

Нелинейная диэлектрическая восприимчивость растворов дипольных примесей в решетке квантовых параэлектриков

© С.А. Просандеев

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2000 г.
В окончательной редакции 26 февраля 2001 г.)

Получено общее выражение, позволяющее проводить расчет нелинейной диэлектрической восприимчивости системы, находящейся во внешнем переменном поле и состоящей из дипольных туннелирующих и взаимодействующих друг с другом примесей, описываемых гамильтонианом поперечной модели Изинга, и решетки ионов, динамика которых дана в модели мягкой моды с учетом подавления возможного сегнетоэлектрического фазового перехода за счет нулевых квантовых колебаний. Показано, что релаксационные пики в диэлектрическом отклике могут быть многократно усилены из-за взаимодействия релаксаторов с мягкой модой. Получена общая формула, описывающая отклонение от закона Аррениуса в этом случае. Результаты работы могут быть использованы для описания недавних экспериментов, показывающих сильное влияние мельчайших концентраций изовалентных примесей на макроскопические свойства виртуальных сегнетоэлектриков.

Виртуальные сегнетоэлектрики KTaO_3 и SrTiO_3 известны тем, что хотя они и имеют огромную диэлектрическую проницаемость при низких температурах, сегнетоэлектрический фазовый переход в них не происходит вплоть до самых низких температур из-за его подавления нулевыми квантовыми колебаниями ионов [1]. Недавние эксперименты показали, что изотопическое замещение ионов кислорода в SrTiO_3 приводит к появлению фазового перехода [2]. Фазовый переход стимулируют и малые добавки, например 0.7% Ca [3–5]. Однако во всех этих случаях дисперсия диэлектрической проницаемости мала и система ведет себя близко к тому, как должна себя вести мягкомодовая система с измененной температурой Кюри. Надо отметить, что температурное поведение диэлектрической восприимчивости вблизи фазового перехода отклоняется от закона Кюри–Вейсса из-за нулевых квантовых колебаний. Это отклонение описано в работах [6,7]. Особо сложная ситуация возникает в тех случаях, когда дипольные примеси находятся в сравнительно глубоких потенциальных ямах, вследствие чего в системе появляется заметная дисперсия. В экспериментах по исследованию диэлектрических откликов в твердых растворах $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ было обнаружено, что уже при самых малых концентрациях Li, порядка одного процента, диэлектрическая функция имеет гигантскую дисперсию, а релаксационный отклик имеет огромную величину в пике, во много раз превышающую диэлектрическую восприимчивость основной решетки [8,9]. Все эти данные показывают, что дипольные примеси в виртуальных сегнетоэлектриках влияют на восприимчивость решетки-хозяина, увеличивая ее. В свою очередь основная решетка влияет на примеси, усиливая дисперсию их диэлектрического отклика.

В [10,11] было показано, что из-за связывания сегнетоэлектрической мягкой моды с релаксаторами взаимодействие между примесями усиливается. Учет этого факта является важным для правильного описания

диэлектрической восприимчивости рассматриваемых систем, но нельзя не учитывать и изменение свойств самой матрицы в результате ее взаимодействия с дипольными примесями. В настоящей работе рассмотрены оба вклада в результирующую диэлектрическую восприимчивость и показано, что первый вклад важен только при относительно больших концентрациях примеси, тогда как при малых концентрациях перенормировка свойств основной решетки более существенна. Кроме того, в настоящей работе подробно рассмотрен вопрос о зависимости диэлектрической восприимчивости от амплитуды и частоты внешнего поля. Показано, что из-за большой величины диэлектрической проницаемости виртуальных сегнетоэлектриков зависимость полного диэлектрического отклика от поля осложнена нелинейным вкладом примесей, что делает невозможным определение параметров разложения термодинамических потенциалов Гинзбурга–Девоншира в слабых полях.

Смешивание мод также рассматривалось раньше в применении к KDP [12,13] и идеальным PbTiO_3 и KNbO_3 [14], имеющим, по мнению авторов, смешанный порядок–беспорядок и мягкомодовый характер фазовых переходов. В [15] слэтеровская модель диэлектрического отклика модифицирована для случая, когда наряду с ионной поляризуемостью имеет место релаксационная поляризуемость. Проведенное в настоящей работе исследование существенно углубляет эти подходы путем учета квантовых эффектов в динамике решетки, туннелирования, взаимодействия между примесями, дисперсии и поляризации (как статической, так и возникающей во внешнем поле). Конечные формулы можно использовать для обработки имеющихся данных о твердых растворах виртуальных сегнетоэлектриков. Любопытно, что похожее поведение восприимчивости наблюдается и в более широком классе веществ — релаксаторах. Однако в них роль квантовых колебаний ионов, подавляющих фазовый переход, играют случайные поля.

