

УДК 537.226—539.211

© 1992

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

*В. М. Агъфонов, Н. А. Труфанов*

Проведен расчет диэлектрических свойств вблизи поверхности полярного кристалла. Показано, что наличие поверхности приводит к усилению корреляций между направлениями молекулярных диполей, что вызывает в свою очередь возрастание диэлектрической проницаемости  $\epsilon^\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ), которая может оказаться аномально высокой в поверхностном монослое. На больших расстояниях отличия  $\epsilon^\alpha$  от объемного значения оказываются меньше и убывают с увеличением расстояния до поверхности по степенному закону  $1/z^3$ .

Диэлектрические характеристики приповерхностного слоя играют существенную роль для процессов, происходящих в тонких пленках, порах и иных системах с развитой поверхностью. Вместе с тем физика явлений вблизи поверхности диэлектрика не до конца ясна. Основные результаты здесь получены с помощью феноменологического подхода, а также в рамках приближения молекулярного поля. В частности, в работах [1,2] исследовано изменение спонтанной поляризации в приповерхностном слое (см. также работы [3,4] для родственных магнитных систем). Показано, что поляризация экспоненциально быстро стремится к своему объемному значению на расстояниях порядка корреляционного радиуса  $r_c$ . Величина  $r_c$  несмотря на дальнедействующий характер доминирующих здесь диполь-дипольных сил в большинстве практически интересных случаев мала — порядка постоянной решетки, и лишь в сегнетоэлектриках вблизи критической температуры  $r_c$  возрастает. Для неполярных диэлектриков (или сегнетоэлектриков типа смещения) приближение молекулярного поля считается вполне удовлетворительным. Однако для полярных диэлектриков, молекулы которых обладают постоянным по абсолютной величине дипольным моментом, обычно значительно превышающим его среднее значение, метод молекулярного поля дает результаты, резко расходящиеся с экспериментом (например, нефизические расходимости диэлектрической проницаемости таких веществ, как вода, ацетон и т. д.). Связано это с тем, что при этом не учитываются корреляции в направлениях дипольных моментов. Следует ожидать, что и вблизи поверхности полярного диэлектрика этот метод может давать даже качественно неверные результаты. Поэтому как для определения закона изменения диэлектрических характеристик вблизи поверхности, так и для нахождения абсолютных величин их отличия от объемных значений необходимы дополнительные исследования.

В настоящей работе исследуются диэлектрические свойства полярных материалов в приповерхностной области. Для объема кристалла методики расчета диэлектрической восприимчивости в полярных диэлектриках и магнитных материалах хорошо известны [5-8]. Однако их применение вблизи поверхности наталкивается на значительные трудности, так как требует либо условия одно-

родности системы (классическая модель Онгагера [5]), либо свойства трансляционной симметрии [6]. В данной работе микроскопический подход к модели Онгагера (см. [6]) обобщен на случай произвольного пространственного расположения молекул, в том числе и для ограниченного образца. Показано, что вблизи поверхности корреляции между направлениями дипольных моментов, а значит и диэлектрическая проницаемость возрастают. Связано это с усилением эффективного межмолекулярного взаимодействия в среде за счет сил электрических изображений. Дальнействующий характер сил изображения приводит к достаточно медленному (степенному) закону изменения  $\Delta\epsilon = \epsilon(z) - \epsilon(\infty)$  с расстоянием  $z$  от поверхности  $\Delta\epsilon \sim 1/z^3$  (в отличие от экспоненциального в методе молекулярного поля). Более того, возможно аномальное возрастание поляризуемости поверхностного монослоя, что при определенных условиях должно приводить к возникновению двумерного сегнетоэлектрического порядка перпендикулярно поверхности. Заметим, что вопросы, связанные с образованием поверхностного сегнетоэлектрика, ранее исследовались для неполярных диэлектриков на примере ионных кристаллов [9]. Тогда было показано, что изменение микроскопических констант поверхностного слоя может способствовать двумерному сегнетоэлектрическому упорядочению. Для полярного диэлектрика (как в данной работе) подобные изменения незначительны. Здесь переход обусловлен возрастанием эффективного взаимодействия за счет сил изображения.

