

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КВАНТОВЫХ ПАРАЭЛЕКТРИКОВ С ДИПОЛЬНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

*С. А. Просандеев\**

*Ростовский государственный университет  
344 090, Ростов-на-Дону, Россия*

*В. А. Трепаков*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194 021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 23 июля 2001 г.

Присутствие дипольных медленно реориентируемых примесей даже в очень малых концентрациях приводит к очень сильным изменениям диэлектрического отклика в квантовых параэлектриках: появлению гигантских величин диэлектрической восприимчивости и колоссальной частотной дисперсии, возникновению нескольких пиков в температурной зависимости восприимчивости, отклонению температурной зависимости времени релаксации от экспоненциальной. Приведены результаты экспериментальных исследований на примере  $\text{KTaO}_3$ , слабо и умеренно легированного литием. Выявлены общие зависимости эффекта от концентрации примесей, температуры и частоты. Разработана и предложена теория, объясняющая и в ряде случаев количественно точно описывающая наблюдаемые сложные явления.

PACS: 77.22.Gm, 77.80.Bh, 77.84.Dy

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературная диэлектрическая восприимчивость перовскитоподобных окислов  $\text{KTaO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ , обычно рассматриваемая в рамках теории Кюри–Вейсса, показывает, что эти вещества должны были бы быть сегнетоэлектриками около абсолютного нуля. Однако при низких температурах экспериментальное поведение частоты  $\omega_c$  мягкой  $TO$ -моды значительно отличается от закона Кюри–Вейсса [1]. Для объяснения такого поведения, Рэчестер [2], Хмельницкий и Шнеерсон [3] предложили рассматривать критическое  $TO$ -колебание решетки квантовомеханически, учитывая при этом и дисперсию мягкой моды. Эта же идея, но с использованием более реалистичной модели динамики решетки для перовскитоподобных кристаллов была впоследствии развита Ваксом [4]. В результате было показано, что если квадрат критической частоты  $\omega_c^2 > 0$  при  $T = 0$ , то в области малых температур, при  $T \ll \hbar\omega_c/2k_B$ , поведение частоты мягкой мо-

ды качественно напоминает предсказанное формулой Барретта,  $\omega_c^2 \propto T^{3/2} \exp(-\hbar\omega_c/2k_B T)$  (в формуле Барретта [5] отсутствует температурная зависимость в предэкспоненциальном множителе). Однако если  $\omega_c^2 < 0$  при  $T = 0$ , то частота мягкой моды при определенной температуре обращается в нуль. Для этого случая вблизи фазового перехода со стороны парафазы была получена существенно отличающаяся от формулы Барретта и от закона Кюри–Вейсса зависимость  $\omega_c^2 \propto T^2 - T_c^2$ . Недавно Фари и др. [6] методом неупругого рассеяния фононов тщательно измерили частоту фононов в низкотемпературных ветвях фононного спектра  $\text{KTaO}_3$ . Эти данные дали возможность провести точные расчеты температурного поведения критической моды [7]. Таким образом, благодаря квантовым эффектам сегнетоэлектрический фазовый переход как в  $\text{SrTiO}_3$ , так и в  $\text{KTaO}_3$  не происходит и они остаются при низких температурах в параэлектрическом состоянии. Можно сказать, что квантовые колебания разрушают дипольный порядок. В связи с этим указанные кристаллы называются квантовыми параэлектриками. Увеличение диэлектрической проницаемо-

\*E-mail: pros@ic.ru

сти в квантовых параэлектриках при низких температурах насыщается (см., например, обзор в [8]).

Вместе с тем, добавление к квантовому параэлектрику дипольных медленно реориентируемых примесей приводит к существенному изменению поведения диэлектрической проницаемости, проявлению новых структурных эффектов и фазовых переходов [1, 9]. В частности, уже при концентрации лития порядка 1% в танталате калия в его диэлектрических характеристиках появляются сильные аномалии. Возникает резкая частотная зависимость диэлектрической проницаемости, свойственная не мягкомодовым системам, а релаксаторам. Фазовое состояние при низких температурах характеризуется как дипольное стекло. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что концентрация добавок очень мала и несопоставима с величиной вызываемых гигантских эффектов, т. е. сами по себе примеси в таких малых концентрациях не могут вызвать такие большие изменения восприимчивости, что указывает на их сильное взаимодействие с решеткой и с ее мягкой модой.

В настоящей работе развивается последовательная теория мягкомодовых систем, взаимодействующих с дипольными реориентируемыми примесными центрами. Показано, что вследствие этого взаимодействия происходят очень сильные изменения диэлектрического отклика в квантовых параэлектриках, наблюдаются гигантские величины диэлектрической восприимчивости, колоссальная частотная дисперсия, появление нескольких пиков в температурной зависимости восприимчивости, отклонение температурной зависимости времени релаксации от экспоненциальной. В настоящей работе дано количественное описание отмеченных явлений для случая не очень больших концентраций дипольных медленно реориентируемых примесей, линейно взаимодействующих с параметром порядка (поляризация), т. е. для случая, когда концентрация примесей еще недостаточна для индуцирования нормального сегнетоэлектрического фазового перехода.

Модели, учитывающие взаимодействие релаксаторных мод с мягкой модой, развивались раньше для описания сложной динамики кристаллической решетки KDP [4, 10],  $\text{KTaO}_3: \text{Li}$  с концентрацией лития  $x > 0.02$  [9, 11, 12], в  $\text{SrTiO}_3: \text{Ca}$  [13, 14],  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  [15]. В настоящей работе мы развиваем теорию этого взаимодействия, имеющую в своей основе учет того факта, что добавление примесей ведет к перенормировке мягкой моды в результате взаимодействия с ней. Такое взаимодействие как раз и приводит к появлению интенсивных пиков в мнимой

и действительной частях диэлектрической проницаемости с сильной частотной дисперсией. После описания теории мы применим ее результаты для обсуждения и обработки полученных экспериментальных данных и покажем, что результаты такой обработки дают новые сведения о характеристиках примесных центров. Так, в частности, будет показано, что ранее считавшийся не зависящим от температуры потенциальный барьер примеси лития в  $\text{KTaO}_3$  оказывается достаточно резко спадающим с температурой, что позволяет сделать вывод об автолокализованном характере этой примеси (поляронного типа) в кристалле.

В эксперименте исследовались монокристаллы  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  (KLT) с концентрациями примесей лития  $x = 0.006$  и  $0.043$ , выращенные методом спонтанной кристаллизации, как это описано, например в [16]. Концентрация примесей лития в кристаллах определялась методом пламенной эмиссионной спектроскопии с порогом чувствительности  $x = 3 \cdot 10^{-5}$  к присутствию лития. Отобранные бесцветные прозрачные высококачественные монокристаллические образцы предварительно отжигались в течение трех часов в воздушной атмосфере при температуре 400 К. Проверка в скрещенных поляризаторах в оптическом микроскопе показала, что образцы не содержали видимых включений и границ, типичных для возможных двойников [17]. Экспериментальные образцы изготавливались в виде тонких пластин ориентации  $\langle 100 \rangle$  с размерами около  $3 \times 3 \times 0.2$  мм с напыленными на противоположные полированные плоскости золотыми электродами. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T, f)$  и  $\epsilon''(T, f)$  проводилось с использованием анализатора Hewlett-Packard 4192 в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Образцы помещались в управляемую компьютером проточную криостатную систему с гелием, позволявшую проводить измерения в температурной области 5–300 К со скоростью изменения температуры  $\pm(10\text{--}100)$  мК/с.

## 2. КВАНТОВЫЙ ПАРАЭЛЕКТРИК БЕЗ ПРИМЕСЕЙ: МОДЕЛЬ САМОСОГЛАСОВАННЫХ ФОНОНОВ

Начальной точкой теории является гамильтониан независимых фононов. Подходящий гамильтониан был предложен в [18, 19]. Он записан в специальной системе координат, в которой одна из осей направлена вдоль волнового вектора, а две другие лежат в перпендикулярной к ней плоскости. В этой ко-

ординатной системе гамильтониан оказывается диагональным в центре зоны Бриллюэна из-за кубической симметрии кристалла. Строго рассмотрена только небольшая область вблизи центра зоны Бриллюэна, так как считается, что остальная часть зоны Бриллюэна не вносит существенного вклада в температурную зависимость критической частоты из-за относительно большой энергии критического колебания вне центра зоны Бриллюэна. Это приближение обосновывается огромной дисперсией критического колебания в оксидах семейства перовскита. Вследствие этого факта матричные элементы динамической матрицы и матричные элементы возмущающего потенциала разложены в ряд по волновому вектору, и только первые члены разложения приняты во внимание.

