-магнитного резонанса (ЯМР) для пленки  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отожженной в кислородной атмосфере, было показано возникновение существенной неоднородности локальных магнитных полей, что авторы интерпретовали как возникновение двух классов ионов железа с разной валентностью  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$  [22].

В данной работе с помощью первопринципных расчетов, выполненных в рамках приближения электронной плотности, были исследованы электронные и магнитные свойства для стехиометрического образца  $\text{YFeO}_3$ . Для гетероструктуры, представляющей собой  $\text{YFeO}_3$ , нанесенный тонкой пленкой на подложку  $\text{SrTiO}_3(001)$ , было исследовано влияние искажений кристаллической структуры, вызванное эпитаксиальной деформацией, на электронные и магнитные свойства  $\text{YFeO}_3$ . Показано, что смещение атомов железа в поверхностном слое из плоскости  $\text{FeO}_2$  приводит возникновению электрической поляризации, а искажения кристаллической структуры вызывают смену дальнего магнитного порядка, спинового состояния и степени окисления.

**Метод.** Расчеты зонной структуры  $\varepsilon(\mathbf{k})$  были выполнены в рамках приближения электронной плотности (ТФП) с использованием функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [23] для обменно-корреляционного потенциала. Учет кулоновских корреляций был выполнен в рамках метода  $\text{GGA} + U$  [24, 25]. Для учета экранировки кулоновского отталкивания электронами на оболочках атомов лигандов и особенностей кристаллической структуры параметр кулоновского взаимодействия на  $d$ -орбиталях атома железа был рассчитан в рамках метода линейного отклика [26]. В данной работе для всех рассмотренных структур были использованы параметры кулоновского отталкивания  $U$  и параметр Хунда  $J$  для  $d$ -орбиталей атома Fe, равными 4 и 1 эВ, соответственно. Все расче-

ты электронной структуры и релаксация позиций атомов были выполнены с помощью программного пакета Quantum Espresso [27], псевдопотенциалы были взяты из библиотеки стандартных псевдопотенциалов для твердых тел [28]. Метод  $\text{GGA} + U$  с полной релаксацией позиций атомов хорошо зарекомендовал себя и был использован ранее для исследования структурных и магнитных свойств кальциевого ортоферрита  $\text{CaFeO}_3$ , где позволил получить описание фазового перехода под давлением в хорошем согласии с экспериментом [29], а также при исследовании магнитных свойств тонких пленок  $\text{LaNiO}_3$  [30].

### Результаты и их обсуждение.

*Стехиометрический  $\text{YFeO}_3$ .* На первом этапе работы были проведены  $\text{GGA} + U$  расчеты электронной структуры для стехиометрического  $\text{YFeO}_3$  для орторомбической фазы, параметры которой были взяты из работы [31]. Согласно экспериментальным данным чистый  $\text{YFeO}_3$  является АФМ G-типа [32] с температурой Нееля  $T_N = 644$  К [33]. В соединении  $\text{YFeO}_3$  железо расположено в центрах кислородных октаэдров. Кристаллическое поле лигандов расщепляет 5-кратно вырожденный уровень  $d$ -уровень железа на 3-кратно вырожденный  $t_{2g}$  подуровень и 2-кратно вырожденный  $e_g$  подуровень, который расположен выше по энергии. В рамках данной работы были рассмотрены А-, С- и G-типы антиферромагнитного (АФМ) и ферромагнитного (ФМ) упорядочения. В таблице 1 приведены полученные в расчетах значения полной энергии на формульную единицу, ширина запрещенной зоны, значение магнитного момента на атоме Fe.

**Таблица 1.** Полная энергия, ширина запрещенной щели, магнитный момент на узле Fe и его отношение к максимальному моменту  $S_0$ , полученные в  $\text{GGA} + U$  расчете для стехиометрического  $\text{YFeO}_3$  для разных типов дальнего магнитного порядка

Тип АФМ	А-тип	С-тип	G-тип	F-тип
$E/f.u.$ , эВ	0.236	0.108	0	0.378
$\Delta E$ , эВ	0.2	1	1.8	3.5
$\mu/\text{атом}$ , $\mu_B$	3.68	3.63	3.60	3.74
$S/S_0$	0.74	0.73	0.72	0.75

Согласно результатам расчета G-тип имеет наименьшую энергию и является наиболее стабильной конфигурацией для стехиометрического соединения  $\text{YFeO}_3$ , что полностью согласуется с экспериментом [32]. Однако расчетное значение ширины запрещенной зоны 1.80 эВ меньше экспериментального значения 2.57 эВ [34]. Такая недооценка  $\approx 30\%$  может быть связана с малой величиной использован-

ного параметра кулоновского отталкивания  $U$ . Хотя величина  $U$  была вычислена в рамках приближения линейного отклика [26], невысокая точность метода привела к недооценке данного параметра, и лучшего согласия с экспериментально измеренной величиной щели можно добиться путем варьирования параметра  $U$ .

