

Кристаллическая структура матрицы (наличие групп –ОН перпендикулярных оси канала) «навязывает» анизотропию колебаний внедренным молекулам воды.

1. Kumzerov, Yu., Vakhrushev, S. Nanostructures Within Porous Media // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / ed. H.S. Nalwa // American Scientific Publishers (Stevenson Ranch, CA). – 2004. – V. 7. – P. 811-849.
2. Mamontov, E., A. Kumzerov, Yu., Vakhrushev, S.B. Diffusion of benzene confined in the oriented nanochannels of chrysotile asbestos fibers // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 72. – P. 51502.
3. Mamontov, E., Kumzerov, Yu. A., Vakhrushev, S.B. Translational dynamics of water in the nanochannels of oriented chrysotile asbestos fibers // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 71. – P. 061502.
4. Li, Jichen, Kolesnikov, A. Neutron spectroscopic investigation of dynamics of water ice // J. Mol. Liq. – 2002. – V. 100. – P. 1-39.
5. Souza, N.R. de, Kolesnikov, A.I., Burnham, C.J., Loong, C.-K. Structure and dynamics of water confined in single-wall carbon nanotubes // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. S2321-S2334.

УДК 537.226

А.А. Антонов, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский

ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ НДС

Исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства антисегнетоэлектриков $PbZrO_3$ и $(NH_4)H_2PO_4$ в районе фазовых переходов. Показано, что коэффициент третьей гармоники для $PbZrO_3$ в антисегнетоэлектрической фазе в 8-10 раз меньше, чем в сегнетоэлектрической. Исходя из феноменологической теории для антисегнетоэлектриков, получен нелинейный вклад для токов второго и более высоких порядков. Приведен сравнительный анализ генерации высших гармоник в сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, диэлектрическая нелинейность, фазовый переход.

INVESTIGATIONS OF ANTIFERROELECTRICS BY THE NDS METHOD

Linear and nonlinear dielectric properties of antiferroelectrics $PbZrO_3$ and $NH_4H_2PO_4$ near phase transitions are investigated. It is shown that the third-harmonic coefficient for $PbZrO_3$ in the antiferroelectric phase is 8-10 times less than in the ferroelectric. Based on the phenomenological theory for antiferroelectrics, a nonlinear contribution is obtained for currents of the second and higher orders. A comparative analysis of the generation of higher harmonics in ferroelectrics and antiferroelectrics is given.

Key words: ferroelectric, dielectric nonlinearity, phase transition.

Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), широко используется для исследования сегнетоэлектриков [1, 2]. Суть метода заключается в регистрации высших гармоник, генерируемых за счет нелинейности диэлектрической проницаемости. Анализ амплитуды и фазы высших

гармоник позволяет определять тип фазового перехода и рассчитывать коэффициенты разложения Ландау – Гинзбурга. В оптической области спектра антисегнетоэлектрики обладают значительными нелинейными свойствами и широко используются для модуляции оптического излучения. Однако в низкочастотном диапазоне их нелинейные свойства уступают сегнетоэлектрикам.

В данной работе мы приводим результаты исследования методом нелинейной диэлектрической спектроскопии антисегнетоэлектриков PbZrO_3 и ADP.

Цирконат свинца при комнатной температуре обладает ромбической структурой и является наиболее исследованным антисегнетоэлектриком. В [3] было показано, что в районе 230°C цирконат свинца не сразу переходит в кубическую фазу, а сначала в промежуточную ромбоэдрическую, которая является сегнетоэлектрической. При слабых электрических полях эта фаза может быть стабильной в температурном интервале $10 - 25^\circ\text{C}$. В связи с изложенным PbZrO_3 является удобным материалом для сравнения генерации гармоник в антисегнетоэлектрике и сегнетоэлектрике и в пределах одного вещества.

