

УДК 537

ПОВЕРХНОСТНЫЙ ИНВАРИАНТ ЛИФШИЦА И ПРОСТРАНСТВЕННО-МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

А. К. Звездин

Исследована возможность образования пространственно-модулированных структур (несоразмерных фаз) в тонких пленках материалов с ориентационным параметром порядка (ферромагнетиков, антиферромагнетиков, жидких кристаллов и др.). Показано, что наличие в поверхностной энергии пленок слагаемых, пропорциональных первым производным параметра порядка, т.е. инвариантов Лифшица, может быть причиной образования в достаточно тонких пленках пространственно-модулированной структуры, однородной по толщине пленки. Приводятся условия существования однородных и модулированной фаз в зависимости от констант поверхностной и объемной анизотропии и толщины пленки.

Свойства поверхности и интерфейсов имеют определяющее значение для физики наноструктур и тонких пленок. Одним из важнейших факторов, отличающих свойства вещества в объеме материала и вблизи поверхности (интерфейса), является то, что в последнем случае на электроны и атомы действуют физические поля, не обладающие симметрией относительно инверсии пространства, даже если таковая имеет место для объема материала. Это проявляется в таких характерных для поверхности типичных хиральных эффектах, как оптическая активность, генерация второй оптической гармоники и т.д. Из последних достижений в этой области отметим обнаружение поверхностного эффекта Керра на второй гармонике [1 – 3] и связанных с ним эффектов в магнитных кристаллах и наноструктурах [4 – 6]. Одним из наиболее интересных хиральных явлений, привлечшим к себе большое внимание, является образование

пространственно-модулированных структур (несоизмеримых фаз) в кристаллах без центра инверсии (см., например, [7]). Важнейшим механизмом образования таких структур является наличие в термодинамическом потенциале слагаемых, пропорциональных производным первого порядка по координатам (инварианты Лифшица и их аналоги), необходимым условием существования которых является отсутствие в группе симметрии кристалла элемента симметрии относительно пространственной инверсии. Поскольку на поверхности и интерфейсах симметрия относительно пространственной инверсии отсутствует, в поверхностной энергии могут существовать аналогичные слагаемые. В данном контексте (нарушение пространственной инверсии – инварианты типа Лифшица) пространственно-модулированные структуры в пленках исследовались в [8, 9]. В [8] исследована возможность образования пространственно-модулированных структур в ЛБ (Лэнгмюр–Блоджетт) пленках в связи с отсутствием в них симметрии относительно пространственной инверсии. Богданов и Росслер [9] рассмотрели возможность образования в магнитных пленках двумерных неоднородных структур (в частности, магнитных вихрей), существование которых связано с упругими возмущениями пленки вблизи поверхности или интерфейса и, соответственно, с нарушением симметрии относительно пространственной инверсии. Характерной особенностью структур, предсказанных в [9], является то, что они являются существенно неоднородными по толщине пленки.

В настоящей работе рассмотрена возможность образования в пленках пространственно-модулированных структур другого типа: они являются однородными по толщине пленки и индуцируются не объемными взаимодействиями, а наличием инварианта типа Лифшица в поверхностной энергии.

Рассмотрим пленочную среду с ориентационным параметром порядка \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$). В случае, например, ферромагнетика (антиферромагнетика) таковым является единичный вектор, направленный вдоль локальной намагниченности (вектора антиферромагнетизма), в случае жидкого кристалла (нематика) или ЛБ пленки \vec{n} – это директор. Хотя с точки зрения симметрии все эти величины сильно отличаются между собой, для дальнейшего это не имеет значения; вполне оправдано, в данном контексте, характеризовать их единичным вектором \vec{n} . Геометрия пленки, нанесенной на изотропную подложку, и декартова система координат изображены на рис. 1. Представим плотность энергии пленки в виде:

$$E = A[(\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta(\nabla\varphi)^2] + \beta(x)I - (K_1 + K_s(x))n_x^2, \quad (1)$$

