

УДК 539.2;543.422.27

©1994

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ЛОКАЛЬНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

В. С. Визгин, Н. С. Аверкиев

Теоретически рассмотрены эффект нецентральности примесных ионов вблизи поверхности кристалла или в тонкой пленке и эффект Яна-Теллера в этой ситуации. Показано, что вследствие сил изображения эти эффекты качественно отличаются от своих объемных аналогов. В частности, обнаружено подавление эффекта нецентральности у поверхности. Наряду с изменением многоямного потенциала распределение локальных центров у поверхности приводит к флуктуации частот квазилокальных мод этих центров. В результате возникает новый механизм неоднородного уширения резонансных линий ИК-поглощения и рамановского рассеяния света на частотах квазилокальных колебаний центров у поверхности. Рассчитана форма линии, которая характеризуется необычно медленным законом затухания ее Фурье-образа и существенной асимметрией.

Исследования формы резонансной линии в тонкой пленке показали [1,2], что неоднородное уширение вследствие упругих и электрических полей дефектов приводит к новой (по сравнению с объемным случаем) форме линии. Этот результат во многом обязан изменению потенциального поля дефекта из-за появления сил изображения.

Однако не только неоднородное уширение резонансных линий локальных центров вблизи поверхности или в тонкой пленке определяется эффектом сил изображения. Хорошо известен широкий круг задач о локальной неустойчивости дефектов, в результате которой возникают многоямные потенциалы локальных центров (например, в случае нецентральности примесных ионов [3,4], эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера [5,6]). В задачах этого типа, как правило, актуальны ситуации, когда имеют место низкочастотные квазилокальные колебания в отдельных ямах многоямного потенциала либо локальная деформация в минимуме потенциала не слишком велика. В обоих случаях мы имеем дело с «мягким» многоямным потенциалом, который может существенно изменяться под действием внешнего поля или внутреннего поля. Упругое и электрическое поле изображения для дефекта вблизи поверхности кристалла или в тонкой пленке может играть роль такого дополнительного поля, изменяющего вид многоямного потенциала. В результате мы приходим к задаче о формировании многоямного потенциала вследствие дипольной неустойчивости (нецентральные ионы) и эффекта Яна-Теллера в условиях взаимодействия рассматриваемого локального центра с его собственным полем изображения. Действительно, возникающие в условиях локальной неустойчивости центра

смещения ионов в области дефекта приводят к появлению электрических и упругих моментов, поле которых вблизи поверхности содержит вклад, связанный с силами изображения. Эти поля изображения пропорциональны смещениям ионов дефекта и в свою очередь взаимодействуют с теми же электрическими и упругими моментами, которые их породили. В результате возникает дополнительный вклад в энергию дефекта, квадратичный по смещениям ионов или более высокого порядка. Тем самым потенциал дефекта вблизи поверхности будет содержать новые вклады, перенормирующие колебательные частоты и ангармонизм. Последнее может не только количественно, но и качественно изменять многоямный потенциал (например, приводить к его появлению по мере приближения центра к поверхности раздела либо к подавлению эффекта нецентральности).

В настоящей работе мы рассмотрим эффект нецентральности примесных ионов вблизи поверхности кристалла или в тонкой пленке и эффект Яна-Теллера в этой ситуации. Будет показано, что вблизи поверхности такие эффекты качественно отличаются от своих объемных аналогов.¹

Кроме того, пространственное распределение локальных центров у поверхности будет приводить к флуктуациям эффекта сил изображения, что в свою очередь будет приводить к флуктуациям частот квазилокальных мод этих центров. В результате возникает новый механизм неоднородного уширения резонансных линий ИК-поглощения и рамановского рассеяния на частотах квазилокальных колебаний центров у поверхности. Мы покажем, что в этом случае возникает новая форма резонансной линии, асимметрия которой и ее затухание на крыльях непосредственно обусловлены эффектом сил изображения.

1. Нецентральный ион вблизи поверхности кристалла

Рассмотрим влияние электрических сил изображения на формирование многоямного потенциала нецентрального примесного иона вблизи поверхности кубического кристалла или в соответствующей тонкой пленке.

