

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В SrTiO_3 И ВОЗМОЖНАЯ ПРИРОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ

Е.И.Головенциц¹⁾, В.А.Санина, А.В.Бабинский

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН

194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 марта 1996 г.

Проведено экспериментальное исследование нелинейной диэлектрической восприимчивости SrTiO_3 . В области температур $T < 50$ К обнаружены интенсивные высшие гармоники поляризации, амплитуды которых нарастают при понижении температуры и насыщаются при $T \leq 4$ К. Наблюдаются гистерезисные явления, различия режимов ZFC и FC для высших гармоник при приложении постоянного электрического поля. Предполагается существование в SrTiO_3 сильно фрустрированного состояния, которое возникает при учете взаимодействия структурного и ферроэлектрического параметров порядка. Низкотемпературное состояние SrTiO_3 анализируется на основе фазовой диаграммы, аналогичной фазовой диаграмме спинового стекла [13,14].

PACS: 71.55.Jv, 77.80.-e

В последнее время внимание исследователей вновь обращено к природе низкотемпературного состояния виртуального сегнетоэлектрика SrTiO_3 . Как известно, при температуре $T = T_c \simeq 105$ К имеется структурный фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу [1]. При $T > 50$ К для диэлектрической восприимчивости ϵ выполняется закон Кюри-Вейсса со значением параэлектрической (PE) температуры Кюри $T_c \simeq 35 \div 40$ К [2,3]. Однако реально ферроэлектрического (FE) фазового перехода не происходит, а величина ϵ при понижении температуры нарастает и насыщается при $T \leq 4$ К при значении $\epsilon \sim 10^4$ [3]. Распространено представление, что нулевые квантовые флуктуации в SrTiO_3 препятствуют установлению FE дальнего порядка и реализуется квантовое PE состояние вплоть до температур $T \rightarrow 0$ К [3]. Однако в последнее время появился ряд экспериментальных наблюдений, которые дают основания предполагать существование в SrTiO_3 при температурах $T < 40$ К коррелированного состояния (см. [4]). Ряд аномалий в неупругом рассеянии нейтронов в работе [5] также не согласуется с установившейся точкой зрения.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального изучения нелинейной диэлектрической восприимчивости SrTiO_3 и предлагается новый возможный механизм низкотемпературного состояния кристалла. Предполагается, что SrTiO_3 при $T < 50$ К находится в сильно фрустрированном состоянии. При этом возникает широкая температурная область критического состояния вблизи PE-FE (со стороны PE фазы), в которой имеются крупномасштабные корреляции.

В работах [6-9] исследовалась нелинейная восприимчивость вблизи фазовых переходов II рода и было продемонстрировано, что исследование нелинейной восприимчивости информативно для изучения критической области. По аналогии с [6,7] поляризация в критической области может быть представлена в

¹⁾ e-mail: egol@golov.ioffe.rssi.ru

виде суммы моментов

$$P = P_0 + P_1 + P_2 + P_3 + \dots = P_0 + \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots, \quad (1)$$

где величины χ_n – восприимчивости n -го порядка, E – электрическое поле, P_0 – спонтанная поляризация. Если $P_0 = 0$, то ряд (1) содержит только нечетные члены. В экспериментах по исследованию нелинейной восприимчивости обычно изучается отклик образца на кратных частотах $n\omega$ ($n > 1$), при приложении переменного электрического поля $E = E_0 \sin \omega t$. В случаях, когда вклад высших моментов поляризации мал, ряд (1) может быть ограничен и переписан в гармонический. Коэффициенты этого ряда, представляющие собой экспериментально измеряемые амплитуды гармоник A_n , позволяют рассчитать соответствующие нелинейные восприимчивости. Например, ограничиваясь в (1) членами до $n = 7$ включительно, получим

$$A_3 = 1/4 \chi_3 E_0^3 + 5/16 \chi_5 E_0^5 + 21/64 \chi_7 E_0^7. \quad (2)$$

Первая гармоника характеризует главным образом линейную восприимчивость, обусловленную парными корреляциями, которые всегда преобладают. Гармоники $A_{3,5,\dots}$ обусловлены корреляциями высших порядков. Наличие спонтанной (или индуцированной постоянным полем) поляризации приводит к появлению четных гармоник.