Антисегнетоэлектрические свойства в дигидрофосфате аммония (ADP) были открыты Нагамия [4]. Он предложил модель упорядочения протонов ниже T_c , которое приводит к антипараллельному расположению электрических диполей в направлении оси a (или b). Выше температуры антисегнетоэлектрического перехода ADP имеет тетрагональную структуру, изоморфную KDP. При 150 K отмечается переход первого рода в антиполярное состояние с ромбической структурой, сопровождающийся четко выраженным температурным гистерезисом и скачком диэлектрических восприимчивостей. В антисегнетоэлектриках типа $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ разность между свободными энергиями в сегнетоэлектрическом и антисегнетоэлектрическом состояниях, вероятно, значительно больше, чем в PbZrO_3 . Такой вывод подтверждается низким значением температуры Кюри – Вейсса.

Для измерения линейных диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25. Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств образцов включала генератор гармонических колебаний с рабочей частотой 2 кГц . Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра. В процессе эксперимента записывались амплитуды третьей гармоники и основного сигнала. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [5]. Точность определения температуры составляла 0.2 K .

В эксперименте исследовались керамические образцы PbZrO_3 и монокристаллические образцы $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для PbZrO_3 , полученные на частоте 100 кГц . Из рис. 1 следует, что переход в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается скачкообразным увеличением диэлектрической проницаемости, а переходу в параэлектрическую фазу соответствует максимум $\epsilon'(T)$. Фазовый переход в PbZrO_3 представляет собой переход первого рода и характеризуется наличием температурного гистерезиса, причем разность температур составляет примерно 5°C .

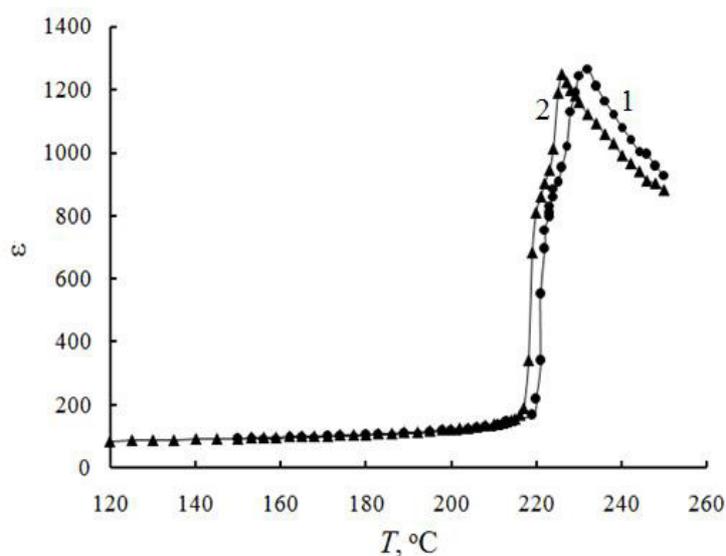


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'(T)$ для керамического образца PbZrO_3 , измеренные при нагреве (1) и охлаждении (2).

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента третьей гармоники, измеренные для разных величин приложенного поля. Проводя сравнительный анализ $\gamma_{3\omega}$ вблизи фазового перехода для PbZrO_3 , можно отметить, что третья гармоника становится заметной в антисегнетоэлектрической фазе лишь при полях выше 300 В/см (см. вставку рис. 2). При этом коэффициент третьей гармоники в антисегнетоэлектрической фазе примерно в 8 раз меньше, чем в сегнетоэлектрической.

На рис. 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для монокристалла ADP, полученные при нагреве и охлаждении на частоте 100 кГц. Из рис. 3. следует, что фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением диэлектрической проницаемости и значительным гистерезисом. Температурный гистерезис составляет примерно 10 град.