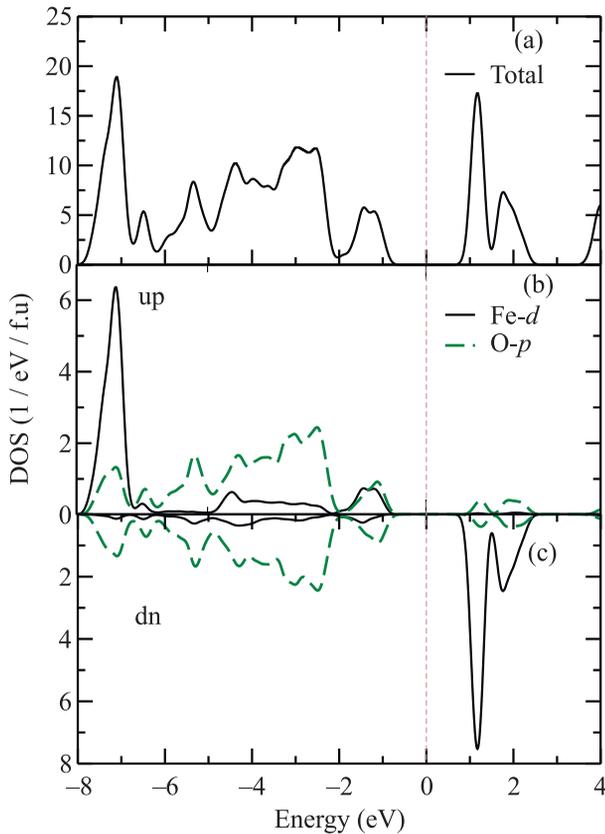


Рис. 1. (Цветной онлайн) Плотность состояний для АФМ G-типа в стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$ . На верхней панели полная плотность состояний, на панелях (b) и (c) – парциальные плотности состояний Fe- $d$  (черные сплошные линии), и O- $p$  (зеленые пунктирные линии) для спинов вверх и вниз, соответственно

В соединении  $\text{YFeO}_3$  железо имеет степень окисления  $\text{Fe}^{3+}$  и электронную конфигурацию  $d^5$ , которой в случае высокоспинового состояния соответствует максимальное теоретическое значение магнитного момента  $S_0 = 5.0\mu_B$ . Вследствие сильной гибридизации  $p$ -орбиталей кислорода с  $d$ -орбиталями железа заселенности орбиталей отличаются от атомных значений, для формально незанятых орбиталей их заселенность больше 0. Поскольку величина локального магнитного момента определяется как разность заселенностей зон железа со спином вверх и вниз,  $n(\uparrow) - n(\downarrow)$ , рассчитанные величины локаль-

ного магнитного момента меньше  $S_0$ . Рассчитанное значение  $S/S_0$  для G-типа АМФ порядка находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 0.868 [35]. Спиновая конфигурация какой-либо оболочки может быть определена из матриц заселенности, полученных в DFT расчете. Для этого матрицы необходимо диагонализировать и рассмотреть их собственные значения. Орбитали, для которых собственные значения близки к 1 рассматриваются как занятые, орбитали, для которых собственные значения меньше 0.5 – пустые. В стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$  для G-типа АФМ порядка собственные значения матрицы заселенности для спина вверх равны: 0.98, 0.99, 0.99, 0.99, 0.99 и для спина вниз – 0.14, 0.15, 0.16, 0.45, 0.45, что соответствует высокоспиновой конфигурации  $t_{2g}(\uparrow)^3 e_g(\uparrow)^2, t_{2g}(\downarrow)^0 e_g(\downarrow)^0$ . Для больших собственных значения, 0.45 являются следствием сильной гибридизации  $e_g$  орбиталей железа и  $p$ -орбиталей кислорода и данная конфигурация может быть записана как  $d^5 \underline{L}^2$ . Для остальных типов АФМ и ФМ упорядочений также было получено высокоспиновое состояние ионов железа.