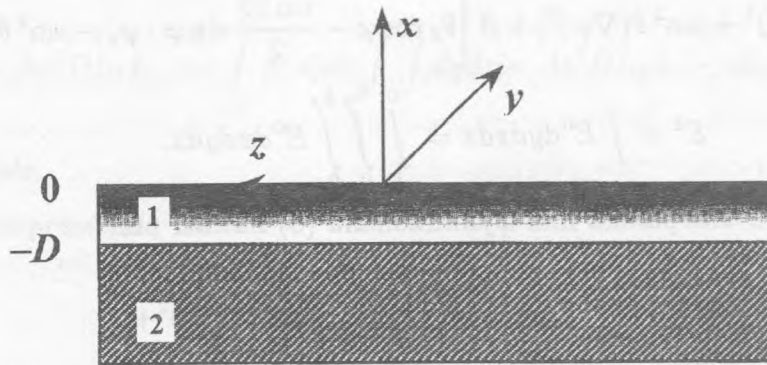


Рис. 1. Геометрия системы и система координат; 1 – пленка толщиной D , 2 – изотропная подложка.

где первое слагаемое представляет собой обменную энергию (или упругую энергию в приближении одной упругой константы в случае жидких кристаллов), второе слагаемое – инвариант типа Лифшица

$$I = n_z \frac{\partial n_x}{\partial z} - n_x \frac{\partial n_z}{\partial z} - n_x \frac{\partial n_y}{\partial y} + n_y \frac{\partial n_x}{\partial y}, \quad (2)$$

третье слагаемое – плотность энергии анизотропии, включающей в себя в общем случае объемную K_1 и "приповерхностную" $K_s(x)$ энергию. В магнитных пленках K_s – это магнитная поверхностная анизотропия Нееля, а в жидких кристаллах K_s – это энергия зацепления молекул на поверхности (anchoring energy). Коэффициенты $\beta(x)$ и $K_s(x)$ отличны от 0 лишь в узких интервалах вблизи верхней и нижней поверхностей пленки. При интегрировании по x они дают "истинные" поверхностные коэффициенты β_s и K_s . Полярный и азимутальный углы θ и φ директора определяются обычным образом в системе координат, изображенной на рис. 1, причем угол θ отсчитывается от оси z , а угол φ – от оси x . В угловых переменных второе слагаемое принимает следующий вид:

$$\beta I = \beta \left[\theta_z \cdot \cos \varphi - \frac{\sin 2\theta}{2} \sin \varphi \cdot \varphi_z - \sin^2 \theta \cdot \varphi_y \right], \quad (3)$$

где $\theta_z, \varphi_y, \dots$ – производные соответствующих величин по z, y .

Будем рассматривать энергию анизотропии как возмущение. При этом плотность энергии E^0 и полная энергия \mathcal{E}^0 равны:

$$E^0 = A[(\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta(\nabla\varphi)^2] + \beta \left[\theta_z \cos\varphi - \frac{\sin 2\theta}{2} \sin\varphi \cdot \varphi_z - \sin^2\theta\varphi_y \right], \quad (4)$$

$$\mathcal{E}^0 = \int_{-D}^0 \int_0^{L_y} \int_0^{L_z} E^0 dx dy dz. \quad (5)$$

Уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала (5) имеют вид:

$$-2A\nabla^2\theta - \beta\partial_z \cos\varphi + 2A \sin\theta \cos\theta(\nabla\varphi)^2 + \beta(-\cos 2\theta \sin\varphi \cdot \varphi_z - 2 \sin\theta \cos\theta \cdot \varphi_y) = 0. \quad (6)$$

$$-2A\nabla \sin^2\theta(\nabla\varphi)^2 + \beta\partial_z(\sin\theta \cos\theta \sin\varphi) + \beta\partial_y \sin^2\theta + \beta \left(-\theta_z \sin\varphi - \frac{\sin 2\theta}{2} \varphi_z \cos\varphi \right) = 0. \quad (7)$$

