

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ $YBa_2Cu_3O_7$

© С.А.Просандеев

Ростовский государственный университет,  
344000 Ростов-на-Дону, Россия  
(Поступила в Редакцию 9 июня 1995 г.  
В окончательной редакции 4 марта 1996 г.)

В рамках метода Эвальда получено удобное выражение для расчета электростатических потенциалов вблизи плоских дефектов и границ раздела сред. В частности, оно может быть использовано для вычисления матрицы возмущения потенциала, необходимой в расчетах электронного строения протяженных дефектов и поверхностей методом функций Грина. Предложено использовать указанные электростатические потенциалы для оценки стабильности определенных поверхностных слоев в ионных кристаллах. Проведены расчеты поверхностной электростатической энергии для нескольких слоев  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) и  $SrTiO_3$  в свободных состояниях, а также для границы раздела YBCO и  $SrTiO_3$ . В соответствии с экспериментом получено, что YBCO может заканчиваться либо слоем Y, либо слоем  $CuO_2$ .

В связи с возможными широкими применениями высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в элементах устройств, основанных на контактных явлениях, большое внимание в последнее время обращается на микроскопические характеристики поверхности и границы раздела ВТСП-пленок с подложкой. Задача ставится так: изучить на микроскопическом (атомном) уровне формирование поверхностных слоев, а также физические и химические свойства поверхностей ВТСП и подложек, а затем на этой основе создать атомную инженерию пленок с заданными свойствами и высоким качеством [1]. Первоочередными вопросами в этом направлении являются следующие: какой именно атомный слой находится на поверхности? Является ли поверхностный слой сверхпроводящим [2].

Фантастично, но экспериментальное решение поставленных задач за небольшое время продвинулось далеко вперед, хотя зачастую результаты различных научных групп пока еще противоречат друг другу [1-5]. Сейчас уже надежно установлено, что атомный слой на поверхности (001)  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) обладает диэлектрическими свойствами. Это весьма важный факт, который надо учитывать при создании джозефсоновских контактов. Однако относительно того, какой именно слой заканчивает поверхность, пока имеются различные мнения. Экспериментально обнаружена сильная «морщинистость» (110) поверхности YBCO. Найдено, что эта поверхность обладает металлическими свойствами [2].

В связи со сказанным большое значение приобретает обработка микроскопические исследования поверхности подложек, а также их возможного влияния на поверхностные слои ВТСП-пленок. Экспериментально недавно было обнаружено, что эпитаксиальная пленка  $\text{SrTiO}_3$  имеет на поверхности (001) атомный слой  $\text{SrO}$ , тогда как нагретая в кислороде подложка  $\text{SrTiO}_3$  заканчивается слоем  $\text{TiO}_2$  [6,7]. Теоретические исследования этих вопросов до сих пор не проводились. Это, по-видимому, связано как со сложностью теоретической постановки задачи (слишком много факторов влияет на результат), так и с трудоемкостью в общем случае необходимых расчетов.

В настоящей работе предлагается упрощенный подход, основанный на предположении о том, что в ионных кристаллах главным вкладом в энергию кристаллической решетки и, следовательно, ее поверхности является электростатическая энергия взаимодействия ионов. По крайней мере мы ограничимся рассмотрением именно таких кристаллов. Мы покажем, что в целом ряде случаев электростатические энергии различных поверхностей сильно отличаются друг от друга. Это позволяет произвести первый отбор наиболее вероятных поверхностей. Дальнейшее уточнение требует более тонких вычислений, учитывающих релаксацию поверхности, ковалентные эффекты и др. В настоящей работе мы, кроме того, предложим простую схему для оценки отличия потенциалов в различных атомных позициях поверхности и объема. Это позволит провести анализ возможного изменения электронного строения в поверхностных слоях по сравнению с объемом кристалла.

## 1. Решеточные суммы в слоях кристалла

Задача этого раздела состоит в том, чтобы получить удобное для расчета выражение, позволяющее оценивать электростатический потенциал на поверхности ионного кристалла. В качестве первого шага будем считать, что электростатический потенциал создается точечными зарядами, расположенными в узлах полубесконечного кристалла. Обратим внимание на то, что использование модели точечных зарядов не является в нашем случае принципиальным и легко может быть заменено на одну из моделей протяженных зарядов [8].