На рисунке 1 приведены графики плотности электронных состояний (DOS) для G-типа АФМ. Из приведенных графиков можно сказать, что в стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$  зоны O- $p$  Fe- $d$  лежат в пределах от  $-8$  до  $3$  эВ, и сам он является изолятором. Потолок валентной зоны сформирован кислородными  $p$ - и железными  $d$ -состояниями, сильно гибридизованными между собой.

*Тонкая пленка  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$ .* Для моделирования тонкой пленки  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  была сконструирована сверхячейка, состоящая из 4 слоев  $\text{SrTiO}_3$ , а над подложкой были помещены два слоя  $\text{YFeO}_3$ . Из верхнего слоя  $\text{YFeO}_3$  были удалены атомы Y и вершинный кислород, так что поверхность пленки образована слоем  $\text{FeO}_2$ . Над плоскостью  $\text{FeO}_2$  был добавлен слой вакуума толщиной  $23.4 \text{ \AA}$  (см. рис. 2). При релаксации кристаллической структуры размер и форма элементарной ячейки, и позиции атомов двух нижних слоев подложки  $\text{SrTiO}_3$  оставались фиксированными. Для атомов, входящих в оставшиеся слои подложки и атомов тонкой пленки  $\text{YFeO}_3$  была выполнена полная релаксация атомных позиций.

В отличие от стехиометрического  $\text{YFeO}_3$ , в котором все атомы железа имеют одинаковое окружение, в тонкой пленке атомы железа становятся неэквивалентны: в нижнем слое Fe находится в центре кислородного октаэдра так же, как в стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$ , а в верхнем слое железо располагается в основании 4-х гранной пирамидки  $\text{FeO}_5$ . В рассмотрен-

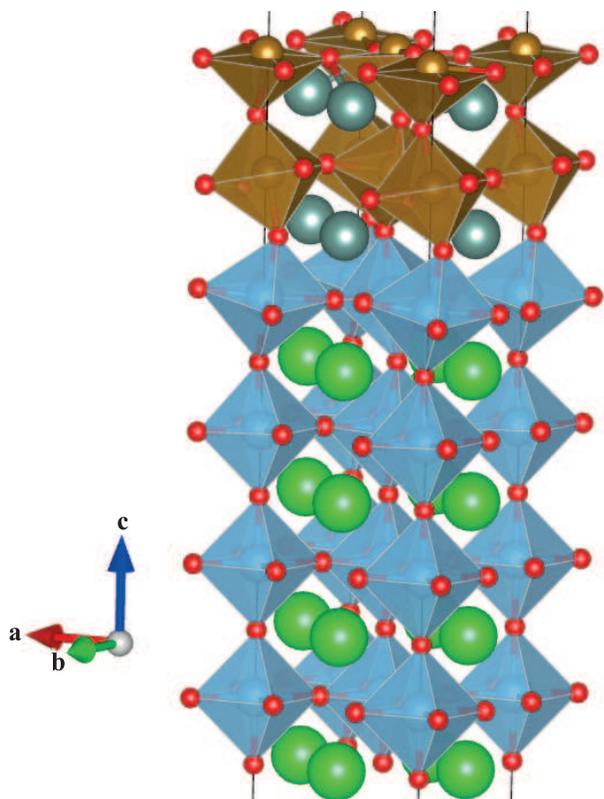


Рис. 2. (Цветной онлайн) Сверхъячейка  $\text{YFeO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  после релаксации. Красные шары обозначают атомы O, зеленые – Sr, серые – Y, голубые – Ti, коричневые – Fe

ной ячейке имеется 4 неэквивалентных атома железа, два в нижнем слое, и два в плоскости  $\text{FeO}_2$ . В результате релаксации кристаллической структуры возникают дополнительные искажения и смещения атомов и симметрия ячейки понижается. Вследствие этого возникает сложное ферримагнитное упорядочение, близкое к А-типу АФМ порядка. На рисунках 3 и 4 приведены графики плотности электронных состояний (DOS) для низшего по энергии типа дальнего магнитного порядка. Величины магнитных моментов и соответствующие изменения кристаллической структуры приведены в табл. 2. В ходе релаксации кристаллической структуры атомы железа в верхнем слое смещаются из верхней плоскости  $\text{FeO}_2$  на 0.12 и 0.13 Å и становятся неэквивалентны, а их локальные моменты становятся равны  $3.1\mu_B$  и  $2.8\mu_B$ , соответственно. Атомы кислорода также смещаются, что соответствует наклону и повороту пирамидок  $\text{FeO}_5$  на  $16^\circ$  и  $19^\circ$  повороту на  $1.6^\circ$  и  $1.2^\circ$ . В нижнем слое объемы кислородных октаэдров становятся различными ( $9.6$  и  $10.1 \text{ \AA}^3$ ), и возникает искажение по типу “дыхательной моды”. Атомы железа в центрах октаэдров так же становятся неэквивалентными, а их

локальные магнитные моменты становятся равными  $1.9\mu_B$  и  $2.3\mu_B$  и направлены АФМ относительно моментов атомов в верхнем слое, соответственно.

