

# Сегнетоэлектрики

Комкин Михаил Б01-303

Тарасов Артем Б04-306

Вопрос по выбору  
Устный экзамен по общей физике



Физтех-школа радиотехники и компьютерных технологий  
Московский физико-технический институт  
Долгопрудный, 2024

# 1. Пьезо- и пирозлектрики

Природа диэлектриков удивительна и многогранна. Об этом свидетельствует широкое разнообразие различных типов диэлектриков (рис. ??), порой проявляющих аномальные электрические свойства. Одним из таких типов веществ являются *сегнетоэлектрики* — диэлектрики со спонтанной поляризацией.



Рис. 1: Типы диэлектриков

Прежде чем говорить непосредственно о сегнетоэлектриках, необходимо сказать несколько слов о более широких классах веществ, включающих в себя класс сегнетоэлектриков. В 1880 году братья Пьер и Жак Кюри открыли явление, названное *пьезоэффектом* (от др.-греч.  $\pi\epsilon\zeta\omega$  — давлению, сжимаю). Суть его заключается в том, что у некоторых ионных кристаллов кристаллические решетки построены так, что при деформации пьезоэлектрического образца вдоль некоторых направлений на его гранях (перпендикулярных направлению деформации) появляются противоположные электрические заряды. Такие направления называются полярными осями пьезоэлектрика, а обозначаются эти оси через  $X_1, X_2, \dots, X_i$ . В кристалле полярные оси соединяют противоположные его ребра (у кристалла  $\alpha$ -кварца, например, 3 таких оси). Если же кристалл обработан и из него изготовлена, к примеру, пластина, то осью  $X$  называется *пьезоось* (или *электрическая ось*), перпендикулярная тем граням пластины, между которыми необходимо получить разность потенциалов при деформации. Еще одно характерное направление называется оптической осью (обозначается через  $Z$ ). Поворот кристалла вокруг этой оси на любой угол не влияет на распространение света в кристалле. Вообще говоря, оптическая ось проходит через "вершины кристалла но в пластине из кристалла за оптическую ось принимается та, деформации вдоль которой не вызывают пьезоэффекта. Наконец, ось перпендику-

лярная осям  $X$  и  $Z$  — ось  $Y$  называется *механической осью*. Сжатие вдоль механической оси приводит к растяжению вдоль пьезооси, а растяжение вдоль механической оси приводит к сжатию вдоль пьезооси (поперечный пьезоэлектрический эффект). В первом приближении поляризация пьезоэлектрической пластинки вдоль оси определяется формулой

$$P_x = d(\tau_x - \tau_y),$$

где  $\tau_x$  и  $\tau_y$  — механические натяжения, действующие параллельно осям  $X$  и  $Y$ , а  $d$  — пьезоэлектрический модуль.

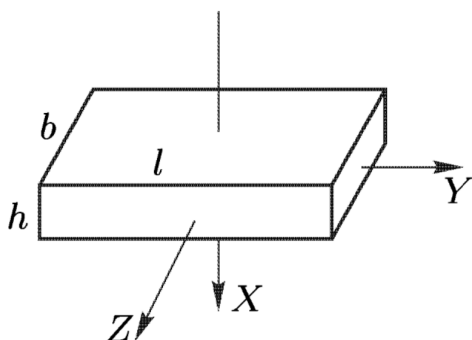


Рис. 2: Пластина из пьезоэлектрика

У некоторых пьезоэлектриков при нагревании кристаллическая решетка положительных ионов смещается относительно решетки отрицательных ионов таким образом, что кристалл оказывается электрически поляризованным даже в отсутствие электрического поля. Такая поляризация называется спонтанной, а вещества с такой поляризацией называются *пироэлектриками* (от др.-греч.  $\pi\theta\rho$  — огонь). Пироэлектрический эффект проявляется в трех "формах". Первичным или истинным пироэффектом называется поляризация кристалла при равномерном нагревании, т.е. в случае, когда температура всего нагреваемого образца одинакова (нет градиента температур).

Вторичным пироэффектом называется поляризация, возникающая при деформации кристалла в результате его нагревания. Третичным или ложным пироэффектом называется явление поляризации при неоднородном нагревании. Образующийся при таком нагревании градиент температур в кристалле вызывает появление неоднородных напряжений и деформаций.