Потенциал нецентрального примесного иона на значительном расстоянии от поверхности, где эффектом сил изображения можно пренебречь, для кубического окружения (точечная группа O_h) может быть представлен в виде

$$U_0 = \frac{K_0}{2} (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) + \frac{L_1}{4} (Q_x^4 + Q_y^4 + Q_z^4) + \frac{L_2}{2} (Q_x^2 Q_y^2 + Q_y^2 Q_z^2 + Q_x^2 Q_z^2), \quad (1)$$

где Q_x, Q_y, Q_z — координаты полярного искажения, которые предполагаются достаточно малыми для того, чтобы учитывать в разложении (1) ангармонизм четвертого порядка и пренебрегать ангармонизмом

¹ Предварительно результаты работы докладывались на Международной конференции «Nanostructures: Physics and Technology». Санкт-Петербург, 1993.

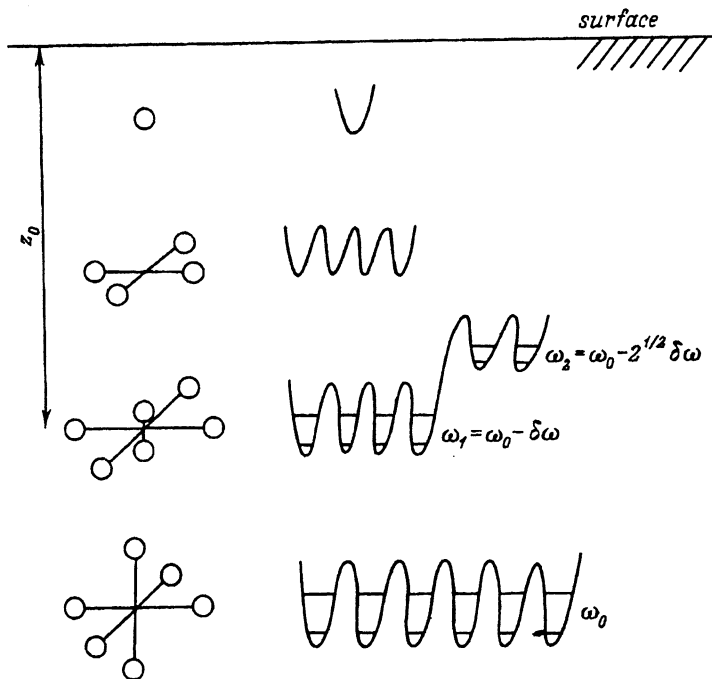


Рис. 1. Изменение многоямного XU_6 потенциала нецентрального примесного иона по мере его приближения к поверхности кристалла.

z_0 — расстояние до поверхности.

высших порядков. Для нецентрального иона выполняются неравенства $K_0 < 0$, $L_1 > 0$, $L_2 > 0$, что соответствует неустойчивости в узле с кубической симметрией.

Вблизи поверхности кристалла любое полярное искажение Q , соответствующее смещению заряда, приводит к появлению двух электрических дипольных моментов: электрического дипольного момента дефекта $P_1 = e\{Q_x, Q_y, Q_z\}$ и на расстоянии $2z_0$ (рис. 1) — электрического дипольного момента изображения $P_2 = e\{Q_x, Q_y, -Q_z\}$. Здесь z_0 — расстояние дефекта от поверхности.

Рассмотрим случай, когда частоты ω_{\perp} , ω_{\parallel} колебаний нецентрального иона в отдельных потенциальных ямах существенно меньше минимальной частоты поперечного оптического фонона ω_{TO} ($\omega_{TO} \gg \omega_{\perp}, \omega_{\parallel}$). Такое соотношение является типичным для реальных «мягких» потенциалов нецентрального иона (например, для нецентральных ионов Li^+ в KCl [3] и Cu^{2+} в SrO [7] значения частот квазилокальных колебаний близки к 40 cm^{-1} , что существенно меньше соответствующих значений ω_{TO}). Тогда электрическое диполь-дипольное взаимодействие между мгновенными значениями дипольного момента изображения и дипольного момента дефекта может рассматриваться как косвенное взаимодействие через поперечные и продольные оптические фононы.