Излагая методику расчета, рассмотрим диэлектрический образец, помещенный в некоторое внешнее поле. С электростатической точки зрения система эквивалентна совокупности диполей  $\{p_n\}$ , размещенных на молекулах диэлектрика ( $n$  — номер молекулы). Гамильтониан системы имеет вид

$$H = -\sum p_n^\beta E_n^\beta - \frac{1}{2v_a} \sum p_m^\beta p_n^\gamma F_{mn}^{\beta\gamma} \quad (1)$$

Здесь  $E_n$  — поле внешних зарядов (вообще говоря, неоднородное),  $F_{mn}^{\beta\gamma}$  — безразмерный тензор, описывающий взаимодействие между молекулами с номерами  $n$  и  $m$  ( $\gamma, \beta = x, y, z$ ),  $v_a$  — объем, приходящийся на одну молекулу. По всем дважды повторяющимся индексам здесь и далее предполагается суммирование. Для определенности считаем, что главный вклад в тензор  $F_{nm}^{\beta\gamma}$  дает дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие (эта ситуация типична для диэлектрических материалов), и соответственно  $F_{nm}^{\beta\gamma}$  дается выражением

$$F_{nm}^{\beta\gamma} = v_a (3r_{nm}^\beta r_{nm}^\gamma - \delta_{\beta\gamma} r_{nm}^2) / r_{nm}^5; \quad F_{mm}^{\beta\gamma} = 0, \quad (2)$$

где  $r_{nm}$  — радиус-вектор, соединяющий  $n$ - и  $m$ -ю молекулы. Кроме того, предполагаем, что молекулы неполяризуемы, т. е. абсолютная величина их дипольного момента  $|p_n| = p$  является постоянной и не зависит от величины приложенного поля.

Задача исследования диэлектрических свойств образца сводится в конечном счете к вычислению средних дипольных моментов  $\langle p_n \rangle$  в заданном внешнем поле. В рамках теории линейного отклика наиболее общее соотношение, описывающее связь средних дипольных моментов  $\langle p_n \rangle$  с величиной внешнего поля, имеет вид

$$\langle p_n^\beta \rangle = \sum \alpha_{mn}^{\beta\gamma} E_m^\gamma; \quad \alpha_{mn}^{\beta\gamma} = \langle p_m^\gamma p_n^\beta \rangle / T. \quad (3)$$

Здесь через  $\langle p_m^\beta p_n^\gamma \rangle$  обозначено среднее в системе в отсутствие внешнего поля, которое с учетом (1) равно

$$\langle p_0^{\beta} p_m^{\beta} \rangle = \frac{\sum_{\{0\}} p_0^{\beta} \left[ \sum_{\{1 \dots N\}} p_m^{\beta} \exp \left( \frac{1}{v_a T} \sum p_i^{\alpha} p_0^{\beta} F_{0k}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2v_a T} \sum_{k,i \neq 0} p_i^{\alpha} p_k^{\beta} F_{ik}^{\alpha\beta} \right) \right]}{\sum_{\{0 \dots N\}} \exp \left( \frac{1}{2v_a T} \sum p_k^{\beta} p_i^{\alpha} F_{ki}^{\alpha\beta} \right)}, \quad (4)$$

где для упрощения записи в корреляторе  $\langle p_n^{\beta} p_m^{\beta} \rangle$  положено, что  $n = 0$ , а в фигурных скобках под знаком суммы указаны номера молекул, по состояниям которых проводится усреднение. Очевидно, что, зная величины  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$ , можно описать диэлектрические свойства образца (связь  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$  с диэлектрической проницаемостью мы получим ниже, учитывая конкретную геометрию системы). Поэтому прежде всего необходимо получить систему уравнений для определения  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$ . В числителе формулы (4) явно выделено суммирование по состояниям нулевой молекулы, а в показателе экспоненты — члены гамильтониана, содержащие  $p_0$ . Из такой записи видно, что величина в квадратных скобках имеет (с точностью до множителя) смысл  $\gamma$ -компоненты среднего дипольного момента  $m$ -ой молекулы в отсутствие внешнего поля при заданном значении  $p_0$ . Обозначим эту величину через  $\langle p_m^{\beta} \rangle_0$ . Для системы, содержащей все молекулы, кроме нулевой, величины  $\langle p_m^{\beta} \rangle_0$  представляют собой средние значения дипольных моментов во внешнем поле  $p_0^{\beta} F_{0m}^{\beta\gamma} / v_a$  (см. формулы (1) и (3)). В принципе, полагая  $p_0^{\beta} F_{0m}^{\beta\gamma} / v_a$  достаточно малым, можно было бы выразить  $\langle p_m^{\beta} \rangle_0$  через это поле аналогично (3) и затем, подставляя ответ в (4), получить систему уравнений на  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$  (типа Орнштейна—Цернике). Однако при этом в (4) войдут уже новые значения корреляторов, так как здесь усреднение производится по ансамблю, не содержащему нулевую молекулу. В результате система уравнений оказывается незамкнутой и не может быть использована для расчета диэлектрических характеристик. Тем не менее следующая самосогласованная процедура позволяет получить замкнутую систему уравнений на  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$ .