## 2. Сегнетоэлектрики

Некоторые диэлектрические кристаллы являются пироэлектриками только в определенной области температур, называемой *полярной областью*. При выходе из этой температурной области эти кристаллы переходят в другие кристаллические модификации у которых спонтанная поляризация не наблюдается. Такие кристаллы называются сегнетоэлектриками. Название происходит от наименования виннокислого калий-нитрита (тартрата нитрита-калия:  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), который назван сегнетовой солью в честь французского аптекаря Пьера Сеньетта (фр. Pierre Seignette). Кристаллическая модификация в которой сегнетоэлектрик спонтанно поляризован, называется полярной фазой, а модификация, в которой поляризации нет — неполярной фазой.

Полярной осью сегнетоэлектрика называется прямая, параллельная вектору его спонтанной поляризации. Существуют сегнетоэлектрики с одной полярной осью (например, сегнетова соль) и с несколькими полярными осями (например, титанат бария).

Направление спонтанной поляризации сегнетоэлектриков, в отличие от пироэлектриков, может быть изменено на противоположное даже при слабом электрическом поле. При этом особенности изменения поляризации сегнетоэлектриков, находящихся

во внешнем поле таковы, что они по своим свойствам напоминают ферромагнетики. Из-за схожести этого и некоторых других свойств сегнетоэлектриков и ферромагнетиков сегнетоэлектрики часто называют ферроэлектриками.

Температура  $T_K$ , при которой сегнетоэлектрик переходит из полярной фазы в неполярную, называется, по аналогии с ферромагнетиками, диэлектрической точкой Кюри. У всех сегнетоэлектриков, кроме сегнетовой соли и изоморфных с ней соединений и некоторых других солей, есть одна точка Кюри. У перечисленных веществ точек Кюри две — верхняя  $T_B$  и нижняя  $T_H$ .

### 3. Структура сегнетоэлектриков

Рассмотрим структуру сегнетоэлектриков на примере двух имеющих самое простое строение.

#### Сегнетова соль

Рассмотрим сегнетоэлектрики на примере сегнетовой соли. Приведем схематичный рисунок (рис. 3).

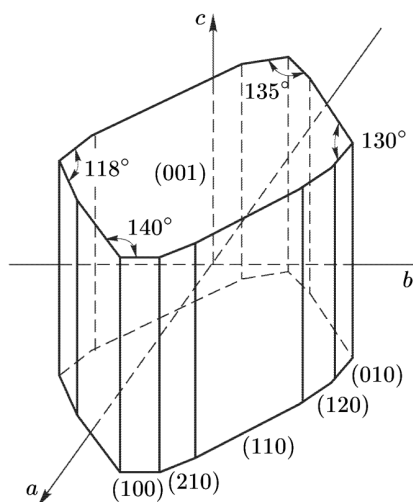


Рис. 3: Форма ромбического кристалла

Будем иллюстрировать поведение сегнетоэлектриков на примере сегнетовой соли и титаната бария. В неполярной фазе (при  $T < T_H$  и  $T > T_B$ ) кристаллы сегнетовой соли относятся к ромбической системе и являются пьезоэлектриками. Наиболее развиты и типичны грани (001), а также призматические грани (110). Менее развиты грани (210), (120), (010). Грани (100) в большинстве случаев очень малы или совсем отсутствуют. В полярной фазе сегнетова соль принадлежит к моноклинной системе, причем полярная ось  $a$  направлена параллельно исходной оси  $a$  ромбического кристалла. Аномальные диэлектрические свойства сегнетовой соли выражены максимально, когда поле  $E$  направлено по оси  $a$ . Аномалии не наблюдаются, когда направление  $E$  параллельно осям  $b$  и  $c$ .

#### Титанат бария

Теперь рассмотрим титанат бария.

В неполярной фазе выше  $120^\circ\text{C}$  это есть так называемая кубическая структура типа перовскита. Ввиду наличия центра симметрии титанат бария в неполярной фазе не обладает пьезоэлектрическими свойствами. В полярной области температур между точкой Кюри ( $120^\circ\text{C}$ ) и температурой  $5^\circ\text{C}$  кристаллы  $\text{BaTiO}_3$  имеют тетрагональную симметрию и становятся пьезоэлектрическими.

