

УДК 537.228.1

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ A_2VX_4 ПО ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ГАРМОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2019 г. В. В. Горбатенко¹*, Б. Н. Прасолов², С. А. Горбатенко³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

²Закрытое акционерное общество “Научно-производственная фирма “Сенсор”, Воронеж, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный институт физической культуры”, Воронеж, Россия

*E-mail: vgorbatenko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

На основе изучения динамики процессов переполаризации в кристаллах группы A_2VX_4 в сегнето-электрической фазе в окрестности температуры фазового перехода T_c определены величины коэффициентов разложения электрической энергии W_c в ряд по четным степеням поляризации P_c согласно теории Ландау–Гинзбурга–Девоншира. Произведено сравнение полученных в динамике экспериментальных результатов с теоретическими представлениями теории Ландау–Гинзбурга–Девоншира, описывающими зависимости $W_c(P_c)$ в статике.

DOI: 10.1134/S0367676519090072

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] методом гармонического анализа [3] был исследован процесс переполаризации модельного кристалла группы A_2VX_4 – хлорцинка рублидия Rb_2ZnCl_4 под действием гармонического электрического поля с амплитудой E_m выше напряженности коэрцитивного поля E_k . Временная зависимость плотности тока $J_x(t)$, возникающая в образце под действием гармонического поля, имеет сложную периодическую форму. Зависимость $J_x(t)$ включает в себя две составляющие – емкостную $J_c(t)$ и плотность тока проводимости $J_g(t)$.

Исследование гармоник плотности тока $J_c(t)$ и $J_g(t)$ позволило построить зависимость электрической энергии W_c единицы объема исследуемого образца от его поляризации P_c . Измерения проводились на инфранизких частотах, практически в статическом режиме. Результаты эксперимента достаточно хорошо согласуются с теоретически-

ми представлениями Ландау–Гинзбурга–Девоншира [4, 5].

Согласно ЛГД-теории [4, 5], в случае одноосного сегнетоэлектрика можно разложить свободную энергию W_c по степеням единственной компоненты поляризации P_c . Таким образом, имеем:

$$W_c = \frac{1}{2}aP_c^2 + \frac{1}{4}bP_c^4 + \frac{1}{6}cP_c^6 + \dots - EP_c, \quad (1)$$

где a, b, c – коэффициенты, имеющие определенный физический смысл [6].

Известно, что равновесная конфигурация определяется минимумом $W_c(P_c)$. Это уравнение дает выражение для электрического поля E как функции поляризации P_c :

$$E = aP_c + bP_c^3 + cP_c^5 + \dots \quad (2)$$

Это справедливо в том случае, если

$$\frac{d(EP_c)}{dP_c} = E, \quad (3)$$

т.е. когда $E = \text{const}$.

Высказанные предположения хорошо подтверждаются экспериментальными исследованиями $W_c(P_c)$ на инфранизких частотах [1].

В настоящей работе изучение динамики процессов переполяризации в кристаллах группы A_2BX_4 в сегнетоэлектрической фазе в окрестности температуры фазового перехода T_c проводилось на частотах, при которых нельзя не учитывать инерционных свойств, связанных с переключением доменной структуры. По результатам гармонического анализа петель диэлектрического гистерезиса, полученных при воздействии на образец синусоидального электрического поля, напряженность которого выше коэрцитивного, исследовалась динамическая зависимость потенциального рельефа движения сегнетоэлектрического иона под воздействием электрического поля, т.е. зависимость электрической энергии W_c единицы объема исследуемого образца от его поляризации P_c . Результаты эксперимента сопоставляли с теоретическими представлениями Ландау, Гинзбурга и Девоншира.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

В работе использован метод параллельного гармонического анализа [3] действительных и мнимых составляющих плотности тока (или поляризации) для исследования нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических кристаллов при воздействии на образец гармонического напряжения. Схема установки, реализующей указанную методику, подробно описана в [1, 2]. Эквивалентная электрическая схема замещения исследуемого образца представляется в виде параллельного включения емкости C_x и проводимости G_x .

Согласно данному методу, в исследуемых образцах кристаллов группы A_2BX_4 вследствие приложения к ним переменного электрического поля $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$ с частотой ω_0 и амплитудой E_m , достаточной для полной монодоменизации образца, возникает ток сложной периодической формы. Временная зависимость плотности этого тока описывается рядом Фурье:

$$J_x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_k \cos(k\omega_0 t - |\varphi_k|), \quad (4)$$

где k – номер гармоники ряда Фурье, J_k – амплитуда k -й гармоники плотности тока, φ_k – углы сдвига фаз между соответствующими гармониками тока и их реактивными составляющими.

