

06,05,11

## Особенности низкочастотного поляризационного отклика в области сегнетоэлектрического фазового перехода в мультиферроике TbMnO<sub>3</sub>

© В.А. Трепаков<sup>1,2</sup>, О.Е. Квятковский<sup>1</sup>, М.Е. Savinov<sup>2</sup>, А. Dejneka<sup>2</sup>,  
Х. Wang<sup>3</sup>, S.-W. Cheong<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences,  
Prague, Czech Republic

<sup>3</sup> Rutgers Center for Emergent Materials and Department of Physics and Astronomy, Rutgers University,  
New Jersey, USA

E-mail: trevl@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2016 г.)

Проведено детальное экспериментальное и теоретическое исследование необычного поведения низкочастотной (10 Hz–1 MHz) диэлектрической проницаемости в монокристаллах сегнетоэлектрика мультиферроика TbMnO<sub>3</sub> в области узкого температурного пика диэлектрической проницаемости, связанного с фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу ( $T_C \approx 27.4$  К). Обнаружено, что величина максимума  $\epsilon'_c(\omega, T)$  резко уменьшается с ростом частоты измерительного поля, в то время как температурное положение максимума от частоты не зависит. Показано, что наблюдаемые особенности поляризационного отклика могут быть удовлетворительно описаны в рамках теории релаксации поляризации Ландау–Халатникова.

Часть работы, выполненная в Университете Рутгерса (авторы Х. Wang и S.-W. Cheong), была поддержана грантом Рутгерсовского университета DOE No. DE-FG02-07ER46382.

### 1. Введение

Свойства мультиферроика TbMnO<sub>3</sub> привлекают особое внимание. В этом материале было впервые обнаружено сегнетоэлектрическое упорядочение, индуцированное спиральной волной спиновой плотности, возникающей при антиферромагнитном (AFM) фазовом переходе [1]. При комнатной температуре TbMnO<sub>3</sub> имеет искаженную структуру перовскита с орторомбической симметрией ( $Pbnm-D_{2h}^{16}$ ) и является парамагнетиком. Существование нескольких конкурирующих обменных взаимодействий приводит к спиновому и орбитальному упорядочению в системе ян-теллеровских ионов Mn(III) с электронной конфигурацией ( $t_{2g}^3, e_g^1$ ) и к последовательности AFM-фазовых переходов. Сначала при  $T_N \sim 41$  К происходит переход в несоразмерную синусоидально модулированную AFM-фазу. При дальнейшем охлаждении до  $T_{\text{lock}} \sim 27$  К происходит переход в AFM-фазу с геликоидальной (спиральной) волной спиновой плотности с потерей инверсионной симметрии, что делает систему полярной с электрической поляризацией, направленной вдоль оси  $c$  [1–3]. В результате, ниже  $T_{\text{lock}}$  наряду с магнитным возникает также и сегнетоэлектрический дальний порядок, т.е. при  $T_c = T_{\text{lock}}$  происходит сегнетоэлектрический фазовый переход 2-го рода [1].<sup>1</sup> При этом в магнитном поле порядка нескольких тесла магнитоэлектрический

и магнитоёмкостный эффекты оказываются гигантскими, достигая величин  $\Delta P \sim 600 \mu\text{C}/\text{m}^2$  и  $\Delta\epsilon'_c/\epsilon'_c \sim 10\%$  [1,4]. Механизм перехода в сегнетоэлектрическую фазу в TbMnO<sub>3</sub> может быть описан в рамках феноменологической теории [5–7]. При этом константа магнитоэлектрического взаимодействия пропорциональна спин-орбитальному взаимодействию (SOI), т.е. она сама и все связанные с ней величины, например, индуцированная электрическая поляризация и константа Кюри–Вейсса, имеют релятивистский порядок малости [5–7]. Благодаря магнитоэлектрическому взаимодействию в AFM-фазе со спиральной волной спиновой плотности сегнетоэлектричество чисто электронной природы возникает уже в зажатом кристалле, т.е. без учета релаксации решетки ниже точки фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу [8–10]. Следует подчеркнуть, однако, что понижение симметрии распределения электронной плотности с необходимостью приводит к понижению решеточной симметрии и появлению ионного вклада в поляризацию  $\mathbf{P}^{\text{ion}}$ . Выполненные в работах [9–11] расчеты вкладов различной природы в поляризацию в TbMnO<sub>3</sub> дают для электронного вклада значения  $P^{\text{el}} \sim 5 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [9] и  $32 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [10,11] соответственно. Для полной спонтанной поляризации, включающей вклад ионных смещений  $\mathbf{P}^{\text{ion}}$ , расчеты дают значения  $P_s \sim 424 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [9] и  $467 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [10,11], удовлетворительно согласующиеся с экспериментом [3]. Расчеты [9–11] показали, что соответ-