Фазовый переход при температуре  $120^\circ\text{C}$  сводится к тому, что одно из ребер кубической ячейки удлиняется и становится полярной тетрагональной осью симметрии, обозначаемой через  $c$ , два других ребра одинаково укорачиваются, переходя в тетрагональные оси, обозначаемые через  $a$ . Какое из ребер исходной кубической ячейки удлинится и перейдет в полярную ось  $c$  — дело случая.

Однако если в результате флуктуации возникнет какое-то случайное удлинение, то оно определит выделенное направление, вдоль которого и будет происходить даль-

нейшее удлинение. Поскольку все три ребра кубической ячейки эквивалентны, каждое из них может перейти в полярную ось. В тетрагональной фазе существует шесть возможных направлений спонтанной поляризации – по два взаимно противоположных направления вдоль ребер кубической ячейки.

Ниже  $5^\circ\text{C}$  титанат бария испытывает второе фазовое превращение. Получается новая сегнетоэлектрическая фаза, устойчивая между  $5$  и  $-90^\circ\text{C}$  и обладающая орторомбической симметрией. Элементарная ячейка может быть получена из исходной кубической ячейки, если ее растянуть вдоль диагонали одной из граней куба и сжать вдоль другой диагонали той же грани.

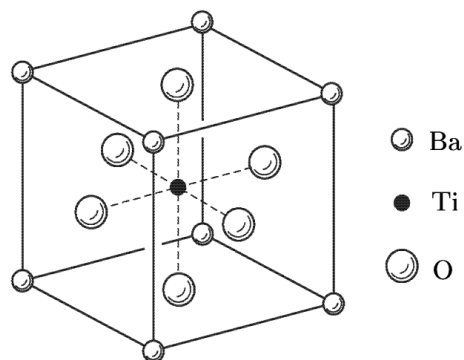


Рис. 4: Кристаллическая структура титаната бария

Растянутая диагональ служит полярной осью кристалла. Число граней и число их диагоналей – двенадцать. Однако эти диагонали попарно параллельны. Поэтому в орторомбической фазе существует двенадцать направлений, вдоль которых может ориентироваться вектор спонтанной поляризации кристалла.

При  $-90^\circ\text{C}$  происходит третий фазовый переход. Кристалл становится ромбоэдрическим с полярной осью вдоль одной из пространственных диагоналей куба, т.е. диагоналей, соединяющих его противоположные вершины. Так как исходная кубическая ячейка содержит четыре эквивалентных пространственных диагонали и каждой диагонали соответствуют два взаимно противоположных направления спонтанной поляризации, то в ромбоэдрической фазе существует восемь направлений, в которых может ориентироваться вектор спонтанной поляризации.

## 4. Поляризация сегнетоэлектриков

Рассмотрим поляризацию сегнетоэлектрика при наложении электрического поля. В полярной фазе она состоит из двух компонент: спонтанной поляризации  $P_c$ , которая от поля не зависит и индуцированной поляризации  $P_{\text{и}}$ . Для начала стоит отметить, что связь между поляризацией и полем относится не к полной, а только к индуцированной поляризации. Связь между  $P$  и  $E$ , в отличие от обычных диэлектриков нелинейна, поэтому обычные определения  $\epsilon$  и  $\alpha$  не применимы. Исключением являются слабые поля, в которых все же можно ограничиться линейным приближением

$$P = P_c + P_{\text{и}},$$

где  $P_{\text{и}} = \alpha E$ . В общем случае поляризуемость  $\alpha$  является тензором, но если поле  $E$  параллельно одной из трех главных осей тензора  $\alpha$ . В этом случае  $\alpha$  является скаляром и можно вычислить по формуле

$$\alpha = \frac{\partial P_{\text{и}}}{\partial E}$$

Диэлектрическая проницаемость:  $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$

## 5. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков

В полярной фазе значения диэлектрической проницаемости аномально велики, например для сегнетовой соли  $\epsilon \approx 10000$

