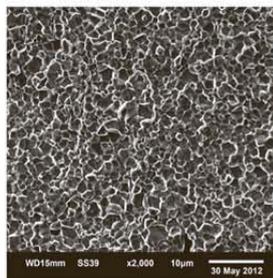


Материалов и технологий

В. Головнин, И. Каплунов,
О. Малышкина,
Б. Педько, А. Мовчикова

Физические основы,
методы исследования
и практическое
применение
пьезоматериалов



ТЕХНОСФЕРА

УДК 621.319.1

ББК 22.343

Г61

Г61 Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В.,

Педько Б.Б., Мовчикова А.А.

**Физические основы, методы исследования и практическое
применение пьезоматериалов**

Москва: Техносфера, 2013. – 272 с., ISBN 978-5-94836-352-3

Развитие технологий создания пьезоактивных материалов и их широкое внедрение в электронику требует своевременной научно-информационной и учебно-методической поддержки. Представляемая монография ставит целью рассмотрение как общих вопросов физики пьезо- и сегнетоактивных материалов, так и узконаправленных тем, посвященных специфике получения и практического применения изделий из пьезоэлектрической керамики и композиционных керамических гетероструктур. Описаны методики и экспериментальные установки по исследованию пьезокерамических материалов. Дана подробная классификация пьезокерамических преобразователей по использованию пьезоэлектрических эффектов. Книга будет полезна научным работникам, инженерам и технологам, занимающимся исследованием, разработкой и производством пьезокерамических материалов и изделий из них, а также студентам старших курсов и аспирантам физических, химических и технических специальностей.

УДК 621.319.1

ББК 22.343

© 2013, Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчикова А.А.

© 2013, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-352-3

Содержание

Предисловие	7
Глава 1	
Введение в физику сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков	9
1.1. Диэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, сегнетоэлектрики.....	9
1.2. Электрострикция и пьезоэлектричество.....	14
1.3. Структура сегнетоэлектрических материалов.....	15
1.4. Процесс переполяризации сегнетоэлектриков. Домены.....	19
1.5. Кристаллохимия сегнетоэлектрических материалов.....	25
1.6. Дефектность кристаллов, нестехиометрия.....	26
1.7. Керамические материалы.....	28
Глава 2	
Теория сегнетоэлектричества и пьезоэффекта	31
2.1. Физика сегнетоэлектрических материалов.....	31
2.1.1. Общее рассмотрение.....	31
2.1.2. Кооперативный эффект Яна–Теллера и сегнетоэлектричество.....	36
2.1.3. Феноменологическая теория сегнетоэлектричества. Термодинамические функции.....	38
2.2. Физика пьезокерамических материалов.....	41
2.2.1. Электрическое поле и электрическая индукция.....	41
2.2.2. Упругие постоянные.....	43
2.2.3. Уравнения пьезоэффекта.....	48
2.2.4. Коэффициенты электромеханической связи.....	52
2.3. Поиск оптимальных ориентаций монокристаллических пьезоэлектрических срезов.....	57
2.3.1. Введение.....	57
2.3.2. Примеры анизотропных эффектов и свойств твердого тела, описываемых тензорами.....	59

2.3.3.	Идея оптимизации кристаллических срезов для проявления физических эффектов, описываемых тензорами	61
2.3.4.	Пьезоэлектрический эффект	62
2.3.5.	Анизотропия пьезоэлектрического эффекта	63
2.3.6.	Необходимость создания универсального метода оптимизации	66
2.3.7.	Методика решения задачи оптимизации пьезоэлектрических срезов	72
2.3.8.	Ориентации кристаллических срезов с максимальным значением искомого пьезомодуля для всех типов пьезоэлектрического эффекта	79
2.3.9.	Изменение оптимальных и эффективных ориентаций кристаллических срезов	85
2.3.10.	Проекции указательных поверхностей продольного пьезоэлектрического эффекта растяжения-сжатия для ряда кристаллов	87
Глава 3		
Пьезоэлектрическая керамика		96
3.1.	Пьезокерамические материалы: определение, классификация ..	96
3.2.	Фазовая диаграмма системы цирконата-титаната свинца и морфотропная область	100
3.3.	Фазовая диаграмма системы цирконата-титаната свинца и свойства составов	108
3.3.1.	Влияние модификаторов	108
3.3.2.	Фазовая диаграмма системы $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ и свойства составов	113
3.4.	Релаксорная и электрострикционная керамики	117
3.5.	Композиты на основе пьезокерамики	121
3.6.	Производство пьезокерамики	129
3.6.1.	Технологический процесс и зависимости параметров пьезоэлементов	130
3.6.2.	Исходное сырье	132
3.6.3.	Смешение-измельчение порошков исходного сырья	136
3.6.4.	Синтез пьезокерамических материалов	141
3.6.5.	Формообразование и спекание	149
3.6.6.	Механическая обработка	160
3.6.7.	Металлизация	161
3.7.	Поляризация пьезоэлектрической керамики	170
3.7.1.	Доменная структура пьезокерамики	170