<sup>1</sup> В соответствии с принятой терминологией [12] этот переход является псевдособственным, поскольку спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_s$

является вторичным параметром порядка по отношению к намагниченности.

ствующие смещения ионов из высокосимметричных положений являются аномально малыми ( $< 0.01 \text{ \AA}$ ). В то же время, учитывая малость спонтанной поляризации  $P_s \sim 500 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [3] в  $\text{TbMnO}_3$  (в  $10^3$ – $10^4$  раз меньшей, чем в  $\text{BaTiO}_3$ ), эти смещения оказываются достаточными для получения разумных значений  $P^{\text{ion}}$ .

Выяснение природы сегнетоэлектрического фазового перехода в  $\text{TbMnO}_3$ , роли электронной подсистемы в формировании диэлектрического (поляризационного) отклика требуют дальнейших исследований, прежде всего — температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости. Насколько нам известно, подобные исследования проводились в весьма ограниченном объеме только в нескольких работах [1,13,14], не затрагивая деталей поведения поляризационного отклика в области узкого температурного пика  $\epsilon'_c(T)$ , отвечающего сегнетоэлектрическому фазовому переходу в  $\text{TbMnO}_3$ . При этом характеристики аномально узкого температурного максимума и его температурно-частотные зависимости практически не исследовались.

В настоящей работе приводятся результаты детальных экспериментальных исследований температурно-частотных зависимостей низкочастотного поляризационного отклика (диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_c(\omega, T)$ ) в  $\text{TbMnO}_3$  в области узкого температурного пика  $\epsilon'_c(0, T)$  в окрестности температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$  и теоретический анализ полученных результатов в рамках феноменологической теории Ландау–Гинзбурга сегнетоэлектрических фазовых переходов 2-го рода типа смещения и теории критической релаксации поляризации Ландау–Халатникова [16,17].<sup>2</sup> Обсуждаются причины узости пика низкочастотной диэлектрической проницаемости и его аномальной частотной дисперсии.

## 2. Методика эксперимента

В эксперименте использовались монокристаллы  $\text{TbMnO}_3$  выращенные методом зонной плавки в Рутгерском университете (Университете штата Нью-Джерси). Идентификация и качество монокристаллов контролировались методом рентгеновской дифракции и свидетельствовали о высоком совершенстве орторомбической  $Pbmn$  кристаллической структуры и отсутствии посторонних фаз. Электрическое сопротивление экспериментальных образцов измерялось четырехзондовым методом и составило при комнатной температуре  $\sim 175 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ , что отвечает состоянию моттовского изолятора. Знак термоэдс свидетельствовал о  $p$ -типе проводимости. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c = \epsilon'_c + i\epsilon''_c$  проводились мониторингом поляризационного отклика на  $ac$  электрическое поле  $\sim 30 \text{ V}/\text{cm}$  в области частот  $100 \text{ Hz}$ – $1 \text{ MHz}$  с помощью 4192 LF Hewlett-Packard Impedance Analyzer,

<sup>2</sup> Предварительное сообщение об этих результатах было сделано на Международном симпозиуме по сегнетоэлектричеству в Риге [15].

