

06
Нелинейный диэлектрический отклик в смешанном кристалле $K_{0.91}(NH_4)_{0.09}H_2PO_4$

© Л.Н. Коротков¹, Т.Н. Короткова²

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия

E-mail: l_korotkov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2012 г.)

Изучено влияние постоянного смещающего и переменного электрических полей на диэлектрический отклик монокристалла $K_{0.91}(NH_4)_{0.09}H_2PO_4$ в окрестностях температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_C . Ниже T_C нелинейный отклик преимущественно обусловлен доменным механизмом. Это, в частности, подтверждается наблюдением хаотических колебаний в содержащей исследуемый образец в качестве конденсатора C последовательной RLC -цепи, возбуждаемой синусоидальным напряжением. Вблизи температуры Кюри обнаружены особенности поведения диэлектрической нелинейности, объясняемые возникновением промежуточного гетерофазного состояния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-02-90435-укр-ф-а).

1. Введение

Известно [1], что в смешанных кристаллах сегнето-антисегнетоэлектрика дигидрофосфата калия–аммония $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($KADP$ - $x\%$) с концентрацией аммония, лежащей в интервале $0 \leq x \leq x_F \cong 0.2$, реализуется сегнетоэлектрический (СЭ), а в кристаллах, принадлежащих концентрационному интервалу $0.70 \leq x \leq 1.0$, — антисегнетоэлектрический фазовый переход. Смешанные кристаллы промежуточных концентраций $0.20 \leq x \leq 0.70$ демонстрируют стеклоподобное поведение при низких температурах. Наряду с этим обнаружено, что в составах с концентрацией x , близкой к граничной x_F , в пределах определенного интервала температур имеет место сосуществование СЭ и стеклоподобной фаз [2]. Причины, вызывающие такое сосуществование, в настоящее время обсуждаются [3–8]. Предполагается, в частности, что оно может возникнуть вследствие действия случайных электрических и упругих полей, которые случайным образом ориентируют полярные области в СЭ кристалле [3]. Результаты вычислений [4], выполненные на основе модели „случайных полей“ [3], предсказывают качественно различное поведение нелинейной диэлектрической проницаемости для СЭ, стеклоподобного и смешанного состояний.

В кристаллах типа $KADP$ естественно ожидать возникновения случайных полей вследствие неэквивалентных замен ионов K^+ группами $(NH_4)^+$ [5,6]. Однако до сих пор предполагалось, что влияние случайных полей становится существенным только в составах с концентрацией аммония $x \geq 0.13$, когда преодолевается перколяционный порог и образуется непрерывная сеть тетраэдров PO_4 , непосредственно взаимодействующих с аммонийными группами [9].

Цель данной работы — установить наличие случайных полей в смешанном кристалле $KADP$ -9 и их влияние на нелинейный диэлектрический отклик.

2. Эксперимент

Эксперименты проводили с использованием монокристалла $KADP$ -9, в котором, согласно T - x -фазовой диаграмме [2], реализуется промежуточное смешанное состояние в окрестностях температуры СЭ фазового перехода (T_C). Для исследований были подготовлены 4 образца, из которых выбран один, характеризующийся наименьшим значением коэциативного поля, величину которого измеряли, используя схему Сойлера–Тауэра на частоте 0.1 Hz.

Образец имел форму прямоугольного параллелепипеда размером $\cong 6 \times 7 \times 0.7 \text{ mm}^3$. Серебряные электроды были нанесены на поверхности, перпендикулярные тетрагональной оси c кристалла, методом термического распыления в вакууме.

Измерения проводили в криостате, где температура изменялась от 80 до 293 K и контролировалась с погрешностью не более ± 0.1 K. Для изучения поведения нелинейной диэлектрической проницаемости на образец при $T > T_C$ в ходе охлаждения подавали постоянное электрическое поле (E_-), напряженностью 0–3.6 kV/cm, затем, не выключая напряжения, проводили измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) на частоте 1 kHz при непрерывном нагреве образца со скоростью ~ 1 K/min. Нелинейную диэлектрическую проницаемость находили как $\Delta\epsilon = [\Delta\epsilon(E_-) - \epsilon(E_- = 0)]/\epsilon(E_- = 0)$.