Нами исследовался конденсатор, изготовленный из пластинки номинально чистого SrTiO_3 размерами ($2 \times 3 \times 0.18$ мм), вырезанной перпендикулярно оси [100]. Electroды из золота наносились методом термического напыления. Измерение температурной зависимости ϵ и $\text{tg} \delta$ на частоте $\omega = 1$ кГц показало стандартный ход $\epsilon(T)$ с PE температурой Кюри 37 К [3]. При низких температурах (в области насыщения) значения величин реальной части $\epsilon \sim 10^4$ и $\text{tg} \delta \sim 10^{-3}$. Специальных мер для устранения структурных доменов не принималось. Измерялись температурные зависимости амплитуд высших гармоник при фиксированных частоте ($\omega = 0.2 \div 20$ кГц) и амплитуде E_0 питающего напряжения ($E_0 = 1 \div 5 \cdot 10^2$ В/см). Изучались также зависимости амплитуд гармоник от величин E_0 и постоянного электрического поля E_{\pm} ($E_{\pm} = 0 \div 3 \cdot 10^3$ В/см) при фиксированных температурах. Для подавления в измеряемом сигнале вклада сигнала на основной частоте использовался режкторный фильтр.

При температурах $T > 50$ К измеряемый конденсатор был практически линейным и амплитуды высших гармоник не превышали фонового значения (в нашем случае $A_n/A_1 \leq 10^{-6}$). При понижении температуры $T < 50$ К амплитуды гармоник постепенно нарастали до величин $A_n/A_1 \sim 10^{-4}$ и насыщались при $T \sim 4$ К (см. рис.1). Спектр нечетных гармоник слабо спадал с увеличением порядка n (наблюдались гармоники до 21 – 25 порядков). При $E_{\pm} = 0$ амплитуды четных гармоник были существенно (в 10–20 раз) меньше амплитуд нечетных гармоник. Основные измерения выполнены при величине $E_0 = 2 \cdot 10^2$ В/см, которое находится в области значений, при которых величины $A_2 \propto E_0^2$ и $A_3 \propto E_0^3$. Приложение $E_{\pm} \neq 0$ приводит к частичному подавлению нечетных гармоник и увеличению амплитуд четных гармоник. При этом различные режимы охлаждения кристалла ниже температуры T_s : остывания без поля (zero field cooling – ZFC режим) и остывания в присутствии поля (field cooling – FC режим) давали различные амплитуды гармоник (см. рис.1). Зависимости $A_n(E_{\pm})$ при фиксированных температурах обнаруживали гистерезис

зис (см. рис.1, 2). При этом для A_2 при достаточно низких температурах наблюдался максимум при определенной величине E_{\pm} (рис.2)

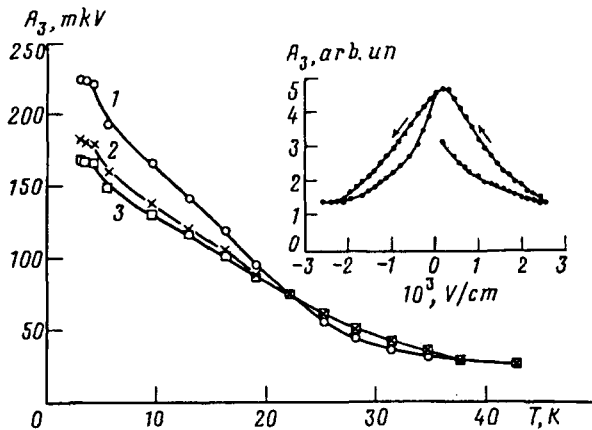


Рис.1. Зависимость амплитуды третьей гармоники от температуры: кривые 1 - $E_{\pm} = 0$; 2 - $E_{\pm} = 400$ В/см, ZFC режим; 3 - $E_{\pm} = 400$ В/см, FC режим. На вставке - зависимость амплитуды третьей гармоники от величины постоянного электрического поля. $T = 5.5$ К. $E_0 = 200$ В/см, $\omega_1 = 10$ кГц