Для актуального случая $z_0 \gg a$, $z_0 > r_c$ (a — постоянная решетки; r_c — радиус корреляции для смещений, связанных с TO -модой) такое

взаимодействие может быть записано аналогично [8]

$$H_{d-d} = \left[\frac{\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2}{(2z_0)^3} - \frac{3P_1^{(z)} P_2^{(z)}}{(2z_0)^3} \right] \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{\varepsilon}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость кристалла. В (2) мы учли точечность диполей ($|Q_x|, |Q_y|, |Q_z| \ll 2z_0$).

Тогда из (2) получаем, что потенциал рассматриваемого дефекта вблизи поверхности равен

$$\tilde{U} = U_0 + \frac{(Ze)^2 [2Q_z^2 + Q_x^2 + Q_y^2]}{(2z_0)^3 \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2. \quad (3)$$

Необходимо отметить, что имеется проблема граничных условий в задаче о взаимодействии диполя или другого мультиплетного момента с поверхностью. Нами используется равенство нулю нормальных составляющих сил, действующих на каждый атом или ион, находящихся на поверхности в узле решетки. В результате граничные условия, используемые ниже, имеют локальную природу и могут быть обоснованы лишь в рамках микроскопического рассмотрения. По этой же причине они отличаются от обычных макроскопических граничных условий, используемых в макроскопической электростатике. В частности, в (3) при $\varepsilon \rightarrow 1$ эффект взаимодействия с поверхностью не исчезает.

Из (3) следует, что вблизи поверхности возникает перенормировка квадрата частоты полярных колебаний дефекта, причем, во-первых, квадрат частоты в результате возрастает, а во-вторых, это возрастание происходит анизотропным образом. Это приводит к следующей картине изменения многоямного потенциала нецентрального иона (рис. 1). Если при достаточно больших значениях z_0 мы имеем шестиямный потенциал типа $X Y_6$ с практически одинаковыми по энергии минимумами, то при уменьшении z_0 равновесные смещения уменьшаются, эффект нецентральности уменьшается, причем анизотропным образом (шесть эквивалентных ям \rightarrow четыре эквивалентные ямы в основном состоянии и две в возбужденном \rightarrow четыре эквивалентные ямы \rightarrow одна потенциальная яма в узле решетки).

Если частота квазилокальных колебаний в отдельных потенциальных ямах все же превосходит предельную частоту поперечного оптического фона (что может быть актуально вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода), эффект диполь-дипольного взаимодействия с диполем-изображением может рассматриваться как действие добавочного электрического поля диполя-изображения на исходный многоямный потенциал с фиксированными положениями минимумов. Соответствующие положения минимумов могут быть вычислены в результате квантовомеханического усреднения по полярным искажениям как по «быстрой» переменной. В результате мы также приходим к гамильтониану (2), в котором \mathbf{P}_1 и \mathbf{P}_2 соответствуют фиксированным значениям дипольных моментов в минимумах исходного многоямного потенциала. Это приводит к энергетической неэквивалентности потенциальных ям. Например, для случая шестиямного потенциала энергия

четырёх потенциальных ям с дипольными моментами в плоскости поверхности повышается за счет (2) на величину

$$W = \frac{(Ze)^2 Q^2}{(2z_0)^3 \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2,$$

в то время как энергия двух потенциальных ям с дипольными моментами, перпендикулярными поверхности, повышается на величину, в два раза большую. В результате мы приходим к четырехкратному вырождению основного состояния и двукратному — возбужденного, причем энергия расщепления между ними оказывается равной

$$\frac{(Ze)^2 Q^2}{(2z_0)^3 \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2$$

и быстро возрастает при уменьшении z_0 и росте ε .