3.7.2.	Внешние воздействия и внутренние процессы при поляризации пьезокерамики	172
3.7.3.	Методы поляризации пьезокерамики	173
Глава 4		
Методы исследования пьезоматериалов		177
4.1.	Измерения спонтанной поляризации	177
4.1.1.	Метод Сойлера–Тауера	177
4.1.2.	Метод графического интегрирования пиротока	179
4.2.	Пирозлектрические методы исследования	181
4.2.1.	Общий подход	181
4.2.2.	Динамический метод	185
4.2.3.	Восстановление профиля поляризации сегнетоактивных материалов	191
4.3.	Измерения пьезоэлектрических характеристик	203
4.3.1.	Диэлектрические измерения	204
4.3.2.	Определение пьезоэлектрических и упругих коэффициентов	206
4.3.3.	Физические основы резонансных методов	207
4.3.4.	Практическая реализация резонансных методов	210
4.3.5.	Определение пьезомодуля d_{33} в статическом режиме	214
4.3.6.	Определение пьезомодуля d_{33} в квазистатическом режиме	215
4.3.7.	Погрешности измерения	217
Глава 5		
Применение пьезокерамики		218
5.1.	Области применения пьезокерамики при использовании прямого пьезоэффекта	218
5.2.	Области применения пьезокерамики при использовании обратного пьезоэффекта	224
5.3.	Пьезокерамические изделия с последовательным использованием обратного и прямого пьезоэффектов	231
5.4.	Применение устройств на основе пьезокерамики в современных и будущих автомобилях	236
5.5.	Медицинская техника	241
5.6.	Сегнето- и пьезоэлектрические свойства оптически прозрачной пьезокерамики	243
5.7.	Композиты на основе пьезоэлектрической керамики	244
5.8.	«Разумные системы» на основе пьезоэлектрической керамики ..	246
5.9.	Пьезокерамика в нанотехнологии и микросистемной технике ...	246

5.9.1. Изделия на основе сегнетокерамических пленок	247
5.9.2. Туннельный микроскоп	247
5.9.3. Атомно-силовой микроскоп	249
5.9.4. Магнитно-силовой микроскоп	251
5.10. Классификация пьезокерамических преобразователей	252
Литература	253
Предметный указатель	268

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ

1.1. Диэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, сегнетоэлектрики

Все вокруг состоит из атомов — эта идея впервые была сформулирована в Древней Греции более 2 тыс. лет назад. В начале XX в. ученые показали, что атомы состоят из ядра и электронов. Все, состоящее из атомов, может быть в основном газообразным, жидким и твердым; нас будут интересовать преимущественно твердые тела. Электрические, магнитные и диэлектрические свойства твердых тел зависят прежде всего от валентных электронов. По виду электронного энергетического спектра твердые тела делятся на металлы и неметаллы. К металлам относят вещества с нулевой величиной активации валентных электронов $\Delta U = 0$, к неметаллам — вещества с конечной величиной активации валентных электронов $\Delta U > 0$.

При низкой температуре у неметаллов валентная зона заполнена, а зона проводимости полностью свободна, вещество ведет себя как диэлектрик-изолятор. При термическом возбуждении, с повышением температуры часть валентных электронов переходит в зону проводимости и появляется электронная проводимость; электропроводность растет по экспоненциальной зависимости. При высоких температурах в неметаллах может иметь место и ионная проводимость. Из неметаллов в дальнейшем мы будем преимущественно рассматривать диэлектрики — материалы, в которых под действием электрического поля возникает поляризация.

Напомним основные термины, определения и обозначения электростатических величин в диэлектриках.

Q — *Кулон* — количество электричества (электрический заряд), проходящее через поперечное сечение при неизменной силе тока 1 А за время 1 с, $Q = 1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$ (ампер-секунда). Это размерность и единица количества электричества.

ρ — пространственная плотность заряда, $\rho = Q/V$ в случае равномерного распределения заряда Q по объему V ; размерность [Кл/м³].

σ — поверхностная плотность заряда, $\rho = Q/S$ в случае равномерного распределения заряда Q по площади S ; размерность [Кл/м²].

