

МЕТОД НЕЛИНЕЙНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В СЛУЧАЕ СИЛЬНЫХ ПОЛЕЙ

© 2014 А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, А.А. Антонов, С.В. Барышников

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 07.04.2014

В работе рассматривается теория метода нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС) в случае слабых и сильных полей. Теоретически и экспериментально показано, что в случае полей, больше коэрцитивного, метод НДС позволяет получить зависимость $P_s(T)$ для сегнетоэлектриков первого и второго рода.

Ключевые слова: нелинейная диэлектрическая спектроскопия, сегнетоэлектрики, фазовые переходы, спонтанная поляризация.

1. ВВЕДЕНИЕ

Основными свойствами сегнетоэлектриков, благодаря которым они используются в технике, являются наличие спонтанной поляризации P_s , большая диэлектрическая проницаемость ϵ , зависимость ϵ и P_s от напряженности электрического поля E . Одним из наиболее чувствительных методов исследования $\epsilon(E, T)$ и $P_s(E, T)$ является метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), который позволяет достаточно полно исследовать сегнетоэлектрические фазовые переходы. Суть метода НДС заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков. Анализируя зависимость гармоник от температуры, можно определять тип фазового перехода и рассчитывать коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга [1, 2]. Метод НДС также позволяет определять температуру исчезновения P_s , поэтому его удобно использовать для исследования как объёмных, так и наноструктурированных сегнетоэлектриков.

В настоящее время теоретически получены точные значения амплитуд высших гармоник для сегнетоэлектриков первого и второго рода в случае малых модулирующих полей ($E \ll E_c$) [3-5], однако отсутствует теория метода НДС для сильных полей ($E > E_c$). Сложность получения точного решения состоит в том, что для реального кристалла форма петли гистерезиса зависит от при-

Милинский Алексей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики.

E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Шацкая Юлия Алексеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информатики.

E-mail: shack4@mail.ru

Антонов Антон Анатольевич, аспирант кафедры физики. E-mail: pilgrim.a3@gmail.com

Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики.

E-mail: svbar2003@list.ru

месей, дефектов, частоты переключения P_s и т.д. Цель данной работы – экспериментальное определение температурной зависимости коэффициента третьей гармоники $\chi_{3\omega}$ для различных сегнетоэлектриков при модулирующих полях, больших коэрцитивного. В качестве объектов исследования были выбраны следующие вещества: сегнетоэлектрик второго рода триглицинсульфат – TGS; сегнетоэлектрик первого рода титанат бария – BaTiO₃; сегнетоэлектрик с двумя областями сегнетофазы тиомочевина – SC(NH₂)₂; антисегнетоэлектрик цирконат свинца – PbZrO₃. Выбор исследуемых веществ определялся тем, что в литературе имеются данные о температурной зависимости их спонтанной поляризации вблизи фазового перехода, а также с целью проверки применимости метода НДС для определения температурного хода P_s в различных сегнетоэлектриках.

2. ТЕОРИЯ

Для сегнетоэлектрика нелинейная поляризация или индукция выражается нечетным степенным рядом по напряженности поля

$$D = \epsilon_0 E + (P_s + \chi_1 E + \chi_3 E^3 + \chi_5 E^5 + \dots), \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация, коэффициент χ_1 обозначает линейную диэлектрическую восприимчивость, а χ_3 и χ_5 – диэлектрические восприимчивости третьего и пятого порядков, соответственно.

Согласно феноменологической теории Ландау-Гинзбурга, вклад в свободную энергию сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией P , может быть представлен в виде [6]

$$\Phi = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + (\text{grad} P)^2 - EP, \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_0),$$

где E – напряженность электрического поля, P – поляризация решетки, имеющая смысл параметра упорядочения, коэффициенты α , β и γ зависят от температуры T . Слагаемое $(gradP)^2$ описывает флуктуации поляризации, которые должны играть наиболее существенную роль в области температуры Кюри. Разложение (2) справедливо вблизи от точки перехода T_0 , причём при $\beta > 0$ и $\gamma \geq 0$ оно описывает фазовый переход второго рода, а при $\beta < 0$ и $\gamma > 0$ – переход первого рода.