Полубесконечный кристалл не обладает трансляционной симметрией в направлении, перпендикулярном поверхности (здесь и далее ось  $z$ ). В связи с этим поступим следующим образом. Разобьем кристалл на совокупность одноатомных плоских решеток, расположенных параллельно поверхности. Тогда потенциал в какой-либо точке пространства может быть представлен в виде суммы потенциалов, создаваемых отдельными плоскостями

$$\Phi(x, y, z) = e \sum_{\alpha} q_{\alpha} \psi(x + x_{\alpha}, y + y_{\alpha}, z + z_{\alpha}), \quad (1)$$

где  $x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}$  — координаты одного из ионов плоскости относительно выбранного начала системы координат,  $q_{\alpha}$  — заряд этого иона,  $\psi$  — решеточная сумма вида

$$\psi(\mathbf{r}, z) = \sum_1^{\prime} \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|^2 + z^2}} + V(z). \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{r} = (x, y)$ , штрих у знака суммы означает отсутствие самовзаимодействия зарядов,  $V(z)$  — добавка, компенсирующая потенциал макроскопического поля. Мы предполагаем, что каждый слой кристалла в целом электронейтрален, в связи с чем эти добавки в сумме (1) взаимно гасятся. Более общий случай обсудим в конце раздела.

Для расчета суммы в (2) используем интегральное представление

$$R^{-1} = 2\pi^{-1/2} \int_0^\lambda e^{-\varepsilon^2 R^2} d\varepsilon + 2\pi^{-1/2} \int_\lambda^\infty e^{-\varepsilon^2 R^2} d\varepsilon, \quad (3)$$

где  $\lambda$  имеет пока произвольное значение. Здесь  $R^2 = z^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{l}|^2$ . Теперь сумма в (2) заменяется двумя суммами

$$\Psi(\mathbf{r}, z) = 2\pi^{-1/2} \sum_1^I \int_0^\lambda e^{-\varepsilon^2 R^2} d\varepsilon + 2\pi^{-1/2} \sum_1^I \int_\lambda^\infty e^{-\varepsilon^2 R^2} d\varepsilon + V(z). \quad (4)$$

Вторая из них при не слишком малых  $\lambda$  быстро сходится,

$$2\pi^{-1/2} \sum_R \int_\lambda^\infty e^{-\varepsilon^2 R^2} d\varepsilon = \sum_R \frac{\operatorname{erfc}(\lambda R)}{R}. \quad (5)$$

Здесь мы использовали стандартное обозначение для интеграла ошибок

$$\operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty e^{-x^2} dx. \quad (6)$$

Для расчета первой суммы используем метод Эвальда. Рассмотрим функцию

$$F(\mathbf{r}) = \sum_1 e^{-\varepsilon^2 |\mathbf{r}-\mathbf{l}|^2}. \quad (7)$$

Эта функция является периодической и может в связи с этим быть разложена в ряд Фурье

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} F_{\mathbf{g}}, \quad (8)$$

где

$$F_{\mathbf{g}} = \frac{1}{S} \int d\mathbf{r} F(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}}. \quad (9)$$

Здесь  $\mathbf{g}$  — векторы обратного пространства, интегрирование проводится по поверхностной ячейке, площадь которой  $S$ . Расчет интеграла (9) проводится элементарно (см., например, [9]). Результат имеет вид

$$F_{\mathbf{g}} = \frac{\pi}{\varepsilon^2 S} \exp\left(-\frac{g^2}{4\varepsilon^2}\right). \quad (10)$$

Подставляя (9) в (7) и сравнивая результат с (6), получаем двумерное преобразование

$$\sum_{\mathbf{r}} e^{-\varepsilon^2 |\mathbf{r}-1|^2} = \frac{\pi}{\varepsilon^2 S} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \exp\left(-\frac{g^2}{4\varepsilon^2}\right). \quad (11)$$

Эта формула похожа на трехмерное тэта-преобразование Эвальда, но соответствует двумерным решеткам.