Зависимость $J_x(t)$ включает в себя две составляющие, $J_c(t)$ и $J_g(t)$. Первая составляющая $J_c(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_k \cos \varphi_k \cos k\omega_0 t$ обусловлена ем-

костной плотностью тока, а вторая составляющая $J_g(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_k \sin \varphi_k \sin k\omega_0 t$ обусловлена плотностью тока проводимости.

Временная зависимость общей плотности тока $J_x(t) = J_c(t) + J_g(t)$ приводит к временной зависимости поляризации $P_x(t)$, возникающей в эталонном конденсаторе схемы Сойлера–Тауэра. Зависимость $P_x(t)$, имеющая две составляющие $P_c(t)$ и $P_g(t)$, описывается выражением:

$$P_x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k \sin(k\omega_0 t - \varphi_k), \quad (5)$$

где P_k – амплитуда k -й гармоники поляризации.

Составляющая $P_c(t) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k \cos \varphi_k \sin k\omega_0 t$, обусловленная емкостной плотностью тока $J_c(t)$, соответствует временной зависимости поляризации исследуемого образца. Вторая составляющая $P_g(t) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k \sin \varphi_k \cos k\omega_0 t$ обусловлена протеканием через эталонный конденсатор тока проводимости исследуемого образца, плотность которого $J_g(t)$.

Таким образом, после измерения амплитуд гармоник P_k и J_k и соответствующих им углов φ_k обработка результатов измерений программным путем обеспечивает синтез петель диэлектрического гистерезиса, зависимости диэлектрической проницаемости измерительного образца ϵ_x , его удельной проводимости g_x и т.д. от приложенного поля $E(t)$. Возможность вводить или удалять при синтезе отдельные спектральные составляющие плотности тока и (или) поляризации, амплитуды которых J_k и P_k , позволяет оперативно оценивать их влияние на формы получаемых зависимостей, что облегчает интерпретацию результатов измерений, полученных ранее другими способами.

Измерения проводились на образцах кристаллов группы A_2BX_4 (Rb_2ZnCl_4 , K_2ZnCl_4 , $(NH_4)_2ZnCl_4$, $(NH_4)_2ZnBr_4$) x -среза в форме прямоугольных пластин размером $7 \times 5 \times 0.5$ мм³ с напыленными серебряными электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

При изотермической выдержке исследуемых образцов кристаллов группы A_2BX_4 (Rb_2ZnCl_4 , K_2ZnCl_4 , $(NH_4)_2ZnCl_4$, $(NH_4)_2ZnBr_4$), в сегнетоэлектрической фазе в равновесных условиях [7–9] в окрестности температуры точки Кюри T_c проводились измерения составляющих гармоник поляризации P_k и плотности тока J_k при амплитудах напряженности синусоидального электрического

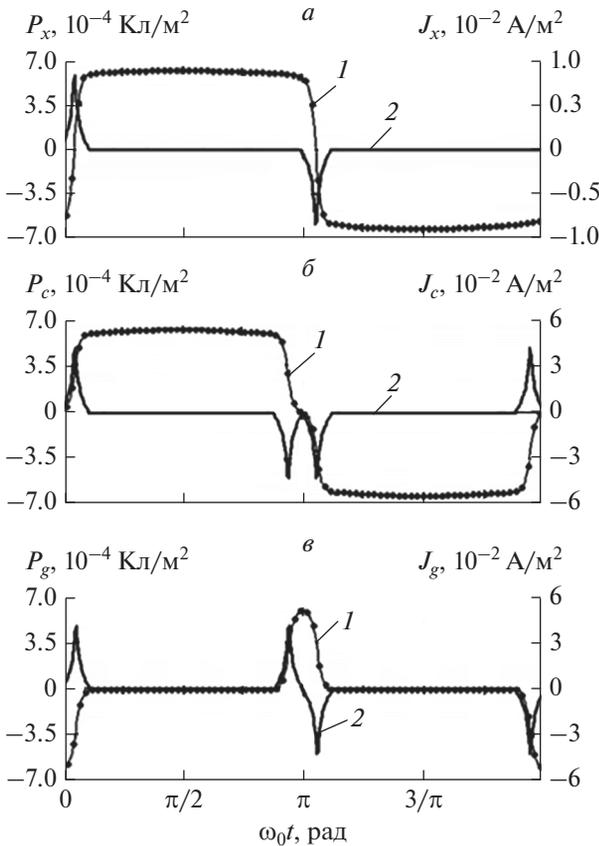


Рис. 1. Зависимости компонент поляризации и плотности токов от нормированного времени $\omega_0 t$: а – P_x (кривая 1), J_x (кривая 2); б – P_c (кривая 1), J_c (кривая 2); в – P_g (кривая 1), J_g (кривая 2).

