

## Формирование доменной структуры в сегнетоэлектриках в условиях экранирования поляризации зарядами на поверхностных состояниях и свободными носителями заряда

© А.С. Сидоркин, Б.М. Даринский, А.С. Сигов

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1996 г.)

Исследуется влияние экранирования зарядами на поверхностных состояниях и свободными носителями заряда на ширину плоскопараллельной доменной структуры. Определен период доменной структуры в рамках его отождествления с периодом модулированного распределения поляризации, возникающего по механизму потери устойчивости в сегнетоэлектрическом кристалле конечных размеров. Описано влияние на период параметров поверхностных электронных состояний, поверхностного несегнетоэлектрического слоя и экранирования свободными носителями заряда.

В настоящей работе развиваются представления о формировании доменной структуры, возникающей в результате потери устойчивости кристаллической решеткой при фазовом переходе в низкотемпературную фазу относительно флуктуации параметра порядка с не равным нулю значением волнового вектора [1]. В первом приближении за размер домена здесь принимается период того модулированного распределения параметра порядка, которое возникает при фазовом переходе в кристалле конечных размеров.

В рамках такого приближения оценивался период доменной структуры в сегнетоэлектриках [1,2] и сегнетоэластиках [3,4], а также определялось изменение периода доменной структуры в сегнетоэлектрике со свободными носителями заряда [5].

Целью настоящей работы является определение периода плоскопараллельной доменной структуры при наличии экранирования поляризации одновременно зарядами на поверхностных состояниях и свободными носителями заряда. Рассмотрим сначала влияние только зарядов на поверхностных состояниях. Будем предполагать, что сегнетоэлектрический материал имеет форму пластины толщиной  $L$ , окружен поверхностным несегнетоэлектрическим слоем с толщиной  $\Delta$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Будем считать также, что на внешней поверхности образца существуют донорные и акцепторные состояния с поверхностной концентрацией  $N_d$  и  $N_a$  соответственно, при этом ионизация донорного уровня на поверхности сопровождается захватом освободившегося электрона на акцепторное состояние. Предполагается, что поверхностные состояния обоих типов образуют квазинепрерывные зоны, т.е. распределены равномерно в пределах энергетических интервалов  $\Delta E_d$  и  $\Delta E_a$ .

В неполярной параэлектрической фазе заряды на донорных и акцепторных центрах компенсируют друг друга и макроскопически, и локально. Возникновение в сегнетофазе модулированного распределения спонтанной поляризации и соответствующих связанных зарядов на поверхности сегнетоэлектрика приводит к перераспределению зарядов по поверхностным состояниям, так что

в местах с положительным потенциалом  $\varphi$  оказывается больше отрицательно заряженных акцепторных центров, и наоборот: в местах с отрицательным  $\varphi$  больше положительно заряженных донорных центров, потерявших электрон.

Для определения координатного распределения возникающей в кристалле при фазовом переходе поляризации и сопровождающих ее электрических полей будем исходить из системы уравнений, включающей материальные уравнения для связи компонент поляризации  $P_x$  и  $P_z$  вдоль неполярной оси  $X$  и перпендикулярного поверхности пластины полярного направления с электростатическим потенциалом

$$\alpha_x P_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad -\alpha_x P_z - \kappa \frac{\partial^2 P_z}{\partial x^2} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad (1)$$

и уравнение Лапласа

$$\epsilon_z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + k^2 \epsilon_x \varphi = 0, \quad (2)$$

где  $\epsilon_x = 1 + (4\pi/\alpha_x)$ ,  $\epsilon_z \simeq 4\pi/(\alpha_z - \kappa k^2)$ ,  $-\alpha_x = \alpha_0(T - T_c)$ ,  $\kappa$  — корреляционная постоянная, а  $k$  — волновой вектор в зависимости  $P_x$  и  $\varphi$  от координаты  $X$ . При записи (1), (2) предполагается, что по сравнению с электростатикой влиянием корреляционного взаимодействия на распределение поляризации вдоль полярной оси можно пренебречь.