Первая сумма в (4) после использования преобразования (11) принимает вид

$$\frac{2\pi^{1/2}}{S} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \int_0^\lambda e^{-\varepsilon^2 z^2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\varepsilon^2}\right) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2}. \quad (12)$$

Здесь мы на время «забыли» о существовании штриха у знака суммы в (4). Интеграл в (12)

$$I_{\mathbf{g}} = \frac{2\pi^{1/2}}{S} \int_0^\lambda e^{-\varepsilon^2 z^2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\varepsilon^2}\right) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2} \quad (13)$$

может быть преобразован следующим образом. Сначала путем замены переменной  $t = 1/\varepsilon$  он сводится к виду

$$I_{\mathbf{g}} = \frac{2\pi^{1/2}}{S} \int_{\lambda^{-1}}^\infty \exp\left(-\frac{z^2}{x^2} - \frac{q^2 x^2}{4}\right) dx. \quad (14)$$

Затем нетрудно убедиться в справедливости следующего разбиения интеграла на две части:

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{g}} &= \frac{2\pi^{1/2}}{S_g} \int_{\lambda^{-1}}^\infty \frac{dx}{x} e^{zg} \left(\frac{gx}{2} - \frac{z}{x}\right) \exp\left[-\left(\frac{gx}{2} + \frac{z}{x}\right)^2\right] dx + \\ &+ \frac{2\pi^{1/2}}{S_g} \int_{\lambda^{-1}}^\infty \frac{dx}{x} e^{-zg} \left(\frac{gx}{2} + \frac{z}{x}\right) \exp\left[-\left(\frac{gx}{2} - \frac{z}{x}\right)^2\right] dx. \end{aligned} \quad (15)$$

Теперь путем замены переменной  $t = (gx/2) + (z/x)$  в первом интеграле и  $t = (gx/2) - (z/x)$  во втором они сводятся к интегралам ошибок (6)

$$I_{\mathbf{g}} = \frac{\pi}{gS} \left[ e^{zg} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\lambda} + z\lambda\right) + e^{-zg} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\lambda} - z\lambda\right) \right]. \quad (16)$$

Отметим, что аргумент в интеграле ошибок может принимать отрицательные значения. Полученное выражение расходится при  $g \rightarrow 0$ , но это не является неожиданностью, так как мы не исключили еще из полученного выражения потенциал макроскопического поля. Понятно, что последний также расходится, что и должно скомпенсировать расходимость интеграла (16).

Рассмотрим в связи с этим потенциал однородно заряженной плоскости  $V(z)$ . Формально будем писать  $V(\mathbf{r}, z)$ , считая, что  $V(\mathbf{r})$  — периодическая функция. Тогда

$$V(\mathbf{r}, z) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}}(z) e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}, \quad (17)$$

где

$$V_{\mathbf{g}}(z) = \frac{1}{S} \sum_1 \int_{u.c.} \int_{u.c.} \frac{\sigma(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{(|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{l}|^2 + z^2)^{1/2}} e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (18)$$

Здесь  $\sigma = -1/S$  — поверхностная плотность заряда. Произведем замену переменных  $\mathbf{w} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . Тогда

$$V_{\mathbf{g}}(z) = \frac{1}{S} \int d\mathbf{w} \frac{e^{i\mathbf{g}\mathbf{w}}}{(w^2 + z^2)^{1/2}} \int_{u.c.} d\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}'}. \quad (19)$$

Первый интеграл удобно рассчитывать в цилиндрической системе координат, учитывая, что [10]

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{-igw \cos \varphi} = 2\pi J_0(gw),$$

$$\int_0^{\infty} J_0(gw) \frac{w}{(w^2 + z^2)^{1/2}} dw = q^{-1} e^{-|z|g}. \quad (20)$$

Второй интеграл дает фурье-образ поверхностной плотности заряда. Конечный результат имеет вид

$$V(\mathbf{r}, z) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} g^{-1} e^{-|z|g} \sigma_{\mathbf{g}}. \quad (21)$$

В интересующем нас частном случае однородного распределения заряда

$$\sigma_{\mathbf{g}} = -\frac{2\pi}{S} \sigma_{\mathbf{g},0}. \quad (22)$$

Теперь  $V = 2\pi/(Sg) - 2\pi zS$ . Первый вклад дает энергию (в единицах  $e^2$ ) переноса единичного заряда из бесконечности на заряженный слой (этот вклад в соответствии с ожиданиями расходится). Второй вклад дает энергию переноса заряда от плоскости в точку  $z$  (перенос осуществляется в однородном электрическом поле слоя, которое в соответствии с законами электростатики равно  $2\pi\sigma$ ).