совмещенного с He-прокачным криостатом. В качестве датчика температуры использовался кремниевый диод Silicon Diode „Lake Shore“ DT470. Установка позволяла проводить температурные измерения в области  $7$ – $300 \text{ K}$  при изменении температуры со скоростью  $10$ – $20 \text{ mK}/\text{s}$  и детальные измерения в области узкого температурного максимума со стабилизацией температуры измерения в пределах  $\pm 15 \text{ mK}$ . Ориентация образцов проводилась на основании измерений Лауэ рентгеновской дифракционной структуры. Образцы изготавливались в виде прямоугольных полированных пластин размерами  $3 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}$  с плоскостями, ориентированными перпендикулярно базовым кристаллографическим осям. В диэлектрических измерениях использовались плоские конденсаторы с Pt–Au электродами, осажденными термическим испарением на противоположные плоскости  $ab$ , перпендикулярные оси  $c$ , вдоль которой прикладывалось измерительное электрическое поле.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_c(\omega, T)$ , измеренные вдоль оси  $c$  для нескольких значений частоты измерительного переменного электрического поля. В исследованном температурно-частотном интервале отчетливо видны характерный узкий пик диэлектрической проницаемости при  $T_c = 27.4 \text{ K}$ , выраженная частотная дисперсия в области  $70$ – $100 \text{ K}$  и рост дисперсии и величины диэлектрической проницаемости при более высоких температурах. На рис. 2 температурная зависимость диэлектрической проницаемости показана в увеличенном масштабе для области температур  $10$ – $85 \text{ K}$ , демонстрируя, в частности, присутствие перекрывающихся высоко- и низкотемпературного дисперсионных вкладов, формирующих „фоновую подставку“ и влияющих на экспериментально измеряемую величину максимума острого пика  $\epsilon'_c(\omega, T)$ . Общая картина наблюда-

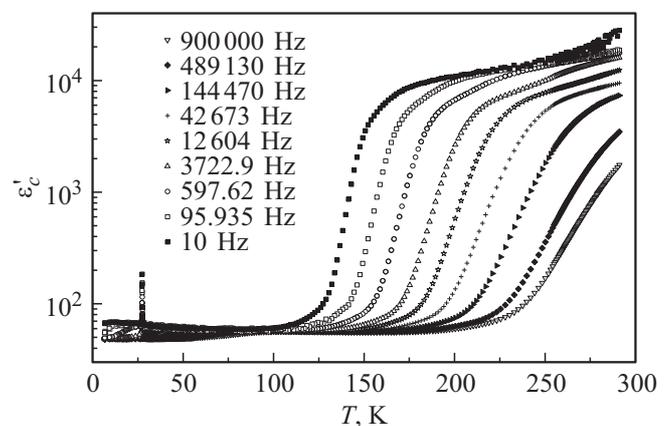


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость вдоль оси  $c$  ( $\epsilon'_c$ ) при нескольких избранных частотах.

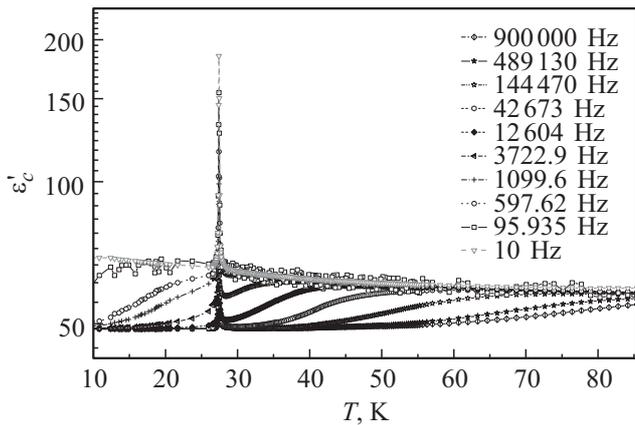


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость  $\epsilon'_c$  в увеличенном масштабе в области 10–85 К.

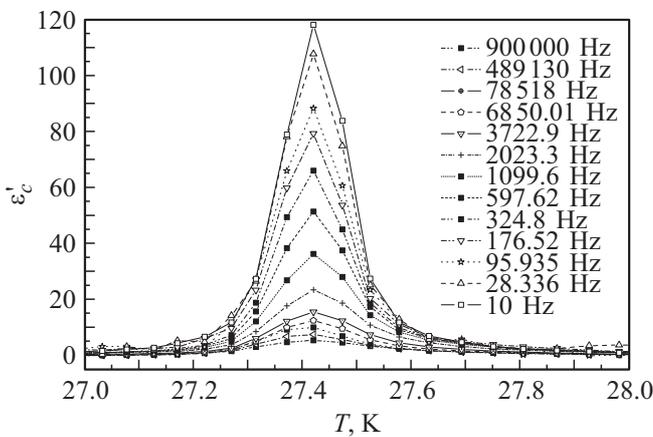


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'_c$  в области узкого температурного пика при нескольких избранных частотах. Для наглядности экспериментальные точки соединены линиями.