Окончательное уравнение для определения частоты мягкой моды имеет вид [4]

$$\omega_c^2(T) = \omega_{c0}^2 + \frac{3\hbar\lambda^2}{8\pi^2} \times \sum_i \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} D_{\mathbf{k}i} \frac{n(\omega_{\mathbf{k}i})}{2\omega_{\mathbf{k}i}} - g_T(T), \quad (1)$$

где интеграл берется по зоне Бриллюэна,  $\lambda$  — коэффициент (который, следуя терминологии теории металлов, можно называть квадратом плазменной частоты), связывающий диэлектрическую проницаемость зажато кристалла и частоту мягкой моды:  $\varepsilon = \lambda/\omega_c^2$ ;

$$D_{\mathbf{k}i} = \left[ b_{11}n_{\perp}^2 \left| \mathbf{x}_{\mathbf{k}i}^{(2)} \right|^2 + \frac{b_{12}}{3}(1 + n_{\parallel}^2) \left| \mathbf{x}_{\mathbf{k}i}^{(1)} \right|^2 \right] - \frac{\lambda(q_{11} + 2q_{12})^2}{6\pi v_c} \left( \left| \mathbf{x}_{\mathbf{k}i}^{(1)} \right|^2 + \left| \mathbf{x}_{\mathbf{k}i}^{(2)} \right|^2 \right), \quad (2)$$

$n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — компоненты единичного вектора, направленного вдоль волнового вектора;  $n_{\perp} = \sqrt{1 - n_{\parallel}^2}$ ,  $q$  — электрострикционные константы,  $b$  — константы электрической нелинейности,  $\mathbf{x}_{\mathbf{k}i}$  —  $TO$ -компоненты колебания фононных мод. Величины констант модели  $S_t$ ,  $V_t$ ,  $A_t$ ,  $S_a$ ,  $V_a$ ,  $A_a$ ,  $A_l$ , оцененные на основе экспериментальных данных, приведены в [4, 7]. Температурная зависимость квадрата частоты критической моды в центре зоны Бриллюэна,  $\omega_c^2(T)$ , является искомым величиной и обусловлена ангармоническими поправками. Видно, что правая часть уравнения зависит от критической частоты. Следовательно, она должна находиться в результате самосогласования. Такая процедура до сих пор не выполнялась с учетом реальных величин констант, полученных из эксперимента [7] (предварительные данные были опубликованы в

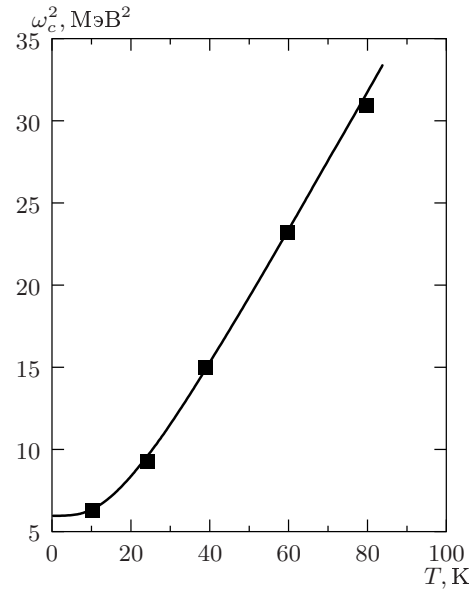


Рис. 1. Температурное поведение мягкой моды в  $KTaO_3$ . Сравнение экспериментальных данных (квадраты [6]) с результатами расчета (сплошная линия)

материалах конференции [7]). В связи с этим мы предприняли здесь попытку исследовать результат расчета в зависимости от способа его получения и величин некоторых параметров.

На рис. 1 приведены результаты нашего расчета температурной зависимости частоты мягкой моды в  $KTaO_3$  по приведенной выше формуле, но в отличие от оценок, проведенных в [4], мы учитывали самосогласование фононной частоты в собственно-энергетической части, анизотропию дисперсионной зависимости, взаимодействие оптических и акустических колебаний, а также электрострикционные и упругие поправки, выписанные в [4]. Оказалось, что большие значения волнового вектора вносят заметный вклад в конечный результат, несмотря на относительно большую энергию фононов. Объяснить этот факт можно тем, что плотность состояний для больших значений волнового вектора значительно выше, чем для малых. В связи с этим в теории Вакса величину радиуса обрезания волнового вектора надо рассматривать как подгоночную. Из сравнения полученных теоретических данных с экспериментальными следует, что при радиусе обрезания 0.43 имеется хорошее совпадение. Для того чтобы получить численное согласие теории и эксперимента, мы использовали величину плазменной частоты  $\sqrt{\lambda} = 4.7 \cdot 10^{13}$  Гц вместо величины  $4.0 \cdot 10^{13}$  Гц, по-

лученной экспериментально в работе [20]. Для этого имеются как теоретические, так экспериментальные основания. Мы также рассчитали температурную зависимость частоты критического колебания, интегрируя конечные выражения по всей зоне Бриллюэна. В этом случае, в противоречии с экспериментом, температурная зависимость частоты выше 25 К является нелинейной (квадратичной), хотя абсолютное значение частоты при 80 К совпадает с экспериментальным без изменения экспериментального значения плазменной частоты. В принципе, экспериментально наблюдаемая линейная зависимость могла бы получиться, если предположить, что нелинейные электростатические коэффициенты определенным образом зависят от температуры [21]. Однако в этом случае уже нельзя строго обосновать использование схемы, справедливой в области малых волновых векторов. Таким образом, модель Вакса способна описать экспериментальные данные при условии подбора значений радиуса обрезания волнового вектора и плазменной частоты, но дает отличающееся от эксперимента температурное поведение при интегрировании поправок к гамильтониану по всей зоне Бриллюэна. Очевидно, что улучшение модели может быть получено путем более точного описания фононного спектра и констант ангармонического взаимодействия при больших волновых векторах, а также при учете их зависимости от температуры. Такая работа была проведена в рамках теории ангармонически поляризуемых ионов кислорода в [22], но в этой теории не учитывается ангармонизм другого происхождения.

### 3. РЕЛАКСАТОРЫ, СВЯЗАННЫЕ С МЯГКОЙ МОДОЙ

#### 3.1. Взаимодействие кластеров с мягкой модой

Для описания системы диполей, взаимодействующих с мягкой модой, предлагается гамильтониан, состоящий из нескольких частей: гамильтониана самосогласованных фононов,  $H_{ph}$ , приведенного в предыдущем разделе, гамильтониана модели Изинга, описывающей дипольные примеси, и перекрестного члена, ответственного за связывание диполей с поляризацией решетки. Наряду с этим мы учитываем также взаимодействие дипольных примесей между собой, включая взаимодействие кластеров, состоящих из этих примесей. Причина появления кластеров будет рассмотрена ниже в перколяционном подходе.