Наряду с этим для изучения диэлектрической нелинейности был использован метод, основанный на возбуждении хаотических колебаний в последовательном

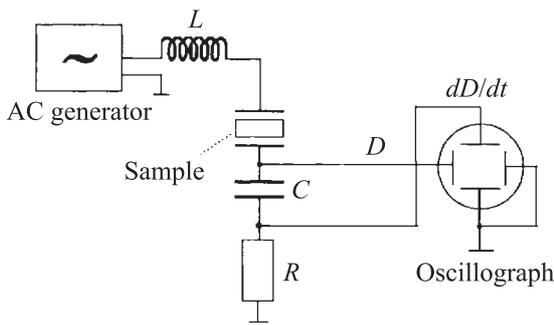


Рис. 1. Схема для наблюдения фазового портрета (зависимости $dD/dt = f(D)$) для последовательной RLC -электрической цепи.

RLC -контуре, где роль нелинейного конденсатора C играет образец исследуемого материала. Данный метод был предложен в работах [10,11], причем в [10] было показано, что ответственным за возникновение хаотического режима вынужденных колебаний являются случайные процессы зародышеобразования антипараллельных доменов в процессе переполяризации СЭ-кристаллов в сильных электрических полях. Этот процесс весьма чувствителен к полям различной природы [10–12], в том числе — внутренним случайным полям, индуцируемым дефектами кристаллической решетки [10,13].

Схема экспериментальной установки, заимствованная из работ [10–13], показана на рис. 1. В ее состав входит генератор синусоидального напряжения, нагруженный на последовательный RLC -колебательный контур. Контур содержит катушку индуктивности $L = 300$ мН, токовый резистор $R \approx 100 \Omega$ и образец исследуемого диэлектрика. Емкость конденсатора $C \approx 0.047 \mu F$, выполняющего функцию интегратора, существенно превышает емкость образца.

Данная установка позволяет отображать на экране осциллографа процесс переполяризации образца в виде фазового портрета, представленного в координатах $dD/dt - D$, где D — вектор электрической индукции.

При определенных значениях частоты и напряжения, подводимого к контуру, возможны ситуации, когда наблюдаются обычные линейные или нелинейные колебания, нелинейные колебания, характеризующиеся удвоением и n -кратным умножением периода колебаний, хаотические колебания. (Вопросы возникновения хаоса в детерминированных нелинейных системах подробно рассмотрены в монографиях, например [14,15]).

3. Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные при различных значениях смещающего электрического поля для образца исследуемого материала, показаны на рис. 2.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, наблюдаемая при отсутствии смещающего

поля $\varepsilon(T, E_{\pm} = 0)$, проходит через максимум в окрестностях температуры $T_C \approx 93.7$ К, несколько выше которого, около температуры $T_1 \approx 95.0$ К, наблюдается еще одна аномалия в виде излома.

В параэлектрической фазе зависимость $\varepsilon(T, E_{\pm} = 0)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса: $\varepsilon = \varepsilon_0 + C_{CW}/(T - \Theta)$, что проиллюстрировано на вставке к рис. 3. Здесь $\varepsilon_0 \approx 9$ — не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости, $C_{CW} \approx 3350$ К — константа, а $\Theta \approx 95.7$ К — температура Кюри–Вейсса.

В области температур существенно ниже температуры T_C смещающее поле E_{\pm} приводит к ослаблению диэлектрического отклика ($\Delta\varepsilon < 0$), подобно тому как

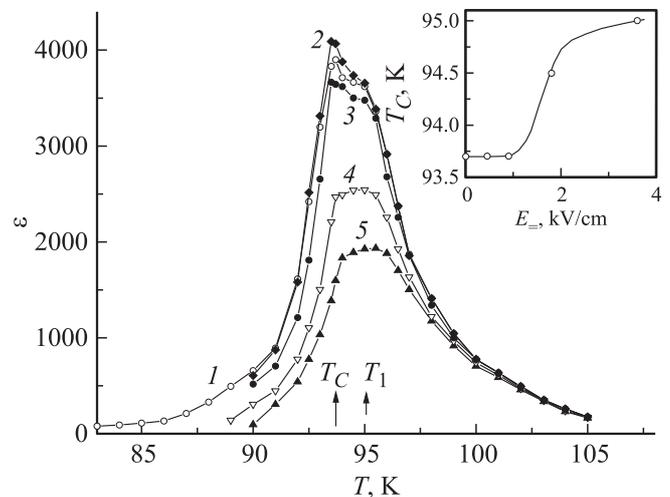


Рис. 2. Температурные зависимости ε при различных значениях электрического смещающего поля $E_{\pm} = 0$ (1), 0.45 (2), 0.90 (3), 1.80 (4) и 3.6 kV/cm (5). На вставке — зависимость температуры максимума ε от поля E_{\pm} .