В неполярной фазе сегнетоэлектрик ведет себя как обычный линейный диэлектрик, в котором поляризация пропорциональна электрическому полю. Однако поляризуемость  $\alpha$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  меняются с температурой. Вблизи точки Кюри имеет место закон Кюри-Вейсса:

$$\alpha = \frac{C}{T - T_0},$$

где  $C$  и  $T_0$  - постоянные, из которых  $T_0$  называется температурой Кюри-Вейсса (очень близка к температуре Кюри). В случае, если точек Кюри две, то в окрестности каждой из них в неполярной фазе выполняется закон Кюри-Вейсса, в нижней в форме:

$$\alpha = \frac{C'}{T - T_0},$$

Представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла сегнетовой соли вдоль полярной оси  $a$  и аналогичная кривая для титана бария. В орторомбической и тетрагональной фазах  $\epsilon$  измерена в тех же направлениях. В этих фазах кристалл разделяется на домены (см. ниже). С разделением на домены связано то обстоятельство, что кривые, снятые при возрастании и убывании электрического поля, в окрестности точек фазовых превращений не совпадают между собой.

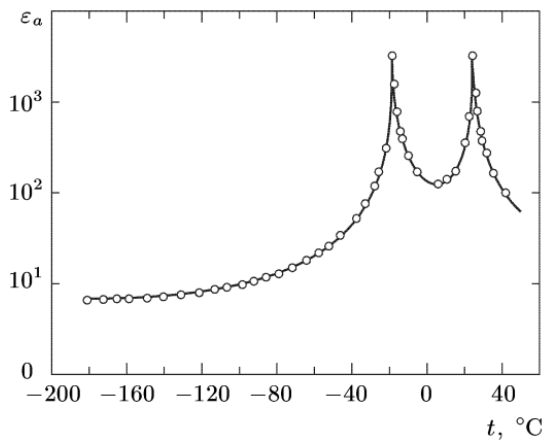


Рис. 5: Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла сегнетовой соли вдоль полярной оси

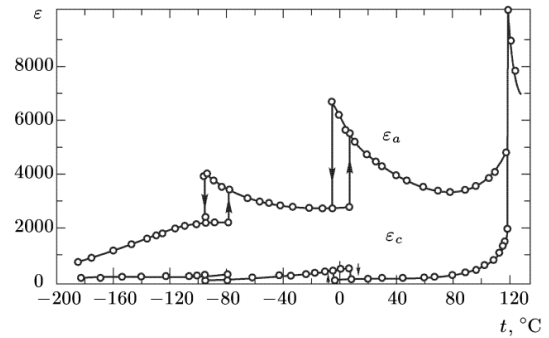


Рис. 6: Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла титаната бария вдоль полярной оси

## 6. Петля гистерезиса

Благодаря доменной структуре дипольный момент кристалл сегнетоэлектрика равен нулю, так как поляризация одних доменов компенсируется противоположно направленной поляризацией других. При наложении электрического поля происходит частичная переориентация доменов, а также рост одних доменов за счет других.

Зависимость  $P$  от напряженности электрического поля  $E$  представлена на вдоль кривой  $OA$ . Сначала рост  $P$  происходит вдоль кривой  $OA$ . В точке  $A$  поляризация всех доменов оказывается ориентированной вдоль поля  $E$ . Начиная с этой точки, дальнейшее возрастание  $P$  происходит за счет индуцированной поляризации  $P_{\text{и}} = \alpha E$ , и кривая  $OA$  переходит в прямолинейный участок  $AD$ . Если этот участок продолжить влево, то он отсечет на оси ординат отрезок  $OC$ , длина которого равна спонтанной поляризации  $P_c$ .

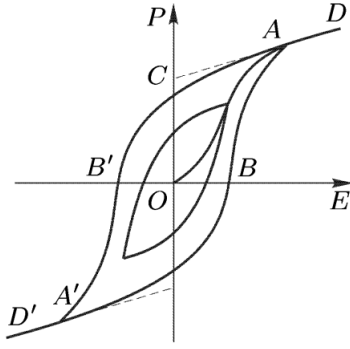


Рис. 7: Петля сегнетоэлектрического гистерезиса

Будем теперь уменьшать напряженность электрического поля. Изменение поляризации пойдет на по прежней кривой, а по новой кривой  $DAB'A'D'$ , расположенной выше. Это явление называется диэлектрическим гистерезисом и связано с доменной структурой диэлектрика: процесс переориентации и роста доменов в электрическом поле задерживается, напоминая известное явление застоя, обусловленное силами сухого трения. Таким образом, поляризация  $P$  не определяется однозначно полем  $E$ , а зависит также от предшествующей истории сегнетоэлектрика. Если менять электрическое поле в обратном порядке, то зависимость  $P$  от  $E$  изобразится нижней кривой  $D'A'BAD$ , симметричной с кривой