Слабые поля. Для электрического поля много меньшего, чем коэрцитивное $E \ll E_c$, переключение поляризации не имеет места. Минимизируя свободную энергию (2), легко найти уравнение состояния в электрическом поле

$$E = P[\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4]. \quad (3)$$

Чтобы получить нелинейный вклад, необходимо найти производную по полю от диэлектрической восприимчивости χ , которая определяется из (3) дифференцированием по поляризации:

$$P = \chi E \quad \chi = \frac{dP}{dE} \quad \chi^{-1} = \frac{dE}{dP}, \quad (4)$$

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4.$$

Интересующая нас производная получается дифференцированием выражения, обратного к (4), то есть

$$\chi = \frac{dP}{dE} = \frac{1}{\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4}, \quad (5)$$

$$\frac{d\chi}{dE} = \frac{d\chi}{dP} \frac{dP}{dE} = -\chi^3 (6\beta P + 20\gamma P^3).$$

В (5) поляризация зависит от поля в соответствии с уравнением состояния (2), однако при малых полях поляризацию можно выразить в приближенном виде

$$P \approx P_s + E\chi, \quad (6)$$

где P_s отлична от нуля только в сегнетоэлектрической фазе. Учитывая (6), соотношение (5) примет вид

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3 [6\beta(P_s + E\chi) + 20\gamma(P_s + E\chi)^3]. \quad (7)$$

В случае нелинейных диэлектриков емкость образца является функцией напряжения. Принимая это во внимание, емкостная компонента тока через образец может быть представлена в виде [5]

$$I_c = \frac{d(CU)}{dt} = C_0 \frac{dU}{dt} + 2U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt}, \quad (8)$$

где $C_0 = C(U = 0)$. Последнее слагаемое отражает нелинейный вклад и проявляется в возникнове-

нии гармоник. Нелинейный вклад в ток через образец, будет определяться соотношением

$$I_{нелин} = \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \frac{d\chi}{dE}, \quad (9)$$

где S и h – площадь и толщина образца, соответственно. Если поле изменяется по гармоническому закону $E = E_0 \sin(\omega t)$, то выражение (9) с учетом (8) примет вид

$$I_{нелин} = -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) 6\beta P_s \chi^3 + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 6\beta E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma P_s^3 \chi^3 \sin(2\omega t) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s^2 E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{4} (2\sin(2\omega t) - \sin(4\omega t)) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma E_0^3 \chi^6 \frac{1}{8} (2\cos(\omega t) - 3\cos(3\omega t) + \cos(5\omega t))].$$

Группируя токи, соответствующие высшим гармоникам ($2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots$), получим

$$I_{2\omega} = -2[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \{\chi^3 (3\beta P_s + 10\gamma P_s^3) + 15\gamma P_s \chi^5 \frac{U_0^2}{h^2}\}], \quad (10)$$

$$I_{3\omega} = 3\chi^4 \omega S \frac{U_0^3}{h^3} \cos(3\omega t) \{\beta + 10\gamma P_s^2\} + \frac{15}{2} \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \gamma \chi^6 \cos(3\omega t), \quad (11)$$

$$I_{4\omega} = 15\omega S \frac{U_0^4}{h^4} \gamma P_s \chi^5 \sin(4\omega t), \quad (12)$$

$$I_{5\omega} = -\frac{5}{2} \gamma \chi^6 \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \cos(5\omega t). \quad (13)$$

Сильные поля. Для случая полей, больших коэрцитивного, в разложении (6) нельзя пренебрегать старшими членами и необходимо учитывать переключение спонтанной поляризации P_s , т.е. $dP_s/dt \neq 0$. Ток через образец в случае гармонического поля будет определяться токовой петлей гистерезиса.