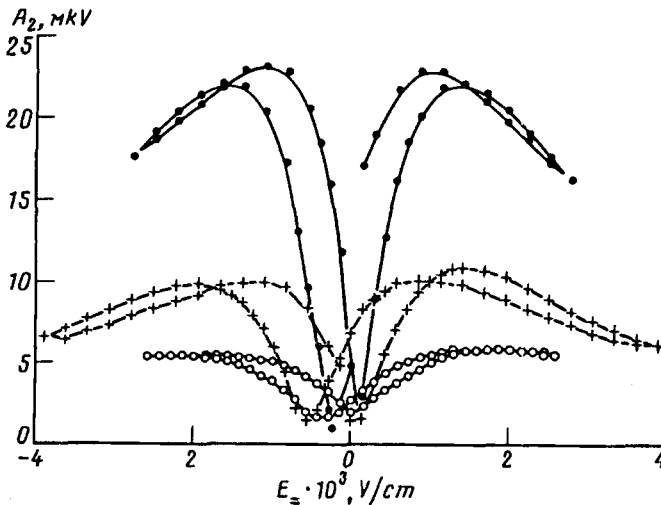


Рис.2. Зависимость амплитуды второй гармоники от величины приложенного постоянного поля при фиксированных температурах: \bullet - $T = 3.7$ К, $+$ - $T = 5.5$ К, \circ - $T = 12$ К; $E_0 = 200$ В/см, $\omega_1 = 10$ кГц

Итак, с одной стороны, данные по исследованию нелинейной восприимчивости не обнаруживают PE-FE фазового перехода - не наблюдаются максимумы восприимчивостей при $T \approx T_c$ [7,8], а также аномалии, характерные для переходов в стекольное состояние [10]. С другой стороны, в широкой области температур $T < 50$ К наблюдается сильная нелинейность диэлектрической восприимчивости, а также различие режимов ZFC и FC для гармоник поляризации и гистерезисные явления при приложении постоянного поля. Отметим, что в работах [8,9] для ферромагнитного фазового перехода в непосредственной близости от температуры Кюри со стороны парамагнитной фазы (при величинах $\tau = T - T_c/T_c \leq 10^{-3}$), когда возникали достаточно крупномасштабные корреляции намагниченности, наблюдалось аномальное критическое поведение. Имелись нелинейные восприимчивости высокого порядка, величины которых слабо спадали с ростом их порядка, и свойства, характерные для спин-стекольных состояний. Основываясь на результатах этих работ, можно полагать, что в

SrTiO_3 при температурах $T < 40$ К имеются крупномасштабные корреляции поляризации, которые возникают в РЕ критической области в непосредственной близости к РЕ–ФЕ переходу. Однако в нашем случае эта область удивительно широка. Будем полагать, что размытие РЕ–ФЕ перехода может быть обусловлено взаимодействием ФЕ и структурного параметров порядка. Отметим, что значения частот мягкой ФЕ поперечной оптической ТО-моды E_u -симметрии [2] и моды в центре зоны Бриллюэна, соответствующей основному вырожденному неполярному дублету E_g -симметрии [1], близки.

Для октаэдров в кубических перовскитах имеются два типа собственных движений – полярное смещение ионов, приводящее к ФЕ ТО-моду, и вращение октаэдров относительно своей оси на малые углы $\pm\phi$ [11]. Антиферродисторсионные корреляции этих вращений приводят к структурному фазовому переходу при $T = T_s$. При $T \leq T_s$, структурный параметр порядка (на удвоенной ячейке) является неполярным при $q = 0$. Однако на локальном масштабе $\eta = 1/q$, когда $q \neq 0$ и особенно при $q \rightarrow Q$ ($q = Q$ на границе зоны Бриллюэна), можно ввести слабополярное локальное смещение в октаэдре $u_i^z \propto \pm\phi q^z$, сопряженное с вращениями октаэдров. Это слабополярное смещение в ячейке существует наряду с основным ФЕ смещением. Естественно предположить наличие взаимодействия между этими локальными смещениями. При этом наряду с квази-спинами S_i^z , которые описывают основное ФЕ состояние (см. [3]), для описания двух основных слабополярных состояний $\pm u_i^z$ введем квази-спины σ_i^z . Запишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z + \sum_i \lambda_i S_i^z \sigma_i^z . \quad (3)$$