Покажем теперь, что сингулярность, имеющаяся при  $g \rightarrow 0$  в (16), компенсирует сингулярность в (21). Используем следующие разложения, справедливые при малых  $g$ :

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\lambda} + \lambda z\right) = \operatorname{erfc}(\lambda z) - 2\pi^{-1/2}(g/2\lambda)e^{-\lambda^2 z^2} + \dots, \quad (23)$$

а также учтем, что для интеграла ошибок от отрицательного аргумента справедливо

$$\operatorname{erfc}(-\lambda z) = 2 - \operatorname{erfc}(\lambda z). \quad (24)$$

С учетом сказанного

$$\lim_{g \rightarrow 0} (I + V) = \frac{2\pi}{S} z \operatorname{erfc}(\lambda z) - \frac{2\pi^{1/2}}{S\lambda} e^{-\lambda^2 z^2}. \quad (25)$$

Таким образом, сингулярности скомпенсированы и можно перейти к следующему этапу вычислений. Он состоит в том, чтобы убрать из потенциала самодействие заряда. Для этого из суммы (5) надо удалить вклад при  $R = 0$ , а из суммы в обратном пространстве надо удалить вклад  $2\lambda\pi^{-1/2}$ , который, как видно из первого интеграла в (4), возникает при  $R = 0$ . Окончательное выражение для расчета решеточной суммы (1) принимает вид

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, z) = & \frac{\pi}{S} \sum_{g \neq 0} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \frac{1}{g} \left[ e^{zg} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\lambda} + z\lambda\right) + e^{-zg} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\lambda} - z\lambda\right) \right] + \\ & + \sum_{R \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}(\lambda R)}{R} - 2\lambda\pi^{-1/2} \sigma_{z0} \sigma_{r0} + \frac{2\pi}{S} z \operatorname{erfc}(\lambda z) - \frac{2\pi^{1/2}}{S\lambda} e^{-\lambda^2 z^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

Величина параметра  $\lambda$  выбирается из условия хорошей сходимости сумм одновременно в прямом и обратном пространствах. Мы нашли, что этому условию в нашем случае удовлетворяет значение  $0.45 \text{ \AA}^{-1}$ .

Формула (26) дает возможность рассчитать потенциал, создаваемый плоской решеткой, состоящей из заряженных узлов и компенсирующего однородно размазанного по плоскости заряда. Обратим внимание на то, что использование компенсирующего фона имеет смысл только для электронейтральных решеток. Для заряженного слоя необходимо добавить величину  $2\pi\sigma z$  (при условии выбора начала отсчета потенциала на самом слое).

Отличие потенциала на поверхности от такового в объеме может быть легко найдено следующим образом. Пусть полубесконечный кристалл заполняет пространство в области  $z < 0$ . Тогда в сумме (1) все  $z_\alpha < 0$ . Мысленно дополним кристалл до идеального. Искомое отличие теперь может быть найдено по формуле

$$\Phi(\mathbf{r}, z) - \Phi^0(\mathbf{r}, z) = -e \sum_{\alpha} q_{\alpha} \Psi_{\alpha}(x + x_{\alpha}, y + y_{\alpha}, z + z_{\alpha}), \quad (27)$$

где  $\Phi^0$  — потенциал в объеме кристалла,  $z_{\alpha} > 0$ . Обратим внимание на то, что использование добавки  $V$  в (2) в этом случае не приводит к появлению ошибок, так как слои в добавленной половине кристалла предполагаются электронейтральными.

Рассчитав потенциалы в атомных позициях, далее легко получить электростатическую энергию поверхности, определенную как

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{e} \sum_{\alpha} q_{\alpha} [\Phi(\mathbf{r}_{\alpha}, z_{\alpha}) - \Phi^0(\mathbf{r}_{\alpha}, z_{\alpha})]. \quad (28)$$

Очевидно, что использованное название для этого вклада в энергию является условным. Как уже отмечалось выше, мы предполагаем, что этот вклад в энергию ионного кристалла является главным. Основанием для этого являются известные оценки электростатических вкладов в энергию идеальных ионных кристаллов.

Зная потенциал в пограничной области кристалла, можно рассчитать и электрические поля

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi(\mathbf{r}, z). \quad (29)$$

При этом нет необходимости вычислять производную численно. Достаточно аналитически найти производную в (26), а затем рассчитать получающиеся решеточные суммы. В силу громоздкости мы не приводим здесь окончательное выражение, но оно может быть легко получено по формуле (29) с помощью стандартных методов нахождения производной.