поля E_m , приложенного к исследуемому образцу, выше коэрцитивного E_k , с частотой 5 Гц.

Амплитуды гармоник P_k и соответствующие им углы φ_k , измеренные при изотермической выдержке исследуемых образцов при температуре $T = T_c = -2.5$ К, позволили синтезировать временные и полевые зависимости компонент поляризации и плотности тока. Временные зависимости $P_x(t)$, $P_c(t)$, $P_g(t)$, $J_x(t)$, $J_c(t)$ и $J_g(t)$ исследуемого образца кристалла Rb_2ZnCl_4 представлены на рис. 1. Вышеперечисленные зависимости наблюдаются при приложении к образцу исследуемого образца гармонического электрического поля амплитудой $E_m = 1.6 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Как видно из рис. 1, увеличение поляризации $P_x(t)$, сопровождающееся движением доменных стенок, начинается в момент времени появления первых импульсов J_x , J_c и J_g и заканчивается в момент их исчезновения. Наличие первого импульса J_x говорит о том, что энергия на зарядку

емкости измерительного образца C_x , т.е. на появление емкостного тока плотностью J_c , и энергия на перенос заряда вследствие движения доменных стенок, т.е. на появление тока проводимости плотностью J_g , берется из источника эдс. Вторые импульсы плотности токов J_c и J_g равны по величине и направлены встречно, а второй импульс J_x отсутствует. Это говорит о том, что имеет место разрядка емкости C_x через проводимость образца G_x , т.е. перенос заряда вследствие движения доменных стенок связан с разрядом емкости C_x измерительного образца, ранее заряженной первым импульсом.

В работе [10] показано, что в момент нормированного времени $\omega_0 t = n\pi$, где $n = 0, 1, 2, \dots$, внешнее электрическое поле $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$ равно нулю, т.е. практически в момент короткого замыкания исследуемого образца его поляризация P_c равна нулю. Для сегнетоэлектриков в отсутствие внешнего электрического поля поляризация P_c может быть равна нулю только в том случае, если половина объема исследуемого образца (назовем ее “положительным доменом”) имеет поляризацию P_s , а другая половина (“отрицательный домен”) имеет поляризацию $-P_s$.

В этом случае временные зависимости поляризации “положительного домена” (P_{cp}) и “отрицательного домена” (P_{cn}) будут описываться следующими выражениями:

$$P_{cp}(t) = P_c(t) + P_g(t), \quad (6)$$

$$P_{cn}(t) = P_c(t) - P_g(t). \quad (7)$$

Внешнее электрическое поле можно представить состоящим из двух составляющих

$$E_1(t) = \frac{E_m}{2 \cos \varphi} \sin(\omega_0 t - \varphi_1), \quad (8)$$

$$E_2(t) = \frac{E_m}{2 \cos \varphi} \sin(\omega_0 t + \varphi_1), \quad (9)$$

которые связаны с поляризацией положительного и отрицательного домена соответственно, т.е.

$$E(t) = \frac{E_m}{2 \cos \varphi} \sin(\omega_0 t - \varphi_1) + \frac{E_m}{2 \cos \varphi} \sin(\omega_0 t + \varphi_1) = E_m \sin \omega_0 t. \quad (10)$$

Графики зависимостей $P_{cp}(t)$ и $E_1(t)$ изображены на рис. 2а (кривая 1 и 2 соответственно), а графики зависимостей $P_{cn}(t)$ и $E_2(t)$ – на рис. 2б (кривая 1 и 2 соответственно). Тогда электрическая энергия $W_0(t)$, забираемая из источника внешне-

го электрического поля $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$, состоит из энергии положительного домена

$$W_{cp}(t) = P_{cp}(t)E_1(t) = [P_c(t) + P_g(t)] \frac{E_m}{2 \cos \varphi} \sin(\omega_0 t - \varphi_1). \quad (11)$$

и энергии отрицательного домена

$$W_{cn}(t) = P_{cn}(t)E_2(t) = [P_c(t) - P_g(t)] \frac{E_m}{2 \cos \varphi} \sin(\omega_0 t + \varphi_1). \quad (12)$$

Таким образом,

$$W_o(t) = P_c(t)E_m \sin \omega_0 t - P_g(t) \operatorname{tg}(\varphi_1) E_m \cos \omega_0 t. \quad (13)$$