Полный гамильтониан рассматриваемой задачи имеет вид

$$H = H_{ph} - 2E \sum_{i,n} \mu_n s_{in}^z - \lambda_n P_h \sum_{i,n} s_{in}^z - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, n} J_{ijnm} s_{in}^z s_{jn}^z - \frac{1}{2} \sum_{i,j,n \neq 1} J_{ij1n} (s_{i1}^z s_{jn}^z + s_{in}^z s_{j1}^z), \quad (3)$$

где  $\mu_n$  — дипольный момент  $n$ -го кластера,  $\lambda_n$  — константа связи этого кластера с поляризацией,  $J_{ijnm}$  — интеграл взаимодействия для  $i$ -го  $j$ -го ионов в  $n$ -м и  $m$ -м кластерах,  $s_{in}^z$  — квазиспиновый оператор. Одиночные дипольные примеси отмечены индексом  $n = 1$ . Рассматривая решение задачи в предположении, что локальное поле на диполях зависит от поляризации, можно получить

$$\chi_d = K_1 + K_2 \chi_0, \quad (4)$$

где  $\chi_0$  — решеточная восприимчивость,

$$K_1 = \frac{4M_1^2 n_1 G_1}{\varepsilon_0} + 4 \sum_{m \neq 1} \frac{\mu_m^2 n_m F_m}{\varepsilon_0},$$

$$K_2 = 2M_1 \Lambda_1 n_1 G_1 + 2 \sum_{m \neq 1} \mu_m \lambda_m n_m F_m,$$

$$F_m = \frac{f_m}{1 - J_{mm} f_m},$$

$$f_m = [4(1 - i\omega \tau_m) k_B T]^{-1}, \quad (5)$$

$$M_1 = \mu_1 + \sum_{m \neq 1} J_{1m} n_m \mu_m F_m,$$

$$\Lambda_1 = \lambda_1 + \sum_{m \neq 1} J_{1m} \lambda_m n_m F_m,$$

$$G_1 = F_1 \left[ 1 - n_1 F_1 \left( \sum_{m \neq 1} J_{1m}^2 n_m F_m \right) \right]^{-1}.$$

$n_m$  — концентрация кластеров сорта  $m$ . Решеточная восприимчивость может быть получена из условия стабильности свободной энергии:

$$\alpha p + \beta p^3 + \gamma p^5 - \sum_n \lambda_n \langle s_n^z \rangle - E - e = 0,$$

где  $e$  — случайное поле, созданное ионами лития. Макроскопическая поляризация может быть найдена путем усреднения:

$$P_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f(e) p(e) de,$$

где [9]

$$f(e) = \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \exp\left(-\frac{e - E_0 P_0}{2\delta^2}\right).$$

Находя производную от  $P_0$  по  $E$ , получаем

$$\chi_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B(T, \omega)}{A(T, p(e)) - Q(T, \omega)} f(e) de, \quad (6)$$

где

$$B = 1 + K_2, \quad A(T, p) = (\alpha + 3\beta p^2 + 5\gamma p^4) \varepsilon_0, \quad (7)$$

$$Q = \varepsilon_0 \sum_{m \neq 1} \lambda_m^2 n_m F_m + \varepsilon_0 \Lambda_1^2 n_1 G_1.$$

Выражение для полной восприимчивости может быть теперь переписано в виде

$$\chi = \chi_0 + \chi_d = K_1 + (1 + K_2) \chi_2 =$$

$$= K_1 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B^2(T, \omega)}{A(T, p(e)) - Q(T, \omega)} f(e) de. \quad (8)$$

Видно, что усиление восприимчивости возникает из-за взаимодействия дипольных примесей с мягкой модой, что ведет к уменьшению знаменателя в (8), которое тем больше, чем больше константа взаимодействия и концентрация примесей и чем меньше частота, на которой проводится измерение. Это ведет также к эффективному увеличению дипольных моментов примесей ( $M_1$  вместо  $\mu_1$ ) и константы связи диполей с поляризацией ( $\Lambda_1$  вместо  $\lambda_1$ ). Отметим, что необходимо провести дополнительное усреднение по величинам времени релаксации и потенциальных барьеров. Обратим внимание также на то, что первый вклад в (8) очень мал по сравнению со вторым и при малых концентрациях примесей им можно пренебречь.

Выше мы рассмотрели взаимодействие кластеров с мягкой модой. Однако практически те же следствия можно получить, если рассматривать взаимодействие кластеров с одиночными примесями. В этом случае одиночные примеси играли бы роль мягкой моды.

Раньше в литературе обсуждался только второй вклад в (8),  $\chi_d$  [9]. Это означает, что фазовые переходы в слабых твердых растворах виртуальных сегнетоэлектриков считались вызванными эффективным косвенным взаимодействием диполей через мягкую моду. Влияние же диполей на саму мягкую моду не рассматривалось. Мы, однако, видим, что этот вклад существен и должен учитываться при

анализе экспериментальных данных. Действительно, при больших температурах по сравнению с критической можно пренебречь взаимодействием мягкой моды с диполями. Для этого есть две причины. Во-первых, величина  $A(T, p)$  при таких температурах велика из-за ангармонических эффектов, описанных в предыдущем разделе, в результате чего величиной  $Q(T, \omega)$  можно пренебречь. Во-вторых,  $Q(T, \omega)$  уменьшается с ростом температуры как  $T^{-1}$ , что также приводит к исчезновению связи диполей с фононами при больших  $T$ . Так как  $A(T, 0) \sim T - T_c$  при больших  $T$ , восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. При понижении температуры возникает отклонение от закона Кюри-Вейсса из-за взаимодействия фононов с диполями. Мы опишем это отклонение ниже. Здесь же обратим внимание на то, что кроме него в виртуальных сегнетоэлектриках имеет место также отклонение, обусловленное квантовыми эффектами. Действительно, при высоких температурах применима классическая статистика и потенциал в температурной зависимости времени релаксации (закон Аррениуса) отсчитывается от дна потенциальной ямы. В области низких температур справедлива квантовая статистика и потенциал должен отсчитываться от энергии основного состояния в яме. Таким образом, переход от классической к квантовой статистике сопровождается ускорением релаксационных процессов по сравнению с соответствующими процессами в классической статистике. В принципе, необходимо также принимать во внимание и возможное туннелирование примесей между различными нецентросимметричными состояниями, что ведет к тем же последствиям. В локально неоднородных твердых растворах имеется еще один источник для такого отклонения, обусловленный конечностью полярных областей в неупорядоченных кристаллах. В результате этого ниже температур, при которых корреляционный радиус сегнетоэлектрических флуктуаций достигает размера полярных областей, корреляционный радиус, а следовательно, и решеточная восприимчивость, насыщаются. Это приводит к такому же поведению температурной зависимости диэлектрической восприимчивости, как в квантовых параэлектриках, т. е. к насыщению восприимчивости ниже некоторой температуры насыщения.

Взаимодействие диполей с мягкой модой приводит также к эффективному появлению дисперсии у мягкой моды из-за зависимости  $Q$  от  $\omega$ . Эта дисперсия оказывается значительно усиленной по сравнению с дисперсией изолированного релаксатора и приводит к сильной частотной дисперсии диэлектри-

ческой проницаемости в области температурного пика восприимчивости.

Из-за влияния среднего квадрата поляризации на  $A(T, p)$  (если предположить упорядочение дипольных примесей в нанобластях) увеличение восприимчивости при понижении температуры замедляется. В качестве оценки можно воспользоваться линейной зависимостью поляризации в кластерах от величины внутреннего случайного поля,  $\langle p^2 \rangle = K \varepsilon_0^2 \chi_0^2$ , где  $\chi_0$  — затравочная решеточная восприимчивость и  $K$  — константа. Из этой оценки следует, что средний квадрат поляризации будет особенно большим вблизи максимума восприимчивости (с последующим насыщением по изложенным выше причинам).

### 3.2. Малые концентрации

Для малых концентраций можно пренебречь вероятностью образования перколяционных кластеров и присутствием кластеров другой природы. В связи с этим каждый примесный ион лития имеет только одно среднее время релаксации, обусловленное перескоком одиночных ионов лития между двумя ближайшими потенциальными ямами. Отклонение от среднего, как мы нашли, определяется в основном гауссовым распределением величин потенциальных барьеров около его среднего значения (см. п. 3.4). Этот разброс, по-видимому, обусловлен случайными полями, созданными окружающими примесями и дефектами. Таким образом, в рассматриваемом случае очень малых концентраций, когда расстояния между примесями заметно превышают корреляционный радиус флуктуаций сегнетоэлектрического параметра порядка основной матрицы, мы можем ограничиться более упрощенной схемой, чем та, которая разработана выше. В этом пункте мы как раз рассматриваем такой случай теоретически и иллюстрируем его результатами выполненных экспериментальных исследований для концентрации лития  $x = 0.006$ . Примеси при таких концентрациях находятся в среднем на расстояниях 5.5 постоянных решеток, тогда как корреляционный радиус в танталате калия даже при самых низких температурах порядка 3.7 постоянных решеток. Это, конечно, не говорит о том, что примесные кластеры в этом случае совсем не образуются. Ниже на основе перколяционных расчетов мы покажем, что как раз в силу случайного разброса примесей по узлам решетки небольшое число кластеров малого объема все-таки присутствует даже в случае малых концентраций примесей, однако их роль в динамике решетки,

по-видимому, невелика. Действительно, экспериментальные данные, которые для указанной концентрации мы приводим ниже на рис. 2а, показывают, что при этой концентрации в температурных зависимостях как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости имеет место только один релаксационный пик, появление которого мы связываем с одиночными перескоками примесных ионов лития между ближайшими потенциальными ямами.