емых температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, наличие и положение связанного с сегнетоэлектрическим фазовым переходом необычно узкого пика на температурной зависимости  $\epsilon'_c(\omega, T)$  в основном согласуются с данными работ [1,13,14]. В работах [13,14] обсуждалась главным образом „фоновая“ дисперсия  $\epsilon'$  на частотах 1–100 кГц в области температур 5–60 К, являющаяся „подставкой“ для узкого пика в окрестности температуры Кюри. На наш взгляд, наблюдаемый в этих работах релаксационный характер дисперсии  $\epsilon'_c(\omega, T)$  не связан с аномальным поведением диэлектрической проницаемости вблизи  $T_c$ , т.е. с критической релаксацией поляризации вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода 2-го рода, который происходит в  $\text{TbMnO}_3$  и  $\text{DyMnO}_3$ . Исследование релаксационного механизма „фоновой“ дисперсии, который в области высоких температур является, скорее всего, механизмом Максвелла–Вагнера (см., например, [18]) выходит за рамки настоящей работы и не обсуждается далее.

На рис. 3 показано поведение диэлектрической проницаемости в области узкого температурного пика  $\epsilon'_c(\omega, T)$ , полученное после выделения „фоновых“ релаксационных вкладов. Измерения проводились с температурным разрешением  $\pm 15$  мК. Хорошо видно, что в рассматриваемом диапазоне частот величина максимума  $\epsilon'_{c,\text{max}}(\omega)$  уменьшается с частотой измерительного  $ac$  электрического поля, при этом видимого изменения температурного положения максимума в эксперименте не наблюдается. Обнаруженное поведение существенно отличается от обычной релаксационной картины и полученные характеристики низкочастотного поляризационного отклика в области сегнетоэлектрического фазового перехода в  $\text{TbMnO}_3$  требуют специального анализа и объяснения.

Рассмотрим подробнее частотно-температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_c(\omega, T)$  в области температурного пика. Согласно Мостовому [5], свободную энергию для  $\text{TbMnO}_3$  можно представить как

$$F(\mathbf{M}, \mathbf{P}) = \tilde{F}(\mathbf{M}) + \frac{1}{2} \chi_0^{-1} P^2 + F_{\text{int}}(\mathbf{M}, \mathbf{P});$$

$$F_{\text{int}} = \lambda \mathbf{P} \cdot [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})], \quad (1)$$

где магнитоэлектрическое взаимодействие описывается в форме инварианта Лифшица с константой  $\lambda$  пропорциональной спин-орбитальному взаимодействию (SOI) [5–7]. Соответственно для поляризации из (1) следует выражение  $\mathbf{P} = -\lambda \chi_0 [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})]$ . При этом волна спиновой плотности  $\mathbf{M} = M_b \mathbf{e}_y \times \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + M_c \mathbf{e}_z \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + M_a \mathbf{e}_x$  с волновым вектором  $\mathbf{Q} = (0, Q_b, 0)$  при  $M_b \cdot M_c \neq 0$  (циклоидальная структура) сопровождается однородной электрической поляризацией, определяемой выражениями<sup>3</sup>

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \mathbf{P} = (0, 0, P_c), \quad P_c = -\chi_0 \lambda Q_b M_b M_c. \quad (2)$$

С „магнитной стороны“ вклад магнитоэлектрического взаимодействия в свободную энергию  $F_{\text{int}}(\mathbf{M}, \mathbf{P})$  имеет чисто электронную (спиновую) природу. В то же время, он имеет двойственную природу со стороны электрической подсистемы, поскольку электрическая поляризация является суммой чисто электронного вклада  $\mathbf{P}^{\text{el}}$  (при фиксированных положениях ионов) и ионного вклада  $\mathbf{P}^{\text{ion}}$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{\text{el}} + \mathbf{P}^{\text{ion}}. \quad (3)$$

Последний связан со смещениями ионов из высокосимметричных положений, индуцированными понижением симметрии распределения электронной плотности при магнитном переходе и в приближении линейного отклика имеет вид  $P_i^{\text{ion}} = (e/v_c) \sum Z_{ij}(s) u_{sj}$ , где  $Z_{ij}(s)$  — тензор эффективного заряда Борна. С другой стороны,

<sup>3</sup> Оси и пространственные индексы в обозначениях соответствуют пространственной группе № 62 в установке  $Pbmn$ . Во избежание недоразумений отметим, что в [5] используются также обозначения в стандартной установке  $Pnma$ , которая отличается ориентацией главных осей.