Из теории гармонического анализа известно, что любой сигнал, выраженный функцией от времени, можно представить в виде суммы гармонических составляющих, отличающихся друг от друга амплитудой, частотой и начальной фазой. В случае периодической функции $j(t)$ с периодом T её спектр состоит из бесконечного числа гармонических составляющих, частоты которых равны $n\omega$, где $\omega = 2\pi/T$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Амплитуды спектральных составляющих являются в этом случае коэффициентами ряда Фурье [7]

$$j(t) = \frac{j_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} j_n \cos(n\omega t - \varphi_n), \quad (14)$$

где j_0 – плотность тока на нулевой частоте, j_n – амплитуда n -ной гармоники тока.

$$j_0 = \frac{2}{T} \int_0^T j(t) dt, \quad j_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}, \quad \text{tg}\varphi = \frac{b_n}{a_n}, \quad (15)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T j(t) \cos(n\omega t) dt, \quad b_n = \frac{2}{T} \int_0^T j(t) \sin(n\omega t) dt.$$

Если переключение поляризации аппроксимировать прямоугольными импульсами, то амплитуда гармоник будет определяться выражением

$$j_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2} = \frac{2j_{\max}}{\pi n} \left| \sin\left(\frac{n\omega t_u}{2}\right) \right|, \quad (16)$$

где j_{\max} – амплитуда токовых импульсов, определяемая величиной спонтанной поляризации P_s , формой петли гистерезиса и временем переключения P_s .

Согласно соотношению (16), амплитуды гармоник j_n будут периодически меняться, и уменьшаться с увеличением n , а амплитуды всех гармоник в сегнетофазе при больших полях ($E > E_c$) будут пропорциональны спонтанной поляризации P_s . Если положить, что длительность импульса $t_u \approx T/2$, то из (16) следует, что максимум амплитуды будет приходиться на третью гармонику.

3. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка для исследований температурных зависимостей амплитуд высших гармоник включала в себя генератор с максимальным выходным напряжением 10 В и повышающий трансформатор с коэффициентом трансформации 20. При исследовании на образцы подавалось поле напряженностью 2000 В/см. Сигнал кратных гармоник снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил ком-

пьютер с 24-разрядным АЦП ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. Для проведения измерений была выбрана частота 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы. Более подробное описание установки приведено в [8]. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы. Скорость изменения температуры была не более 1 К/мин. Точность определения температуры составляла около 0.2 К.

Триглицинсульфат. Триглицинсульфат представляет собой классический сегнетоэлектрик с фазовым переходом второго рода и уже в течение долгого времени является объектом активных теоретических и экспериментальных исследований. Выше температуры Кюри ($T_c = 322$ К) кристалл TGS имеет моноклинную симметрию и принадлежит к центросимметричному классу $2/m$. Ниже T_c кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы (зеркальная плоскость исчезает). Полярная ось лежит вдоль моноклинной оси 2-го порядка. Одна элементарная ячейка кристалла TGS содержит более 100 атомов. Структура TGS сложна и представляет собой сетку молекул глицина $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ и тетраэдров SO_4 , связанных между собой водородными связями типа О-Н...О и N-Н [9].

На рис.1 представлены результаты исследования монокристалла TGS в температурном ин-