Перед тем как продолжать исследование случая малых концентраций ионов лития в решетке танталата калия, мы хотим сделать предварительное замечание о том, что ниже в п. 3.3 мы рассмотрим случай промежуточных концентраций ионов лития, когда ионы лития в среднем уже находятся на относительно близких расстояниях, но в силу случайности в расположении ионов лития полное упорядочение смещений ионов в решетке еще не происходит, хотя его можно создать с помощью приложенного внешнего электрического поля в ходе охлаждения кристалла. Этот случай мы проиллюстрируем другими экспериментальными данными для концентрации лития  $x = 0.043$ .

Приступим к более подробному изучению случая малых концентраций ионов лития в решетке танталата калия. В этом случае будем использовать упрощенный гамильтониан, описывающий изолированные примесные диполи, связанные с мягкой модой (полный гамильтониан включает также собственную энергию основной решетки):

$$H = -2E \sum_i \mu s_i^z - \lambda P_h \sum_i s_i^z. \quad (9)$$

Обозначения те же, что и в предыдущем разделе, но здесь мы рассматриваем только одиночные примесные диполи одного сорта.

На рис. 2а показаны экспериментальные температурные зависимости действительной части диэлектрической восприимчивости в КЛТ при  $x = 0.006$ . Такая величина концентрации лития в танталате калия считается малой [1], т. е. она ниже нижней критической концентрации  $x_{cr} = 0.01$ , при которой в КЛТ начинают происходить переходы в состояние полярного стекла. Величина дипольного момента примеси выбиралась в соответствии с независимыми экспериментальными данными:  $\mu = 0.6 e \cdot \text{Å}$  [23]. Константа связи была определена из условия хорошего совпадения теории и эксперимента,  $\lambda_1 = 0.12 \mu_1 / 3 \varepsilon_0$ , и оказалась близкой к результатам теоретических оценок [24]. Высота барьера  $U$  и время релаксации  $\tau_0$  при высоких

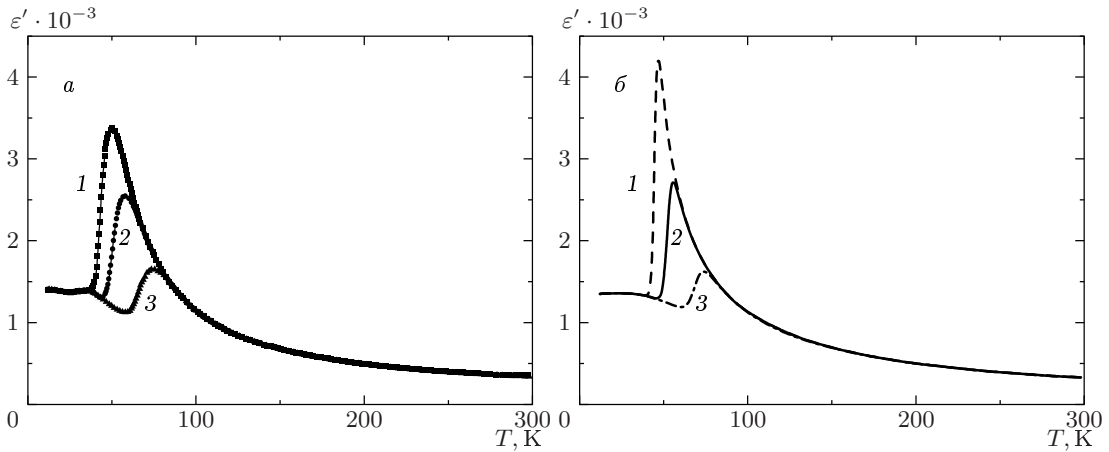


Рис. 2. Экспериментальные (а) и теоретические (б) температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости в KLT при  $x = 0.006$ : 1 — 400 Гц; 2 — 11 кГц; 3 — 1 МГц

температурах определялись из закона Аррениуса:  $U = 908$  К,  $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-13}$  с. Мягкая мода описывалась формулой Барретта

$$\omega_c^2 \propto T_s \text{cth}(T_s/T) - T_0$$

с  $T_0 = 0$  К и  $T_s = 44$  К на основе хорошего воспроизведения высокотемпературной части восприимчивости. Относительно большая величина температуры насыщения  $T_s$  находится в соответствии с результатами исследований гиперрамановского рассеяния света [25]. Величина константы  $K$  определялась из условия хорошего совпадения теории и эксперимента в области пика восприимчивости и оказалась равной  $5.6 \cdot 10^{-6}$ . Из сравнения результатов теоретических вычислений (рис. 2б) с экспериментом (рис. 2а) видно хорошее качественное и полуколичественное совпадение теоретических и экспериментальных результатов для разных частот. Разумное согласие теории и эксперимента получено и для мнимой части восприимчивости.

### 3.3. Промежуточные концентрации

Перейдем к рассмотрению промежуточных концентраций ионов лития. Здесь мы изучаем концентрацию лития  $x = 0.043$ . Выполненные экспериментальные исследования показали, что температурные зависимости как мнимой, так и действительной частей диэлектрической восприимчивости при промежуточных концентрациях (больших, чем нижняя критическая, но меньших, чем  $x = 0.06$ , при которой уже возникает сегнетоэлектрический фазовый переход [26]) содержат два пика (рис. 3). В связи с

этим для теоретического описания этих результатов мы рассмотрели усложненный гамильтониан вида

$$H = -2E \sum_i \mu_1 s_{i1}^z - 2E \sum_i \mu_2 s_{i2}^z - \lambda_1 P_h \sum_i s_{i1}^z - \lambda_2 P_h \sum_i s_{i2}^z. \quad (10)$$

На рис. 3 показаны экспериментально полученные температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости совместно с результатами наших теоретических расчетов для KLT с  $x = 0.043$ . Как видно, имеется хорошее совпадение этих данных. Величины времен релаксации и барьеров определялись нами из аррениусовского представления экспериментальных данных. Мы получили  $\tau_0 = 9 \cdot 10^{-13}$  с,  $U = 914$  К для первого релаксатора и  $U = 2695$  К,  $\tau_0 = 1.36 \cdot 10^{-15}$  с для второго релаксатора. Величина константы  $K$  практически такая же, как и в случае малых концентраций:  $K = 5.6 \cdot 10^{-6}$ . Константы связи оказались меньше, чем в случае малых концентраций, что, по-видимому, связано с ужесточением мягкой моды с ростом концентрации примесей из-за влияния случайных полей:  $\lambda_1 = 0.05$  и  $\lambda_2 = 0.025$ .