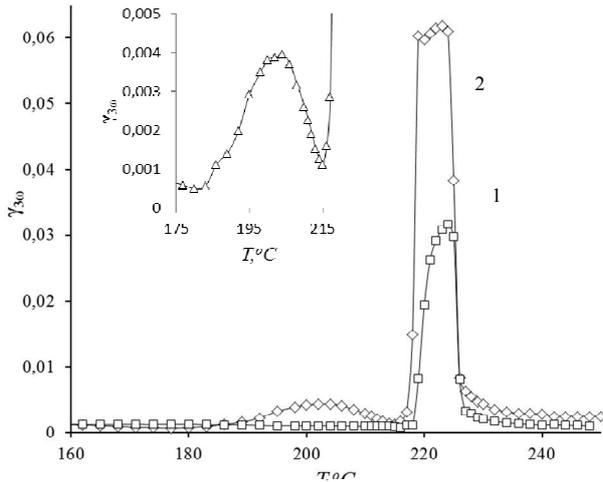


Рис. 2. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ PbZrO_3 для 100 В/см (1), 400 В/см (2). На вставке – участок $\gamma_{3\omega}(T)$ для $E = 400$ В/см в увеличенном масштабе.

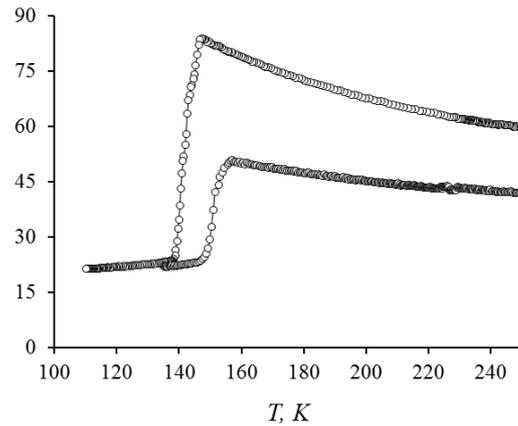


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(T)$ для кристалла ADP, измеренные при нагреве (1) и охлаждении (2).

На рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициента третьей гармоники, измеренные для ADP для вдоль оси a . Как следует из графика, для дигидрофосфата аммония $\gamma_{3\omega}$ еще в два раза меньше, чем для цирконата свинца.

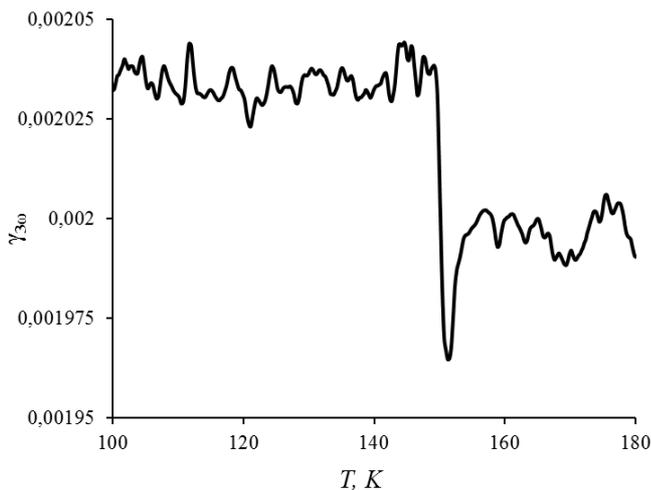


Рис. 4. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для ADP при нагреве ($E \approx 10^3$ В/см).

В случае нелинейного конденсатора без потерь емкость является функцией напряжения и ток может быть представлена в виде [1]:

$$I_C = \frac{d(CU)}{dt} = C(U) \frac{dU}{dt} + U \frac{dC(U)}{dt} = C_0 \frac{dU}{dt} + 2U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt}, \quad (1)$$

где $C_0 = C(U=0)$.

В (1) предполагается слабая зависимость емкости от поля при малых напряжениях на образце, поэтому в ряде Тейлора ограничились двумя членами разложения.