\vec{E} — напряженность электрического поля, векторная величина, равная отношению силы $d\vec{F}$ электрического поля, действующего на пробный электрический заряд dQ , к этому заряду. Размерность [Н/Кл]. *Ньютон на кулон* равен напряженности электрического поля в точке поля, в которой на точечный заряд 1 Кл действует сила, равная 1 Н. На практике напряженность поля выражается в вольтах на метр [1 В/м]. 1 В/м = 1 Н/Кл. *Вольт на метр* равен напряженности электрического поля, создаваемой разностью потенциалов 1В между точками, находящимися на расстоянии 1 м на линии напряженности поля.

Потоком напряженности $d\Phi$ электрического поля через элемент поверхности называют величину, равную произведению проекции E_n напряженности поля на вектор нормали \vec{n} к элементу поверхности на площадь dS этого элемента. $d\Phi_E = E_n dS$. Поток через поверхность $\Phi_E = \int_S E_n dS$, где S — площадь поверхности, через которую определяется поток напряженности. Если в однородном поле перпендикулярно линиям напряженности расположена плоская поверхность площадью S , то поток напряженности через нее $\Phi_E = E \cdot S$. Размерность и единица потока напряженности электрического поля [1 В·м]. *Вольт-метр* равен потоку напряженности через поверхность площадью 1 м², перпендикулярную силовым линиям поля напряженностью 1 В/м.

Поток электрического смещения Ψ через замкнутую поверхность есть величина, равная сумме зарядов, находящихся внутри этой поверхности (теорема Остроградского–Гаусса) $\Psi = \sum_{i=1}^n Q_i$. Размерность и единица потока электрического смещения — 1 Кл. *Кулон* равен потоку электрического смещения, связанному с суммарным свободным зарядом 1 Кл.

Электрическое смещение \vec{D} — векторная величина, равная отношению потока электрического смещения $d\Psi$ через элементарную поверхность к площади dS этой поверхности. $\vec{D} = d\Psi/dS \cdot \vec{k}$, где \vec{k} — единичный вектор направления электрического смещения. Размерность и единица электрического смещения [1 Кл/м²]. *Кулон на квадратный метр* равен электрическому смещению, при котором поток электрического смещения сквозь поперечное сечение площадью 1 м² равен 1 Кл.

Электрический момент электрического диполя \vec{p} — векторная величина, равная произведению положительного заряда диполя на его плечо \vec{l} , т. е. на вектор, направленный от отрицательного заряда к положительно-

му и равный расстоянию между зарядами: $\vec{p} = |Q| \cdot \vec{l}$. Размерность и единица электрического момента электрического диполя [1 Кл·м]. *Кулон-метр* равен электрическому моменту диполя, заряды которого, равные каждый 1 Кл, расположены на расстоянии 1 м один от другого.

Диэлектрик, помещенный в электрическое поле, поляризуется. При этом диэлектрик приобретает электрический момент, количественной характеристикой которого является поляризация. *Поляризация* \vec{P} — векторная величина, равная отношению суммы электрических моментов $\sum_{\Delta V} \vec{p}_i$ атомов и молекул, заключенных в физически малом элементе диэлектрика ΔV , содержащем данную точку, к объему этого элемента: $\vec{P} = \sum_{\Delta V} \vec{p}_i / \Delta V$, где \vec{p}_i — электрический момент i -го атома (молекулы). Размерность и единица поляризации [1 Кл·1 м/1 м³ = 1 Кл/м²]. *Кулон на квадратный метр* равен поляризации диэлектрика, при которой диэлектрик объемом 1 м³ имеет электрический момент 1 Кл·м.

Поляризуются молекулы и кристаллы, где могут иметь место, как минимум, три механизма поляризуемости:

- *электронная поляризуемость* атомов и ионов, составляющих молекулу или кристалл; когда внешнее электрическое поле вызывает смещение электронного облака относительно ядра и индуцирует в атоме электрический момент \vec{p}_i ;
- *ионная поляризуемость*, связанная со смещением противоположно заряженных ионов в электрическом поле;
- *ориентационная поляризуемость*, связанная с поворотом молекул в электрическом поле.

В диэлектриках, в частности в керамиках, может иметь место 4-й механизм поляризуемости — миграционная поляризуемость, когда объемные заряды возникают за счет перемещений свободных носителей заряда внутри диэлектрика.