Искажения локального окружения атомов железа приводят к существенному изменению электронной конфигурации: для стехиометрического  $\text{YFeO}_3$  в расчете было получено высокоспиновое состояние, в котором все 5 орбиталей с одним спином заселены, а орбитали с противоположным спином практически пустые. В случае тонкой пленки собственные значения матриц заселенности для атомов в нижней плоскости ( $\text{Fe}_2$ ), окруженных кислородным октаэдром, для спина вверх равняются: 0.58, 0.93, 0.99, 0.99, 0.99, для спина вниз: 0.18, 0.2, 0.25, 0.65, 0.99. Данную конфигурацию можно рассматривать как промежуточное спиновое состояние со спином  $4/2$ : один электрон из зоны со спином вверх, расположенный на  $d(3z^2 - r)$  орбитали, переходит на зону со спином вниз и заселяет  $d(xy)$  орбиталь  $t_{2g}$  подзоны. Для атома в верхней плоскости ( $\text{Fe}_3$ ), имеющего окружение в форме пирамидки, и магнитный момент которого ориентирован в противоположную сторону (АФМ), заселенности орбиталей для спина вверх равняются: 0.12, 0.14, 0.14, 0.37, 0.97, для спина вниз: 0.89, 0.96, 0.99, 0.99, 0.99. Необходимо отметить, что вследствие изменения расстояния Fe-O и возрастания гибридизации с  $p$ -орбиталями кислорода суммарная заселенность  $d$ -орбиталей увеличивается. Такую орбитальную конфигурацию можно рассматривать как  $d^6$ , а сам ион железа находится в высокоспиновом состоянии, которому тоже будет соответствовать спин  $4/2$ . Для остальных двух атомов железа получается аналогичная электронная конфигурация. Разница в величинах магнитных моментов может быть объяснена возникшей разницей в объемах октаэдров и пирамидок и усилением гибридизации между  $d$ -орбиталями железа и  $p$ -орбиталями кислорода вследствие уменьшения среднего расстояния Fe-O. В работе [22] для термообработанных в кислородной атмосфере толстых пленок  $\text{YFeO}_3$  с помощью исследований методами ЯМР было показано возникновение неоднородности распределения локальных магнитных полей на масштабах межатомного расстояния, что авторы интерпретировали как появление двух неэквивалентных позиций ионов железа с разной валентностью  $4s^0 3d^6 \text{ Fe}^{2+}$  ( $S = 4/2$ ) и  $4s^0 3d^5 \text{ Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). Необходимо отметить, что данные исследования были выполнены для толстых пленок  $\sim 880 \text{ нм}$ , кристаллическая структура которых мало отличалась от объемных монокристаллических образцов. Для таких пленок было показано наличие двух областей: слой  $50 \text{ нм}$  вблизи интерфейса с сильной деформацией за счет

эпитаксиального растяжения и расположенный выше слой со структурой, близкой к объемным монокристаллическим образцам [21]. Результаты расчетов позволяют предложить еще одно объяснение результатам ЯМР экспериментов: часть ионов железа в глубине пленки вследствие сильных искажений кристаллической структуры переходит из высокоспинового в промежуточноспиновое состояние со спином  $S = 4/2$ . А атомы на поверхности или расположенные рядом с кислородной вакансией, имеющее окружение в виде пирамидки, имеют электронную конфигурацию  $d^6$  с такой же величиной спина  $S = 4/2$ , как и предполагали авторы статьи. Рассмотренная ячейка не позволяет получить более сложное магнитное упорядочение, и для более точного описания влияния эпитаксиальной деформации необходимо рассмотреть ячейки с большим числом неэквивалентных атомов железа и кислородными вакансиями, что в рамках первопринципных расчетов может быть сопряжено с большими техническими сложностями.