Запишем уравнение для матрицы плотности диполей, ρ_d , в приближении времени релаксации

$$d\rho_d/dt = [H_d\rho_d]/i\hbar - (\rho_d - \bar{\rho}_d)/\tau, \quad (1)$$

где $[AB] = AB - BA$,

$$\bar{\rho}_d = \exp(-H_d/k_B T) / \text{Sp} \left(\exp(-H_d/k_B T) \right) \quad (2)$$

усредненная по Больцману матрица плотности; гамильтониан диполей запишем в приближениях поперечной модели Изинга [16]:

$$H_d = -\Omega \sum_i s_i^x - 2\mu E \sum_i s_i^z - \lambda P_h \sum_i s_i^z - \sum_{i<j} J_{ij} s_i^z s_j^z, \quad (3)$$

P_h — поляризация основной решетки, Ω — туннельный интеграл, μ — дипольный момент примеси, E — внешнее электрическое поле, λ — константа связи поляризации и дипольного момента, J_{ij} — матрица взаимодействий дипольных моментов, s_i^z — квазиспиновый оператор. Подставляя (3) в (1) и выполняя преобразование Фурье, получаем

$$\xi \rho_d = -\Omega [s^x \rho_d] - u [s^z \rho_d], \quad (4)$$

где

$$\xi = i\hbar\nu - \hbar\omega, \quad u = 2\mu E + \lambda P_h + J_0 \langle s^z \rangle. \quad (5)$$

Здесь $\nu = 1/\tau$. Детали нахождения средних от матрицы плотности даны в Приложении.

Через эти средние можно выразить поляризацию диполей

$$P_d = 2\mu n_d \text{Sp} (\sigma^z \rho_d) = \mu n_d (\rho_{d11} - \rho_{d22}). \quad (6)$$

Подставляя формулы, полученные в Приложении, получаем

$$P_d = 2\mu n_d f(u), \quad (7)$$

где

$$f(u) = \frac{i\hbar\nu u}{4(i\hbar\nu - \hbar\omega)e_+} \text{th} \frac{e_+}{k_B T}. \quad (8)$$

Видно, что зависимость от внешнего поля входит лишь в величину $u = (2\mu E + \lambda P_h + J_0 \langle s^z \rangle)$. Следовательно, производная по полю, которая необходима для нахождения восприимчивости, может быть найдена в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} \chi_d &= \varepsilon_0^{-1} dP_d/dE = \varepsilon_0^{-1} 2\mu n_d F \left(2\mu + \lambda P'_h + J_0 \langle s^z \rangle' \right) \\ &= 2\mu n_d (2\mu + \lambda dP_h/dE + J_0 \varepsilon_0 \chi_d / 2\mu n_d) F / \varepsilon_0, \quad (9) \end{aligned}$$

где $F = f'(u)$, $u = 2\mu E + \lambda P_h + J_0 \langle s^z \rangle$. Вычисляя производные, получаем

$$\begin{aligned} F = f'(u) &= [16(1 + i\omega\tau)e_+^2]^{-1} \left\{ (\Omega^2/e_+) \text{th}(e_+/k_B T) \right. \\ &\quad \left. + (u^2/k_B T) \text{ch}^2(e_+/k_B T) \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

Первый вклад носит характер восприимчивости, эмпирически найденной Барреттом для квантовых параэлектриков [17]. Второй вклад имеет вид известной функции Ланжевена.

Восприимчивость дипольных примесей теперь можно найти из (9)

$$\chi_d = 2\mu n_d F \varepsilon_0^{-1} (2\mu + \lambda dP_h/dE) / (1 - J_0 F). \quad (11)$$

Для расчета восприимчивости решетки-хозяина рассмотрим соответствующий вклад в свободную энергию

$$F_h = \alpha p^2 / 2 + \beta p^4 / 4 + \gamma p^6 / 6 - \lambda n_d \langle s^z \rangle p - (E + e)p, \quad (12)$$

где e — случайное поле, создаваемое примесями, p — локальная поляризация, необходимая для расчета макроскопической поляризации по формуле

$$P_h = \int_{-\infty}^{\infty} p(e) f(e) de. \quad (13)$$

Здесь $f(e)$ — функция распределения случайных полей. Из условий равновесия системы следует, что

$$\alpha p + \beta p^3 - \lambda \langle s^z \rangle - (E + e) = 0. \quad (14)$$

Находя производную по E , имеем

$$\chi_h = (1 + \lambda \varepsilon_0 \chi_d / 2\mu) / \varepsilon_0 A(T, p), \quad (15)$$