Энергия $W_E(t)$, затрачиваемая на создание гармонического поля $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$, приложенного к исследуемому образцу, определяется выражением:

$$\begin{aligned} W_E(t) &= \int_0^t P_c(t) \omega_0 E_m \cos(\omega_0 t) dt + \\ &+ \int_0^t P_g(t) \operatorname{tg}(\varphi_1) \omega_0 E_m \sin(\omega_0 t) dt = \\ &= \frac{E_m P_1}{4} (\cos(\varphi_1) + \operatorname{tg}(\varphi_1) \sin(\varphi_1)) \times \\ &\times [1 - \cos(2\omega_0 t)] + \frac{E_m}{2} \times \\ &\times \sum_{k=3}^{\infty} \left[\frac{P_k}{(k-1)} (\cos(\varphi_k) - \operatorname{tg}(\varphi_1) \sin(\varphi_k)) \times \right. \\ &\times [1 - \cos((k-1)\omega_0 t)] + \frac{P_k}{(k+1)} (\cos(\varphi_k) + \\ &\left. + \operatorname{tg}(\varphi_1) \sin(\varphi_k)) [1 - \cos((k+1)\omega_0 t)] \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

Таким образом, электрическая энергия $W_c(t)$ исследуемого образца

$$W_c(t) = W_o(t) - W_E(t). \quad (15)$$

Синтезированная зависимость $W_c(P_c)$ показана на рис. 3 (кривая А). Используя координаты последовательно 10, 11, 12 и 13 точек зависимости $W_c(P_c)$, были определены величины коэффициентов выражения (1).

Зависимость величин коэффициентов a , b и c от количества N координат точек приведена в табл. 1.

Зависимость $W_c(P_c)$, построенная согласно выражению (1) с использованием 13 членов разложения, показана на рис. 3 (кривая В).

Кривые А и В практически полностью совпадают, исключая область малых значений величин электрического поля $E(t)$. По всей видимости,

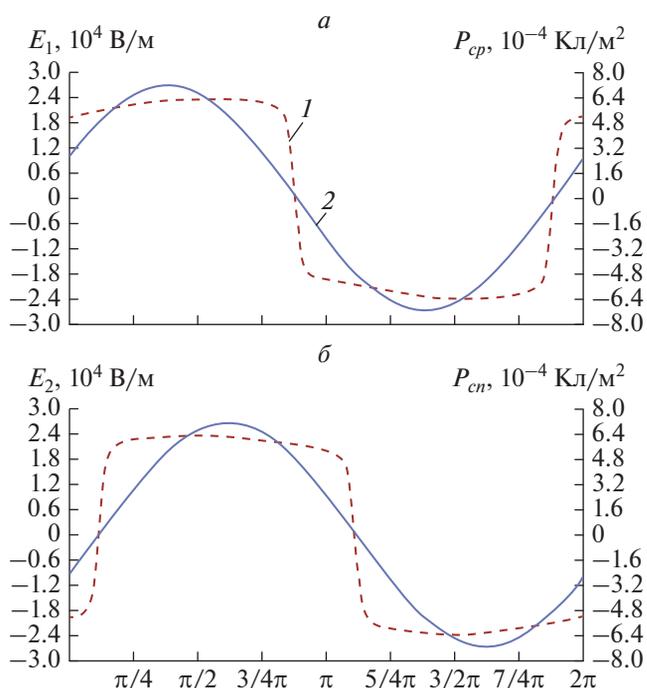


Рис. 2. Зависимости поляризации и напряженности электрического поля “положительного” и “отрицательного” доменов от нормированного времени $\omega_0 t$: а – P_{cp} (кривая 1), E_1 (кривая 2); б – P_{cn} (кривая 1), E_2 (кривая 2).

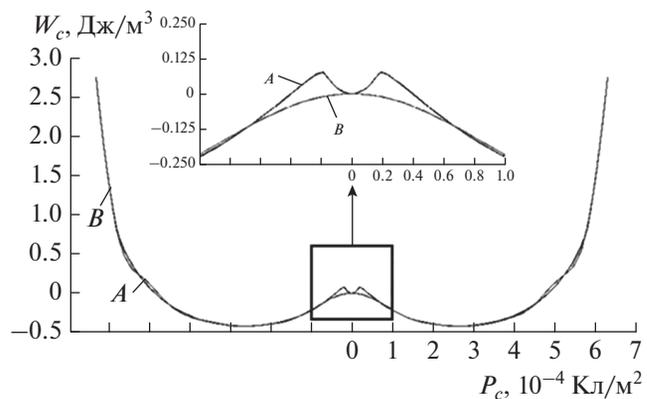


Рис. 3. Зависимости электрической энергии W_c единицы объема исследуемого образца от его поляризации P_c , построенные с использованием метода гармонического анализа (кривая А) и разложения в ряд по поляризации, ограничиваясь членами до двадцать шестой степени (кривая В).