Распределение потенциала вблизи образца, в несегнетоэлектрическом слое и в самом сегнетоэлектрике будем искать соответственно в виде

$$\begin{aligned} \varphi_I &= A e^{-kz}, \\ \varphi_{II} &= B e^{-kz} + C e^{kz}, \\ \varphi_{III} &= D \sin \left( \sqrt{\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z}} kz \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Решение (3) должно удовлетворять условиям сшивки потенциала на границах раздела сред I, II, III, а также

условию непрерывности нормальных компонент индукции. Для записи последнего определим предварительно поверхностную плотность заряда на поверхностных состояниях и ее связь с потенциалом  $\varphi$ . Будем считать для определенности, что  $N_d = N_a \equiv N_s$  и  $\Delta E_d = \Delta E_a \equiv \Delta E$ . Кроме того, энергетические интервалы распределения донорных и акцепторных центров перекрываются, так что и выше, и ниже уровня Ферми есть и те, и другие состояния. В этом случае при образовании связанного заряда на поверхности в область с положительным потенциалом переносится заряд, пропорциональный  $\varphi$  и равный  $N_s e^2 \varphi / \Delta E$ , и такой же по величине заряд при этом освобождается на донорных центрах. В результате суммарная поверхностная плотность заряда на поверхностных состояниях будет равна

$$\frac{2N_s e^2 \varphi}{\Delta E} \Big|_{z=\frac{l}{2}+\Delta} \quad (4)$$

С учетом этого указанные граничные условия можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi_I &= \varphi_{II} \Big|_{z=\frac{l}{2}+\Delta}, & \varphi_{II} &= \varphi_{III} \Big|_{z=\frac{l}{2}}, \\ \varepsilon \frac{\partial \varphi_{II}}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_I}{\partial z} &= \frac{8\pi N_s e^2}{\Delta E} \varphi \Big|_{z=\frac{l}{2}+\Delta} = \frac{1}{\Lambda} \varphi \Big|_{z=\frac{l}{2}+\Delta}, \\ \varepsilon \frac{\partial \varphi_{II}}{\partial z} &= -\varepsilon_z \frac{\partial \varphi_{III}}{\partial z} \Big|_{z=\frac{l}{2}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Подстановка в (5) распределений (3) и запись равенства нулю определителя, соответствующего этой системе, составленного из коэффициентов при амплитудах  $A, B, C, D$

$$\begin{vmatrix} e^{-r} & -e^{-r} & -e^r & 0 \\ -\left(1 + \frac{1}{k\Lambda}\right)e^{-r} & \varepsilon e^{-r} & -\varepsilon e^r & 0 \\ 0 & e^{-k\frac{l}{2}} & e^{k\frac{l}{2}} & -\sin\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}} k \frac{l}{2}\right) \\ 0 & e^{-k\frac{l}{2}} & -e^{k\frac{l}{2}} - \frac{\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}}{\varepsilon} \cos\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}} k \frac{l}{2}\right) \end{vmatrix} = 0, \quad \left(r \equiv k\left(\frac{l}{2} + \Delta\right)\right) \quad (6)$$

дают здесь уравнение для связи  $\alpha_z$  с  $k$  следующего вида:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\left(k\sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}} \frac{L}{2}\right) &= \frac{\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}}{\varepsilon} \\ &\times \frac{\varepsilon + 1 + (1/k\Lambda) + [\varepsilon - 1 - (1/k\Lambda)]e^{-2k\Delta}}{\varepsilon + 1 + (1/k\Lambda) - [\varepsilon - 1 - (1/k\Lambda)]e^{-2k\Delta}}. \end{aligned} \quad (7)$$

В отсутствие экранирования, т.е. при  $\Lambda \rightarrow \infty$ , уравнение (7) переходит в условие

$$\operatorname{tg}\left(k\sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}} \frac{L}{2}\right) = \frac{\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}}{\varepsilon} \frac{\varepsilon + 1 + (\varepsilon - 1)e^{-2k\Delta}}{\varepsilon + 1 - (\varepsilon - 1)e^{-2k\Delta}}, \quad (8)$$

которое в свою очередь при  $\Delta = 0$  имеет вид [1]

$$\operatorname{tg}\left(k\sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}} \frac{L}{2}\right) = \sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}. \quad (9)$$

