

УПОРЯДОЧЕНИЕ НЕЦЕНТРАЛЬНЫХ ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫХ КРИСТАЛЛОВ. ЛОКАЛИЗОВАННОЕ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Б. Е. Вугмейстер, Ю. А. Косевич

Показано, что между нецентральными примесными ионами, занимающими поверхностный слой сильно поляризуемого диэлектрика, возникают дополнительные силы притяжения, способствующие реализации сегнетоэлектрического упорядочения нецентральными ионами. Для температуры T_c такого фазового перехода в приближении среднего поля найдена зависимость $T_c \sim n_s^{2/3}$ (n_s — поверхностная концентрация примесей) в отличие от зависимости $T_c \sim \sqrt{n}$ для примесей, расположенных в объеме кристалла. Рассчитаны величина диэлектрической проницаемости выше T_c и спонтанная поляризация кристалла. Последняя экспоненциально убывает в глубь кристалла, что позволяет говорить о локализованном сегнето- и пьезоэлектричестве.

В настоящее время хорошо известно, что введение нецентральными примесными ионами в решетку сильно поляризуемого кристалла может привести к возникновению в кристалле сегнетоэлектрического состояния даже в том случае, когда чистый кристалл без примесей не является сегнетоэлектриком (см., например, [1]). Возможность такого индуцированного нецентральными примесями сегнетоэлектрического фазового перехода связана с тем, что силы взаимодействия между дипольными моментами примесей в сильно поляризуемом кристалле могут существенно отличаться от сил диполь-дипольного взаимодействия в вакууме: в энергии взаимодействия диполей преобладающим становится член, пропорциональный $(1/r)e^{-r/r_c}$ (r — расстояние между диполями, r_c — радиус корреляции поляризации чистого кристалла), который носит ферроэлектрический характер, отвечает притяжению параллельных диполей и поэтому способствует реализации сегнетоэлектрического упорядочения диполей.¹ Так как когерентно ориентированные диполи воздействуют на поляризующуюся решетку подобно эффективному внешнему полю, то одновременно с упорядочением диполей возникает и спонтанная поляризация матрицы — происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. Поскольку в сильно поляризуемых кристаллах радиус корреляции r_c может значительно превосходить величину постоянной решетки a , то дополнительное взаимодействие, ответственное за сегнетоэлектрический фазовый переход, становится существенным уже при концентрации примесей порядка нескольких атомарных процентов.

Основные свойства кристаллов с индуцированным нецентральными ионами сегнетоэлектрическим фазовым переходом достаточно подробно описаны в том случае, когда примесные ионы находятся в объеме кристалла [1]. Цель настоящей работы — выяснить, какие новые особенности возникают в случае, когда нецентральные ионы расположены только на поверхности кристалла (например, образуют адсорбированный монослой). Термодинамический потенциал рассматриваемой системы за-

¹ Наличие полей типа $e^{-r/r_c}/r$, индуцируемых дефектами, типично для кристаллов со структурными фазовыми переходами [2].

пишем в форме Гинзбурга—Ландау

$$\Phi = \frac{1}{2} \int dV [\alpha_0 \eta^2(r) + c (\nabla \eta)^2] + \gamma \sum_i \mathbf{d}_i \eta(r_i), \quad (1)$$

где $\eta(r)$ — параметр порядка сегнетоэлектрического фазового перехода (поляризация решетки), \mathbf{d}_i — дипольный момент нецентрального иона $\alpha_0 = 4\pi/\epsilon_0$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость чистого кристалла. В мягких сильно поляризуемых решетках $\alpha_0 \ll 1$, а при наличии в чистом кристалле сегнетоэлектрического фазового перехода в точке $T = T_0$ имеем $\alpha_0(T_0) = 0$. Возможность линейной связи дипольного момента с поляризацией решетки (последнее слагаемое в (1)) обусловлена тем, что величина нецентрального смещения примесного иона предполагается значительно меньше размера элементарной ячейки, в результате чего локальное поле, действующее на диполь в поляризованной решетке, отличается от среднего макроскопического электрического поля.² В (1) опущены ангармонические слагаемые типа $b\eta^4$, что накладывает ограничение на допустимую концентрацию примесей и величину нецентрального смещения. Соответствующий критерий может быть получен аналогично [3] на основе квазигармонического приближения. Мы пренебрегаем также эффектами анизотропии, которые в ионных кристаллах обусловлены отличием частот продольных и поперечных оптических колебаний, несущественным для проводимого здесь качественного рассмотрения.