Находя вторую производную, можно определить электрические поля в дипольной решетке

$$E_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \mathbf{d}_{\alpha} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \Phi(\mathbf{r}, z), \quad (30)$$

где  $\mathbf{d}$  — вектор смещения ионов из узлов решетки. Снова формула для расчета решеточных сумм может быть найдена аналитически. В частности, формула (30) может быть использована для расчета электрических полей в поверхностном слое сегнетоэлектриков.

Еще одно важное применение полученная формула может найти для определения экранированных полей в поверхностной области кристалла и поверхностной диэлектрической проницаемости. Пусть кристалл помещен во внешнее однородное электрическое поле  $E_0$ , перпендикулярное поверхности. Тогда электрическое поле в  $i$ -м узле  $n$ -го слоя найдется по формуле

$$E_{ni} = E_0 - \sum_{j \in V} T_{ni, mj} P_{mj}, \quad (31)$$

где  $P_{mj}$  — дипольный момент  $j$ -узла  $m$ -го слоя,  $T_{ni, mj}$  — электрическое поле, создаваемое поляризованными узлами  $m$ -го слоя.

В линейном приближении

$$P_{mj} = \Lambda_j E_{mj}, \quad (32)$$

где  $\Lambda$  — матрица атомных поляризуемостей. Подставляя (32) в (31), имеем

$$E_{ni} = E_0 - \sum_{mj \in V} T_{ni, mj} \Lambda_j E_{mj}. \quad (33)$$

Ограничение  $mj \in V$  означает, что суммирование проводится по слоям, принадлежащим полубесконечному кристаллу. Аналогичная система уравнений может быть записана для идеального кристалла

$$E_i^{\text{vol}} = E_0 - \sum_{mj} T_{ni, mj} \Lambda_j E_j^{\text{vol}}. \quad (34)$$

Определим изменение электрического поля в поверхностном слое  $\Delta E_{ni} = E_{ni} - E_i^{vol}$ . Для этого вычтем из (33) уравнение (34)

$$\Delta E_{ni} = \Delta E_{ni}^0 - \sum_{mj \in V} T_{ni,mj} \Lambda_j \Delta E_{mj}. \quad (35)$$

Здесь

$$\Delta E_{ni}^0 = \sum_{mj \in V} T_{ni,mj} \Lambda_j E_j^{vol}. \quad (36)$$

Суммирование в (36) проводится по добавленным к полубесконечному кристаллу плоскостям, дополняющим его до идеального кристалла. Электрическое поле в объеме кристалла определим из (34)

$$E_j^{vol} = \Lambda_j^{-1} \chi_j E_0, \quad (37)$$

где  $\chi_j$  — восприимчивость кристалла. Тогда

$$\Delta E_{ni}^0 = \sum_{mj \notin V} T_{ni,mj} \chi_j E_0. \quad (38)$$

Окончательно для определения экранированного электрического поля в поверхностном слое получаем систему уравнений

$$\delta E_{ni} = \delta E_{ni}^0 - \sum_{mj \in V} T_{ni,mj} \Lambda_j \delta E_{mj}, \quad (39)$$

где  $\delta E_{ni} = \Delta E_{ni} / E_0$ ,  $\delta E_{ni}^0 = \Delta E_{ni}^0 / E_0$ . Поскольку величина  $\delta E_{ni}$  быстро убывает в глубь кристалла, достаточно ограничиться учетом конечного числа слоев. В этом случае система (39) легко решается.

Как видно из полученной системы уравнений, для расчета локальной диэлектрической константы в поверхностном слое необходимо рассчитать тензоры  $T_{ni,mj}$ , дающие электрическое поле однородно поляризованной плоской решетки. Именно эта величина была выше определена формулой (30).

Приведенная нами схема оценок электростатических потенциалов, полей и энергий поверхности не требует использования мощных компьютеров. Так, точность семь значащих цифр получается при учете уже  $4^2 - 5^2$  узлов каждого слоя. Количество слоев, которые необходимо брать во внимание для достижения такой точности, также очень мало. Это главным образом достигается за счет того, что макроскопическое поле сразу исключено из расчета. Таким образом, учитывается лишь отличие локального поля от среднего, а последнее быстро спадает с расстоянием.

Представленная схема расчета может быть использована не только для свободных поверхностей, но и для двойников, дислокаций, границ зерен и других протяженных дефектов. Она также может быть применена к расчету потенциалов на границе раздела пленка-подложка. В



последнем случае к сумме (27) необходимо добавить потенциал подложки

$$\Phi^s(\mathbf{r}, z) = e \sum_{\alpha} q_{\alpha}^s \Psi_{\alpha}^s(x + x_{\alpha}, y + y_{\alpha}, z + z_{\alpha}), \quad (40)$$

где индекс  $s$  означает, что сумма относится к подложке,  $z_{\alpha} > 0$ .