В связи с полученными данными интересно обсудить природу двух релаксаторов, наблюдаемых экспериментально. В [27] было предположено, что первый релаксатор связан с релаксацией одиночных ионов лития, а второй — с релаксацией пар ионов лития. Однако такая трактовка наталкивается на серьезные трудности: предэкспоненциальный множитель в зависимости времени релаксации для второго релаксатора оказывается слишком малым, чтобы

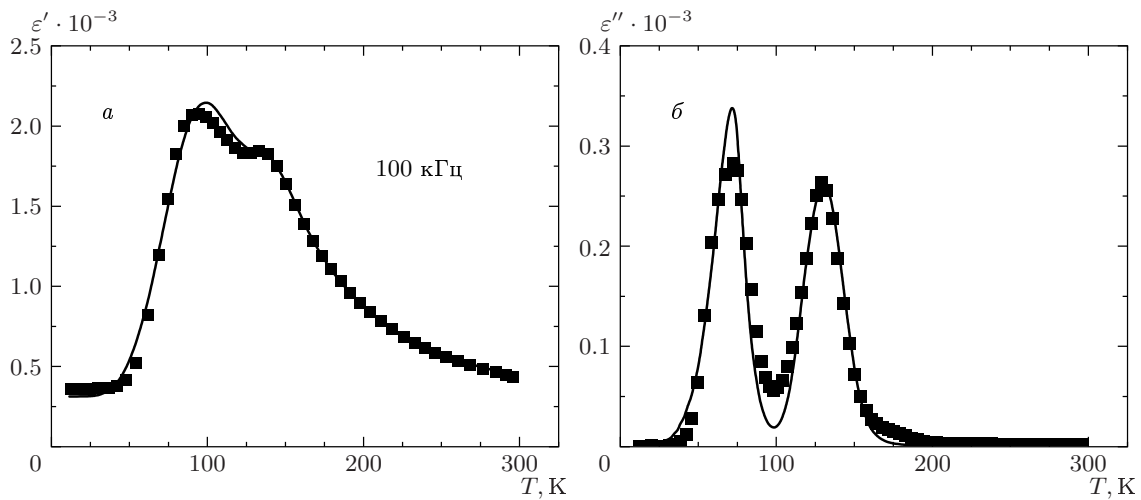


Рис. 3. Сравнение теоретических расчетов (сплошные кривые) с экспериментальными данными (квадраты) для KLT с  $x = 0.043$ : действительная (а) и мнимая (б) части диэлектрической проницаемости

предполагать кластерный характер динамики примесей. Ниже в п. 3.5 мы покажем, что этот множитель должен быть откорректирован в связи с тем, что величина среднего потенциального барьера примесей есть функция температуры.

Согласно результатам расчетов из первых принципов [28–30], потенциальный барьер для прыжка с поворотом диполя на  $90^\circ$  заметно меньше, чем барьер для поворота диполя на  $180^\circ$ . В связи с этим, можно было бы предположить, что у ряда ионов лития, в силу случайности расположения соседних ионов лития в решетке, имеется возможность поворотов только на  $180^\circ$ , а повороты дипольного момента на  $90^\circ$  энергетически невыгодны, а следовательно, маловероятны. С другой стороны, другие ионы лития могут легко перескакивать между потенциальными ямами с поворотом дипольного момента на  $90^\circ$ .

Одним из аргументов против такой интерпретации мог бы быть тот факт, что при малых концентрациях примесей, рассмотренных в предыдущем пункте, в экспериментальных данных виден только один пик. Однако мы провели расчеты температурной зависимости диэлектрической проницаемости в рамках модели, представленной в этом разделе и описывающей ситуацию, когда есть два различных релаксатора, соответствующих поворотам лития на  $90$  и  $180^\circ$  для концентрации лития  $0.006\%$ , и получили, что в соответствии с экспериментом имеется только один релаксационный пик. Второй пик при малой концентрации лития настолько слаб, что в эксперименте и в расчете не виден. Этот факт можно объяснить тем, что описанные выше условия для

появления второго релаксационного пика в случае малых концентраций лития не выполняются.

В силу сложности задачи в настоящее время пока отсутствуют микроскопические расчеты или однозначно трактуемые экспериментальные данные, подтверждающие ту или иную точку зрения из приведенных выше. Настоящее исследование показало, что независимо от решения этого вопроса (кластеры примесей, примеси различных типов или различный потенциальный рельеф у примесей одного сорта) оба релаксационных процесса взаимодействуют с мягкой модой, что определяет особенности температурного и частотного поведения диэлектрической проницаемости.

#### 3.4. Частотная зависимость восприимчивости

При изучении частотной зависимости восприимчивости мы встретились с тем фактом, что дебаевское описание недостаточно для объяснения экспериментальных данных. При дебаевском описании диэлектрической функции даже с учетом связывания диполей с мягкой модой ширина релаксационного пика в мнимой части частотной зависимости восприимчивости оказывается меньше ширины, наблюдаемой в эксперименте. В связи с этим мы поставили задачу о поиске подходящей функции распределения барьеров дипольных примесей. Если принять, что эта функция распределения описывается функцией Гаусса, то согласие теории с экспериментом в области относительно высоких частот значительно улучшается. Однако в области малых частот все



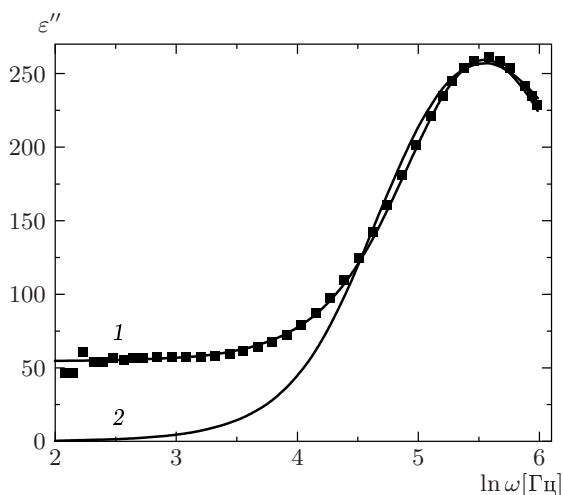


Рис. 4. Сравнение теоретических (сплошная линия) и экспериментальных (квадраты) данных для частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости в KLT с  $x = 0.043$  с учетом (1) и без учета (2) дополнительного низкочастотного вклада;  $T = 140$  К

еще имеется расхождение. По-видимому, для промежуточных значений концентраций лития, которые мы здесь рассматриваем, имеется дополнительный вклад в области малых частот, обусловленный кооперативными явлениями (например, кластерными вкладами в восприимчивость), а также вкладами тех диполей, которые находятся в дополнительном поле (деформации) окружающих ионов. Мы нашли, что при температурах около 140 К обсуждаемый здесь дополнительный вклад может быть задан просто константой в исследуемом нами частотном интервале (рис. 4), однако при меньших температурах он уже задавался функцией, которая лишь в области малых частот постоянна, а при больших частотах резко убывает с частотой. Величина этого вклада в области насыщения (постоянного значения) увеличивалась с понижением температуры, но область частот, где имелось это насыщенное значение, сужалась. Для выяснения микроскопической природы этого вклада необходимы дополнительные исследования. Аналогичные результаты получены нами для области более низких температур, при которых проявляется быстрый релаксационный процесс.

В результате подгонки параметра функции распределения потенциальных барьеров мы получили, что полуширина функции распределения в среднем составляет 200 К. Этот результат вполне понятен, если учесть, что при промежуточных концентрациях дипольные примеси находятся в случайном поле

окружающих примесей. Мы ожидаем, что ширина функции распределения барьеров будет уменьшаться при упорядочении диполей в результате появления локальной или глобальной поляризации, а также в результате воздействия внешнего поля.