Здесь первая сумма – квазиспиновый гамильтониан, описывающий ФЕ взаимодействие с константой J_{ij} , отличной от нуля для ближайших соседей [3]. Вторая сумма описывает взаимодействие с константой λ_i двух смещений в октаэдре в позиции i в решетке. Примем условие $\lambda_i \sigma_i^z / J_{ij} S_j^z \ll 1$. Во втором порядке теории возмущений получим эффективный гамильтониан для σ_i^z :

$$\mathcal{H}_{eff}^\sigma = \sum_i \lambda_i \langle S_i^z \rangle \sigma_i^z - \sum_{ij} \frac{\lambda_i^2}{J} K_{ij}^{zz} \sigma_i^z \sigma_j^z , \quad (4)$$

где первая сумма описывает поляризацию слабополярных смещений средним полем $\lambda_i \langle S_i^z \rangle$. Последнее отлично от нуля при $T < T_c$, если при температуре T_c происходит ФЕ фазовый переход, и равно нулю в РЕ фазе. Вторая сумма в (4) описывает взаимодействие слабополярных состояний через ФЕ флуктуации. $K_{ij}^{zz} = \langle S_i^z S_j^z \rangle - \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$ – ФЕ корреляционная функция. В результате мы получили взаимодействие ФЕ и структурного параметров порядка, пропорциональное $\langle S_i^z S_j^z \rangle \sigma_i^z \sigma_j^z$. Отметим, что суммирование во втором слагаемом в (4) ведется по всем узлам решетки и дальностное взаимодействие и, соответственно, величина эффективного взаимодействия $V_{ij}(T) = -(\lambda_i^2 / J_{ij}) K_{ij}^{zz}(T)$ определяются значением корреляционного радиуса r_c ФЕ флуктуаций. При приближении к ФЕ фазовому переходу, когда величина r_c неограниченно нарастает, взаимодействие $V_{ij}(T \rightarrow T_c)$ также растет. Важно, что знак взаимодействия V_{ij} противоположен знаку константы J_{ij} , и, следовательно, V_{ij} является АФЕ взаимодействием. В результате при $T \rightarrow T_c$ в кристалле возникает сильно фрустрированное состояние, когда в каждой ячейке имеются как ФЕ, так и

AFE взаимодействия. Мы полагаем, что наличие сильно фрустрированного состояния в упорядоченном кристалле приводит к состоянию структурного стекла. Отметим, что в работе [12] было обнаружено состояние орбитального стекла в упорядоченном кристалле Eu_2CuO_4 , возникающее из-за наличия фрустрирующего и дальнедействующего взаимодействий.

Обычно стекловое состояние описывается случайным взаимодействием J_{ij}^* с гауссовым распределением $f(J)$ [10]. В нашем случае, когда величина $V_{ij} < J_{ij}$, отличны от нуля как средняя величина случайного взаимодействия $\langle J_{ij}^* \rangle = J_0$, так и его дисперсия $\langle (J_{ij}^*)^2 \rangle - \langle J_{ij}^* \rangle^2 = \sqrt{I_0}$.

Обратимся к фазовой диаграмме спинового стекла [10, 13, 14], представленной на рис.3, которую по аналогии применим к ситуации структурного стекла. На фазовой диаграмме рис.3 имеется интересующий нас PE-FE фазовый переход с температурой перехода T_c , которая определяется величиной $J_0/\sqrt{I_0}$. Когда температура $T \gg T_c$, взаимодействие V_{ij} мало и величина $J_0/\sqrt{I_0} \gg 1$. При этом AFE взаимодействием можно пренебречь. Когда $T \rightarrow T_c \approx 35 \div 40$ K, величина AFE взаимодействия нарастает, приводя к росту дисперсии случайного взаимодействия, и тем сильнее, чем ближе к T_c . Величина $J_0/\sqrt{I_0}$ при этом уменьшается и, в соответствии с фазовой диаграммой рис.3, уменьшается и сама температура T_c . Таким образом, при понижении температуры $T < T_c$ мы не можем пересечь границу PE-FE фаз, хотя и находимся в непосредственной близости к $T_c(T)$. Такая ситуация может сохраняться до трикритической точки на фазовой диаграмме (см. рис.3), при которой величина $J_0/\sqrt{I_0} \rightarrow 1$. При дальнейшем понижении температуры происходит переход в FE неэргодическую фазу (см. рис.3). Мы полагаем, что в SrTiO_3 при $T \approx 4$ K происходит такой переход.