учитывая, что статическая диэлектрическая восприимчивость  $\chi_0$  (при  $\mathbf{M} = 0$ ) равна сумме электронного  $\chi_\infty$  и решеточного (фононного)  $\chi_{ph}$  вкладов  $\chi_0 = \chi_\infty + \chi_{ph}$ , находим из (2) и (3), что в линейном приближении  $P_c^{el} = -\chi_\infty \lambda Q_b M_b M_c$  и  $P_c^{ion} = -\chi_{ph} \lambda Q_b M_b M_c$ . Таким образом, оказывается, что электронный и решеточный вклады в спонтанную поляризацию связаны простым соотношением, следующим уже из феноменологической теории:  $P_c^{el}$  и  $P_c^{ion}$  должны быть одного знака, а их отношение равно отношению соответствующих восприимчивостей, т.е.  $P_c^{el}/P_c^{ion} = \chi_\infty/\chi_{ph}$ . Из результатов наших низкочастотных диэлектрических измерений следует, что для  $TbMnO_3$   $\chi_\infty/\chi_{ph} \approx 0.1$ , откуда получаем, что  $P_c^{el} \approx 0.1 P_c^{ion}$ . Результаты расчетов из первых принципов [9,10] дают для  $P_c^{ion}$  значения, правильные как по знаку, так и по порядку величины. Несколько хуже обстоит дело с электронным вкладом  $P_c^{el}$ , для которого оба расчета дают неправильный знак и слишком малые значения. Последнее, возможно, связано с тем, что в обеих работах вклад от электронной  $f$ -оболочки тербия в поляризацию не рассматривался. Заметим также, что найденное в [10] отношение значений поляризации  $P_c(Q_b)$  для двух гипотетических модулированных структур  $P_c(1/2)/P_c(1/3) = 1.48$  находится в очень хорошем согласии с результатом феноменологической теории  $P_c(1/2)/P_c(1/3) = 3/2$ , который следует из (2).

#### 4. Низкочастотная релаксация вблизи $T_c$

Поведение диэлектрической восприимчивости в области низких частот в окрестности точки Кюри может быть описано, принимая во внимание релаксационную динамику поляризации, которая для однородной поляризации описывается уравнением Ландау–Халатникова [16,17]

$$\frac{\partial}{\partial t} P_c = -\gamma \frac{\partial}{\partial P_c} \Phi(\mathbf{P}) = -\gamma \chi_{zz}^{-1}(0) P_c + \gamma E_c, \quad (4)$$

где  $\Phi(\mathbf{P}) = F(\mathbf{P}) - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$ ,  $F(\mathbf{P})$  — полная свободная энергия как функция поляризации, возникающая из (1) после решения магнитной задачи, и  $\chi_{zz}(0) = \chi_{zz}(\omega = 0, T)$  является статической диэлектрической восприимчивостью. Переходя к Фурье-компонентам  $P_c(\omega)$  и  $E_c(\omega)$ , находим из (4) уравнение для  $P_c$ :  $-i\omega P_c = -\gamma \chi_{zz}^{-1}(0) P_c + \gamma E_c$ . Откуда, учитывая, что  $P_c(\omega) = \chi_{zz}(\omega) E_c(\omega)$ , получаем для восприимчивости выражение  $\chi_{zz}(\omega, T) = (\chi_{zz}^{-1}(0) - i\omega/\gamma)^{-1}$ , применимость которого, как и исходного уравнения (4), в теории Ландау–Халатникова ограничена областью низких частот  $\omega \ll \gamma$ . В [5] было найдено, что вблизи точки Кюри  $T_c$  выполняется закон Кюри–Вейсса для  $\chi_{zz}(0) \equiv \chi_{zz}(\omega = 0, T)$  с константой Кюри–Вейсса  $C$ , квадратичной по спин-орбитальному взаимодействию:  $C \propto (\lambda \chi_0 Q_b)^2$ . С учетом сказанного, можно представить

реальную и мнимую части диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри как