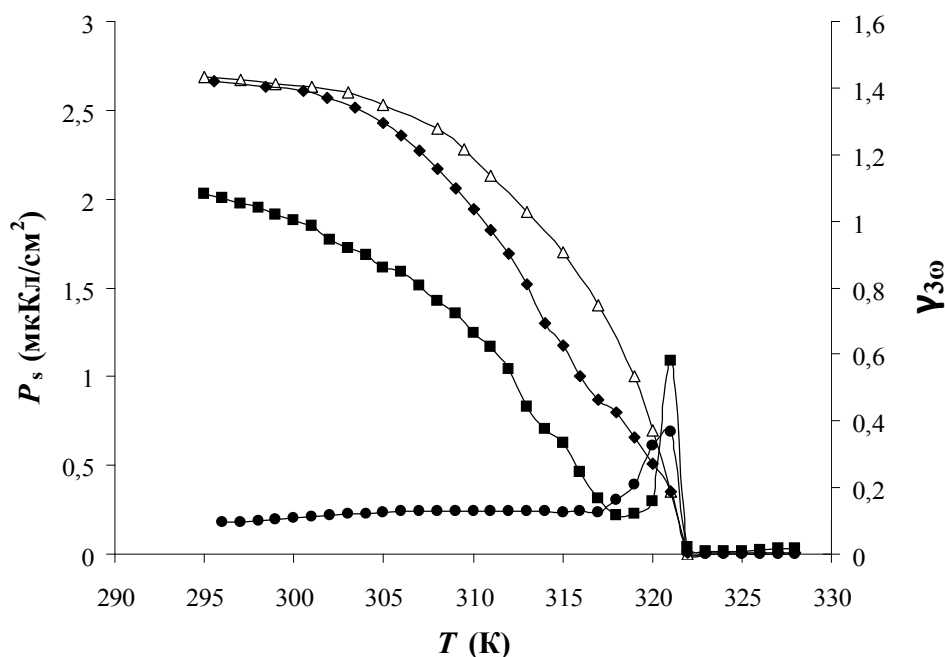


Рис. 1. Температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для монокристалла TGS для разных величин приложенного поля: $E \ll E_c$ (круги), $E \approx E_c$ (квадраты), $E > E_c$ (ромбы) в сравнении с зависимостью $P_s(T)$ [9] (треугольники)

тервале от 293 К до 333 К для разных полей. Измерения при разных значениях напряженности электрического поля проводились с целью показать, что результаты метода НДС, в частности форма кривой $\gamma_{3\omega}(T)$ зависит от того, при каком поле получена кривая.

В [3] были получены соотношения для ϵ_3 через коэффициенты Ландау-Гинзбурга для фазового перехода второго рода

$$\epsilon_3 = -\chi^4 (\beta \epsilon_0 - 18\chi\beta^2 P_s^2 \epsilon_0^2). \quad (17)$$

Используя выражение для спонтанной поляризации через коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга, можно получить, что $\epsilon_3 = 8\beta\chi^4 \epsilon_0$ ниже фазового перехода и $\epsilon_3 = -\beta\chi^4 \epsilon_0$ выше фазового перехода. Выражение (17) показывает, что модуль амплитуды третьей гармоники должен возрастать при приближении к фазовому переходу со стороны сегнетофазы и обращаться в ноль при переходе.

Проведенные исследования показали, что для монокристалла TGS при приложении переменного поля ($E \ll E_c$) вдоль P_s максимум сигнала на основной частоте совпадает с температурой фазового перехода, а амплитуда третьей гармоники имеет максимум несколько ниже T_c (при 320-321 К) и обращается в ноль при $T_c = 322$ К (рис. 1). Такое поведение третьей гармоники в целом согласуется с выражением (17). При увеличении модулирующего поля амплитуда третьей гармоники сначала возрастает пропорциональна E , затем выходит на насыщение при $E \approx E_c$. С увеличением температуры $\gamma_{3\omega}$ монотонно убывает, но как в случае слабых полей имеет максимум перед фазовым переходом, обращаясь в ноль при 322 К (рис. 1).

Для поля $E > E_c$ приложенного вдоль P_s , амплитуда третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ монотонно уменьшается и обращается в ноль при T_c . Температурная зависимость $\gamma_{3\omega}$ достаточно хорошо согласуется с температурным ходом спонтанной поляризации P_s , что подтверждает теоретические результаты метода НДС в случае полей, больших коэрцитивного.

Титанат бария. В кристаллах BaTiO_3 наблюдаются три фазовых перехода типа смещения, сопровождающихся изменением структуры и свойств [10]. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и является примером многоосного сегнетоэлектрика. При температурах выше 393 К титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Ниже температуры перехода $T_c = 393$ К происходит фазовый переход, и до температуры 278 К BaTiO_3 является сегнетоэлектриком, имеющим

тетрагональную симметрию класса P4mm . При искажении формы кубической ячейки ниже 393 К скачком возникает спонтанная поляризация P_s , величина которой плавно нарастает от 18 мкКл/см² вблизи T_c до примерно 26 мкКл/см² при комнатной температуре. При температурах ниже 278 К происходит второй фазовый переход, кристалл становится ромбическим. В интервале температур от -343 К до -363 К титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этих температур имеет ромбоэдрическую структуру. При всех переходах имеет место температурный гистерезис [10].