Рассмотрим распределение поляризации в образце, создаваемое некоторым фиктивным диполем  $\delta p_0$ , размещенным в точке расположения нулевой молекулы. Считаем, что с диполем  $p_0$  он не взаимодействует, а со всеми остальными диполями его взаимодействие описывается с помощью тензора  $F_{0n}^{\beta\gamma}$ . Молекулы диэлектрика приобретут при этом средние дипольные моменты:

$$\langle p_m^{\beta} \rangle^* = \frac{\sum_{\{0 \dots N\}} p_m^{\beta} \exp \left( \frac{1}{v_a T} \sum \delta p_0^{\beta} p_k^{\alpha} F_{0k}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2v_a T} \sum p_k^{\alpha} p_n^{\beta} F_{kn}^{\alpha\beta} \right)}{\sum_{\{0 \dots N\}} \exp \left( \frac{1}{v_a T} \sum \delta p_0^{\beta} p_k^{\alpha} F_{0k}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2v_a T} \sum p_k^{\alpha} p_n^{\beta} F_{kn}^{\alpha\beta} \right)}. \quad (5)$$

В отличие от выражения для  $\langle p_m^{\beta} \rangle_0$ , здесь суммирование ведется уже по состояниям всех молекул. Поэтому аналогично (3) можно записать:

$$\langle p_m^{\beta} \rangle^* = \delta p_0^{\alpha} \sum F_{0n}^{\alpha\gamma} \alpha_{nm}^{\gamma\beta} / v_a. \quad (6)$$

С другой стороны, (5) можно свести к виду, подобному  $\langle p_m^{\beta} \rangle_0$ , проводя усреднение по состояниям нулевой молекулы. При этом величину  $p_0$  в числителе (5) заменим на ее среднее значение  $\langle p_0 \rangle^*$ . Понятно, что среднее от экспоненты не равно

экспоненте от среднего и данный переход справедлив только в отсутствие флуктуаций в системе. Точность такого преобразования мы сможем контролировать по совпадению результатов в объеме диэлектрика с полученными ранее другими методами.

После указанных преобразований выражение в числителе (5) совпадает с величиной в квадратных скобках в (4) при условии, что  $p_0$  из (4) равняется  $\delta p_0 + \langle p_0 \rangle^*$  из (5). Подставляя выражение (6) для  $\langle p_m^\beta \rangle^*$  в (4) и заменяя корреляторы  $\langle p_m^\beta p_n^\gamma \rangle$  через  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$ , получаем систему для определения  $\alpha_{mn}^{\beta\gamma}$ :

$$\alpha_{0n}^{\beta\gamma} = \frac{1}{\Omega_0 T} \sum_{\{0\}} p_0^\beta \delta p_0^\alpha \left( \delta_{0n} \delta_{\alpha\gamma} + \sum \alpha_{nk}^{\gamma\alpha} F_{k0}^{\alpha\alpha} / v_a \right), \quad (7)$$

где  $\Omega = \sum_{\{0\}} 1$  — полное число состояний одной молекулы, а  $\delta p_0^\alpha$  определяется из условия самосогласования  $p_0 = \langle p_0 \rangle^* + \delta p_0$ :

$$p_0^\alpha = \delta p_0^\alpha + \delta p_0^\beta \sum \alpha_{0n}^{\beta\gamma} F_{n0}^{\gamma\alpha} / v_a. \quad (8)$$

Задавая симметрию отдельных молекул диэлектрика (после этого можно найти  $\delta p_0$  из (8) и провести усреднение по состояниям нулевой молекулы), а также вид тензора  $F_{nm}^{\beta\gamma}$ , можно из (7) определить  $\alpha_{nm}^{\beta\gamma}$ , а затем с помощью (3) получить распределение поляризации в образце при заданном внешнем поле.