При отсутствии поверхностного слоя, но наличии экранирования, т.е. при расположении поверхностных состояний непосредственно на поверхности сегнетоэлектрического материала, зависимость  $\alpha_z(k)$  определяется условием

$$\operatorname{tg}\left(k\sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}} \frac{L}{2}\right) = \frac{\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}}{1 + (1/k\Lambda)}. \quad (10)$$

При наличии одновременно с зарядами на поверхностных состояниях свободных носителей в объеме образца в предыдущем рассмотрении потенциал  $\varphi_{III}$  в объеме материала необходимо заменить на потенциал

$$\varphi_{III} = D \sin\left(\sqrt{\frac{k^2 \varepsilon_x + (1/\lambda^2)}{\varepsilon_z}} z\right) \quad (11)$$

с дебаевской длиной экранирования

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi e^2 n_0}} \quad (12)$$

в случае, когда в кристалле существует примесь преимущественно одного типа с концентрацией ионизованных центров, равной  $n_0$ . В этом случае условие, определяющее зависимость  $\alpha_z$  от волнового вектора  $k$ , при  $\Delta = 0$  переписывается в виде

$$\frac{\sqrt{[k^2 \varepsilon_x + (1/\lambda^2)] \varepsilon_z}}{k} \operatorname{ctg}\left(\sqrt{\frac{k^2 \varepsilon_x + (1/\lambda^2)}{\varepsilon_z}} \frac{L}{2}\right) = 1 + \frac{1}{k\Lambda}. \quad (13)$$

С учетом корреляционных эффектов и дополнительного электростатического взаимодействия, связанного с возникновением деполяризующего поля в кристалле конечных размеров, фазовый переход здесь во всех рассмотренных случаях определяется обращением в нуль уже не коэффициента —  $\alpha_z = \alpha_0(T - T_c)$ , а более сложного коэффициента  $\alpha_z(k)$ , который, например, в известном случае сегнетоэлектрической пластины в отсутствие экранирования равен [1]

$$\alpha_z(k) = \alpha_0(T - T_c) + \kappa k^2 + \frac{4\pi^3}{\varepsilon_x k^2 L^2}. \quad (14)$$

Как видно из (14), за счет разной зависимости от  $k$  корреляционного и электростатического вкладов в  $\alpha_z(k)$  имеется минимум в указанной зависимости, и, следовательно, потеря устойчивости исходного неполярного состояния происходит при не равном нулю значении волнового вектора, т.е. в неоднородное состояние.

При  $\Lambda, \Lambda \neq 0$  зависимость  $\alpha_z(k)$  определяется уравнением

$$\alpha_z(k) = \alpha_0(T - T_c) + \kappa k^2 + \frac{\pi^3 [\varepsilon_x + (1/k^2 \lambda^2)]}{\left(\frac{\varepsilon_x k L}{2} + \frac{L}{2k\lambda^2} + \frac{1}{k\Lambda}\right)^2}. \quad (15)$$

При  $\Lambda \rightarrow \infty$  она переходит в соотношение

$$\alpha_z(k) = \alpha_0(T - T_c) + \kappa k^2 + \frac{\pi^3}{k^2 \lambda^2 \varepsilon_x + 1} \frac{4\lambda^2}{L^2}. \quad (16)$$

В результате потери устойчивости система перейдет в состояние с волновым вектором  $k$ , отвечающим условию  $\partial\alpha_z/\partial k = 0$ . При наличии экранирования только свободными зарядами в объеме кристалла, согласно (16), соответствующее значение  $k$  определяется выражением

$$k^2 = \frac{2\pi\sqrt{\pi}}{\sqrt{\varepsilon_x\kappa}L} - \frac{1}{\varepsilon_x\lambda^2}. \quad (17)$$

Из (17) хорошо видно, что при

$$\lambda = \frac{\sqrt{\kappa}L}{2\pi\sqrt{\pi\varepsilon_x}} \quad (18)$$

реализуется переход в монокристаллическое состояние.