для более полного совпадения кривых А и В в области малых значений величин поля $E(t)$ необходимо использовать большее количество членов разложения выражения (1). Качественно аналогичные результаты были получены и на других исследуемых образцах группы A_2BX_4 (K_2ZnCl_4 , $(NH_4)_2ZnCl_4$, $(NH_4)_2ZnBr_4$).

Таблица 1. Зависимость величин коэффициентов a , b и c от количества N координат точек

N	a	b	c
10	$-1.268 \cdot 10^8$	$2.016 \cdot 10^{16}$	$-1.127 \cdot 10^{24}$
11	$-1.274 \cdot 10^8$	$2.059 \cdot 10^{16}$	$-1.290 \cdot 10^{24}$
12	$-1.288 \cdot 10^8$	$2.154 \cdot 10^{16}$	$-1.32 \cdot 10^{24}$
13	$-1.291 \cdot 10^8$	$2.175 \cdot 10^{16}$	$-1.35 \cdot 10^{24}$

В теории Ланда–Гинзбурга–Девоншира считается, что в окрестности точки Кюри T_C коэффициент a изменяется с температурой:

$$a = a_0(T - T_0). \quad (16)$$

Предполагается, что a_0 и c положительны для всех известных сегнетоэлектриков [11, 12], а род фазового перехода определяется коэффициентом b .

Согласно результатам экспериментов настоящей работы, коэффициент c отрицателен для всех исследуемых образцов. Этот факт может быть следствием одновременного проявления регистрации особенностей свойств переходов первого и второго рода (малый скачок поляризации и увеличение ее с уменьшением температуры). Возможно данный факт связан с особенностями измерения коэффициентов a , b и c в динамическом режиме.

Учитывая динамические особенности измерения поляризации, имеем

$$\frac{d(W_c)}{dP_c} = E_m \sin \omega t + E_{cb}(t), \quad (17)$$

где

$$E_{cb}(t) = \operatorname{tg}(\varphi_1) E_m \cos \omega_0 t \frac{J_g(t)}{J_c(t)}. \quad (18)$$

Результаты экспериментов для всех исследуемых образцов кристаллов группы A_2BX_4 (Rb_2ZnCl_4 , K_2ZnCl_4 , $(NH_4)_2ZnCl_4$, $(NH_4)_2ZnBr_4$) подтверждают, что

$$aP_c(t) + P_c^3(t) + P_c^5(t) + \dots - E_{cb}(t) = E_m \sin \omega_0 t. \quad (19)$$

На основании результатов экспериментов исследуемых образцов кристаллов группы A_2BX_4 можно сделать следующие выводы:

1) увеличение чувствительности измерительной аппаратуры и числа регистрируемых гармоник по сравнению с возможностями предыдущей установки позволило обнаружить локальный минимум зависимостей $W_c(P_c)$ в момент $P_c = 0$;

2) зависимости $W_c(P_c)$, построенные методом гармонического анализа и восстановленные согласно выражению (1), практически совпадают, если учитывать не менее 13 коэффициентов в разложении W_c по четным степеням P_c ;

3) обнаружен разный знак при коэффициенте c в выражении (1), полученном экспериментально и предполагаемом из ЛГД-теории;

4) при аппроксимации зависимости $E(P_c)$ нужно учитывать инерционные свойства исследуемого образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатенко В.В., Кудряш В.И., Прасолов Б.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 10. С. 1394; *Gorbatenko V.V., Kudryash V.I., Prasolov B.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. № 10. P. 1313.
2. Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н., Кудряш В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 9. С. 1294; *Gorbatenko V.V., Kudryash V.I., Prasolov B.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. № 9. P. 1240.
3. Харкевич А.А. Спектры и анализ. М.: ГИФМЛ, 1962. 236 с.
4. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 486 с.
5. Devonshire A.F. // Adv. Phys. 1954. V. 3. P. 85.
6. Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков (современный взгляд). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. С. 89.
7. Гриднев С.А., Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н. // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 106.
8. Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Горбатенко В.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2171.
9. Prasolov B.N., Gorbatenko V.V., Safonova I.A. // Ferroelectrics. 1996. V. 186. P. 231.
10. Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н., Горбатенко С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 3. С. 280; *Gorbatenko V.V., Prasolov B.N., Gorbatenko S.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 3. P. 280.
11. Fatuzzo E., Mertz W.M. Ferroelectricity. Amsterdam, 1967. 289 p.
12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.