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega, T) &= \varepsilon_0 + \frac{4\pi\kappa(T)}{\kappa^2(T) + \omega^2/\gamma^2}, \\ \varepsilon''(\omega, T) &= \frac{4\pi\omega/\gamma}{\kappa^2(T) + \omega^2/\gamma^2}, \\ \kappa(T) &= \begin{cases} 4\pi \frac{T-T_c}{C}, & T \geq T_c \\ 8\pi \frac{T_c-T}{C}, & T < T_c \end{cases}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\varepsilon_0 = 1 + 4\pi\chi_0$  — диэлектрическая проницаемость вдали от  $T_c$ . Из (5) следует, что как функция температуры  $\varepsilon'(\omega, T)$  имеет два максимума: в параэлектрической фазе ( $T > T_c$ ) при  $T_{m,>} = T_c + C\omega/4\pi\gamma$  и в сегнетоэлектрической фазе ( $T < T_c$ ) при  $T_{m,<} = T_c - C\omega/8\pi\gamma$  с одним и тем же значением в обоих максимумах

$$\varepsilon'_{\max}(\omega) = \varepsilon'(\omega, T_{m,>}) = \varepsilon'(\omega, T_{m,<}) = \varepsilon_0 + 2\pi\gamma/\omega. \quad (6)$$

Рассмотрим несколько важных для дальнейшего обсуждения экспериментальной ситуации характерных температурных интервалов:

1)  $\Delta T_m = T_{m,>} - T_{m,<}$  — расстояние между максимумами,

2)  $\theta_{\max}$  — расстояние на половине высоты между крайней правой точкой кривой  $\varepsilon'_{c,>}(\omega, T) - \varepsilon_0$  и крайней левой точкой кривой  $\varepsilon'_{c,<}(\omega, T) - \varepsilon_0$  (ширина на половине высоты двойного пика  $\varepsilon'_c(\omega, T)$ ),

3)  $\theta_{\min}$  — расстояние на половине высоты между крайней левой точкой кривой  $\varepsilon'_{c,>}(\omega, T) - \varepsilon_0$  и крайней правой точкой кривой  $\varepsilon'_{c,<}(\omega, T) - \varepsilon_0$  (температурный зазор на половине высоты между двумя пиками  $\varepsilon'_c(\omega, T)$ ). Учитывая (5), находим

$$\Delta T_m = \frac{3C\omega}{8\pi\gamma},$$

$$\theta_{\max} = (2 + \sqrt{3})\Delta T_m, \quad \theta_{\min} = (2 - \sqrt{3})\Delta T_m. \quad (7)$$

#### 5. Сравнение с экспериментом

Обсудим представленные на рис. 3 зависимости  $\varepsilon'_c(\omega, T)$  с точки зрения развитой выше теоретической модели. Видно, что основное расхождение заключается в количестве максимумов на температурной зависимости  $\varepsilon'_c(\omega, T)$ . На рис. 3 наблюдается один максимум во всем частотном диапазоне  $\omega = 10 - 10^6$  Hz, теория же предсказывает два асимметричных относительно точки Кюри максимума. Согласно (6), (7) с уменьшением частоты эти максимумы сближаются и растут, вырождаясь в один бесконечный пик при  $T = T_c$  в статическом случае  $\omega = 0$ . Отсюда следует, что использованные в эксперименте частоты недостаточно велики для наблюдения двух пиков проницаемости, а расстояние между максимумами  $\Delta T_m$  на экспериментальной кривой рис. 3

меньше экспериментальной погрешности определения температуры  $\delta_T$ , т.е.  $\Delta T_m$  удовлетворяет условию