Оценки показывают, что в первом случае ($\omega_{\parallel}, \omega_{\perp} \ll \omega_{TO}$) для обыкновенного диэлектрика без сегнетоэлектрического фазового перехода ($\varepsilon = 10$) при $z = 2$, $z_0 = 10 \text{ \AA}$ параметр упругости полярного колебания K_0 в направлении, перпендикулярном поверхности, увеличивается на значительную величину — $400 \text{ см}^{-1}/\text{A}^2$. Для ситуации мягкой сегнетоэлектрической матрицы, когда $\omega_{TO} \ll \omega_{\parallel}, \omega_{\perp}$, при $\varepsilon = 10^3$, $z = 2$, $z_0 = 20 \text{ \AA}$, при равновесном смещении из узла $Q = 0.5 \text{ \AA}$ величина расщепления между четырьмя абсолютными и двумя относительными минимумами исходного XU_6 -потенциала оказывается равной $\sim 195 \text{ см}^{-1}$, что практически соответствует переходу от шестиямного к четырехъямному потенциалу уже для температур порядка температуры жидкого азота.

Таким образом, показано, что рассмотренное взаимодействие может приводить к драматическому изменению вида многоямного потенциала нецентральных ионов вблизи поверхности кристалла и в тонких пленках.

Перейдем теперь к анализу ситуации ян-теллеровского центра вблизи поверхности кубического кристалла или в тонкой пленке кубического кристалла, когда равновесные искажения являются четными.

2. Ян-теллеровский центр вблизи поверхности кристалла

Рассмотрим для примера ян-теллеровское E -состояние в кубическом окружении (O_h -симметрия). Как известно, вследствие E_{xe} вибронного взаимодействия с тетрагональными искажениями в пределе сильной связи для такого дефекта возникает адиабатический потенциал

$$U_0 = -|V_E| \rho + \frac{m\omega_0^2}{2} \rho^2 + H_{\text{unh}}^{(3)}, \quad (4)$$

где $\rho = \sqrt{Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2}$; Q_θ , Q_ε — тетрагональные искажения; V_E — параметр вибронной связи; $m\omega^2$ — упругость тетрагональных искажений; $H_{\text{unh}}^{(3)}$ — ангармонизм тетрагональных колебаний третьего порядка, приводящий к появлению трех минимумов на потенциале «мексиканская шляпа» (первые два члена в (4) [9]).

При возникновении статического тетраэдрического искажения Q_θ , Q_ϵ изменяется объем в области дефекта, т.е. мощность центра дилатации α , связанная с ян-теллеровским дефектом: изменение на величину $\Delta\alpha \sim \rho^2$.

С другой стороны, вблизи поверхности кристалла либо в тонкой пленке даже в изотропной среде центр дилатации за счет сил изображения производит поле пространственных флуктуаций объема в виде [1]

$$\operatorname{div} \mathbf{U} = \frac{\alpha}{4\pi(1-\sigma)r^3} \left[1 - \frac{3(z+z_0)^2}{r^2} \right], \quad (5)$$

где $r^2 = x^2 + y^2 + (z+z_0)^2$; x, y, z — координаты ян-теллеровского центра; z_0 — координата точки наблюдения эффекта упругого дилатационного поля от ян-теллеровского центра. В нашем случае, как отмечалось выше, благодаря эффекту Яна-Теллера $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha = \alpha_0 + \alpha_1\rho^2$, где α_0, α_1 — константы. Кроме того, в (5) следует положить $x = y = 0, z = z_0$, так как мы будем рассматривать воздействие поля изображения на центр, который его создал. Принимая во внимание электрон-решеточное взаимодействие E -состояний с полносимметричными искажениями

$$\delta\epsilon_E = h_A \operatorname{div} \mathbf{U},$$

где $\delta\epsilon_E$ — сдвиг энергии E -состояний, h_A — деформационный потенциал, и подставляя (5) в (6) при $x = y = 0, z = z_0$, получаем, что вследствие взаимодействия электронных E -состояний с дилатационным полем изображения ян-теллеровский адиабатический потенциал (4) приобретает дополнительный вклад

$$\delta U_1 = - \frac{h_A \alpha_1 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2)}{16\pi(1-\sigma)z_0^3}. \quad (7)$$