На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для монокристалла BaTiO_3 в сравнении с теоретической зависимостью спонтанной поляризации монокристалла титаната бария

$$P_s = \sqrt{\frac{A(T_c - T)}{2B}}, \quad (18)$$

где T_c – температура Кюри, A и B – постоянные, определяемые эмпирически.

Из графика видно, что теоретическая зависимость (18) в пределах погрешности достаточно хорошо согласуется с температурным ходом $\gamma_{3\omega}$, полученным в ходе эксперимента. Это подтверждает предположение, что при полях, больших коэрцитивного, температурная зависимость амплитуды третьей гармоники около фазового перехода пропорциональна спонтанной поляризации P_s .

Тиомочевина. Кристаллы тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ обнаруживают сложную последовательность структурных фазовых переходов [11]. При комнатной температуре кристалл принадлежит к centrosymmetricной группе Pnma с параметрами ячейки $a = 7,65 \text{ \AA}$, $b = 8,53 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$ (фаза V). При понижении температуры между 202 К и 180 К появляется неполярная фаза (фаза IV). Между 180 К и 176 К формируется полярная фаза (фаза III) со значением спонтанной поляризации $P_s = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$. Между 176 К и 169 К неполярная фаза (фаза II) и ниже 169 К полярная фаза (фаза I) со спонтанной поляризацией вдоль оси a , равной $P_s = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ [11].

Для исследований методом НДС использовался монокристалл тиомочевины, выращенный при комнатной температуре из водного раствора. Результаты измерения температурного хода коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ вдоль сегнетоэлектрической оси a в сравнении с зависимостью $P_s(T)$ представлены на рис.3. Формы кривых достаточно хорошо согласуются между собой. В интервале температур 180 и 176 К коэффициент третьей гармоники имеет как и спонтанная поляризация аномалию, которая соответствует формированию сегнетоэлектрической

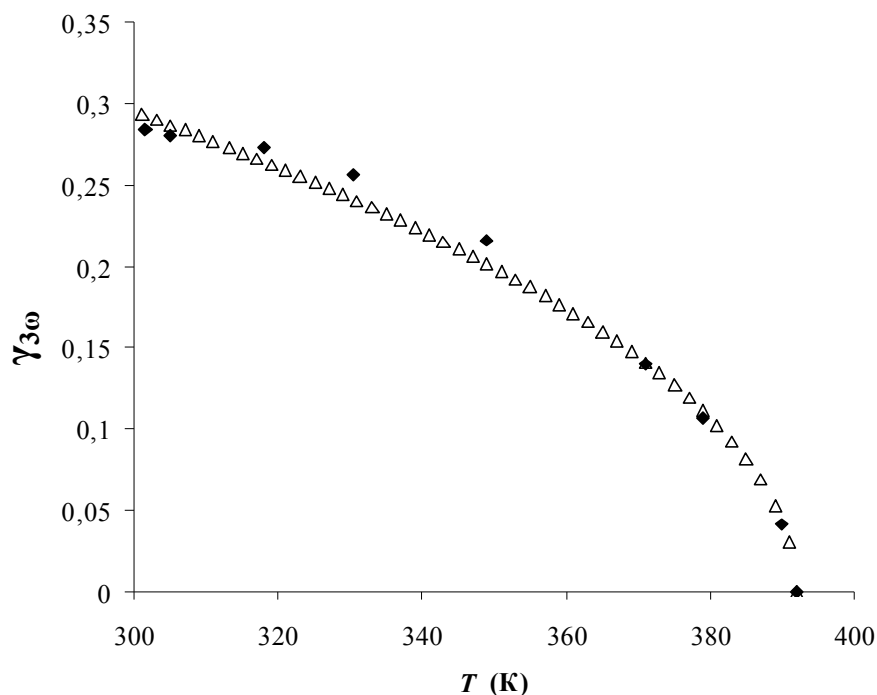


Рис. 2. Температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для монокристалла BaTiO_3 (треугольники) в сравнении с теоретической зависимостью (18) (ромбы)