### 3.5. Зависимость потенциального барьера примеси лития в $\text{KTaO}_3$ от температуры

Обычно считается, что время релаксации дается законом Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(-U/k_B T), \quad (11)$$

где потенциальный барьер  $U$  считается не зависящим от температуры. В рассматриваемом нами случае промежуточных концентраций (п. 3.3) оба релаксационных процесса должны были бы описываться формулой (11) с различными величинами потенциальных барьеров и предэкспоненциальных множителей. Применяя общие формулы, полученные в разд. 2, мы получили, что средние величины потенциальных барьеров в изучаемой системе линейно убывают с температурой. На рис. 5 приведены найденные из эксперимента величины среднего потенциального барьера для медленной релаксации. Подобный график, но с примерно в два раза менее резким уменьшением величины барьера с температурой получен нами и для быстрого процесса релаксации. Мы хотим обратить специальное внимание читателя на тот факт, что при обработке экспериментальных данных мы не предполагали какой-либо аналитической зависимости потенциального барьера от температуры. Результат, который мы получили, является экспериментальным фактом. Найденная линейная зависимость потенциального барьера от температуры известна для поляронов [31], однако мы не связываем исследуемую релаксацию с электронами или поляронами по причинам, которые будут указаны ниже. Мы связываем наблюдаемую релаксацию с прыжками примесных ионов лития между ближайшими потенциальными ямами, а наличие самой потенциальной ямы — с тем, что большие смещения ионов лития сильно влияют на положение окружающих ионов; последние, в свою очередь, после смещения создают глубокий потенциал для иона лития, и соответствующая энергия примеси лития в основном обусловлена автолокализацией примеси в одном из нецентросимметричных положений из-за поляризации ионов окружения [28–30]. Мы полагаем, что потенциальный барьер иона лития испытывает некоторое «дрожание» в результате динамики

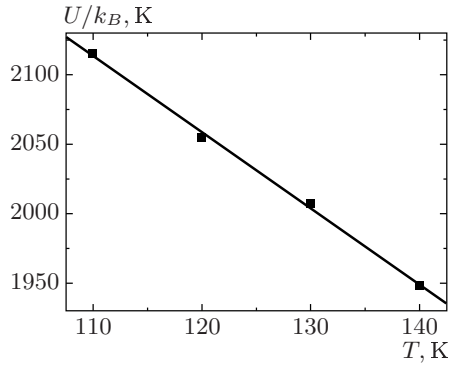


Рис. 5. Величины среднего потенциального барьера (квадраты), полученные из обработки частотной зависимости диэлектрической проницаемости KLT с  $x = 0.043$  (см. рис. 4). Прямая линия — наилучшее линейное приближение  $U = U_0 - 5.5k_B T$

окружающих ионов. Амплитуда дрожания, очевидно, растет с ростом температуры, что и приводит к уменьшению среднего эффективного потенциального барьера с температурой. В этом смысле ион лития в решетке  $\text{KTaO}_3$  можно было бы назвать ионным поляроном по аналогии с электронным поляроном, однако еще раз подчеркнем, что наблюдаемая релаксация никак не связана с электронными поляронами.

Линейная зависимость потенциального барьера в формуле (11) от температуры приводит к тому, что видимая из графика Аррениуса величина предэкспоненциального множителя в зависимости времени релаксации от температуры оказывается заметно (на несколько порядков) меньше, чем действительная величина. На самом деле,

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \xi k_B T}{k_B T}\right) = \\ &= \tau_0 e^{-\xi} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) = \tau_0^* \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad (12) \end{aligned}$$

где  $\tau_0^* = \tau_0 e^{-\xi}$ . Этот вывод объясняет тот факт, что полученная нами из графика Аррениуса величина предэкспоненциального множителя для второго релаксатора в случае промежуточных концентраций лития (см. выше) находится в области электронных времен релаксации, а не в области разумных значений ионной релаксации. Однако исправление этой ошибки на основе линейной зависимости потенциального барьера от температуры приводит к разумным для ионной релаксации порядкам времен. Этот факт как раз и является основанием для того, чтобы не связывать исследуемые релаксационные процес-

сы с электронными поляронами. Подчеркнем, что обнаруженную нами линейную зависимость потенциального барьера на основе данных о частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости в принципе нельзя было бы получить из графика Аррениуса, т. е. из температурной зависимости времени релаксации, так как эта линейная зависимость приводит лишь к эффективному уменьшению предэкспоненциального множителя в формуле Аррениуса.

### 3.6. Отклонение от закона Кюри–Вейсса

Связывание литиевых диполей с мягкой модой в случае малой концентрации лития приводит к интегральному кинетическому явлению — отклонению температурной зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса. При этом отклонение происходит в ту же сторону, что и описываемое часто используемым эмпирическим законом Фогеля–Фулчера (Vogel–Fulcher), что позволяет теперь предложить альтернативную интерпретацию экспериментальных данных в разбавленных твердых растворах сегнетоэлектриков в случае обнаружения отклонения температурной зависимости среднего времени релаксации от закона Аррениуса. Традиционно считается, что отклонение от закона Аррениуса и выполнение закона Фогеля–Фулчера происходит из-за «замерзания» диполей при некоторой отличной от нуля температуре  $T_g$ , тогда как в нашем случае увеличение времени релаксации с понижением температуры и отклонение от закона Аррениуса обусловлены увеличивающейся с понижением температуры диэлектрической проницаемостью среды. Действительно, релаксация диполя происходит в диэлектрической среде, и среда реагирует на изменение направления диполя. Очевидно, что взаимодействие этих подсистем происходит через локальные электрические и деформационные поля. Подчеркнем, что ниже мы рассматриваем случай малых концентраций лития, когда имеется только один релаксационный процесс.

Локальное электрическое поле на диполях,  $E_l$ , в первом приближении линейно зависит от поляризации матрицы:

$$E_l = E + \frac{\lambda}{2\mu} P_h. \quad (13)$$

С другой стороны, локальное поле на основных ионах решетки линейно зависит от поляризации диполей,  $E_h = E + \lambda P_d / 2\mu + e$ . Здесь  $e$  — случайное элек-

трическое (деформационное) поле. Запишем, как и выше, свободную энергию решетки в виде

$$F_h = F_{h0} + \frac{\alpha(T)p^2}{2} + \frac{\beta p^4}{4} + \frac{\gamma p^6}{6} - E_h p.$$

Тогда макроскопическая поляризация есть

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

$f(e)$  — функция распределения случайных полей. Из условия термодинамического равновесия решетки имеем

$$p(e) = E_h/A(T), \quad A(T) = \alpha(T) + 3\beta p^2 + 5\gamma p^4.$$

Ниже будем использовать приближенную оценку

$$\langle 3\beta p^2 \rangle = K/\varepsilon_0^2 \alpha^2,$$

где  $K$  — константа. Подставляя поляризацию в (13), получаем

$$E_l = \left(1 + \frac{\lambda}{2\mu A(T)}\right) E + \frac{1}{A(T)} \left(\frac{\lambda}{2\mu}\right)^2 P_d. \quad (14)$$

В приближении времени релаксации

$$\frac{dP_d}{dt} = -\frac{1}{\theta} (P_d - \bar{P}_d), \quad (15)$$

где  $\theta$  — затравочное время релаксации и  $\bar{P}_d = n_d \mu^2 E_l / N k_B T$  [32].

Из (13) получаем

$$\begin{aligned} \frac{dP_d}{dt} = \frac{n_d \mu^2}{N k_B T \theta} \left(1 + \frac{\lambda}{2\mu A(T)}\right) E - \\ - \frac{1}{\theta} \left(1 - \frac{n_d \lambda^2}{4N k_B T \alpha}\right) P_d. \end{aligned} \quad (16)$$

Решение этого уравнения хорошо известно

$$\begin{aligned} \tau = \frac{\theta_0 \exp(U/k_B T)}{1 - n_d \lambda^2 / 4N k_B T \alpha(T)} = \\ = \theta_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \frac{4 + r\chi_\infty(4 + r\chi)}{4 + r\chi_\infty(4 + r\chi_\infty)} \approx \\ \approx \theta_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \frac{4 + r\chi}{4 + r\chi_\infty} \approx \\ \approx \theta_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \frac{\chi}{\chi_\infty}, \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\chi_\infty = A^{-1}(T)$ .

Числитель правой части первого равенства в (17) соответствует закону Аррениуса, однако знаменатель зависит от температуры критическим образом, что и приводит к отклонению от закона Аррениуса.

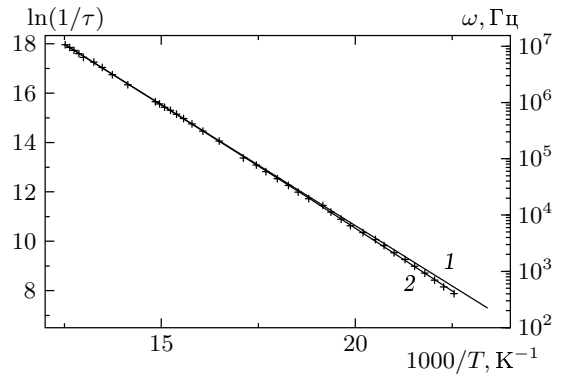


Рис. 6. Сравнение теоретических (сплошные линии: 1 — закон Аррениуса; 2 — настоящая модель) и экспериментальных (кресты) данных для температурной зависимости времени релаксации в  $\text{KTaO}_3:\text{Li}$

Такое отклонение обычно связывают с критическим замедлением релаксаторов около фазового перехода второго рода. Однако в нашем случае фазовый переход может и не происходить и, более того, изменение диэлектрической восприимчивости не связано непосредственно с релаксаторами, а обусловлено в основном температурным поведением мягкой моды из-за ангармонизма тепловых колебаний атомов матрицы.