**Таблица 2.** Значения магнитного момента, смещение атома железа из плоскости  $\text{FeO}_2$  и объем соответствующего октаэдра/пирамидки.  $\text{Fe}_4$  и  $\text{Fe}_3$  располагаются в поверхностном слое,  $\text{Fe}_2$  и  $\text{Fe}_1$  – в нижнем слое. В нижней строке приведены данные для атома железа в стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$

	$\mu, \mu_B$	Смещение, Å	$V, \text{Å}^3$
$\text{Fe}_4$ (пирамидка)	2.77	0.13	4.9
$\text{Fe}_3$ (пирамидка)	3.10	0.12	5.1
$\text{Fe}_2$ (октаэдр)	2.29	0.02	10.1
$\text{Fe}_1$ (октаэдр)	1.89	0.02	9.6
Fe	3.6	0.00	10.6

*Обменные параметры в модели Гейзенберга.* Для исследования изменения дальнего магнитного порядка вследствие эпитаксиальной деформации и понимания микроскопических причин удобно применять модельный подход в рамках модели Гейзенберга.

$$\hat{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (1)$$

где  $i$  и  $j$  – индексы узлов,  $J_{ij}$  – параметр обменного взаимодействия между узлами  $i$  и  $j$ ,  $S_{i(j)}$  – локальный момент на узлах  $i(j)$ . Параметры обменного взаимодействия могут быть получены из полных энергий различных типов дальнего магнитного упорядочения или с использованием метода, описанного в работах [36, 37], с помощью построения эффективного гамильтониана на атомно-центрированных функциях Ванье, который и был использован в данной работе. Данный подход позволяет избавиться от погрешностей, вызванных изменением величин локальных

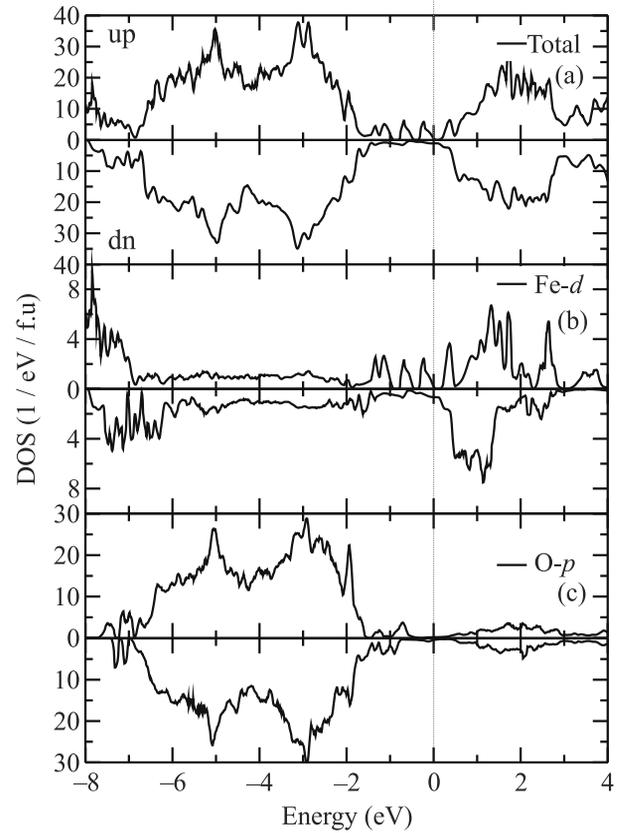


Рис. 3. Плотность состояний для тонкой пленки  $\text{YFeO}_3$ . На верхней панели полная плотность состояний, на панели (b) – парциальные плотности состояний Fe- $d$  (черные сплошные линии) на (c) – O- $p$  (черные сплошные линии) для спинов вверх и вниз

моментов, возникающим при рассмотрении разных типов магнитного порядка.

Для построения модельного гамильтониана был выбран базис  $d$ -орбиталей Fe и  $p$ -орбиталей O, которые дают максимальный вклад в состояния вблизи уровня Ферми. Из анализа кристаллической структуры можно предположить, что наибольшее влияние будут иметь взаимодействия, ограниченные третьей координационной сферой. В данной работе были рассчитаны следующие обменные параметры между атомами железа: обменное взаимодействие с ближайшим соседом  $J_1$ , обменное взаимодействие по диагонали грани элементарной ячейки  $J_2$  и взаимодействие атомов из разных плоскостей по диагонали элементарной ячейки  $J_3$ . Результаты представлены в табл. 3.