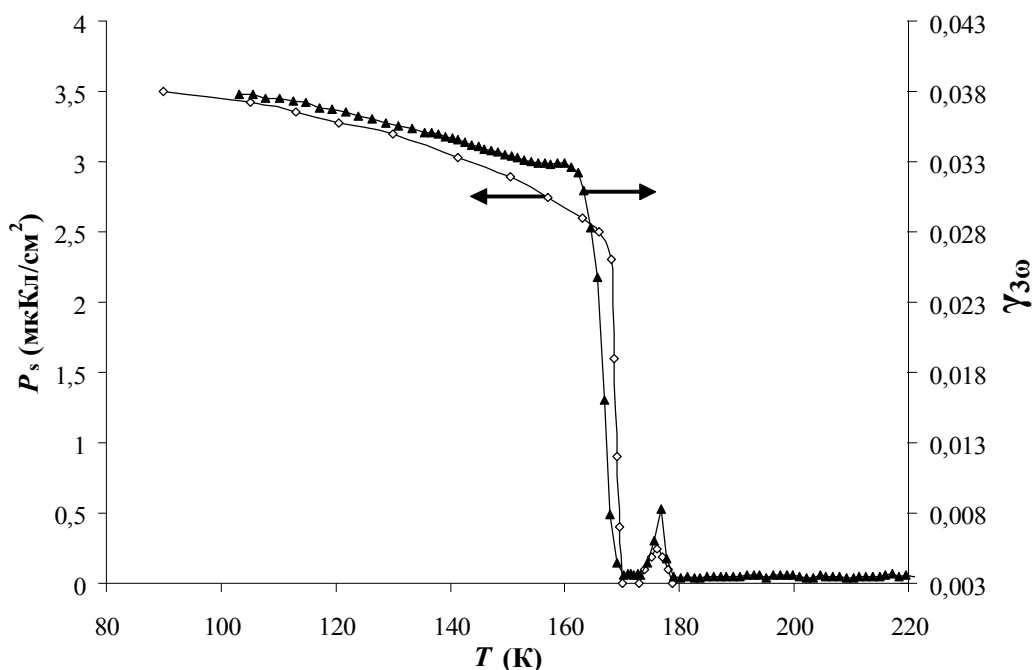


Рис. 3. Температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ вдоль сегнетоэлектрической оси a (треугольники) в сравнении с зависимостью $P_s(T)$ [11] (ромбы)

кой фазы III. Величина $\gamma_{3\omega}$ в этой температурной области значительно меньше, чем в фазе I, что связано со значением спонтанной поляризации в фазе I. Необходимо отметить, что аномалий коэффициента $\gamma_{3\omega}$ вдоль других осей монокристалла не наблюдалось, что связано с одноосностью монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

Цирконат свинца. Цирконат свинца

(PbZrO_3) является веществом, в котором впервые было открыто антисегнетоэлектрическое состояние [12] и он считается наиболее исследованным антисегнетоэлектриком. При высоких температурах PbZrO_3 обладает кубической структурой перовскита, при понижении температуры характеризуется четкой диэлектрической аномалией вблизи 503 К. Высокотемпературная

фаза является параэлектрической с диэлектрической проницаемостью, описываемой законом Кюри-Вейсса с константой Кюри $1,6 \cdot 10^5$ град и температурой Вейсса 463 К. В ранних экспериментальных работах на керамических образцах PbZrO_3 было установлено, что фазовый переход при 503 К является единственным при изменении температуры в слабом поле, и что приложение внешнего электрического поля ниже T_c индуцирует переход в ромбоэдрическую сегнетофазу. Это позволило предположить, что антисегнето- и сегнетоэлектрические фазы имеют почти равные свободные энергии, что хорошо согласуется с классической моделью антисегнетоэлектричества. В [13-15] было показано, что ромбоэдрическая сегнетофаза может быть стабильной ниже 503 К при слабых полях в узком промежуточном температурном интервале шириной 10-25 К. В связи с вышеизложенным перед нами стояла задача проверить возможности метода НДС для регистрации сегнетоэлектрического состояния в PbZrO_3 . В качестве объекта исследования были выбраны керамические образцы цирконата свинца.

На рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$, измеренные для разных величин приложенного поля. Результаты $\gamma_{3\omega}(T)$ указывают, что в температурной области 503-489 К величина коэффициента третьей гармоники имеет аномалию, связанную с возникновением спонтанной поляриза-

ции. Температурный интервал 503-489 К, в котором наблюдается аномалия, хорошо согласуется с литературными данными [13-15]. При увеличении напряженности модулирующего поля до значения, сравнимого с коэрцитивным, коэффициент $\gamma_{3\omega}$ выходит на насыщение. При дальнейшем

увеличении поля максимальное значение $\gamma_{3\omega}$ меняется слабо. Необходимо отметить, что при полях, напряженность которых выше 300 В/см, третья гармоника в антисегнетоэлектрической фазе имеет небольшую аномалию с максимумом коэффициента $\gamma_{3\omega}$ около 470-475 К. Очевидно, что метод генерации третьей гармоники позволяет уверенно регистрировать сегнетоэлектрическое состояние, возникающее в антисегнетоэлектриках. На вставке рис. 4 пунктирными линиями на кривой $\epsilon(T)$ показан температурный интервал сегнетоэлектрической фазы.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе теоретически и экспериментально показано, что в случае полей, больших коэрцитивного, метод НДС позволяет определить температурный ход спонтанной поляризации. Зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ около фазового перехода дает хорошее согласие с зависимостью спонтанной поляризации P_s от темпе-

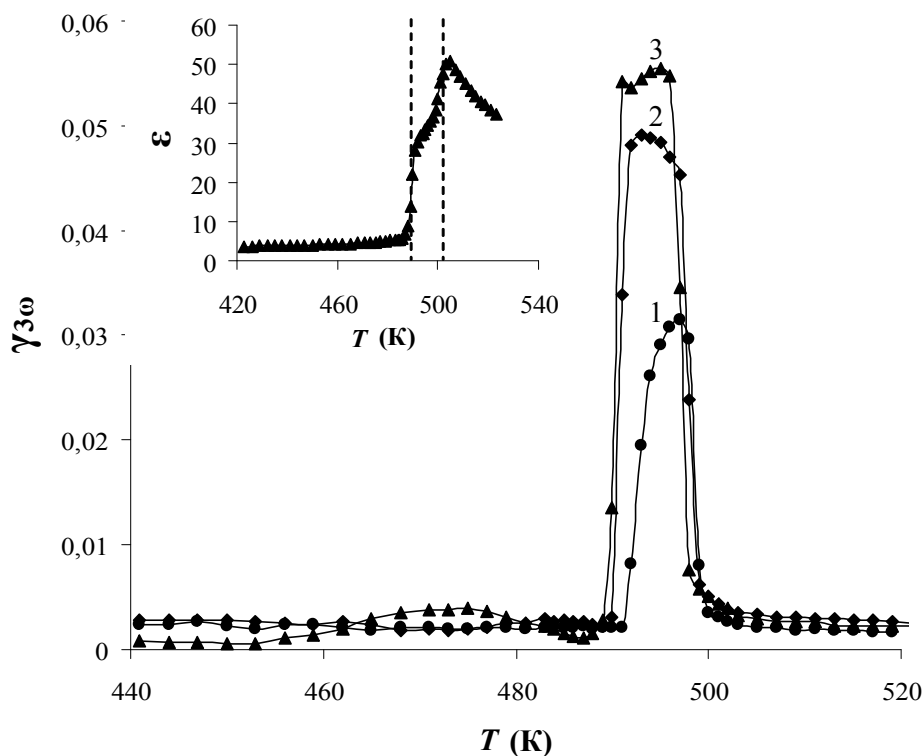


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ PbZrO_3 при напряженностях модулирующего поля 100 В/см (1), 200 В/см (2) и 400 В/см (3). На вставке показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ на частоте 100 кГц