Уравнения Эйлера–Лагранжа (6, 7) имеют очевидно тривиальное решение $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = 0$ ($K > 0$) и $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ($K < 0$). Полная энергия пленки с учетом анизотропии в случае реализации пространственно однородной структуры равна

$$\mathcal{E}_h = -(K_s + K_1 D). \quad (8)$$

Рассмотрим неоднородные состояния. Легко видеть, что уравнение (6) имеет решение $\theta = \frac{\pi}{2}$. Подставляя $\theta = \frac{\pi}{2}$ в (7) увидим, что уравнение (7) сводится к виду

$$\nabla^2\varphi = 0. \quad (9)$$

Без ограничения общности можно представить решение уравнения (9) в виде $\varphi = cy$. Таким образом, уравнения (6, 7) имеют следующее частное решение:

$$\theta = \frac{\pi}{2}; \quad \varphi = cy, \quad (10)$$

где c – произвольная константа. Это решение описывает пространственно-модулированную (циклоидальную) структуру. Такая циклоидальная структура, обусловленная объемным инвариантом Лифшица (2), реализуется в феррите висмута $BiFeO_3$. Она исследована с этой точки зрения достаточно подробно в работах [10 – 13]¹. Чтобы определить константу c , подставим (10) в (4), тогда

¹Некоторые общие свойства в поведении жидких кристаллов и магнетиков в контексте инварианта Лифшица (2) обсуждались в работе [14].

$$\mathcal{E} = Ac^2 DL_z L_y - c \int_{-D}^0 \beta(x) dx \int \int dy dz = Ac^2 DL_y L_z - c \beta_s L_y L_z, \quad (11)$$

где $\beta_s = \int_{-D}^0 \beta(x) dx$.

Минимизация энергии (11) дает

$$c = \frac{\beta_s}{2AD}, \quad (12)$$

откуда период структуры λ равен

$$\lambda = \frac{2\pi}{c} = \frac{4\pi AD}{\beta_s}. \quad (13)$$

Учитывая энергию анизотропии по термодинамической теории возмущений [15]

$$\mathcal{E} = E_0 + \langle V \rangle,$$

где $V = (K_1 + K_s) \cdot n_x^2$, $\langle \dots \rangle$ — означает усреднение по объему пленки, при условии, что углы θ, φ определяются уравнениями нулевого приближения (в данном случае уравнениями (6, 7)), получим полную энергию пленки (отнесенную к единице площади):

$$\mathcal{E} = \frac{1}{L_z L_y} \int E dV \approx Ac^2 D - c \beta_s + \frac{\int dV V}{L_y L_z} = -\frac{\beta_s^2}{8AD} - \left(\frac{K_s}{2} + \frac{K_1 D}{2} \right). \quad (14)$$

Сравнивая энергию пространственно-модулированной (циклоидальной) структуры (14) и однородной структуры (8) можно определить области существования фаз этой структуры. Границы фаз определяются неравенствами:

$$-\frac{\beta_s^2}{8AD} - \frac{1}{2}(K_s + K_1 D) \leq -(K_s + K_1 D), \quad (15)$$

$$(K_s + K_1 D) \leq \frac{\beta_s^2}{4AD}.$$

Неравенства (15) удобно представить в виде

$$4\pi^2 A \geq \lambda^2 \left(\frac{K_s}{D} + K_1 \right), \quad (16)$$

где все входящие в неравенство параметры представляют собой экспериментально определяемые величины. Для оценок используем, например, экспериментальные данные для ультратонких пленок $Co/Au(111)$ [16]: $A \sim 10^{-6}$ эрг/см, $D \approx 10^{-7}$ см, $K_s = 0.6$ эрг/см², $K_1 \approx -0.8 \cdot 10^7$ эрг/см³, тогда, согласно (16), получим $\lambda \leq 5 \cdot 10^{-6}$ см.

Хотя нам неизвестны данные о подобной "мелкой" доменной структуре в этом материале, приведенная оценка показывает, что рассмотренный механизм образования доменной структуры в ультратонких пленках может иметь область применимости.