Найдем распределение параметра порядка $\eta(r)$, индуцируемое диполями, расположенными на поверхности кристалла $z=0$ ($-\infty < z < 0$). Варьируя (1) по $\eta(r)$, из условия $\delta\Phi/\delta\eta(r) = 0$ получаем уравнение

$$\alpha_0 \eta - c \Delta \eta = 0 \quad (2)$$

с граничным условием

$$c \frac{\partial \eta}{\partial z} \Big|_{z=0} + \sum_i \tilde{\mathbf{d}}_i \delta(\rho - \rho_i) = 0, \quad (3)$$

где ρ — двумерный радиус-вектор в плоскости границы $z=0$; $\tilde{\mathbf{d}} = \gamma \mathbf{d}$.

Решение уравнений (2), (3) легко получить, проводя преобразование Фурье по переменной ρ . Это позволяет представить $\eta(r)$ в виде

$$\eta(r) = \sum_j K(r - r_j) \tilde{\mathbf{d}}_j, \quad (4)$$

где

$$K(r) = -\frac{1}{2\pi c} \frac{1}{r} e^{-r/r_c}, \quad r_c = \frac{c}{\alpha_0}. \quad (5)$$

Отметим, что наличие ограничивающей кристалл свободной поверхности не влияет на знак и вид функциональной зависимости наведенной поляризации $\eta(r)$ от расстояния до диполя r , но при одном и том же значении параметра γ в (1) в два раза увеличивает численный коэффициент в (5) по сравнению с объемным случаем. Такая тенденция объясняется тем, что поверхностным диполям поляризовать решетку легче, чем объемным, поскольку нет «сопротивления» от области $z > 0$.

Энергию взаимодействия диполей V_{dd} на поверхности кристалла можно получить обычным образом путем подстановки (4) в (1). Такая процедура дает

$$V_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{ij} K(\rho_{ij}) \mathbf{d}_i \mathbf{d}_j, \quad (6)$$

² В формуле (1) пренебрегается деполяризующим полем, что справедливо в случае, когда поляризация решетки η параллельна поверхности, либо кристалл находится между обкладками закороченного конденсатора. Если же кристалл не закорочен и возникающая однородная поляризация перпендикулярна поверхности, то учет деполяризующего электрического поля приводит к эффективной перенормировке константы γ в формуле (1) и в уравнении (7) для T_c .

Индукцированное сильно поляризуемой подложкой взаимодействие (6) с учетом (5) отвечает притяжению между одинаковыми (параллельными) поверхностными диполями в отличие от прямого диполь-дипольного [4] или чисто упругого [5-7] взаимодействия одинаковых поверхностных дефектов. Поэтому взаимодействие (5), (6) может приводить к ферро-электрическому упорядочению поверхностных дипольных моментов. Температура T_c такого фазового перехода может быть самосогласованно определена из (5) и (6) в приближении среднего поля (справедливого по крайней мере при достаточно больших значениях параметра $n_s r_c^2$, где n_s — поверхностная концентрация диполей)

$$k_B T_c = \langle d^2 \rangle n_s r_c (T_c) / 2c. \quad (7)$$

Уравнение (7) существенно отличается от аналогичного уравнения для T_c в случае, когда примеси распределены в объеме, а не на поверхности кристалла: в последнем случае $T_c \propto r_c^2 (T_c)$ [1]. В мягких высокополяризуемых решетках r_c зависит от температуры, поэтому для определения явной зависимости T_c от n_s нужно знать явную зависимость $r_c(T)$. Например, при $r_c(T) \sim 1/\sqrt{T}$, как в KTaO_3 , из (7) следует $T_c \sim n_s^{2/3}$. В то же время при аналогичных предположениях, но при равномерном заполнении дефектами объема кристалла имеем $T_{c0} \sim \sqrt{n}$, где n — объемная концентрация нецентральных ионов [1, 8]. Если же нецентральные ионы расположены на поверхности сегнетоэлектрического кристалла с температурой объемного перехода T_{c0} , то, как следует из (7), превышение температуры поверхностного упорядочения T_c над температурой объемного упорядочения пропорционально n_s^2 : $T_c - T_{c0} \propto n_s^2$.