$$\Delta T_m = \frac{3C\omega}{8\pi\gamma} \leq \delta_T. \quad (8)$$

Из рис. 3 видно, что экспериментальные пики имеют аномально малую ширину: все они сливаются с фоном при  $T < 27$  и  $T > 28$  К. Ширина на полувысоте для всех частот (оценка  $\theta_{\max}$ ) составляет порядка 0.1–0.15 К, т.е. для расстояния между максимумами  $\epsilon'_c(\omega, T)$  это дает оценку (см. (7))  $\Delta T_m \approx 0.03$  К. Оценку того же порядка можно получить непосредственно из выражения (7) для  $\Delta T_m$ , учитывая неравенство  $\omega \ll \gamma$  и замечая, что по экспериментальной зависимости  $\epsilon'_c(10 \text{ Hz}, T)$  можно оценить по порядку величины константу Кюри–Вейсса как  $C \sim 1$  К. В результате получаем оценку сверху  $\Delta T_m = 3C\omega/8\pi\gamma \ll 3C/8\pi \approx 0.12$  К. Эти оценки показывают, что для всего рассматриваемого диапазона частот погрешность экспериментального определения температуры  $\delta_T \geq 0.01$ – $0.05$  К делает невозможным разрешение двух максимумов  $\epsilon'_c(\omega, T)$ . Дополнительная трудность связана с тем, что минимальное расстояние между крыльями двух пиков на половине высоты  $\theta_{\min}$  (щель между пиками) почти в 14 раз меньше чем полуширина двойного пика, т.е. меньше 0.01 К, что с учетом погрешности измерения самой величины  $\epsilon'_c$  делает затруднительным прорисовку рельефа экспериментальной кривой в промежутке температур между двумя максимумами. Следует отметить, что неравенство (8) накладывает ограничение (по крайней мере в пределах диапазона 10– $10^6$  Hz) на величину  $\gamma$ :  $\gamma \geq 3\omega C/8\pi\delta_T$ . С другой стороны, учитывая вытекающее из (6) выражение  $\gamma = (\omega/2\pi)(\epsilon'_{\max}(\omega) - \epsilon_0)$ , получаем, что для описания экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 3, в рамках рассматриваемой теории необходимо выполнение неравенства  $\epsilon'_{\max}(\omega) - \epsilon_0 = 2\pi\gamma/\omega \geq 0.75C/\delta_T \approx 25$ . С учетом неравенства  $\omega \ll \gamma$  выражение (6) дает прямую оценку  $\epsilon'_{\max}(\omega) - \epsilon_0 \gg 2\pi$ . Эти оценки находятся в согласии, что говорит о разумности теоретической модели. В то же время, из рис. 3 видно, что эти оценки выполняются при  $\omega \leq 2$  КHz и нарушаются при более высоких частотах. Возможная причина расхождения теории и эксперимента связана, по-видимому, с экспериментальными ограничениями. Дело в том, что малость константы Кюри–Вейсса приводит к аномально малой ширине кривой  $\epsilon_c(0, T)$ , и к связанным с этим трудностям определения с достаточной точностью температуры максимума кривой  $\epsilon_c(0, T)$ , отождествляемой с температурой Кюри–Вейсса  $T_c$ , и формы кривых  $\epsilon'_c(\omega, T)$  в области низких частот вблизи предполагаемой точки Кюри. В частности, этим может объясняться несоответствие поведения  $\epsilon'_c(\omega, T)$  на половине высоты на экспериментальных кривых рис. 3 и теоретического предсказания (9) линейного роста с частотой ширины  $\theta_{\max}$  двойного пика на полувысоте. Таким образом, аномальная узость температурного пика на кривых

$\epsilon'_c(\omega, T)$  в TbMnO<sub>3</sub> не позволяет наблюдать двойные максимумы диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического ФП в рассматриваемом диапазоне частот при используемой в работе точности определения температуры ( $\cong 15$  мК). Отметим также, что расширение диапазона частот в сторону их увеличения лишено смысла, поскольку при  $\omega \geq 1$  MHz аномальный вклад в  $\epsilon'_c(\omega, T)$  начинает сливаться с фоном (см. рис. 3) вследствие погрешности определения фоновой подставки диэлектрической проницаемости и погрешности измерения  $\epsilon'_c(\omega, T)$ . Завершая сравнение теории и эксперимента, заметим, что предложенная теоретическая модель качественно верно описывает две наиболее выраженные особенности наблюдаемой низкочастотной диэлектрической релаксации, связанные с поведением  $\epsilon'_c(\omega, T)$  вблизи точки Кюри  $T_c$ : 1) быстрое уменьшение величины  $\epsilon'_{\max}(\omega)$  с ростом  $\omega$  и 2) отсутствие частотной зависимости положения максимума на температурной шкале. В то же время имеющиеся экспериментальные ограничения (погрешности определения температуры и измерения  $\epsilon'_c(\omega, T)$ , а также выделения фонового вклада в дисперсию диэлектрической проницаемости) не позволяют наблюдать форму температурной кривой  $\epsilon'_c(\omega, T)$  с двумя максимумами в области высоких частот, предсказываемую теорией Ландау–Халатникова для критической релаксации поляризации. В этом смысле ситуация в TbMnO<sub>3</sub> оказывается существенно отличной от сегнетоэлектрика типа порядок беспорядок Ca<sub>2</sub>Sr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> с  $T_c = 283$  К и  $C = 74$  К [19] и мультиферроика MnWO<sub>4</sub> с  $T_c = 12.6$  К [20], в которых двойные максимумы, связанные с релаксацией поляризации в области сегнетоэлектрического фазового перехода, удалось наблюдать на гораздо более высоких частотах: порядка 50–100 MHz в Ca<sub>2</sub>Sr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> и порядка 200–500 MHz в MnWO<sub>4</sub>. Выделение двойного максимума проницаемости в TbMnO<sub>3</sub> затруднено в значительной степени из-за наличия „фонового“ вклада в дисперсию  $\epsilon'_c(\omega, T)$ , отсутствующего как в MnWO<sub>4</sub> [21], так и в Ca<sub>2</sub>Sr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> [19].