где $A(T, p(e)) = \alpha + 3\beta p^2 + 5\gamma p^4$. Из уравнений (11) и (15) находим

$$\begin{aligned} \chi_d(p) &= \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{2\mu n_d F (\lambda + 2A(T, p)\mu)}{A(T, p) - J_0 A(T, p)F - \lambda^2 n_d F}, \\ \chi_h(p) &= \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{1 - J_0 F + 2\lambda \mu n_d F}{A(T, p) - J_0 A(T, p)F - \lambda^2 n_d F}. \quad (16) \end{aligned}$$

Эти формулы надо усреднить по случайному полю e . Окончательно для суммарной восприимчивости получаем следующую формулу:

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} def(e) \frac{1 + 4\lambda \mu n_d F^* + 4\mu^2 n_d A(T, p) F^*}{A(T, p) - \lambda^2 n_d F^*}, \quad (17)$$

где $F^* = F / (1 - J_0 F)$.

Полученное выражение для нелинейной диэлектрической восприимчивости твердых растворов виртуальных сегнетоэлектриков решает задачу определения ее зависимости от поля, температуры, частоты и амплитуды внешнего поля, поляризации, туннельного интеграла и энергии взаимодействия примесей. Видно, что при увеличении константы связи диполей с мягкой модой знаменатель выражения уменьшается, что может привести к многократному усилению релаксационных пиков в диэлектрическом отклике.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

1) $u = 0$ (линейная восприимчивость в парафазе)

$$e_+ = \sqrt{(\Omega)^2 + u^2}/2 = \Omega/2, \quad (18)$$

$$F = f'(0) = [2\omega(1 + \omega\tau)]^{-1} \text{th}(\Omega/2k_B T). \quad (19)$$

Видно, что в этом случае температурная зависимость восприимчивости повторяет квантовую формулу Барретта [17].

2) $E \neq 0, \Omega = 0$

$$F = f'(u) = [4(1 + \omega\tau)k_B T]^{-1} \text{ch}^{-2}(u/2k_B T). \quad (20)$$

Восприимчивость в этом случае совпадает с той, которую можно получить из функции Ланжевена, описывающей поляризацию упорядочивающихся диполей. Обратим внимание на то, что из-за резкой зависимости F от поля и из-за малости величины A в квантовых параэлектриках зависимость нелинейной восприимчивости в области слабых полей (до полей, соответствующих полному упорядочению дипольных примесей) на реально используемом в эксперименте интервале полей не может быть описана функцией, полученной из разложения Гинзбурга–Девоншира. Этот результат объясняет обнаруженную в [18] зависимость параметров разложения потенциала Гинзбурга–Девоншира в твердых растворах виртуальных сегнетоэлектриков от поля.

Из полученных данных можно найти также отклонение от закона Аррениуса

$$\tau^* = \tau / [1 - (J_0g + \lambda^2 n_{dg}/A)], \quad (21)$$

где $g = (1 + i\omega\tau)F$ — величина, не зависящая от частоты, при высоких температурах $\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T)$. Из полученной формулы видно, что расходимость времени релаксации может быть связана с прямым и косвенным взаимодействиями между примесями. Последнее существенно усиливается при малых A , т.е. при большой восприимчивости основной решетки. Эта формула может объяснить кажущееся замерзание диполей при некоторой температуре, что следует из обработки эксперимента эмпирической формулой Фогеля–Фулчера. В действительности отклонение от стандартной формулы Аррениуса может происходить как из-за связывания мягкой моды с примесными диполями, так и из-за замерзания диполей. Для выделения первого вклада желательнее иметь формулу, в которую входят экспериментально измеряемые величины. Для получения такой формулы провели следующие упрощения:

$$\begin{aligned} \tau &= \theta_0 e^{\frac{U}{k_B T}} \frac{4 + r\chi_\infty(4 + r\chi)}{4 + t\chi_\infty(4 + r\chi_\infty)} \\ &\approx \theta_0 e^{\frac{U}{k_B T}} \frac{4 + r\chi}{4 + r\chi_\infty} \approx \theta_0 e^{\frac{U}{k_B T}} \frac{\chi}{\chi_\infty}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $r = \lambda\varepsilon_0/\mu \equiv \gamma/3$, $\chi_\infty = A^{-1}(T)$. Подобная зависимость времени релаксации от диэлектрической про-

ницаемости получена в [19]. Однако в нашем случае χ_∞ есть функция температуры; кроме того, уточнить полученную формулу можно, используя первую оценку в (22). Полученная формула дает возможность выделить из экспериментальной зависимости времени релаксации вклад, обусловленный связыванием мягкой моды с дипольными моментами примесей. В [20] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что отклонение от закона Аррениуса происходит в соответствии с разработанной теорией.