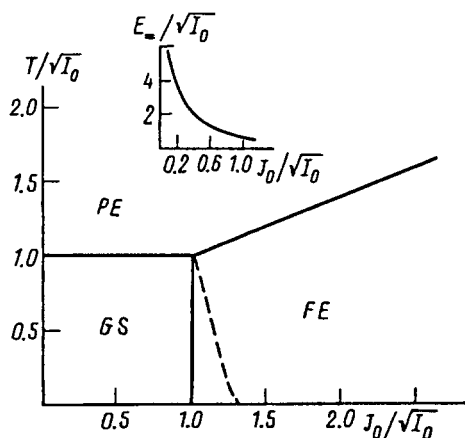


Рис.3. Фазовая диаграмма структурного стекла, аналогичная фазовой диаграмме спинового стекла. Штриховая линия разделяет области обратимых и необратимых состояний. На вставке разделение таких же обратимых и необратимых состояний при приложении постоянного поля (см. [10, 13, 14]). Остальные пояснения в тексте

Поляризуемость кристалла SrTiO_3 в критической области при понижении температуры, по мере приближения к трикритической точке, должна повышаться. Действительно, в FE фазе $\langle P \rangle \neq 0$ и $\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2 \neq 0$. При этом в эргодической FE фазе имеются замороженные FE флуктуации, а в FE неэргодической фазе имеется вырождение основного состояния и сильно развиты конфигурационные, не зависящие от температуры, FE флуктуации. При $T < 4$ K, то есть в FE неэргодической фазе, поляризуемость насыщается. Наличие максимума на зависимости амплитуды второй гармоники от величины

приложенного постоянного поля E_{\parallel} при $T < 10$ К мы связываем с наличием при этих температурах областей FE неэргодической фазы, которые при приложении поля могут переходить в FE эргодическое состояние (см. вставку к рис.3).

Таким образом, исследованная нами нелинейная восприимчивость SrTiO_3 , так же как и ряд имеющихся в литературе экспериментальных данных (например, большая интенсивность и полярность S -мод при $q \rightarrow 0$, подавление при $q = 0$ акустических фононных мод и их расщепление при малых q , наблюдение мощного центрального пика при $T < 50$ К в работе [5]) могут, на наш взгляд, быть поняты в предлагаемой модели.

Отметим, что результаты, аналогичные приведенным выше данным по SrTiO_3 , получены нами и при исследовании нелинейной восприимчивости кристалла KTaO_3 при температурах $T < 40$ К. Мы полагаем, что рассмотренная физическая ситуация (размытие FE фазового перехода, возникновение стеклоподобных состояний) возможна и в других кубических перовскитах, в которых при понижении температуры происходит сближение частот FE и структурных мод и возможно взаимодействие между ними.

Работа поддержана грантом 94-02-05025 Российского фонда фундаментальных исследований и грантом J5X100 Международного научного фонда.

-
1. P.A.Fleury, J.F.Scott, and J.M.Worlock, Phys. Rev. Lett. **21**, 18 (1968).
 2. Y.Yamada and G.Shirane, J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 396 (1969).
 3. K.A.Muller and H.Burkhard, Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
 4. K.A.Muller, W.Berlinger, and E.Tossati, Z. Phys. **B84**, 277 (1991).
 5. E.Courtens, G.Goddens, B.Hennion et al., Phys. Scripta **T49**, 430 (1993).
 6. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский, ЖЭТФ **4**, 994 (1964).
 7. S.V.Maleev, Soc. Sci. Rev. A. Phys. **8**, 323 (1987).
 8. И.Д.Лузянин, В.П.Хавронин, ЖЭТФ **87**, 2129 (1984).
 9. И.Д.Лузянин, В.П.Хавронин, ЖЭТФ **92**, 1798 (1987).
 10. С.Л.Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, М.: Наука, 1989.
 11. М.Лайнс, Ф.Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, М.: Мир, 1981.
 12. А.В.Бабинский, С.Л.Гинзбург, Е.И.Головенчик, В.А.Санина, Письма в ЖЭТФ **57**, 289 (1993).
 13. S.Kirkpatrick and D.Sherington, Phys. Rev. **B17**, 4384 (1978).
 14. J.R.L.De Almeida and D.J.Touless, J.Phys. Ser. A **11**, 983 (1978).