Необходимо сказать несколько слов о случае, когда кристалл состоит не из электронейтральных, а из заряженных слоев. В этом случае к рассчитанному микроскопическому потенциалу необходимо добавить потенциал, создаваемый системой однородно заряженных плоскостей

$$\varphi(x, y, z) = \Phi(x, y, z) + 2\pi \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} |z - z_{\alpha}|, \quad (41)$$

где  $\sigma_{\alpha}$  — плотность заряда в  $\alpha$ -плоскости, принадлежащей кристаллу. Эта добавка в сегнетоэлектриках приводит к появлению в кристалле ненулевого макроскопического поля, которое экранируется поверхностными зарядами. Известно, что для создания такого монодоменного поляризованного состояния необходима специальная обработка кристалла. Как правило, сегнетоэлектрические кристаллы, приготовленные по стандартной технологии, являются полидоменными. В связи с этим способ компенсации макроскопического поля конкретен, он зависит от экспериментальных условий, от предыстории образца и множества других факторов.

Рассмотрим особую ситуацию, когда срез параэлектрического кристалла проходит по слою, суммарный заряд атомов на котором отличен от нуля. Пусть следующий за ним слой имеет противоположный заряд. Затем знак заряда слоя снова изменяется и так далее. Если рассматривать идеализированную ситуацию (рис. 1), то электронейтральный кристалл должен заканчиваться слоем, знак заряда которого противоположен знаку заряда первого слоя. Очевидно, что в этом случае в кристалле возникает макроскопическое поле. В этом смысле рассматриваемая ситуация подобна той, которая имеет место в сегнетоэлектриках. Способы компенсации макроскопического поля могут быть самыми различными. Это двойникование кристалла, образование ступеней и связанных состояний на поверхности и плаварных дефектов сдвига в объеме. В зависимости от способа компенсации будут

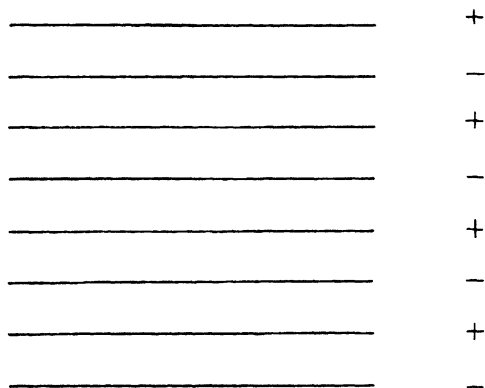


Рис. 1. Схематическое изображение чередующихся заряженных плоскостей в электронейтральном кристалле

различаться и способы расчета потенциала макроскопического поля. В частности, можно предположить, что кристалл имеет одинаковые первый и последний слой, а заряд кристалла компенсируется электронами из воздуха.

## 2. Результаты расчета электростатического потенциала и энергии различных поверхностей YBCO и SrTiO<sub>3</sub>

Кристаллы YBCO могут вблизи поверхности иметь следующие последовательности слоев (рис. 2): 1) CuO/BaO/CuO<sub>2</sub>/Y/CuO<sub>2</sub>/BaO...; 2) BaO/CuO/BaO/CuO<sub>2</sub>/Y/CuO<sub>2</sub>...; 3) CuO<sub>2</sub>/BaO/CuO/BaO/CuO<sub>2</sub>/Y...; 4) Y/CuO<sub>2</sub>/BaO/CuO/BaO/CuO<sub>2</sub>...; 5) CuO<sub>2</sub>/Y/CuO<sub>2</sub>/BaO/CuO/BaO...; 6) BaO/CuO<sub>2</sub>/Y/CuO<sub>2</sub>/BaO/CuO... . Результаты расчета потенциалов в поверхностных слоях YBCO и соответствующие электростатические энергии поверхностей для всех приведенных последовательностей слоев сведены в табл. 1. В этой же таблице даны результаты расчета для пленок на подложке SrTiO<sub>3</sub>. Вектор  $r_\alpha = (x_\alpha, y_\alpha)$  показывает положение иона Sr подложки относительно иона CuYBCO-пленки. Предполагается, что подложка заканчивается слоем SrO. Приведены только те положения подложки относительно пленки, которые соответствуют минимальной электростатической энергии. Заряды атомов взяты в соответствии с формальной валентностью:  $z_{Sr} = 2$ ,  $z_{Ti} = 4$ ,  $z_{Ba} = 2$ ,  $z_{Cu} = 2$ ,  $z_Y = 3$ . Заряды атомов кислорода выбраны из соображений электронейтральности образцов.