В принципе система уравнений (7)—(8) подобна системе уравнений на локальные поля, полученной в работе [6], и для объема диэлектрика при однородном внешнем поле дает аналогичные результаты. Соответственно здесь остается в силе анализ точности полученных результатов, приведенный в [6]. В то же время ввиду того, что диэлектрическая проницаемость непосредственно выражается через значения  $\alpha_{nm}^{\beta\gamma}$ , удобнее пользоваться системой (7)—(8) и определять сразу величины  $\alpha_{nm}^{\beta\gamma}$ , а не локальные поля, что существенно упрощает процедуру вычислений.

В качестве конкретного примера ограниченного образца исследуем полубесконечный кристалл, расположенный в области  $z < 0$ , молекулы которого образуют в пространстве простую кубическую решетку, а на поверхность выходит грань (001). Рассмотрим случай сильноанизотропного полярного диэлектрика, дипольный момент молекул которого может принимать только два значения  $\pm p$ , для определенности перпендикулярно поверхности образца. Тогда в (7) индексы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  можно опустить, так как они принимают лишь одно значение:  $\alpha, \beta, \gamma = z$ . Тогда из (7) имеем:

$$\alpha_{mn} - \frac{\alpha_n^*}{v_a} \sum_k \alpha_{mk} F_{kn} = \alpha_n^* \delta_{mn}, \quad (9)$$

где  $\alpha_n^* = \sum_{\{n\}} p_n \delta p_n / \Omega_0 T$  и зависит от расстояния молекулы с номером  $n$  до поверхности. Условие самосогласования (8), из которого можно найти  $\alpha_n^*$ , имеет следующий простой вид:

$$\alpha_{mm} = p^2 / T. \quad (10)$$

Уравнение (9) можно определить во всей бесконечной кубической решетке ( $n, m, k$  — номера узлов решетки), считая вне кристалла  $\alpha_n^* = 0$ . Проведем в (9) двумерное Фурье-преобразование

$\left( \alpha_{MN}(\mathbf{k}_\rho) = \sum_{\rho_n} \alpha_{mn} \exp(2\pi i \mathbf{k}_\rho \cdot (\rho_n - \rho_m)) \right)$  и т. д.:

$$\alpha_{MN}(\mathbf{k}_\rho) - \alpha_N^* \sum_L \alpha_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) / v_a = \alpha_N^* \delta_{MN}. \quad (11)$$

Большими буквами  $N, M$  и т. д. обозначены номера слоев, содержащих узлы  $n, m$  соответственно. Для определенности считаем, что кристалл расположен в области  $N < 0$ .  $\rho_n$  — радиус-вектор, задающий положение узла  $n$  в плоскости, параллельной поверхности кристалла.

Обозначим  $\alpha_N^* = \alpha_s^*$  в поверхностном монослое,  $\alpha_n^* = c + \delta\alpha_n^*$  — для узлов в глубине кристалла. Здесь  $c$  — постоянная, не зависящая от номера слоя. Найдем  $\alpha_{MN}(\mathbf{k}_\rho)$  в виде ряда по степеням  $\delta\alpha_n^*$ . Для этого (11) удобно записать, перенеся слагаемые, содержащие  $\delta\alpha_n^*$ , в правую часть:

$$\begin{aligned} \alpha_{MN}(\mathbf{k}_\rho) - \frac{c}{v_0} (1 - \theta_N) \sum_L \alpha_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) - \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \delta_{N0} \sum_L \alpha_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) = \\ = c \delta_{MN} + (\alpha_s^* - c) \delta_{MN} \delta_{N0} + \delta\alpha_N^* \delta_{MN} + \frac{\delta\alpha_N^*}{v_0} \sum_L \alpha_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho), \end{aligned} \quad (12)$$