Если к образцу приложено синусоидальное напряжение $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, то соотношение (1) принимает вид:

$$I_C = \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{S}{h^2} \frac{d\chi}{dE}, \quad (2)$$

где χ – значение диэлектрической восприимчивости; S и h – площадь и толщина образца соответственно. Второе слагаемое отражает нелинейный вклад и проявляется в появлении гармоник.

В случае сегнетоэлектрика нелинейные составляющие тока выводятся из феноменологической теории Ландау – Гинзбурга и рассмотрены в работах [1, 2]. Для антисегнетоэлектрика феноменологическая теория была предложена Киттелем [6]. Согласно Киттелю, к антисегнетоэлектрику можно применить тот же формализм, что и для сегнетоэлектриков, если свободную энергию Φ разложить в ряд по поляризациям подрешеток P_a и P_b . [7]:

$$\Phi = f(P_a^2 + P_b^2) + gP_aP_b + b(P_a^4 + P_b^4) + k(P_a^6 + P_b^6), \quad (3)$$

где коэффициенты f, g, b, k являются функциями температуры. Член P_aP_b в разложении (3) тесно связан с антисегнетоэлектричеством, поскольку положительное значение g выступает за антиполярное расположение компонент поляризации. Члены $P_a^2P_b^2, P_a^3P_b + P_aP_b^3, P_a^3P_b^3$ и т.д. были опущены для простоты.

Для удобства введем сегнетоэлектрический и антисегнетоэлектрический компоненты поляризации:

$$P_F = P_a + P_b, \quad P_A = P_a - P_b. \quad (4)$$

С помощью поляризаций P_F и P_A разложение (3) можно записать в виде:

$$\Phi = \frac{1}{2}\alpha_F P_F^2 + \frac{1}{2}\alpha_A P_A^2 + \frac{1}{4}\gamma_F (P_F^4 + 6P_F^2 P_A^2 + P_A^4) + \frac{1}{6}\delta_F (P_F^6 + 15P_F^4 P_A^2 + 15P_F^2 P_A^4 + P_A^6), \quad (5)$$

где

$$\alpha_F = f + \frac{1}{2}g, \quad \alpha_A = f - \frac{1}{2}g, \quad \gamma_F = \frac{1}{2}b, \quad \delta_F = \frac{3}{8}k. \quad (6)$$

Дифференцируя (5) по отношению к P_F , получим обратную поляризуемость χ для антисегнетоэлектрических материалов [5]:

$$\chi^{-1} = \alpha_F + 3\gamma_F (P_F^2 + P_A^2) + 5\delta_F (P_F^4 + 3P_F^2 P_A^2 + P_A^4). \quad (7)$$

При наличии электрического поля, совпадающего с одним из направлений поляризации подрешеток, для малых полей можем записать: $P_a \approx P_{a0} + \Delta P$ и $P_b \approx P_{b0} - \Delta P = -P_{a0} - \Delta P$, где P_{a0} – не зависит от поля, а $\Delta P \approx \chi E$.

Подставляя новые обозначения в соотношение (7) и дифференцируя по E , получим:

при $T < T_o$

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3 \{24\gamma_F [P_{a0}^3 + 2(\chi E)^3] + 320\delta_F [P_{a0}^3 + 3P_{a0}^2(\chi E) + 3(\chi E)^2 + (\chi E)^3]\}, \quad (8)$$

при $T > T_o$

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3 \{48\gamma_F (\chi E)^3 + 320\delta_F (\chi E)^3\} = -16\chi^3 (\chi E)^3 (3\gamma_F + 20\delta_F). \quad (9)$$

Учитывая, что $\gamma_F = \frac{1}{2}b$, $\delta_F = \frac{3}{8}k$ и подставляя (8) в (2), получим:

$$I_{нелин} = -\{12h[P_{a0}^3 + 2(\chi E_o \sin \omega t)^3] + 120k[P_{a0}^3 + 3P_{a0}^2(\chi E_o \sin \omega t) + 3P_{a0}(\chi E_o \sin \omega t)^2 + (\chi E_o \sin \omega t)^3]\} \chi^3 \omega S \frac{U^2}{h^2} \sin(2\omega t) \quad (10)$$