Из полученных результатов видно, что электростатическая энергия свободной поверхности минимальна в двух случаях: на поверхности находятся ионы Y; слой CuO<sub>2</sub> заканчивает кристалл. В остальных случаях электростатическая энергия поверхности имеет заметно большие значения. В [2] на основе экспериментальных данных сделаны подобные выводы. Однако, основываясь на том, что поверхностный слой обладает диэлектрическими свойствами, было отмечено, что слой CuO<sub>2</sub> не может быть поверхностным. По мнению автора настоящей статьи, в случае, если слой CuO<sub>2</sub> находится на поверхности кристалла, его электронное строение будет изменено. В результате он также может приобрести диэлектрические свойства, но в этом случае должно возникнуть поверхностное антиферромагнитное упорядочение

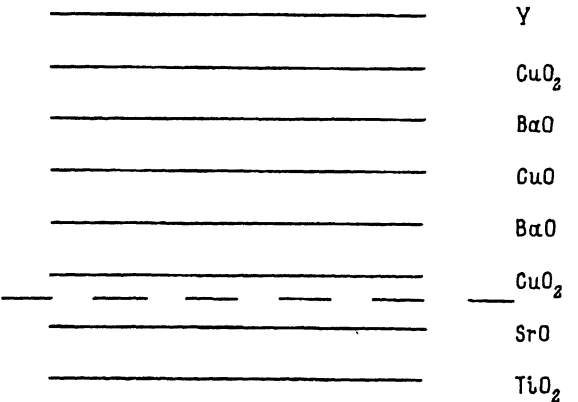


Рис. 2. Схематическое изображение границы раздела YBCO-SrTiO<sub>3</sub>.

Последовательность слоев	Атом	Номер слоя	Поверхностный потенциал, eV	Потенциал подложки, eV	Вектор $\mathbf{r}$	
$\bar{\mathcal{E}} = 0.5 \text{ eV}$	1	Cu 1	1	-2.43	2.58	$(a/2, b/2)$
		O4	1	0.18	-0.07	
		Ba	2	0.07	-0.08	$\bar{\mathcal{E}} = 0.0 \text{ eV}$
		O1	2	-0.11	0.13	
$\bar{\mathcal{E}} = 2.9 \text{ eV}$	2	O1	1	0.86	-0.05	$(a/2, 0)$
		Ba	1	-0.63	0.09	
		Cu 1	2	0.03	0.00	$\bar{\mathcal{E}} = 2.8 \text{ eV}$
		O4	2	-0.01	0.08	
$\bar{\mathcal{E}} = 0.2 \text{ eV}$	3	Cu 2	1	-2.04	1.65	$(a/2, b/2)$
		O3	1	-0.93	-0.07	
		O3	1	-1.15	0.09	$\bar{\mathcal{E}} - 3.5 \text{ eV}$
		Ba	2	0.11	-0.06	
		O1	2	-0.06	0.04	
$\bar{\mathcal{E}} = -0.2 \text{ eV}$	4	Y	1	-0.15	0.09	$(a/2, 0)$
		Cu 2	2	0.15	-0.01	
		O3	2	-0.02	0.25	
		O3	2	-0.01	-0.25	$\bar{\mathcal{E}} = -0.2 \text{ eV}$
$\bar{\mathcal{E}} = 2.9 \text{ eV}$	5	Cu 2	1	-1.66	2.58	$(a/2, b/2)$
		O3	1	-0.03	-0.05	
		O3	1	-0.08	0.07	
		Y	2	0.11	-0.16	$\bar{\mathcal{E}} = -1.9 \text{ eV}$
$\bar{\mathcal{E}} = 5.0 \text{ eV}$	6	Ba	1	-0.59	1.56	$(0, 0)$
		O1	1	2.03	-2.61	
		Cu 2	2	0.04	-0.06	
		O3	2	-0.02	0.00	
		O3	2	0.00	0.00	$\bar{\mathcal{E}} - 3.1 \text{ eV}$

магнитных моментов электронов, что может быть в принципе проверено экспериментально.