$\delta_{N0}$  — символ Кронеккера;  $\theta_N = 0$ , если  $N < 0$  и  $\theta_N = 1$ , если  $N > 0$ . Считаем  $M < 0$ . Все члены разложения  $\alpha_{MN}(\mathbf{k}_\rho)$  можно выразить через функцию  $\Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho)$ , удовлетворяющую уравнению

$$\begin{aligned} \Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho) - \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \delta_{0N} \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) - \\ - \frac{c}{v_a} (1 - \theta_N) \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) = \delta_{MN}. \end{aligned} \quad (13)$$

Тогда, учитывая лишь линейные члены по  $\delta\alpha_n^*$ , имеем:

$$\alpha_{MN}(\mathbf{k}_\rho) = \alpha_{MN}^{(0)}(\mathbf{k}_\rho) + \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) \delta\alpha_L^* \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) \text{ и т. д.} \quad (14)$$

$\alpha_{MN}^{(0)}(\mathbf{k}_\rho) = c \Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho)$ , если  $M < 0$  и  $\alpha_{MN}^{(0)}(\mathbf{k}_\rho) = \alpha_s^* \Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho)$  при  $M = 0$ . Для дальнейшего преобразуем (13) к следующему виду:

$$\begin{aligned} \Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho) - \frac{c}{v_a} \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) = \delta_{MN} + \\ + \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \delta_{0N} \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{L0}(\mathbf{k}_\rho) - \frac{c}{v_a} \Theta_N \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) \end{aligned} \quad (15)$$

Для дальнего действия диполь-дипольного взаимодействия главный вклад в тезор  $F_{LN}(\mathbf{k}_\rho)$  вносит область малых  $k\rho$ , где  $F_{LN}(\mathbf{k}_\rho) = 4\pi^2 k_\rho \exp(-2\pi a k_\rho |L-N|) - 8\pi/3 \delta_{LN}$ . Систему (15) можно формально разрешить относительно  $\Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho)$ , предполагая правую часть уравнения известной. Для этого воспользуемся методом

Фурье-преобразования. Умножим обе части (15) на  $\exp [2\pi i a k_z (N - M)]$  и про-

суммируем по  $N$ . Обозначим  $\Phi_M(k) = \sum_N \Phi_{MN}(k_p) \exp [2\pi i a k_z (N - M)]$ . При этом справедливо обратное преобразование:

$$\Phi_{MN}(k_p) = a \int_{-1/2a}^{1/2a} \Phi_M(k) \exp [2\pi i a k_z (M - N)] dk_z. \quad \text{В результате получим:}$$

$$\begin{aligned} \Phi_M(k) \left( 1 - \frac{c}{v_a} F(k) \right) = & 1 + \left( \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \sum_L \Phi_{ML}(k_p) F_{L0}(k_p) - \right. \\ & \left. - \frac{c}{v_a} \sum_{L,N} \Theta_N \Phi_{ML}(k_p) F_{LN}(k_p) \exp (2\pi i a k_z N) \right) \exp (-2\pi i a k_z M), \end{aligned} \quad (16)$$

$F(k)$  — Фурье-образ тензора межмолекулярного взаимодействия. Воспользуемся длинноволновой асимптотикой [10]:  $F(k) = 4\pi/3 - 4\pi k_z^2/k^2$ , так как именно область  $k \rightarrow 0$  вносит главный вклад в тензор дальнедействующих сил. Из (15) следует, что  $\Phi_{ML}(k_p) = 0$ , если  $L > 0$ . Поэтому в правой части можно оставить лишь слагаемые, соответствующие  $L < 0$ . Пользуясь этим, несложно провести в (16) суммирование по  $N$ . Тогда имеем:

$$\begin{aligned} \Phi_M(k) \left( 1 - \frac{c}{v_a} F(k) \right) = & 1 - \left[ \frac{8\pi}{3} \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \Phi_{M0}(k_p) + 4\pi^2 k_p \times \right. \\ & \left. \times \left( \frac{c/v_a}{\exp [2\pi a (k_p - i k_z)] - 1} - \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \right) S_M(k_p) \right] \exp (-2\pi i a k_z M), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{где } S_M(k_p) = \sum_N \Phi_{MN}(k_p) e^{2\pi a k_p N}.$$