Таким образом, вследствие упругих сил изображения возникает модуляция упругости тетрагональных ян-теллеровских искажений $t\omega^2$. Аналогичным образом вследствие модуляции полносимметричными искажениями параметра вибронной связи с E -деформациями

$$V_E = V_E^{(0)} + V_E^{(1)} \operatorname{div} \mathbf{U}. \quad (8)$$

Ян-теллеровский адиабатический потенциал (4) приобретает еще один дополнительный вклад благодаря упругому полю изображения

$$\delta U_2 = \left(\left| V_E^{(0)} \right| - \left| V_E^{(0)} - V_E^{(1)} \frac{h_A \alpha_1 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2)}{16\pi(1-\sigma)z_0^3} \right| \right) \sqrt{Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2}. \quad (9)$$

Последнее приводит к индуцированному упругими силами изображения ангармонизму E -колебаний.

Отметим, что рассмотрение в (7), (9) мгновенных значений Q_θ, Q_ϵ и тем самым возможность минимизации полного адиабатического потенциала $U = U_0 + \delta U_1 + \delta U_2$ по динамическим переменным Q_θ, Q_ϵ с целью

нахождения новых равновесных ян-теллеровских искажений вблизи поверхности кристалла или в тонких пленках оказываются обоснованными лишь для «мягкого» ян-теллеровского потенциала, когда результирующая частота гармонических колебаний в ян-теллеровском минимуме ω

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\hbar_A \alpha_1}{8\pi(1-\sigma)z_0^3 m}} \quad (10)$$

гораздо меньше частоты Дебая ω_D , $\omega \ll \omega_D$. Последнее соответствует вкладу практически всей дисперсии акустических фононов в выражения для упругого поля изображения (5), что позволяет пользоваться теорией упругости для перенормировки «медленных» колебаний ян-теллеровской системы.

В результате мы приходим к выводу, что вблизи поверхности кристалла или в тонкой пленке за счет упругих сил изображения возникает перенормировка гармонических (7) и ангармонических (9) слагаемых в адиабатическом потенциале, что при условии $\omega \ll \omega_D$ будет приводить к новому значению равновесного ян-теллеровского искажения ρ . Последнее может быть легко найдено при минимизации полного адиабатического потенциала $U = U_0 + \delta U_1 + \delta U_2$. Значение ρ для центра у поверхности может оказаться как больше, так и меньше значения ρ для центров в объеме образца в зависимости от знаков соответствующих констант. При этом в противоположность рассмотренному в предыдущем разделе случаю эффекта электростатических сил возможны существенное усиление эффекта Яна-Теллера и увеличение ρ при компенсации ω_0^2 под знаком корня в (10) вследствие эффекта упругих сил изображения.

3. Новая форма неоднородно-уширенной линии ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света на квазилокальных колебаниях и ян-теллеровских центрах

Как и в случае электростатического диполь-дипольного взаимодействия диполя нецентрального иона со своим изображением, так и в случае упругого взаимодействия ян-теллеровского искажения со своим изображением по мере приближения центра к поверхности кристалла или пленки возникает сдвиг квадрата квазилокальной колебательной части ω^2 , пропорциональной z_0^{-3} . Рассматривая случай небольших добавок к затравочному квадрату частоты ω_0^2 , мы приходим к выражению для ω в виде

$$\omega = \omega_0 + \frac{B}{z_0^3}, \quad (11)$$

где B — константа.

Учтем теперь, что благодаря распределению рассматриваемых центров в образце при конкретных значениях z_0 возникает соответствующее распределение сдвигов квазилокальных колебательных частот в соответствии с (11). Это в свою очередь формирует неоднородно-уширенный контур линии ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света. Воспользуемся статической теорией формы неоднородно-уширенных резонансных линий [10] для расчета формы линии в этом случае.