Электростатическая энергия YBCO-пленки на поверхности SrTiO<sub>3</sub> минимальна также в двух случаях: BaO- или CuO<sub>2</sub>-слой заканчивает пленку. В остальных случаях электростатическая энергия имеет заметно большие значения. Этот же результат был получен и экспериментально [2]. Его уточнение возможно лишь при учете всех других факторов, перечисленных выше. Однако полученные данные могут также говорить о том, что существование обеих поверхностей возможно. То, какая из них именно будет заканчивать пленку в конкретном случае, зависит от тонких различий в условиях эксперимента.

Результаты расчета электростатического потенциала электронов в узлах (001) поверхности SrTiO<sub>3</sub>

Поверхностный слой	Атом	Номер слоя	Поверхностный потенциал, eV	$\bar{\epsilon}$ , eV
SrO	Sr	1	-0.64	3.54
	O	1	1.78	
	Ti	2	0.06	
	O	2	-0.01	
TiO <sub>2</sub>	Ti	1	-2.02	3.54
	O	1	-0.08	
	Sr	2	0.09	
	O	2	-0.09	

Выше обсуждались лишь (001)-границы YBCO кристалла. Мы провели также расчеты для (110)-поверхности и получили, что для всех возможных плоских срезов этой поверхности потенциал на поверхностных атомах имеет относительно большие значения и, осциллируя, медленно убывает в глубь кристалла. На этом основании мы предполагаем, что эта поверхность должна быть реконструирована. Это предположение согласуется с экспериментальным наблюдением периодической «морщинистой» структуры на (110) поверхности YBCO [2].

В заключение этого раздела исследуем электростатический потенциал электронов на идеальной поверхности SrTiO<sub>3</sub>. Результаты расчета приведены в табл. 2. Как видно, в случае, когда слой SrO заканчивает поверхность, электронный потенциал на поверхностных ионах кислорода имеет положительные значения. Если же слой TiO<sub>2</sub> является последним, потенциал возмущения на ионах кислорода незначителен, но на ионах Ti он имеет заметную величину отрицательного знака. Видно, что потенциал возмущения быстро падает с расстоянием.

Удивительно близкими по величине оказываются электростатические энергии двух рассмотренных поверхностей. Это соответствует экспериментальным данным [6,7], согласно которым плоскость TiO<sub>2</sub> заканчивает поверхность окисленной подложки, но слой SrO является поверхностным в эпитаксиальной пленке. Если бы электростатические энергии этих двух поверхностей сильно различались, то лишь одна из них, соответствующая более низкой энергии, была и у пленки, и у подложки. Близость электростатических энергий двух указанных слоев говорит, по нашему мнению, о том, что более тонкие внешние и внутренние факторы определяют то, какой именно атомный слой будет заканчивать кристалл.

В настоящей работе мы выяснили, что электростатическая энергия минимальна для тех (001) свободных поверхностей YBCO, которые заканчиваются либо ионами Y, либо плоскостью CuO<sub>2</sub>. Эти поверхности могли бы различаться по характеру электропроводности в поверхностном слое. Однако поверхностный электростатический потенциал способствует тому, что слой CuO<sub>2</sub>, если он окажется на поверхности, приобретает диэлектрические свойства. Это может происходить одно-

временно с появлением антиферромагнитного упорядочения электронов на поверхности. Так что в соответствии с экспериментом, в обоих случаях в узкой поверхностной области YBCO ожидается появление диэлектрических свойств.

#### Список литературы

- [1] H. Koinuma. MRS Bull. 19, 9, 21 (1994).
- [2] M. Kawasaki, Masashi Nantoh. Ibid. P. 33.
- [3] J.-P. Locquet, E. Machler. Ibid. P. 39.
- [4] J.N. Eckstein, I. Bozovic, G.F. Virshup. Ibid. P. 44.
- [5] K. Char. Ibid. P. 51.
- [6] M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozone et al. Appl. Phys. Lett. 65, 25, 3197 (1994).
- [7] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda et al. Science. 266, 12, 1540 (1994).
- [8] С.А. Просандеев, И.И. Гегузин, А.В. Фисенко, Н.М. Небокатиков. ФТТ 30, 8, (1988).
- [9] Дж. Слэтер. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Мир. М. (1969). Гл. 8.
- [10] А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Марычев. Интегралы и ряды. Наука. М. (1981). 798 с.