Разделив обе части уравнения (17) на  $1 - cF(k)/v_a$  и проводя обратное Фурье-преобразование по  $k_z$ , найдем:

$$\begin{aligned} \Phi_{MN}(k_p) = & a \int_{-1/2a}^{1/2a} \frac{\exp [2\pi i a k_z (M - N)]}{1 - cF(k)/v_a} dk_z - a 4\pi^2 k_p \frac{c}{v_a} S_M(k_p) \times \\ & \times \int_{-1/2a}^{1/2a} \frac{\exp (-2\pi i a k_z N) dk_z}{(1 - cF(k)/v_a) (e^{2\pi a (k_p - i k_z)} - 1)} - a \frac{\alpha_s^* - c}{v_a} \left( \frac{8\pi}{3} \Phi_{M0}(k_p) - \right. \\ & \left. - 4\pi^2 k_p S_M(k_p) \right) \int_{-1/2a}^{1/2a} \frac{\exp (-2\pi i a k_z N)}{1 - cF(k)/v_a} dk_z. \end{aligned} \quad (18)$$

Систему (18) решаем следующим образом. Прежде всего найдем  $S_M(k_p)$ . Для этого умножим обе части (18) на  $\exp (2\pi a k_p N)$ , просуммируем по всем слоям кристалла и выразим из полученного уравнения  $S_M(k_p)$ . Затем, положив в (18)  $N = 0$ , получим уравнение, из которого несложно найти  $\Phi_{M0}(k_p)$ . Подставляя  $S_M(k_p)$  и  $\Phi_{M0}(k_p)$  в (18), окончательно получаем:

$$\Phi_{MN}(\mathbf{k}_\rho) = \frac{\pi a k_\rho}{3\lambda} (e^{-2\pi a k_\rho \lambda |M-N|} - e^{2\pi a k_\rho \lambda (M+N)}); \quad M, N \neq 0. \quad (19)$$

$$\Phi_{0N}(\mathbf{k}_\rho) = \frac{1}{3} \delta_{0N} + \frac{1}{3} \left[ \frac{4}{\pi} \frac{\text{sh}^2 \pi a k_\rho}{a k_\rho} - (1 - e^{-2\pi a k_\rho}) \right] e^{2\pi a k_\rho \lambda N},$$

$$\lambda^2 = \left( 1 - \frac{4\pi}{3} \frac{c}{v_a} \right) / \left( 1 + \frac{8\pi}{3} \frac{c}{v_a} \right). \quad (20)$$

При выводе формул (19), (20) предполагалось, что  $\lambda \ll 1$  и  $\alpha_S^* - c \sim v_a \lambda^2$ , что оправдывается последующим расчетом.

Исследуем асимптотику  $\alpha_M^*$  на больших расстояниях от поверхности ( $|M| \gg 1$ ). При расчете  $\alpha_{mn}$  в нулевом порядке по  $\delta\alpha_N^*$  положим  $c = \alpha_M^*$  (разумеется, это нельзя сделать в формулах для  $\alpha_{mn}$  при  $m \neq n$ , так как  $\alpha_N^*$  и  $\alpha_M^*$  должны входить в  $\alpha_{mn}$  симметрично). В результате из (19), интегрируя в (14) по первой зоне Бриллюэна квадратной решетки, получим из (10):

$$\alpha_M^* \left[ 1 + A \left( \frac{1 + 8\pi\alpha_M^*}{3v_a} \right)^{1/2} - \frac{1}{6\pi M^3} \left( \frac{1 + \frac{8\pi\alpha_M^*}{3v_a}}{1 - \frac{4\pi\alpha_M^*}{3v_a}} \right)^2 \right] = \frac{\rho^2}{T}, \quad (21)$$

где  $A = \pi \int_I k_\rho d^2 k_\rho / (3v_a) \approx 0.4$ . Считая  $(\alpha_M^* - \alpha_\infty^*) / \alpha_\infty^* \ll 1$ , имеем  $(\alpha_M^* - \alpha_\infty^*) / \alpha_\infty^* \sim M^{-3}$ . Оценим поправку к  $\alpha_{mn}$ , связанную со слагаемыми, линейными по  $\delta\alpha_N^*$ :

$$\int_I d^2 k_\rho \sum_L \Phi_{ML}(\mathbf{k}_\rho) \delta\alpha_L^* \Phi_{LM}(\mathbf{k}_\rho) \sim \sum_{L \neq M} \int_I k_\rho^2 e^{-4\pi a k_\rho \lambda |M-L|} d^2 k_\rho \frac{M^3 - L^3}{M^3 L^3} \sim$$

$$\sim \frac{1}{M^3} \sum_{L \neq M} \frac{1}{L^3} \frac{L^3 - M^3}{(L - M)^4}, \quad (22)$$