Расчеты параметров обменного взаимодействия между атомами Fe в модели Гейзенберга показывают, что в стехиометрическом  $\text{YFeO}_3$  выделяется один большой по значению АФМ обменный параметр

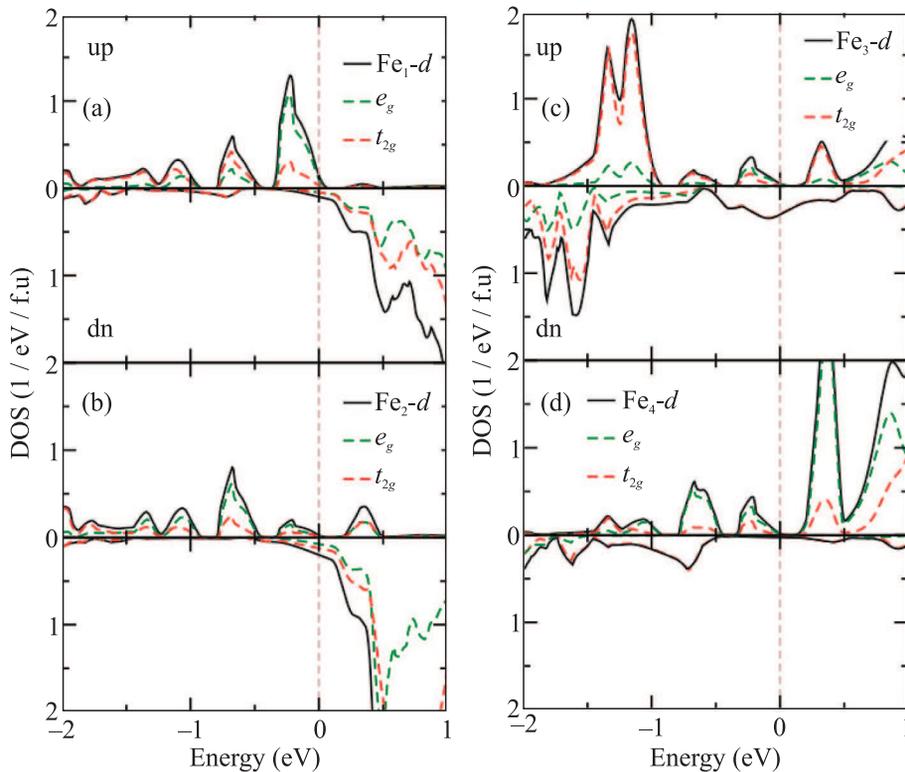


Рис. 4. (Цветной онлайн) Плотность состояний  $d$ -оболочки атомов Fe для тонкой пленки  $\text{YFeO}_3$  (черные сплошные линии),  $t_{2g}$  – подзоны (красные пунктирные линии),  $e_g$  (зеленые пунктирные линии) для спинов вверх и вниз

**Таблица 3.** Значения обменных параметров.  $J_1^\perp$  – взаимодействие вдоль кристаллографической оси  $c$ ,  $J_1^\parallel$  взаимодействие в плоскости  $ab$  в рамках первой координационной сферы

	$J_1^\perp$ , K	$J_1^\parallel$ , K	$J_2$ , K	$J_3$ , K
$\text{YFeO}_3$	-510	-510	-10	2
$\text{YFeO}_3/\text{SrTiO}_3$	-317	-40	12	-6

между ближайшими соседями во всех направлениях, что приводит к стабилизации G-типа АФМ порядка, параметры обменного взаимодействия с остальными более дальними соседями на порядки меньше. Для тонкой пленки  $\text{YFeO}_3/\text{SrTiO}_3$  вследствие эпитаксиальной деформации и смене состояния  $d$ -Fe с высокоспинового на промежуточноспиновое остается единственный большой АФМ параметр обменного взаимодействия между атомами железа вдоль кристаллографической оси  $c$ , параметры обменного взаимодействия между атомами железа в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  в рамках первой координационной сферы имеют также АФМ знак, но становятся на порядок ниже. Параметр обменного взаимодействия в плоскости  $ab$  между атомами второй координационной сферы, имеет ФМ знак, что соответствует А-типу АФМ порядка. Такое изменение параметров обменного взаимодействия приводит к смене G-типа

на А-тип дальнего магнитного порядка, который в результате прямого  $\text{GGA} + U$  расчета имел наименьшую энергию.