Спонтанная поляризация кристалла, обусловленная упорядочением поверхностных диполей, согласно (2), (3), равна

$$\eta_s = - \frac{n_s \langle d \rangle r_c}{c} e^{z/r_c}, \quad (8)$$

т. е. спонтанная поляризация неоднородна и экспериментально убывает в глубь кристалла. В этом смысле можно говорить о локализованном сегнетоэлектричестве, индуцируемом дипольными примесями, расположенными на поверхности кристалла. Отметим, что ранее рассматривалась возможность существования не связанных с поверхностными точечными дефектами ферромагнитных [9, 10], сверхпроводящих [11, 12] и структурных (в том числе сегнетоэлектрических и сегнетоэластических) [13-17] поверхностных фазовых переходов, сопровождающихся возникновением экспоненциально убывающего в глубь кристалла параметра порядка.

Наряду с локализованным сегнетоэлектричеством при $T < T_c$ возникает локализованное пьезоэлектричество с тензором пьезомодулей, пропорциональным свертке тензора электрострикции кристалла с вектором электрической поляризации (8). Поверхностный пьезоэффект может найти применение в акустоэлектронике, в частности, при возбуждении (и приеме) объемных и поверхностных акустических волн в центросимметричных кристаллах (см., например, [18-20]).

Выпишем также выражение для диэлектрической проницаемости в кристалле с поверхностными примесями. Для этого надо в (1) в объемную энергию добавить член $-\eta E$, где E — внешнее электрическое поле. (Заметим, что прямое воздействие внешнего поля на поверхностный диполь значительно меньше рассматриваемого косвенного). Величина параметра порядка, индуцируемого внешним полем, равна $\eta(E) = \eta_1 + E/\alpha_0$, где η_1 удовлетворяет уравнению (4). Окончательно в приближении среднего поля получаем

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 \left\{ \frac{T_c r_c (T) e^{z/r_c}}{T r_c (T_c) - T_c r_c (T)} + 1 \right\}, \quad (9)$$

т. е. диэлектрическая проницаемость кристалла неоднородна и содержит слагаемое, экспоненциально убывающее в глубь кристалла.

Оценим в заключение возможные численные значения температуры T_c поверхностного сегнетоэлектрического упорядочения. Полагая параметры нецентральных поверхностных ионов и кристалла матрицы такими же, как и у ионов Li в матрице KTaO_3 [8] ($d \approx 0.4$ еА, $r_c \approx 10$ Å), из (8) при $n_e = 0.04/a^2$ (что соответствует среднему расстоянию между диполями $\bar{\rho} = 5a$), находим $T_c \approx 50$ К, что вполне доступно для экспериментального исследования.

Список литературы

- [1] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. // УФН. 1985. Т. 146. № 3. С. 459—492.
- [2] Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин В. Л. // УФН. 1980. Т. 130. № 4. С. 615—673.
- [3] Вугмейстер Б. Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1190—1193.
- [4] Kohn W., Lau K. N. // Sol. St. Comm. 1976. V. 18. N 7. P. 553—556.
- [5] Lau K. N., Kohn W. // Surf. Sci. 1977. V. 65. N 2. P. 607—618.
- [6] Марченко В. И., Паршин А. Я. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 1 (7). С. 257—260.
- [7] Андреев А. Ф., Косевич Ю. А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 4 (10). С. 1435—1443.
- [8] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 11. С. 3389—3395.
- [9] Каганов М. И., Омелянчук А. Н. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 4 (10). С. 1679—1685.
- [10] Mills D. L. // Phys. Rev. 1971. V. 3B. N 8. P. 3885—3893.
- [11] Набутовский В. М., Шапиро Б. Я. // ФНТ. 1981. Т. 7. № 7. С. 855—863.
- [12] Буздин А. И., Булаевский Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 3. С. 118—121.
- [13] Антонюк Б. П. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 8. С. 2293—2295.
- [14] Агладзе Н. И., Антонюк Б. П., Бурлаков В. Н., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3289—3298.
- [15] Андреев А. Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 11. С. 654—656.
- [16] Леванюк А. П., Минюков С. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2617—2622.
- [17] Косевич Ю. А., Сыркин Е. С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3174—3177.
- [18] Ющин Н. К., Сотников А. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 9. С. 2772—2776.
- [19] Балашова Е. В., Шерман А. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 9. № 2. С. 108—112.
- [20] Гуляев Ю. В., Ермоленко А. В., Зайцев Б. Д., Калинин В. Ю., Свицицын Н. И. // Акуст. журн. 1989. Т. 35. № 1. С. 154—157.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
24 апреля 1989 г.