Теперь, разделяя нелинейный вклад по частотам $2\omega, 3\omega, 4\omega$ и 5ω , получаем нелинейные вклады до пятой гармоники соответственно.

$$I_{2\omega} = -12\omega S \frac{U^2}{h^2} P_{a0} \chi^3 \sin(2\omega t) \left[bP_{a0}^2 + 10kP_{a0}^2 + 15k \frac{U^2}{h^2} \chi^2 \right] \quad (11)$$

$$I_{3\omega} = 9\omega S \frac{U^2}{h^2} \chi^4 \sin(3\omega t) \left[b \frac{U^3}{h^3} \chi^2 + 20kP_{ao}^2 \chi^2 + 5k \frac{U^3}{h^3} \chi^2 \right] \quad (12)$$

$$I_{4\omega} = 90k\omega S \frac{U^4}{h^4} P_{ao} \chi^5 \sin(4\omega t) \quad (13)$$

$$I_{5\omega} = -3\omega S \frac{U^5}{h^5} \chi^6 \cos(5\omega t) [b + 5k] \quad (14)$$

Хотя электрооптические коэффициенты для антисегнетоэлектриков имеют один порядок с сегнетоэлектриками, нелинейные диэлектрические свойства антисегнетоэлектриков на низких частотах выражены гораздо слабее, чем у сегнетоэлектриков [5].

Сравнивая вклад поляризации в выражения для третьей гармоники сегнетоэлектрика и антисегнетоэлектрика, можем записать:

$$I_{P_{3\omega}} = 30\omega S \frac{U^3}{h^3} \chi^4 \gamma P_s^2 \cos(3\omega t) - \text{для сегнетоэлектрика};$$

$$I_{P_{3\omega}} = 180\omega S \frac{U^2}{h^2} \chi^6 k P_{ao}^2 \sin(3\omega t) - \text{для антисегнетоэлектрика.}$$

Можно заключить, что основной причиной малой нелинейности антисегнетоэлектрика является то, что поляризация подрешеток антисегнетоэлектрика значительно меньше спонтанной поляризация сегнетоэлектрика.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод нелинейной диэлектрической спектроскопии может использоваться не только для сегнетоэлектриков, но и для антисегнетоэлектриков, хотя в этом случае амплитуды высших гармоник уменьшаются примерно на порядок.

1. Юдин, С.Г., Блинов, Л.М., Петухова, Н.Н., Палто, С.П. Сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках Ленгмюра – Блоджетт фталоцианина меди // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т.70. – Вып. 9. – С. 625-631.
2. Ikeda, S., Kominami, H., Koyama, K., Wada, Y. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 62, № 8. – P. 3339-3342.
3. Scott, B.A., Burns, G. Crystal growth and observation of the ferroelectric phase of PbZrO₃ // Journ. Amer. Ceram. Soc. – 1972. – V.55. – P. 331-333.
4. Nagamiya, T. On the Theory of the Dielectric, Piezoelectric, and Elastic Properties of NH₄H₂PO₄ // Prog. Theor. Phys. – 1952. – V.7. – P. 275-284.
5. Милинский, А.Ю., Шацкая, Ю.А., Антонов, А.А., Барышников, С.В. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии для исследования сегнетоэлектриков в случае сильных полей. // Изв. Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т.16, № 4-1. – С.83-89.
6. Kittel, C. Theory of Antiferroelectric Crystals // Phys. Rev. – 1951. – V. 82. – P. 729-732.
7. Kodama, H., Takahashi, Y., Furukawa, T. Nonlinear Dielectric Investigation of Trifluoroethylene-Rich Copolymers // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – P. 3589-3595.