**Расчет электрической поляризации.** В тонкой пленке вследствие эпитаксиальной деформации атомы Fe смещаются из верхней плоскости  $\text{FeO}_2$ , что должно приводить к возникновению дипольного момента и спонтанной электрической поляризации. В данной работе расчет электрической поляризации был проведен в рамках метода, основанного на расчете фазы Берри [38, 39]. Было получено, что в тонкой пленке возникает спонтанная электрическая поляризация величиной  $15.1 \text{ мКл/см}^2$ , что находится в согласии с экспериментом [20]. Расчет для стехиометрического образца показал, что в нем спонтанная поляризация отсутствует, поскольку атомы Fe находятся в центрах кислородных октаэдров. Проведенные расчеты показывают, что эпитаксиальная деформация позволяет существенно изменять магнитные свойства  $\text{YFeO}_3$  и одновременно вызывает спонтанную электрическую поляризацию.

**Закключение.** В данной работе в рамках метода  $\text{GGA} + U$  были исследованы электронная структура и магнитные свойства стехиометрического  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{YFeO}_3$ , нанесенного тонкой пленкой на подложку

SrTiO<sub>3</sub>. В расчете было получено, что в стехиометрическом YFeO<sub>3</sub> наименьшую полную энергию имеет G-тип АФМ упорядочения, что полностью согласуется с экспериментом, и сам он является диэлектриком с величиной запрещенной щели 1.8 эВ. Расчет с полной релаксацией атомных позиций, выполненный в рамках метода GGA + *U* для тонкой пленки YFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, показал, что тип дальнего магнитного порядка изменяется с G-типа АФМ в стехиометрическом YFeO<sub>3</sub> на сложное ферримагнитное упорядочение, близкое к А-типу и переходу в металлическую фазу с небольшой плотностью состояний на уровне Ферми. Полная релаксация привела к возникновению существенных искажений, преимущественно в верхней плоскости FeO, и смещению атома железа из плоскости FeO<sub>2</sub>, а сама плоскость дополнительно искажается за счет поворота и наклона пирамидок FeO<sub>5</sub> относительно оси *c* на угол 16° и 19° повороту на 1.6° и 1.2° соответственно. В свою очередь, эти искажения привели к изменению спинового состояния ионов железа, расположенных в центре кислородных октаэдров с высокоспинового с величиной 3.6  $\mu_B$ , как в стехиометрическом YFeO<sub>3</sub>, на промежуточнospинное состояние со спином  $S = 4/2$ . При этом один электрон из зоны со спином вверх, расположенный на  $d(3z^2 - r)$  орбитали, переходит на зону со спином вниз и заселяет  $d(xy)$  орбиталь  $t_{2g}$  подзоны. Величина магнитных моментов для атомов нижнего слоя уменьшается до 1.9  $\mu_B$  и 2.3  $\mu_B$ . Ионы железа, расположенные в поверхностном слое, имеющие окружение в виде пирамидок, имеют электронную конфигурацию  $d^6$ , которой соответствует такой же спин  $S = 4/2$ . Величины магнитных моментов равны 2.8  $\mu_B$  и 3.1  $\mu_B$ . Полученный результат позволяет предложить новую интерпретацию данным ЯМР измерений [22]. Смещение атома железа из плоскости FeO<sub>2</sub> приводит к возникновению электрической поляризации величиной 15.1 мКл/см<sup>2</sup>.

Смена типа дальнего магнитного порядка в тонкой пленке связана с изменением величин обменного взаимодействия между атомами железа. Параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга, рассчитанные для стехиометрического YFeO<sub>3</sub>, показывают, что существует большой по величине АФМ обменный параметр между атомами железа в первой координационной сфере, а обмен между вторыми и более дальними соседями на два порядка меньше. В случае тонкой пленки YFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> из-за искажений кристаллической структуры остается один большой обменный параметр между атомами железа, расположенными вдоль оси *c*, а обмен между атомами железа первой координационной сферы в плос-

кости *ab*, хотя и имеет АФМ знак, на порядок ниже, что приводит к смене типа дальнего магнитного порядка с G- на А-тип. Обмен между вторыми соседями в плоскости *ab* имеет ФМ знак, что дополнительно стабилизирует формирование АФМ А-типа.

В ходе исследования было выявлено, что эпитаксиальная деформация приводит к существенным изменениям магнитных и проводящих свойств, а также к возникновению спонтанной электрической поляризации в YFeO<sub>3</sub>, что говорит о возможности получения свойств мультиферроика и изменения величины магнитного момента и типа дальнего порядка в тонкопленочном YFeO<sub>3</sub> путем выбора подложки с подходящими составом и ориентацией.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Электрон”, # 122021000039-4) при частичной поддержке Российского научного фонда (проект # 19-72-30043).