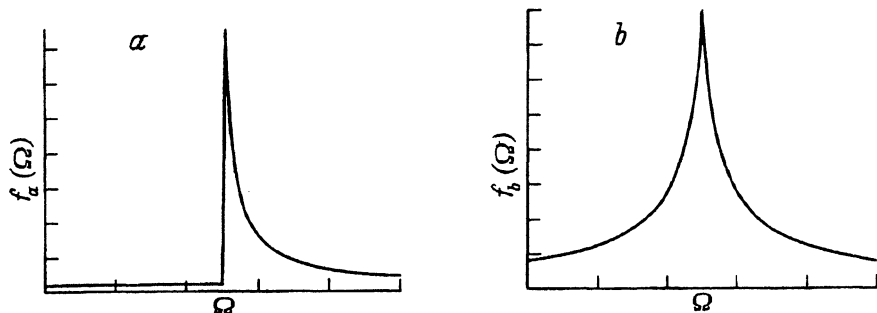


Рис. 2. Форма линии поглощения на частотах квазилокальных колебаний центров у поверхности кристалла (а) и ее симметричная часть (б).

$$f_a(\Omega) = \int_0^{\infty} \exp(-t^{1/3}) \cos[\Omega t - 3^{-1/2} t^{1/3}] dt, \quad f_b(\Omega) = \int_0^{\infty} \exp(-t^{1/3}) \cos[\Omega t] dt.$$

Тогда форма резонансной линии $J(\omega)$ будет определяться так:

$$J(\omega) = \frac{I}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left[e^{-\frac{1}{3} J(t)} \right] dt, \quad (12)$$

$$J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz_0 \left[1 - e^{-i \frac{B}{z_0^3} t} \right]. \quad (13)$$

Здесь L — толщина образца или тонкой пленки. Выделяя в (13) зависимость от времени, получаем

$$J(t) = \frac{|t|^{1/3} B^{1/3}}{3} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^{4/3}} [1 - \cos x] + i \operatorname{sign} t \frac{|t|^{1/3} B^{1/3}}{3} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^{4/3}} \sin x. \quad (14)$$

Вид зависимости $J(\omega)$ представлен на рис. 2. Из (13), (14) следует существование значительной асимметрии формы линии, сильно развитых крыльев линии (существенно более мощных, чем крылья лоренциана) и размерного эффекта: и ширина линии, и характеристики ее асимметрии оказываются пропорциональными L^{-3} . Кроме того, затухание во времени Фурье-образа формы линии (14) указывает на появление в рассматриваемом случае новой характерной формы линии с новым законом затухания крыльев линии. Таким образом, экспериментальное исследование форм линий ИК-поглощения и рамановского рассеяния нецентральных ионов и ян-теллеровских центров в тонких пленках и у поверхности кристалла позволит идентифицировать эффект сил изображения.

Авторы благодарны Б.П.Захарчене и А.А.Каплянскому за внимание к работе и поддержку и А.М.Монахову за проведение вычислений на ЭВМ.

Список литературы

- [1] Аверкиев Н.С., Вихнин В.С., Соколов Н.С., Яковлев Н.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. С. 12-15.
- [2] Averkiev N.S., Vikhnin V.S., Sokolov N.S., Yakovlev N.L. // Proc. of ICDIM-92. WS. Singapore-London, 1993. V. 2. P. 1271-1273.
- [3] Naraynamurti V., Pohl R.O. // Rev. Mod. Phys. 1970. V. 42. P. 201.
- [4] Vikhnin V.S., Sochava L.S. // Preprint FTI. 1991. N 1539.
- [5] Берсукер Н.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.
- [6] Дейген М.Ф., Глинчук М.Д. // УФН. 1974. Т. 114. С. 185-211.
- [7] Вихнин В.С., Сочава Л.С., Толпаров Ю.Н. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 2412-2419.
- [8] Mahan D. // Phys. Rev. 1967. V. 153. N 3. P. 983.
- [9] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. С. 253.
- [10] Stoneham A.M. // Rev. Mod. Phys. 1969. V. 41. P. 82-108.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 декабря 1993 г.