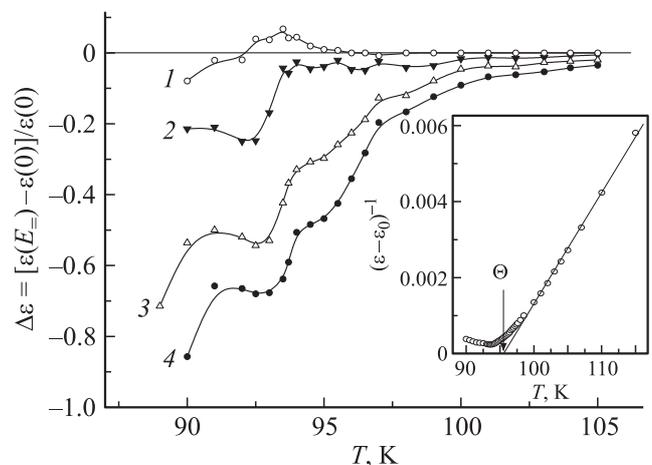


Рис. 3. Температурные зависимости нелинейной диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon = [\varepsilon(E_{\pm}) - \varepsilon(0)]/\varepsilon(0)$ при различных значениях поля $E_{\pm} = 0.45$ (1), 0.90 (2), 1.80 (3) и 3.6 kV/cm (4). На вставке — зависимость $(\varepsilon - \varepsilon_0)^{-1}$ от температуры.

это имеет место в кристалле KDP [16]. Это ослабление ϵ связывается с уменьшением суммарной площади доменных границ в кристалле после его охлаждения в присутствии электрического поля [17]. Вместе с тем в отличие от случая с кристаллом дигидрофосфата калия поляризация в „слабом“ поле $E_{\pm} \leq 0.45 \text{ kV/cm}$ приводит к увеличению ϵ и изменению знака диэлектрической нелинейности $\Delta\epsilon$ в интервале температур $T_1 - T_C$ (рис. 2 и 3). Поля большей напряженности ($E_{\pm} \geq 1.8 \text{ kV/cm}$) вызывают заметное подавление диэлектрического отклика, приводят к уменьшению, размытию максимума ϵ и смещению его в высокотемпературном направлении (рис. 2 и вставка к рис. 2).

Следует отметить, что рост ϵ под действием „слабого“ поля E_{\pm} может наблюдаться для СЭ с фазовым переходом первого рода при температурах, слегка превышающих T_C [18]. При этом феноменологическая теория СЭ предсказывает смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости, пропорциональное приложенному полю в направлении высоких температур. В нашем случае зависимость $T_C(E_{\pm})$ имеет качественно иной вид (вставка к рис. 2). Поля напряженностью менее 0.9 kV/cm не влияют на положение максимума диэлектрической проницаемости. В интервале значений смещающего поля $1.4 \text{ kV/cm} \leq E_{\pm} \leq 2 \text{ kV/cm}$ наблюдается быстрое повышение T_C , которое замедляется при $E_{\pm} \geq 1.8 \text{ kV/cm}$. Именно такое поведение $T_C(E_{\pm})$ предсказывается феноменологической моделью [19], рассматривающей сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода в одноосном СЭ с дефектами типа „случайное поле“.

Таким образом, представленные выше экспериментальные результаты показывают, что фазовый переход в исследуемом материале протекает в присутствии источников „случайных полей“, которые в некотором интервале температур в окрестностях T_C случайным образом ориентируют полярные области в кристалле в качественном соответствии со сценарием, предложенном в работе [3].