т. е. спадает быстрее, чем  $\sim M^{-3}$ . Таким образом, на больших расстояниях от поверхности при расчете  $\alpha_M^*$  достаточно учесть лишь нулевой порядок по  $\delta\alpha_N^*$ . После того, как все  $\alpha_N^*$  найдены, нетрудно вычислить  $\alpha_{mn}$ , подставляя в (14)  $c = \alpha_\infty^*$  и  $\delta\alpha_L^* = \alpha_L^* - \alpha_\infty^*$ .

Нелокальная поляризуемость  $\alpha_{mn}$  дает наиболее полное представление об отклике системы на слабое электрическое поле. Однако в большинстве случаев внешнее поле близко к однородному, поэтому рассмотрим эту ситуацию подробнее. Пусть образец помещается между пластинами плоского конденсатора (с плотностью заряда  $\sigma$ ). Тогда внешнее поле  $E_n$  в (3) однородно:  $E = 4\pi\sigma$ . Разность потенциалов между обкладками определяется как зарядом  $\sigma$ , так и поляризацией среды. С учетом (3)  $\Delta\varphi = 4\pi\sigma \sum_N a (1 - 4\pi\alpha_N(0) / v_a)$ , где  $\alpha_N(0) = \sum_m \alpha_{mn}$ .

Величину  $\alpha_N(0)$  можно найти непосредственно из (9), проводя суммирование по индексу  $m$  и воспользовавшись представлением  $F_{mn}$  через его Фурье-образ:

$V_{nm} = v_0 \int F(k) e^{2\pi i a k (r_m - r_n)} d^3k$ . Для слоев, принадлежащих кристаллу:  
 $\alpha_N(0) = \alpha_N^*/(1 + 8\pi\alpha_N^*/(3v_0))$ . С другой стороны,  $\Delta\varphi$  естественно представить как разность потенциалов между обкладками конденсатора, заполненного средой с неоднородной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_N$ :  $\Delta\varphi = 4\pi\sigma \sum_N \left(\frac{a}{\epsilon_N}\right)$ .  
 Сравнивая различные формулы для  $\Delta\varphi$ , имеем:

$$\epsilon_N = (1 + 8\pi\alpha_N^*/3v_0)/(1 - 4\pi\alpha_N^*/3v_0). \quad (23)$$

В таком выборе  $\epsilon_N$  заключен некоторый произвол, так как обычно диэлектрическая проницаемость определяется как макроскопическая характеристика среды, и для ее вычисления необходимо усреднение поляризации по достаточно большому объему кристалла. Обобщение определения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_N$ , проведенное в настоящей работе, оправдано тем, что именно  $\epsilon_N$  из (23), как показано выше, является экспериментально наблюдаемой величиной. Отметим, что если для некоторых  $N$   $\alpha_N^* = 3v_0/4\pi$ , то  $\epsilon_N \rightarrow \infty$ , что в рамках используемой модели является признаком возникновения в этих слоях спонтанной поляризуемости [11].

Переходя в (21) к  $\epsilon_M$ , получим для закона изменения  $\epsilon_M$  на больших расстояниях от поверхности

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} = \frac{1}{M^3} \frac{\epsilon_\infty^{3/2}}{3\pi A}. \quad (24)$$

Поскольку изменение характера межмолекулярных корреляций вблизи поверхности, а значит и  $\epsilon_N$ , обусловлено влиянием сил электрических изображений, закон изменения  $\epsilon_M - \epsilon_\infty \sim M^{-3}$  представляется вполне естественным, так как совпадает с законом убывания поля изображающего диполя.