Для анализа температурной зависимости диэлектрической проницаемости в KLT с  $x = 0.006$  нами использовалось выражение

$$\ln \frac{1}{\tau} = C - \frac{U}{k_B T} + \ln \left(1 - \frac{B}{T [T_s \text{cth}(T_s/T) - T_0]}\right), \quad (18)$$

которое легко получить из первого равенства в (17), подставив формулу Барретта для частоты мягкой моды. Результаты подгонки представлены на рис. 6. Величины параметров, определенные с помощью этой подгонки, хорошо соответствуют известным экспериментальным данным и теоретическим расчетам. В частности, из полученных величин можно найти константу связи литиевых диполей с мягкой модой; она оказалась равной 0.1, что хорошо соответствует предыдущим теоретическим оценкам [9, 11, 24]. Из рис. 6 видно, что имеется хорошее согласие теории с экспериментом, которое свидетельствует о справедливости нашего описания. В то же время при еще более низких температурах квантовые эффекты начинают играть заметную роль и отклонение от закона Аррениуса происходит уже в другую сторону, соответствующую уменьшению квантовомеханически вычисленного времени релаксации по сравнению с классическим временем релаксации, которое дается законом Аррениуса. В этой

области начинают также играть важную роль процессы туннелирования [33].

Рассматриваемый в настоящем пункте эффект является слабым в том смысле, что в нем учитывается температурная зависимость предэкспоненциального множителя в (11) из-за зависимости от температуры диэлектрической проницаемости среды. В то же время закон Аррениуса изучает температурную зависимость показателя экспоненты в (11). Если температурная зависимость диэлектрической проницаемости дается плавной функцией температуры, то отклонение от закона Аррениуса очень трудно обнаружить экспериментально. В то же время при малых концентрациях примесей лития оказывается, что эффект хорошо наблюдается и величины параметров, полученные из обработки эксперимента в модели взаимодействующих релаксаторов с мягкой модой, хорошо соответствуют результатам теоретических оценок.

С первого взгляда представляется, что объяснения эффектов, изученных в предыдущем и настоящем пунктах, противоречат друг другу. Действительно, в обоих случаях идет речь о температурной зависимости потенциального барьера лития, хотя в первом случае показано, что она описывается линейной функцией температуры, а во втором — существенно нелинейной (логарифмической) функцией. Надо определенно сказать, что это два разных эффекта. Первый объясняется дрожанием потенциального барьера из-за динамики ионов, окружающих примесь, т. е. он задается средним квадратом параметра порядка, тогда как второй эффект обусловлен взаимодействием диполей с сегнетоэлектрическим параметром порядка через локальные поля, т. е. определен самим параметром порядка. Кроме того, первый эффект (линейная зависимость потенциального барьера) из-за дрожания потенциала вообще не виден на графике Аррениуса, так как он не приводит к отклонению от прямолинейной зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры. Следовательно, слабое отклонение от закона Аррениуса, наблюдаемое при малых концентрациях лития,  $x = 0.006$ , обусловлено только взаимодействием литиевых диполей с мягкой модой.

Как мы уже отмечали выше, рассматриваемый в настоящем пункте эффект является слабым. Он наблюдается для малых концентраций, но практически не виден при промежуточных, по крайней мере в исследованном частотном диапазоне. Теоретически это можно объяснить тем, что константа связи релаксаторов с мягкой модой уменьшается с ростом концентрации примесей, а частота мягкой мо-

ды увеличивается с ростом концентрации примесей, что обусловлено случайными полями и напряжениями. В результате, с одной стороны, за счет взаимодействия релаксаторов с мягкой модой диэлектрическая проницаемость увеличивает свое значение, а с другой стороны, из-за случайных полей, привносимых в систему примесями, диэлектрическая проницаемость уменьшается. Это приводит к тому, что в области пика (или пиков) диэлектрическая проницаемость растет с ростом концентрации примесей, а в прилегающей к пику области она убывает. Таким образом, описанный в настоящем разделе эффект хорошо наблюдается для самых малых концентраций лития, при которых они могут рассматриваться как независимые релаксаторы, взаимодействующие только с мягкой модой, но не друг с другом. Этим и объясняются наличие эффекта для малых концентраций ( $x = 0.006$ ), при которых имеется только один значимый релаксационный процесс, и его слабость для промежуточных концентраций ( $x = 0.043$ ), по крайней мере в исследованном интервале частот. В любом случае рассматриваемый в настоящем пункте эффект является слабым относительно исследованного в предыдущем пункте.

### 3.7. Перколяционное описание

Здесь мы учитываем, что примесные ионы лития расположены хаотически в соответствующих узлах А-подрешетки  $\text{KTaO}_3$ . В результате этого некоторые ионы лития находятся близко друг к другу, а некоторые — далеко. Близко расположенные примеси могут образовывать кластеры, которые характеризуются общей направленностью дипольных моментов отдельных примесей в результате их косвенного взаимодействия через мягкую моду. Вопрос о выборе радиуса взаимодействия может быть решен на основе сравнения величины косвенного взаимодействия с высотой барьера. Таким образом, задача состоит в том, чтобы описать статистику кластеров, образованных из примесей.

Для решения этой задачи мы используем теорию перколяции, согласно которой зависимости макроскопических средних даются степенными функциями, определяемыми критическими индексами. Один из обычно рассчитываемых параметров — так называемый размер кластера,  $s$ , который в действительности есть число примесей, принадлежащих кластеру. При понижении температуры размер кластера растет, из-за того что косвенное взаимодействие между примесями увеличивается, так как мягкая мода, обеспечивающая это взаимодействие, смягчает-

ся. При усилении взаимодействия растут и радиус взаимодействия отдельных примесей, а это, в частности, ведет к слиянию относительно малых кластеров в кластеры большего размера. Однако в действительности слияние очень больших кластеров маловероятно, так как каждый из них при этом должен преодолеть большой потенциальный барьер для такого слияния, обусловленный необходимостью разворота диполей в одном направлении. Чтобы учесть реальную ситуацию, когда большие кластеры уже не могут поворачивать свой дипольный момент из-за случайных полей, существующих в системе (вязкости), мы введем ограничение на размеры кластеров, которые могут объединяться. Для простоты мы использовали условие

$$s_i s_j < \text{const}, \quad (19)$$

где  $s_i$  и  $s_j$  — размеры объединяемых кластеров. В результате сравнения теории с экспериментом мы нашли величину константы, которая наилучшим образом соответствует имеющимся данным.

Расчет проводился следующим образом. Кубическая решетка была разделена на блоки, в каждом из которых содержалось несколько узлов. Примеси с помощью генератора случайных чисел распределялись по блокам, а затем по узлам внутри блоков. Размер каждого блока был примерно равен максимальному корреляционному радиусу в исследуемом температурном интервале, который легко оценить по формуле  $r_c \propto 1/\omega_c$ , где  $\omega_c$  — критическая частота. Коэффициент пропорциональности в этой формуле определяется скоростью изменения частоты мягкой моды с изменением волнового вектора и может быть определен из эксперимента [34]. Разбиение на блоки было необходимо для того, чтобы решать, принадлежит ли примесь данному кластеру, проверяя расстояния между теми примесями, которые находятся в соседних блоках. В противном случае пришлось бы проверять все парные расстояния, что значительно увеличивает время расчета.