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

1. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**(1), 317 (1994).
2. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
3. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
4. D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
5. M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, *Nat. Mater.* **6**, 292 (2007).
6. V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel, *Appl. Phys. Lett.* **90**(17), 172115 (2007).
7. N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**(29), 6694 (2000).
8. J. Wang, *Science*, **299**(5613), 1719 (2003).
9. R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**(1), 21 (2007).
10. A. Fernandez, M. Acharya, H.-G. Lee, J. Schimpf, Y. Jiang, D. Lou, Z. Tian, and L. W. Martin, *Adv. Mater.* **34**(30), 2108841 (2022).
11. Z.-l. Yuan, Y. Sun, D. Wang, K.-Q. Chen, and L.-M. Tang, *J. Phys. Condens. Matter* **33**(40), 403003 (2021).
12. D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, W. Tian, J. C. Jiang, and X. Q. Pan, *Materials Science and Engineering: B* **87**(3), 282 (2001).
13. N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **69**(7), 1011 (1996).
14. J. Ma, J. Hu, Z. Li, and C.-W. Nan, *Adv. Mater.* **23**(9), 1062 (2011).
15. Z. X. Cheng, H. Shen, J. Y. Xu, P. Liu, S. J. Zhang, J. L. Wang, X. L. Wang, and S. X. Dou, *J. Appl. Phys.* **111**(3), 034103 (2012).

16. G. Padmasree, S. Shravan Kumar Reddy, J. Ramesh, P. Yadagiri Reddy, and Ch. Gopal Reddy, *Mater. Res. Express* **7**, 116103 (2020).
17. N. O. Khalifa, H. M. Widatallah, A. M. Gismelseed, F. N. Al-Mabsali, R. G. S. Sofin, and M. Pekala, *Hyperfine Interactions* **237**, 46 (2016).
18. G. Padmasree, P. Yadagiri Reddy, and Ch. Gopal Reddy, *Ceramics International* **48**(19), 28980 (2022).
19. В. Г. Барьяхтар, Б. А. Иванов, М. В. Четкин, УФН **146**(3), 417 (1985).
20. M. Shang, C. Wang, Y. Chen, F. Sun, and H. Yuan, *Mater. Lett.* **175**, 23 (2016).
21. J. Scola, P. Boullay, W. Noun, E. Popova, Y. Dumont, A. Fouchet, and N. Keller, *J. Appl. Phys.* **110**, 043928 (2011).
22. V. V. Ogloblichev, V. I. Izyurov, Yu. V. Piskunov, A. G. Smol'nikov, A. F. Sadykov, S. A. Chuprakov, S. S. Dubinin, S. V. Naumov, and A. P. Nosov, *JETP Lett.* **114**(1), 29 (2021).
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
24. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
25. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **9**(4), 767 (1997).
26. M. Cococcioni, *Phys. Rev. B* **71**(5), 35015 (2005).
27. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
28. G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet, and N. Marzari, *npj Computational Materials* **4**, 72 (2018).
29. A. Shorikov, *JETP Lett.* **116**(9), 634 (2022).
30. N. O. Vambold, G. A. Sazhaev, and I. V. Leonov, *JETP Lett.* **118**, 886 (2023).
31. K. Kitayama, M. Sakaguchi, Y. Takahara, H. Endo, and H. Ueki, *J. Solid State Chem.* **177**, 1933 (2004).
32. M. Eibschütz, S. Shtrikman, and D. Treves, *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).
33. D. Du Boulay, E. N. Maslen, V. A. Streltsov, and N. Ishizawa, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **51**(6), 921 (1995).
34. M. A. Butler, D. S. Ginley, and M. Eibschutz, *J. Appl. Phys.* **48**(7), 3070 (1977).
35. B. C. Tofield and B. E. F. Fender, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2741 (1970).
36. D. Korotin, A. V. Kozhevnikov, S. L. Skornyakov, I. Leonov, N. Binggeli, V. I. Anisimov, and G. Trimarchi, *Eur. Phys. J. B* **65**, 91 (2008).
37. Dm. M. Korotin, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov, and S. V. Streltsov, *Phys. Rev* **91**, 224405 (2015).
38. R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**(3), 1651 (1993).
39. D. Vanderbilt, *J. Phys. Chem. Solids* **61**(2), 147 (2000).