## 6. Заключение

В работе детально исследовано температурно-частотное поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_c(\omega, T)$  вблизи точки Кюри  $T_c = 27.4$  К и обнаружена необычная дисперсия  $\epsilon'_c(\omega, T)$  в области острого пика диэлектрической проницаемости с максимумом в предполагаемой точке Кюри: величина температурного максимума  $\epsilon'_{\max}(\omega)$  уменьшается с частотой, в то время как положение максимума на температурной шкале не зависит от частоты. Полученные в работе результаты, анализ и сопоставление с опубликованными работами других авторов указывают на то, что в TbMnO<sub>3</sub> при  $T_c = 27.4$  К происходит сегнетоэлектрический фазовый переход 2-го рода типа смещения. Наблюдаемые особенности поляризационного отклика в

области узкого пика на кривых  $\epsilon'_c(\omega, T)$  обусловлены малостью постоянной Кюри–Вейсса  $C \sim 1$  К и могут быть описаны в рамках теории критической релаксации поляризации Ландау–Халатникова, хотя непосредственное наблюдение двойного максимума проницаемости в области высоких частот  $\text{TbMnO}_3$  затруднено из-за наличия „фонового“ вклада в дисперсию  $\epsilon'_c(\omega, T)$ .

В.А. Трепаков признателен А.П. Леванюку за полезные дискуссии и С. Камба за ценное замечание.

## Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [2] T. Kimura. *Ann. Rev. Mater. Res.* **37**, 387 (2007).
- [3] Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147204 (2007); Erratum: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 219902 (2008).
- [4] N. Abe, K. Taniguchi, S. Ohtani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 227206 (2007).
- [5] M. Mostovoy. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
- [6] В.Г. Барьяхтар, В.Г. Львов, Д.А. Яблонский. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 565 (1983).
- [7] Е.П. Стефановский, Д.А. Яблонский. *Физика низких температур* **12**, 844 (1986).
- [8] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [9] H.J. Xiang, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, J.L.F. Da Silva. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037209 (2008).
- [10] A. Malashevich, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037210 (2008).
- [11] A. Malashevich. Ph. D Thesis, Rutgers University of New Jersey, 2009.
- [12] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. *УФН* **112**, 561 (1974).
- [13] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [14] F. Schrettle, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207208 (2009).
- [15] V.A. Trepakov, A.G. Dejneka, O.E. Kvyatkovskii, Z. Potucek, M.E. Savinov, L. Jastrabik, X. Wang, S.-W. Cheong. *Structure, Optical and Dielectric Spectroscopy of TbMnO<sub>3</sub> Multiferroic*. 12th Russia/SIC/Baltic/Jpn Symp. Ferroelectricity and 9th Int. Conf. Functional Materials & Nanotechnologies. Riga, Latvia (2014).
- [16] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. *ДАН СССР* **96**, 469 (1954).
- [17] Л.Д. Ландау. Л.П. Питаевский. *Теоретическая физика*. Т. 10. Наука, М. 1979.
- [18] P. Lunkenheimer, V. Bohnar, A.V. Pronin, A.I. Rutis, A.A. Volkov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**, 952105 (2002).
- [19] E. Nakamura, E. Hosoya. *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 844 (1967).
- [20] D. Niermann, C.P. Grams, P. Becker, L. Bohatý, H. Schenck, J. Hemberger. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 037204 (2015).
- [21] K. Taniguchi, A. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).