$D'A'B'AD$  относительно начала координат  $O$ . Таким образом, получается замкнутая кривая  $AB'A'BA$ , называемая диэлектрической петлей гистерезиса. Можно получить петли гистерезиса меньших размеров, одна из которых изображена на рис. 104. Совершенно аналогичные петли гистерезиса получатся, если по оси ординат откладывать индукцию  $D = E + 4\pi P$ . Они практически не отличаются (точнее, отличаются только масштабом) от кривых  $P = P(E)$ , так как в сегнетоэлектриках  $E < D$  слагаемым  $E$  можно пренебречь.

## 7. Микроскопические теории сегнетоэлектричества

Предположим, что к диэлектрику с индуцированными диполями применимо выражение действующего поля  $E' = E + \alpha P$ ,  $\beta$  — поляризуемость молекулы,  $N$  — концентрация. Тогда

$$N\beta E' = P = N\beta E + N\alpha\beta P$$

$$(1 - N\alpha\beta)P = N\beta E$$

если  $N\alpha\beta = 1$ , то при  $E = 0$  решениями уравнения будут  $P = 0$  и  $P \neq 0$ . Из соответствующих им двух состояний реализуется то, что более термодинамически устойчиво. Тогда диэлектрик будет поляризован спонтанно: если сначала  $\mathbf{P} = 0$ , то всякая флуктуация поляризации  $\mathbf{P}$  переводит диэлектрик в более устойчивое состояние, в котором  $\mathbf{P} \neq 0$ . Величина  $N\alpha\beta$  зависит от температуры (хотя бы из-за теплового расширения диэлектрика). Условие  $N\alpha\beta = 1$  определяет положение точки Кюри. В окрестности этой точки поляризуемость диэлектрика

$$\alpha = \frac{N\beta}{1 - N\alpha\beta}$$

будет аномально велика. Разлагая знаменатель  $1 - N\alpha\beta$  в ряд по степеням  $T - T_k$  и ограничиваясь при этом линейным членом, приходим к соотношению

$$\alpha = \frac{\text{const}}{T - T_k},$$

т.е. к закону Кюри–Вейса. Данный пример показывает принципиальную возможность объяснения спонтанной поляризации и связанной с ней аномально большой величины  $\varepsilon$  в окрестности точки Кюри.

## 8. Применение сегнетоэлектриков на практике

Конденсаторы с регулируемой ёмкостью используют нелинейную природу сегнетоэлектрических материалов. Обычно сегнетоэлектрический конденсатор или вариконд состоит из пары электродов, между которыми находится слой сегнетоэлектрического материала. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков не только настраивается, но и обычно очень велика по абсолютной величине, особенно когда она близка к температуре фазового перехода. Благодаря этому сегнетоэлектрические конденсаторы имеют небольшой физический размер по сравнению с диэлектрическими (неперестраиваемыми) конденсаторами аналогичной ёмкости.

Наличие петли гистерезиса позволяет использовать эти материалы, в качестве функции памяти для изготовления сегнетоэлектрического RAM для компьютеров. Комбинирование эффекта памяти, пьезоэлектричества и пьезоэлектричества делают сегнетоэлектрические конденсаторы очень полезными, например, для сенсорных приложений. Сегнетоэлектрические конденсаторы используются в медицинских ультразвуковых аппаратах (конденсаторы генерируют, а затем детектируют ультразвуковой сигнал, используемый для изображения внутренних органов тела), высококачественных инфракрасных камерах (инфракрасное изображение проецируется на двумерный массив сегнетоэлектрических конденсаторов, способных обнаружение разницы температур до миллионных долей градуса Цельсия), датчики огня, гидролокаторы, датчики вибрации и даже топливные форсунки в дизельных двигателях.

## Список литературы

- [1] *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 3. — Москва : Физматлит, 2004. — 654 с.
- [2] *Scott J.F.* Ferroelectric Memories. — Springer, 2000.
- [3] *Dawber M.* Physics of thin-film ferroelectric oxides — Reviews of Modern Physics, 2005.
- [4] *Лайнс М., А. Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — Мир, 1981. — 736 с.