Сначала расчет проводился при относительно высокой температуре. Фиксировалась величина максимального расстояния, при котором ионы считались принадлежащими кластерам. Радиус взаимодействия считался пропорциональным корреляционному радиусу, а коэффициент пропорциональности подбирался так, чтобы установить правильную температуру перколяционного фазового перехода из сравнения теории с экспериментом для широкого набора концентраций. В результате расчета определялись ионы, принадлежащие разным кластерам, проводились расчеты статистических средних. При по-

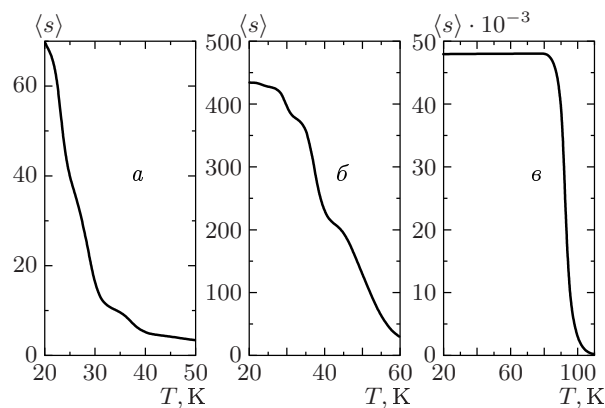


Рис. 7. Зависимость среднего числа примесей в кластерах (размера кластера) от температуры в KLT с  $x = 0.008$  (а),  $0.022$  (б),  $0.063$  (в)

нижению температуры корреляционный радиус увеличивался как  $1/\sqrt{T - T_c}$ . (При учете квантовых эффектов эта зависимость становилась более сложной:  $1/\sqrt{T_s \text{cth}(T_s/T) - T_0}$ , где  $T_s$  — температура насыщения, а  $T_0$  — экстраполированная со стороны больших  $T$  критическая температура Кюри–Вейсса.) Радиус взаимодействия и величина кластеров также росли с уменьшением температуры. Таким образом, в одном расчете находилась зависимость кластерных характеристик от температуры.

Результаты расчета среднего размера кластера (числа ионов, принадлежащих кластеру) даны на рис. 7. Как видно, эти размеры растут с уменьшением температуры в соответствии со сделанными предположениями. В результате расчетов мы определили, что при концентрациях лития 0.6 % кластеры состоят из десятков примесей, при концентрации 2 % это уже сотни, а при 6 % это десятки тысяч. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными по генерации второй гармоники [35].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считается, что отдельные примесные медленно релаксирующие центры дают вклад в диэлектрическую восприимчивость вещества и этот вклад зависит от частоты внешнего поля и температуры. Если концентрация примесей ниже так называемой критической, то соответствующий вклад в полную диэлектрическую восприимчивость системы должен быть невелик. Приведенные в настоящей работе и имеющиеся в других работах экспериментальные данные свидетельствуют о

том, что малые примесные добавки в квантовых сегнетоэлектриках ведут к появлению больших макроскопических эффектов. В настоящей работе показано, что эти эффекты являются следствием взаимодействия дипольных примесей с мягкой модой. Таким образом, динамика примесей и мягкой моды оказывается уже не независимой. Наблюдаемые новые явления в температурно-частотном поведении диэлектрической проницаемости в слабо и умеренно концентрированном КЛТ объяснены в рамках единого подхода. В определенной степени эти результаты напоминают теорию поляронов, в которой электронная подсистема вследствие связи с колебаниями решетки изменяет свои кинетические, оптические и другие свойства, однако наблюдаемые эффекты не связаны с поляронами. В этой связи мы ввели термин «ионный полярон», имея в виду, что легкие ионы лития оказываются «пойманными» поляризацией решетки, которую они сами и создают. В этом свете становится понятным линейное температурное уменьшение величины среднего потенциального барьера, обнаруженное в настоящей работе впервые на основе обработки частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости. Этот эффект появляется из-за «дрожания» потенциального барьера, обусловленного динамикой атомов, окружающих примесь. Мы показали, что этот эффект ведет к существенному занижению предэкспоненциальных множителей в формуле Аррениуса, определенных из температурной зависимости времени релаксации. В результате значения этих множителей могут оказаться даже в «электронном интервале», однако их корректировка, проведенная на основе данных о частотной зависимости диэлектрической проницаемости, дает величины уже обычного порядка, характерные для колебания ионов.

Авторы выражают признательность П. П. Сырникову за предоставленные кристаллы КЛТ и М. Е. Савинову за помощь в проведении измерений. Один из авторов (С. А. П.) благодарен М. Д. Глинчук и А. В. Турику за обсуждение результатов.

Работа поддержана РФФИ (проекты 00-02-16875, 01-02-16029 и 01-02-17799).

## ЛИТЕРАТУРА

1. U. T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).

2. А. Б. Речестер, *ЖЭТФ* **60**, 782 (1971).
3. Д. Е. Хмельницкий, В. Л. Шнеерсон, *ФТТ* **13**, 832 (1971).
4. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества*, Наука, Москва (1973).
5. J. H. Barrett, *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
6. F. Farhi, A. K. Tagantsev, R. Currat, B. Hehlen, E. Courtens, and L. A. Boatner, *Eur. Phys. J. B* **15**, 615 (2000).
7. S. A. Prosandeev, W. Kleemann, and J. Dec, *Integrated Ferroelectrics* **32**, 979 (2001).
8. О. Е. Квятковский, *ФТТ* **43**, 1345 (2001).
9. B. E. Vugmeister and M. D. Glinchuk, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 993 (1990).
10. A. Bussmann-Holder and K. H. Michel, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2173 (1998).
11. В. С. Вихнин, *ФТТ* **26**, 906 (1984).
12. S. A. Prosandeev, V. A. Trepakov, M. E. Savinov, and S. E. Kapphan, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 719 (2001).
13. W. Kleemann, J. Dec, Y. G. Wang, P. Lehnen, and S. A. Prosandeev, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 167 (2000).
14. S. A. Prosandeev, W. Kleemann, and J. Dec, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5957 (2001).
15. Y. Girshberg and Y. Yacoby, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9807 (1999).
16. V. Trepakov, F. Smutny, V. Vikhnin, V. Bursian, L. Sochava, L. Jastrabik, and P. Syrnikov, *J. Phys. C: Condens. Matter* **7**, 3765 (1995).
17. D. Rytz and H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **59**, 486 (1982).
18. J. D. Axe, J. Harada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **1**, 1227 (1970).
19. В. Г. Вакс, *ЖЭТФ* **27**, 486 (1968).
20. G. Shirane, R. Nathans, and V. J. Minkiewicz, *Phys. Rev.* **157**, 396 (1967).
21. G. V. Belokopytov, *Ferroelectrics* **168**, 69 (1998).
22. R. Migoni, H. Bilz, and D. Bauerle, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1155 (1976).
23. A. V. Turik and A. G. Khasabov, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1323 (2001).

24. S. A. Prosandeev and A. I. Riabchinski, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 505 (1996).
25. H. Vogt, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 5913 (1995).
26. S. R. Andrews, *J. Phys. C* **18**, 1357 (1985).
27. P. Doussineau, Y. Farssi, C. Frenos, A. Levelut, K. McEneaney, J. Toulouse, and S. Ziolkiewicz, *Europhys. Lett.* **24**, 415 (1993).
28. M. Exner, C. R. A. Catlow, H. Donnerbers, and O. Schrimmer, *J. Phys.: Condens Matter* **6**, 3379 (1994).
29. R. I. Eglitis, A. V. Postnikov, and G. Borstel, *Phys. Rev. B* **55**, 12976 (1997).
30. I. Турисун, A. Dejneka, V. Trepakov, L. Jastrabik, and S. Kapphan, *Ferroelectrics* **237**, 9 (2000).
31. Ю. А. Фирсов, *Полярны*, Наука, Москва (1975).
32. Г. И. Сканава, *Физика диэлектриков*, Гостехиздат, Ленинград (1949).
33. W. Kleemann, S. Kütz, and D. Rytz, *Europhys. Lett.* **4**, 239 (1987).
34. W. Prusseit-Elffroth and F. Schwabl, *Appl. Phys. A* **51**, 361 (1990).
35. S. A. Prosandeev, V. S. Vikhnin, and S. Kapphan, *Eur. Phys. J. B* **15**, 469 (2000).