Можно предположить, что ориентированные случайным образом микроскопические полярные области возникают ниже температуры Кюри–Вейсса ($\Theta \approx 95.7 \text{ K}$),

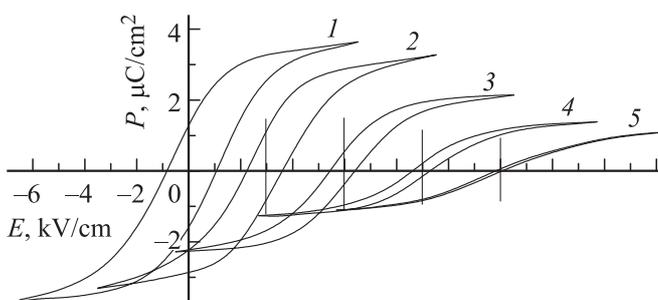


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса для образца монокристалла KADP-9 на частоте 0.1 Hz при температурах 80 (1), 85 (2), 90 (3), 94 (4) и 95 K (5).

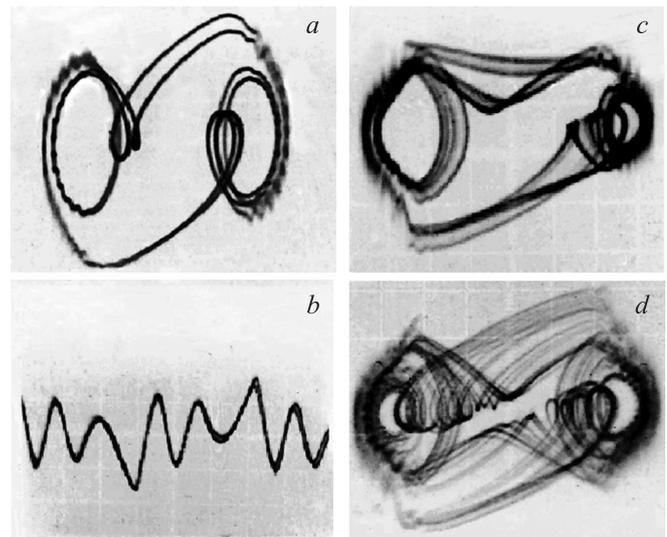


Рис. 5. Фазовые портреты электрических колебаний в контуре с кристаллом KADP-9 (a, c и d) и временная зависимость тока в контуре (b) при температуре 90 K на частоте $2,73 \text{ кГц}$ при различных амплитудах возбуждающего поля: $0,94$ (a и b), $0,96$ (c) и $1,09 \text{ kV/cm}$ (d).

которая практически совпадает с T_1 , а формирование макроскопических полярных областей (сегнетоэлектрических доменов) происходит ниже T_C . Действительно, результаты исследования $P-E$ -петель диэлектрического гистерезиса, полученные для данного образца (рис. 4) свидетельствуют об исчезновении остаточной поляризации около $T_1 \approx 95.0 \text{ K}$.

Изучение диэлектрической нелинейности кристалла KADP-9 методом возбуждения хаотических колебаний в RLC -контуре показало (рис. 5), что удвоение периода колебаний и переход к динамическому хаосу имеет место только при температурах ниже 91 K . Наблюдаемые фазовые портреты аналогичны полученным в работе [20] для номинально чистого кристалла KDP. При напряженности возбуждающего поля, подаваемого на кристалл, приблизительно в 2 раза превышающего коэрцитивное, происходит удвоение периода колебаний (рис. 5, a и b). При дальнейшем увеличении амплитуды переменного электрического поля происходит n -кратное умножение периода (рис. 5, c) и переход к хаотическим колебаниям (рис. 5, d).

Результаты данного эксперимента свидетельствуют о том, что процессы переключения в рассматриваемом материале при температурах существенно ниже T_C аналогичны процессам переключения, наблюдаемым в дигидрофосфате калия [20]. Вместе с тем в отличие от случая с KDP, где возможность наблюдения хаотических колебаний сохраняется вплоть до температуры Кюри, в рассматриваемом материале режим хаотических колебаний становится недостижимым при температурах приблизительно на 2 K ниже температуры T_C .

Авторы работы [10] исследовали условия возникновения детерминированного хаоса в номинально чистых монокристаллах триглицинсульфата и кристаллах, легированных хромом (Cr^{3+}) и L , α -аланином. В случае образцов, содержащих примесь, они обнаружили, как и в случае, описанном выше, исчезновение хаотических колебаний в СЭ-фазе при температурах несколько ниже T_C . Это исчезновение связывается с действием смещающих полей, индуцируемых примесными атомами, „консервирующих“ антипараллельные домены. В этой ситуации преимущественно происходит рост уже существующих зародышей без „массового“ зарождения новых, случайный характер которого и ответственен за возникновение хаотических колебаний.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что случайные поля, обусловленные неэквивалентными замещениями ионов K^+ ионами $(NH_4)^+$ в смешанных кристаллах типа KADP, исключают процесс спонтанного зародышеобразования, носящий случайный характер.