Дипольные примеси наряду с усилением диэлектрической восприимчивости из-за связывания диполей с мягкой модой приводят и к подавлению больших значений восприимчивости в пике из-за действия случайных полей. Особенностью нашего рассмотрения является то, что случайные поля действуют на мягкую моду, приводя к ее ужесточению. Особенно большой эффект действия случайных полей в соответствии с экспериментом имеет место в пике восприимчивости, где средний квадрат поляризации особенно велик. В связи с этим пик восприимчивости сдвигается в область больших температур, а вблизи точки фазового перехода восприимчивость уменьшается.

Полученные формулы легко обобщить на случай, когда имеется разброс времен релаксации, высот потенциальных барьеров и дипольных моментов уединенных диполей и кластеров. В этом случае появляется новая возможность усиления восприимчивости за счет взаимодействия больших кластеров с относительно малыми, уединенными диполями. Последние, преобладая количественно, играют в конечных выражениях ту же роль, что и мягкая мода, а кластеры выполняют роль диполей в нашей модели. В неупорядоченных кристаллах роль мягкой моды могут также играть полярные области. Эти вопросы выходят за рамки настоящего исследования и будут описаны в отдельном сообщении.

Приложение

В матричном представлении (4) принимает вид

$$\begin{pmatrix} \xi\rho_{d11} + \Omega\frac{\rho_{d21} - \rho_{d12}}{2} & (\xi + u)\rho_{d12} + \Omega\frac{\rho_{d22} - \rho_{d11}}{2} \\ (\xi - u)\rho_{d21} - \Omega\frac{\rho_{d22} - \rho_{d11}}{2} & \xi\rho_{d22} - \Omega\frac{\rho_{d21} - \rho_{d12}}{2} \end{pmatrix} = i\hbar\nu \begin{pmatrix} \bar{\rho}_{d11} & \bar{\rho}_{d12} \\ \bar{\rho}_{d21} & \bar{\rho}_{d22} \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Записывая сумму и разность между первым и вторым диагональными элементами (и между первым и вторым

недиагональными элементами), имеем

$$\begin{aligned}\xi(\rho_{d11} - \rho_{d22}) + \Omega(\rho_{d21} - \rho_{d12}) &= i\hbar\nu(\bar{\rho}_{d11} - \bar{\rho}_{d22}), \\ \xi(\rho_{d11} + \rho_{d22}) &= i\hbar\nu(\bar{\rho}_{d11} + \bar{\rho}_{d22}), \\ \xi(\rho_{d21} - \rho_{d12}) - u(\rho_{d21} + \rho_{d12}) + \Omega(\rho_{d11} - \rho_{d22}) \\ &= i\hbar\nu(\bar{\rho}_{d21} - \bar{\rho}_{d12}), \\ \xi(\rho_{d21} + \rho_{d12}) - u(\rho_{d21} - \rho_{d12}) &= i\hbar\nu(\bar{\rho}_{d21} + \bar{\rho}_{d12}).\end{aligned}\quad (24)$$

Из этих уравнений можно получить, что

$$\begin{aligned}\rho_{d11} - \rho_{d22} &= -\frac{i\hbar\nu u \Omega}{\xi(\xi^2 - u^2 - \Omega^2)}(\bar{\rho}_{d21} + \bar{\rho}_{d12}) \\ &- \frac{i\hbar\nu \Omega}{\xi^2 - u^2 - \Omega^2}(\bar{\rho}_{d21} - \bar{\rho}_{d12}) \\ &+ \frac{i\hbar\nu(\xi^2 - u^2)}{\xi(\xi^2 - u^2 - \Omega^2)}(\bar{\rho}_{d21} - \bar{\rho}_{d12}).\end{aligned}\quad (25)$$

Для определения средних $\bar{\rho}_d$ можно использовать собственные значения гамильтониана $H_{d0} = -\Omega s^x + u s^z$

$$e_{\pm} = \pm 2^{-1} \sqrt{\Omega^2 + u^2}.\quad (26)$$

Здесь e_{\pm} — соответственно верхнее (большее по величине) и нижнее (меньшее по величине) собственные значения. Усредненную матрицу плотности теперь можно переписать в виде

$$\bar{\rho}_d = \exp(-H_d/k_B T)/2 \operatorname{ch}(e_{\pm}/k_B T).\quad (27)$$