В жидких кристаллах имеется "естественный" механизм образования поверхностного инварианта типа Лифшица. В уравнении (1) первое слагаемое, представляющее собой упругую энергию нематика, записано в приближении "одной упругой константы". Более точная формула для плотности упругой энергии нематика – формула Франка – имеет вид:

$$E_{упр} = \frac{1}{2}K_{11}(\operatorname{div} \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \operatorname{rot} \vec{n}) + K_{33}(\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n}) - (K_{22} + K_{24})\operatorname{div}(\vec{n} \operatorname{div} \vec{n} + \vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n}). \quad (17)$$

Если это выражение проинтегрировать по объему, то нетрудно убедиться, что последнее слагаемое в (17) приводится к приведенному выше поверхностному инварианту Лифшица. Константа

$$(K_{22} + K_{24}) \simeq \frac{3}{4}K_1 \sim (0.7 - 0.3) \cdot 10^{-7} \text{ эрг/см}^3. \quad (18)$$

Очевидно, что из-за взаимодействия с подложкой величина "наведенной" поверхностной энергии, описываемой инвариантом Лифшица, может значительно отличаться от $K_{22} + K_{24}$, но тем не менее выражение (18) можно использовать для оценки возможного периода циклоидальной структуры.

Пусть $D \sim 10^{-4} \text{ см}$, $K_{11} \sim 10^{-6} \text{ эрг/см}$, тогда $\lambda = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Полагая $K_s \sim 10^{-4} \text{ эрг/см}^2$, что является типичным значением для энергии зацепления молекул на поверхности (интерфейсе), легко убедиться, что неравенство (15) имеет место, т.е. циклоидальная структура может быть термодинамически предпочтительнее однородной.

Таким образом, в работе показано, что в тонких пленках возникающая из-за нарушения пространственной инверсии вблизи поверхности (интерфейса) поверхностная энергия, описываемая инвариантом Лифшица, может приводить к образованию пространственно неоднородной (циклоидальной) структуры. Определены условия существования такой структуры.

Работа поддержана проектами ФЦП "Физика твердотельных наноструктур", РФФИ (02-02-17389), ИНТАС (99-1839), Copernicus (IRBAC15-CT98-0806).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ru-Pin Pan, Wei H. D., and Shen Y. R. Phys. Rev., B, **39**, 1229 (1989).
- [2] Pustogowa U., Hübner W., and Bennemann K. H. Phys. Rev. Lett., **74**, 1462 (1995).
- [3] Koopmans B., Groot Koerkamp M., Rasing Th., and Van den Berg H. Phys. Rev. Lett., **74**, 3692 (1992).
- [4] Zvezdin A. K. and Kotov V. A. Modern magneto-optics and magneto-optical materials, IOP Publishing (1997).
- [5] Zvezdin A. K. and Kubrakov N. F. JETP **89**, 77 (1999); (Zh. Eksp. Teor. Fiz., **116**, 141 (1999)); Zvezdin A. K. Physica, A, **241**, 444 (1997).
- [6] Belotelov V., Pyatakov A. P., Eremin S. A., et al. Solid State Physics, **42** (2000); Belotelov V. I., Pyatakov A. P., Musaev G. G., et al. Opt. Spectr., **91** (2001).
- [7] Изюмов Ю. А. Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах, М., Энергоатомиздат, 1987.
- [8] Alexe-Ionescu A. L., Barbero G., Ionescu A. Th., and Zvezdin A. K. Liquid Crystals, **20**, 9 (1996).
- [9] Bogdanov A. N. and Rössler U. K. Phys. Rev. Lett., **87**, 037203 (2001).
- [10] Sosnowska I. and Zvezdin A. K. JMMM, **140** (1995).
- [11] Kadomtseva A. M., Popov Yu. F., Vorob'ev G. P., and Zvezdin A. K. Physica, B, **211**, 327 (1995); Popov Yu. F., Kadomtseva A. M., Vorob'ev G. P., and Zvezdin A. K. Ferroelectrics, **162**, 135 (1994).
- [12] Tehranchi M.-M., Kubrakov N. F., and Zvezdin A. K. Ferroelectrics, **204**, 181 (1997).
- [13] Zalesky A. V., Frolov A. A., Khimich T. A., et al. Europhys. Letters, **50**, issue 4, 2000; Zalesky A. V., Zvezdin A. K., Frolov A. A., and Bush A. A. JETP Lett., **71**, issue 11, 2000.
- [14] Sparavigna A., Strigazzi A., and Zvezdin A. Phys. Rev. B, **50**, 1 (1994).
- [15] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М., Наука, 1964.
- [16] Allenspach R. et al. Phys. Rev. Lett., **65**, 3344 (1990).