4. Заключение

Сравнение полученных в эксперименте зависимостей $\Delta\epsilon(T, E_-)$ и $T_C(E_-)$ с аналогичными зависимостями, наблюдаемыми для СЭ-составов KADP с большей концентрацией аммония [16], выявляет их качественное сходство. Вместе с тем интервалы температур и электрических полей E_- , при которых кривые $\Delta\epsilon(T, E_-)$ и $T_C(E_-)$ демонстрируют „аномальное“ поведение в случае кристалла KADP-9 существенно уже, чем в СЭ-составах с более высокой концентрацией x . В рамках модели „случайных полей“ [3,4] полученные результаты на качественном уровне объясняются возникновением смешанного состояния, характеризующегося присутствием случайно ориентированных полярных областей в области температур, приблизительно соответствующем интервалу $T_1 - T_C$. (Температура T_1 соответствует появлению случайно ориентированных полярных областей, а T_C — формированию макроскопического полярного состояния.)

Установлено, что в электрической RLC-цепи, содержащей в качестве нелинейной емкости образец смешанного кристалла сегнето-антисегнетоэлектрика KADP-9, возможно возбуждение хаотических колебаний в СЭ-фазе при температурах несколько ниже T_C . В области температур, соответствующих параэлектрической фазе, и в области смешанного состояния хаотический режим осцилляций в условиях эксперимента не наблюдался. Это подтверждает выводы работ [10,12,20] о доменной природе хаоса в СЭ-кристаллах.

Результаты эксперимента показали, что метод, основанный на возбуждении хаотических колебаний в RLC-цепи, может быть использован для изучения природы диэлектрической нелинейности в СЭ-кристаллах типа KADP. Проведенные исследования выявили его высокую

чувствительность к присутствию дефектов типа „случайное поле“ и показали, что он может быть использован для уточнения $T-x$ -фазовой диаграммы системы KADP и родственных систем.

Список литературы

- [1] S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, S.P. Rogova, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosyuk. *Ferroelectrics Lett.* **13**, 67 (1991).
- [2] Л.Н. Коротков, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **49**, 920 (2004).
- [3] M.D. Glinchuk, R. Fari. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 6985 (1996).
- [4] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 11 081 (1998).
- [5] R. Blinc, R. Pirc, B. Tadic, J. Dolinsek. *Ferroelectrics* **78**, 27 (1988).
- [6] I.M. Smolyaninov, M.D. Glinchuk. *Ferroelectrics* **156**, 267 (1994).
- [7] S. Sorokov, R. Levitskii, A. Vdovych. *Ferroelectrics* **379**, 101 (2009).
- [8] S. Sorokov, R. Levitskii, A. Vdovych, L. Korotkov. *Ferroelectrics* **397**, 43 (2010).
- [9] E. Courtens. *J. Phys. Lett.* **43**, L199 (1982).
- [10] С.Н. Дрождин, Л.Н. Камышева. *ФТТ* **34**, 2797 (1992).
- [11] M. Diestelhorst. *Cond. Matter Phys.* **6**, 189 (2003).
- [12] S.A. Gridnev, K.S. Drozhdin, V.V. Smykov. *Phys. Status Solidi B* **214**, R7 (1999).
- [13] А.Ю. Щекотов, С.Н. Дрождин. *ФТТ* **40**, 716 (1998).
- [14] В.С. Анищенко. *Сложные колебания в простых системах*. Наука, М. (1990). 311 с.
- [15] Г. Шустер. *Детерминированный хаос*. Мир, М. (1988). 320 с.
- [16] L.N. Korotkov. *Phys. Status Solidi B* **222**, R1 (2000).
- [17] А.С. Сидоркин. *Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах*. Физматлит, М. (2000). 240 с.
- [18] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1980). 736 с.
- [19] С.Н. Дороговцев. *ФТТ* **24**, 1661 (1982).
- [20] S.N. Drozhdin, L.N. Kamysheva, O.M. Golitsyna. *Ferroelectrics* **172**, 119 (1996).