Для нахождения матрицы плотности воспользуемся следующим очевидным выражением:

$$\begin{aligned}\rho_{dij} &= \\ &= \frac{\langle i|+\rangle \exp(-e_{+}/k_B T) \langle +|j\rangle + \langle i|-\rangle \exp(e_{+}/k_B T) \langle -|j\rangle}{2 \operatorname{ch}(e_{+}/k_B T)},\end{aligned}\quad (28)$$

где $|+\rangle$ обозначает состояние с энергией e_{+} , а $|-\rangle$ — состояние с энергией e_{-} .

Проекции собственных векторов на локализованные состояния найдем из уравнений

$$\begin{aligned}(-u/2 - e_{\pm})\langle \pm|1\rangle - (\Omega/2)\langle \pm|2\rangle &= 0, \\ -(\Omega/2)\langle \pm|1\rangle + (u/2 - e_{\pm})\langle \pm|2\rangle &= 0.\end{aligned}\quad (29)$$

Из второго уравнения имеем

$$\langle \pm|2\rangle = -\left[\Omega/(-u + 2e_{\pm})\right]\langle \pm|1\rangle.\quad (30)$$

Используя условие нормировки, $|\langle \pm|1\rangle|^2 + |\langle \pm|2\rangle|^2 = 1$ и (30), получаем

$$\begin{aligned}|\langle \pm|1\rangle|^2 &= (-u + 2e_{\pm})/4e_{\pm}, \\ |\langle \pm|2\rangle|^2 &= (u + 2e_{\pm})/4e_{\pm}, \\ \langle 1|\pm\rangle\langle \pm|2\rangle^2 &= -\Omega/4e_{\pm}.\end{aligned}\quad (31)$$

Из (28) следует, что

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{d11} &= 1/2 + (u/4e_{+}) \operatorname{th}(e_{+}/k_B T), \\ \bar{\rho}_{d22} &= 1/2 - (u/4e_{+}) \operatorname{th}(e_{+}/k_B T), \\ \bar{\rho}_{d12} = \bar{\rho}_{d21} &= (\Omega/4e_{+}) \operatorname{th}(e_{+}/k_B T).\end{aligned}\quad (32)$$

Эти формулы дают температурную зависимость усредненной по Больцману матрицы плотности в рассматриваемом сложном случае связывания диполей с мягкой модой.

Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkard. Phys. Rev. **B19**, 3593 (1979).
- [2] R. Wang, M. Itoh. Phys. Rev. **B62**, R731 (2000).
- [3] J.G. Bednorz, K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [4] J. Dec, W. Kleemann, U. Bianchi, J.G. Bednorz. Europhys. Lett. **29**, 31 (1995).
- [5] W. Kleemann, J. Dec, Y.G. Wang, P. Lehnen, S.A. Prosandeev. J. Phys. Sol. **61**, 167 (2000).
- [6] А.Б. Рэчестер. ЖЭТФ **60**, 782 (1971).
- [7] Д.Е. Хмельницкий, В.Л. Шнейерсон. ФТТ **13**, 832 (1971).
- [8] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [9] V. Trepakov, V. Vikhnin, M. Savinov, P. Syrnikov, S. Kapphan, V. Lemanov, H. Hesse, L. Jastrabik. Ferroelectrics **235**, 59 (1999).
- [10] В.Е. Вугmeister, М.Д. Глинчук. Rev. Mod. Phys. **62**, 993 (1990).
- [11] В.С. Вихнин. ФТТ **26**, 906 (1984).
- [12] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 327 с.
- [13] A. Bussmann-Holder, K.H. Michel. Phys. Rev. Lett. **80**, 2173 (1998).
- [14] Y. Girshberg, Y. Yacoby. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9807 (1999).
- [15] А.В. Турик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **57**, 35 (1993).
- [16] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мир, М. (1975). 398 с.
- [17] J.H. Barrett. Phys. Rev. **86**, 118 (1952).
- [18] G.V. Belokopytov. Ferroelectrics **168**, 69 (1998).
- [19] Г.И. Сканава. Физика диэлектриков. ГИТТЛ, Л. (1949). 500 с.
- [20] S.A. Prosandeev, V.A. Trepakov, M.E. Savinov, S.E. Kapphan, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 719 (2001).