Исследуем ситуацию непосредственно на поверхности  $M=0$ . Положим  $c = \alpha_\infty^* = 3(\epsilon_\infty - 1)/[4\pi(\epsilon_\infty + 2)]$ , тогда  $\lambda = \epsilon_\infty^{-1/2}$ , и найдем температуру  $T_c^s$ , при которой  $\alpha_s^* = 3v_0/4\pi$ , т. е. на поверхности возможно возникновение спонтанной поляризации. Заметим, что  $\alpha_s^* - c \sim \epsilon_\infty^{-1} \sim \lambda^2$ , что подтверждает при  $\epsilon_\infty \gg 1$  предположения, сделанные при расчете  $\Phi_{0N}(k_p)$ . Полагая в (14)  $N=M=0$ , проводя обратное Фурье-преобразование и учитывая  $\delta\alpha_L^* \sim \epsilon_\infty^{-1}$  (тогда в (14), члены, содержащие  $\delta\alpha_L^*$  пропорциональны  $\epsilon_\infty^{-1/2}$  и могут быть отброшены), имеем:  $T_c^s = 4\pi\rho^2/(3v_0f)$ , где

$$f = \frac{1}{3} + a^2 \int_0^\infty \left( \frac{4}{3\pi} \frac{\text{sh}^2 \pi a k_p}{a k_p} - \frac{1}{3} (1 - e^{-2\pi a k_p}) \right) d^2k_p \approx 2.8. \quad (25)$$

Заметим, что в объеме кристалла такие аномалии при чисто диполь-дипольном взаимодействии не наблюдаются вплоть до абсолютного нуля температуры [6]. Как отмечалось в [11], описанный фазовый переход в идеальном монокристалле приводит к спонтанной поляризации в достаточно специальных условиях, например если кристалл помещен между закороченными обкладками плоского конденсатора. В нашем случае для свободного образца роль таких обкладок могут выполнять заряженные примеси, а переход должен сопровождаться образованием доменной структуры.

Формула (7) может быть применена к различным дипольным системам. В частности, изучались поверхностные диэлектрические свойства вещества с осью



поляризации вдоль поверхности, а также ялярного диэлектрика, изотропного в своем объеме. Остальные предположения — о типе кристаллической структуры, межмолекулярном взаимодействии и т. д. — аналогичны сделанным выше. Во всех исследованных случаях диэлектрическая проницаемость вблизи поверхности отличается от объемного значения, и это отличие убывает в глубину кристалла по закону  $\sim N^{-3}$ . Кроме того, в изотропном случае влияние поверхности приводит к анизотропии диэлектрических свойств. Матрица диэлектрической проницаемости содержит теперь три диагональные, отличные от нуля компоненты, связанные между собой условием  $\epsilon_D^x = \epsilon_D^y$  (оси  $x$  и  $y$  параллельны поверхности). При всех температурах выполняется неравенство  $\epsilon_N^z \gg \epsilon_N^{x,y} \gg \epsilon_\infty$ . Более того, на поверхности возможно образование монослоя, обладающего аномально высокой поляризуемостью перпендикулярно поверхности. Переходу соответствует температура  $T_c^s = 4\pi p^2 / (9\nu_a f)$ , с  $f \approx 20$ . При типичных значениях параметров ( $p = 1D\delta$ ,  $\nu_a = 10^{-23}$  см<sup>3</sup>) эта температура оказывается достаточно низкой ( $\leq 30$  К). Отметим, что для анизотропного диэлектрика с осью поляризации вдоль поверхности аномалий поляризуемости не возникает.

#### Список литературы

- [1] Леванюк А. П., Минюков С. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2617; № 11. С. 3485.
- [2] Зильберварг В. Е., Труфанов Н. А. // Поверхность. 1985. № 8. С. 5.
- [3] Каганов М. И., Карпинская Н. С. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 6. С. 2143.
- [4] Mills D. L. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 11. P. 3887.
- [5] Браун В. Диэлектрики. М.: ИЛ, 1961. 326 с.
- [6] Зильберварг В. Е., Труфанов Н. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 55.
- [7] Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1985. 304 с.
- [8] Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965. 334 с.
- [9] Зильберварг В. Е., Труфанов Н. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2069.
- [10] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [11] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.

Московский  
физико-технический институт

Поступило в Редакцию  
18 декабря 1990 г.  
В окончательной редакции  
6 сентября 1991 г.