Наоборот, при  $\lambda \rightarrow \infty$  и конечном  $\Lambda$  вместо (15) имеем зависимость

$$\alpha_z(k) = \alpha_0(T - T_c) + \kappa k^2 + \frac{\pi^3 \varepsilon_x}{\left(\frac{\varepsilon_x k L}{2} + \frac{1}{k\Lambda}\right)^2}. \quad (19)$$

Ее отличие от (14) состоит в том, что электростатический вклад в  $\alpha_z(k)$  уже не является монотонно спадающей функцией  $k$ , а проходит через максимум и устремляется к нулю за счет эффективности экранирования в равновесии при малых  $k$ . В результате полная зависимость  $\alpha_z(k)$  в общем случае будет иметь абсолютный минимум при  $k = 0$  при определенном соотношении параметров локальный минимум при  $k \neq 0$ . Экстремумы указанной зависимости определяются уравнением

$$k \left[ \frac{\kappa}{\pi^3 \varepsilon_x \Lambda^2} - \frac{(\tilde{k}^2 - 1)}{(\tilde{k}^2 + 1)} \right] = 0, \quad \tilde{k}^2 = \frac{\varepsilon_x L \Lambda}{2} k^2. \quad (20)$$

Из (20) следует, что локальный максимум в зависимости  $\alpha_z(k)$  будет наблюдаться при

$$k_1 = \frac{4\sqrt{\kappa}}{\pi\sqrt{\pi\varepsilon_x}\Lambda\sqrt{\Lambda L}}, \quad (21)$$

а локальный минимум в первом приближении при

$$k_2 = \frac{\sqrt{2}\pi^{3/4}}{\varepsilon_x^{1/4}\kappa^{1/4}L^{1/2}}. \quad (22)$$

Рассматриваемое локальное состояние станет неустойчивым при  $k_1 = k_2$ , т.е. при

$$\Lambda = \frac{2\sqrt{\kappa}}{\pi\sqrt{\pi}\sqrt{\varepsilon_x}}. \quad (23)$$

Учитывая, что по порядку величины  $\kappa \sim a^2$ , где  $a$  — размер элементарной ячейки, из (23) нетрудно определить,

что в этом случае  $\Lambda < a$ . В соответствии с определением это происходит при значениях  $N_s \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , т.е. при максимально возможной плотности поверхностных электронных состояний.

Отметим, что в рамках разрабатываемой модели поверхностная экранировка связана с перемещением зарядов вдоль поверхности на расстояние порядка длины волны выпадающей фазы. Очевидно, что в условиях реального охлаждения образца с конечной скоростью перемещение зарядов на большие расстояния и, следовательно, эффективность экранирования при малых  $k$  будут затруднены. В результате состояние, отвечающее абсолютному минимуму термодинамического потенциала, скорее всего, реализовываться не будет, а возникнет состояние, соответствующее локальному минимуму. При наличии конечного, но не слишком сильного экранирования ему будет соответствовать полупериод неоднородного распределения поляризации

$$d = \pi \left/ \left( \frac{2\pi\sqrt{\pi}}{\sqrt{\varepsilon_x\kappa}L} - \frac{32\pi N_s e^2}{\Delta E \varepsilon_x L} \right)^{1/2} \right., \quad (24)$$

возрастающий с ростом плотности поверхностных состояний.

Таким образом, поверхностное экранирование также демонстрирует тенденцию к укрупнению доменной структуры, которую в рамках рассматриваемой модели следует ограничить случаем, как минимум, двух доменов в кристалле на основании условия равенства нулю полного заряда на поверхностных состояниях на каждой из поверхностей кристалла, перпендикулярных вектору спонтанной поляризации.

Анализ зависимости  $\alpha_z(k)$  на основании исходного соотношения (7) при различных  $\Delta$  и фиксированном значении  $\Lambda$  показывает, что качественно уменьшение  $\Delta$  аналогично уменьшению  $\Lambda$ , т.е. росту  $N_s$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 95-04548.

## Список литературы

- [1] Е.В. Ченский, В.В. Тарасенко. ЖЭТФ **83**, 3, 1083 (1982).
- [2] В.М. Darinskii, А.Р. Lazarev, А.С. Sidorkin. Ferroelectrics **98**, 193 (1989).
- [3] И.Е. Дикштейн, В.В. Тарасенко. ФТТ **31**, 1, 200 (1989).
- [4] Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, А.С. Сидоркин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **53**, 7, 1276 (1989).
- [5] Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, А.С. Сидоркин. Кристаллография **36**, 3, 757 (1991).