ратуры для сегнетоэлектриков первого и второго рода. Результаты метода НДС для антисегнетоэлектрика PbZrO_3 показывают, что аномалия коэффициента $\gamma_{3\omega}$ наблюдается только в узком температурном интервале, соответствующем формированию промежуточной сегнетоэлектрической структуры. Аномалий коэффициента третьей гармоники в антисегнетоэлектрической фазе не наблюдалось.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2014/424).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei X., Yao X. Reversible dielectric nonlinearity and mechanism of electrical tunability for ferroelectric ceramics // Int. J. Mod. Phys. B. 2006. V.20. P. 2977-2998.
2. Nonlinear properties of barium titanate in the electric field range $0 \leq E \leq 5.5 \times 10^7$ V/m / I.N. Leont'ev, A. Leiderman, V.Yu. Topolov, O.E. Fesenko // Phys. Solid State. 2003. V.45. P. 1128-1130.
3. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // J. Appl. Phys. 1987. V.62. №8. P. 3339-3342.
4. Non-Linear Dielectric Response of Ferroelectrics, Relaxors and Dipolar Glasses / S. Miga, J. Dec, W. Kleemann // Ferroelectrics. Characterization and Modeling. 2011. V.53. P. 181-202.
5. Сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина меди / С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, Н.Н. Петухова, С.П. Палто // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т.70. Вып. 9. С. 625-631.
6. Гинзбург В.Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (несколько исторических замечаний) // УФН. – 2001. Т.171. №10. С. 1091-1097.
7. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. М.: Гардарики, 2002. 638 с.
8. Фазовые переходы в KNO_3 введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев // ФТТ, 2013. Т.55. №12. С.2439-2442.
9. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы [перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова]. М.: Мир, 1965. 555 с.
10. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. М.: Наука, 1971. 476 с.
11. G. J. Goldsmith and J. G. White. // J. Chem. Phys. 31, 1175 (1959).
12. Antiferroelectric structure of lead zirconate / E. Sawaguchi, H. Maniva, S. Hoshino // Phys. Rev. 1951. V.83. P. 1078.
13. Tenney V.J. High-temperature phase transition in PbZrO_3 // Journ. Amer. Ceram. Soc. 1966. V.49. P. 483-486.
14. Гульбо Л. О двух фазовых переходах в цирконате свинца // ФТТ. 1966. Т.8. С. 2469-2477.
15. Scott B.A. , Burns G. Crystal growth and observation of the ferroelectric phase of PbZrO_3 // Journ. Amer. Ceram. Soc. 1972. V.55. P. 331-333.

THE METHOD OF NONLINEAR DIELECTRIC SPECTROSCOPY FOR THE STUDY OF FERROELECTRICS IN STRONG FIELDS

© 2014 A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, A.A. Antonov, S.V. Baryshnikov

Blagoveshchensk State Pedagogical University

In this paper the theory of the nonlinear dielectric spectroscopy method in weak and strong fields is considered. It is theoretically and experimentally shown, that in case when fields are more coercive, the nonlinear dielectric spectroscopy method allows to obtain the dependence $P_3(T)$ for ferroelectrics of the first and second order transition.

Keywords: nonlinear dielectric spectroscopy, ferroelectric, phase transition, spontaneous polarization, harmonic distortion

Alexei Milinskiy, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Physics Department.

E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Julia Shatskaya, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Computer Science Department.

E-mail: shack4@mail.ru

Anton Antonov, Graduate Student at the Physics Department.

E-mail: pilgrim.a3@gmail.com

Sergey Baryshnikov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor at the Physics Department.

E-mail: svbar2003@list.ru