Отправной точкой описания электрических, магнитных и диэлектрических свойств твердых являются *уравнения Максвелла*, в которых связь между электрической индукцией (электрическим смещением) \vec{D} и напряженностью электрического поля \vec{E} записывается в виде [11]

$$\vec{D} = \varepsilon_a \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \cdot \vec{E}, \quad (1.1)$$

Абсолютная диэлектрическая проницаемость ε_a — величина, характеризующая свойства диэлектрика, равная отношению модуля электрического смещения к модулю напряженности электрического поля: $\varepsilon_a = D/E$, скалярная для изотропного вещества и тензорная для анизотропного вещества. Размерность и единица абсолютной диэлектрической проницае-

мости: $\varepsilon_a = D/E = \frac{1 \text{ Кл/м}^2}{1 \text{ В/м}} = \frac{1 \text{ Кл}}{1 \text{ В}} \cdot \frac{1}{\text{м}} = 1 \text{ Ф/м}$. Фарад на метр равен абсолютной диэлектрической проницаемости среды, в которой напряженность электрического поля 1 В/м создает электрическое смещение 1 Кл/м².

Понятие абсолютной диэлектрической проницаемости ε_a обычно используется в электротехнической литературе. В физической научной и учебной литературе, как правило, пользуются сочетанием $\varepsilon_o \cdot \varepsilon$. Здесь ε_o — *электрическая постоянная* — физическая постоянная, входящая в уравнения Максвелла при их записи в международной системе единиц (СИ), $\varepsilon_o = 8,854187817 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε — *относительная диэлектрическая проницаемость*, являющаяся безразмерной величиной, равной отношению абсолютной диэлектрической проницаемости к электрической постоянной: $\varepsilon = \varepsilon_a/\varepsilon_o$.

Специфические электрические свойства диэлектриков можно выявить более отчетливо, записав выражение (1.1) в виде

$$\vec{D} = \varepsilon_o \cdot \vec{E} + \vec{P}, \quad (1.2)$$

где \vec{P} — *электрический дипольный момент* единицы объема (поляризация). Откуда для электрической поляризации можно записать уравнение

$$\vec{P} = (\varepsilon - 1) \cdot \varepsilon_o \cdot \vec{E}. \quad (1.3)$$

В общем случае величина диэлектрической проницаемости является тензором второго ранга, в реальных кристаллах ее значение зависит от направления относительно кристаллографических осей. В эксперименте относительную диэлектрическую проницаемость вещества ε определяют как отношение емкости конденсатора с веществом к емкости конденсатора без вещества (вакуумной емкости).

Перечисленные виды поляризуемости могут иметь место в кристаллах всех 32 точечных групп симметрии. Однако у некоторых кристаллов поляризация возникает в случае приложения механического напряжения растяжения-сжатия или сдвига. Эффект возникновения поляризации за счет приложения механического напряжения называется *пьезоэлектрическим*, кристаллы этих кристаллографических групп, а их 20, являются *пьезоэлектриками*. Возникновение поверхностных электрических зарядов при деформации впервые наблюдал Пьер Кюри в 1880 г. на кристаллах кварца. В книге из всех диэлектриков нас будут интересовать пьезоэлектрики.

Однако для кристаллов 10 точечных групп симметрии из 20 пьезоэлектрических электрический момент \vec{p}_i элементарной ячейки (и объема в целом) может быть отличен от нуля и при отсутствии внешнего электрического поля. В таких кристаллах спонтанному электрическому моменту \vec{p}_i соответствует спонтанная поляризация:

$$\vec{P}_s = \sum_{\Delta V} \vec{p}_i / \Delta V, \quad (1.4)$$

где ΔV — объем, соответствующий моменту \vec{p}_i . Такие кристаллы называются *спонтанно поляризованными*, или *полярными диэлектриками*. У этих кристаллов при изменении температуры кроме линейных размеров происходит изменение и спонтанной поляризации.

Изменение спонтанной поляризации диэлектрического кристалла при однородном изменении его температуры называется *пироэлектрическим эффектом*.

Пироэлектрики делятся на два класса.

Первый — это *линейные* пироэлектрики, у которых поляризация линейно зависит от поля, а ее направление не может быть изменено внешним электрическим полем, спонтанная поляризация в этих материалах существует во всем температурном интервале, до температуры плавления.

Второй класс — это *сегнетоэлектрики*, материалы, у которых поляризация нелинейно зависит от поля (т.е. имеет место диэлектрический гистерезис) и ее направление может быть изменено внешним электрическим полем. У сегнетоэлектриков спонтанная поляризация существует только в определенном интервале температур, называемом сегнетоэлектрической фазой. Переход в сегнетоэлектрическую фазу осуществляется при температуре Кюри (у большинства сегнетоэлектриков выше этой температуры сегнетоэлектрик не обладает спонтанной поляризацией, ниже — обладает). Все сегнетоэлектрики в сегнетоэлектрической фазе обладают *пироэффектом*.

Таким образом, наиболее интересные нам диэлектрические материалы — это сегнетоэлектрики, которые всегда относятся к пироэлектрикам, у тех и других всегда проявляются пьезоэлектрические свойства (рис. 1.1).

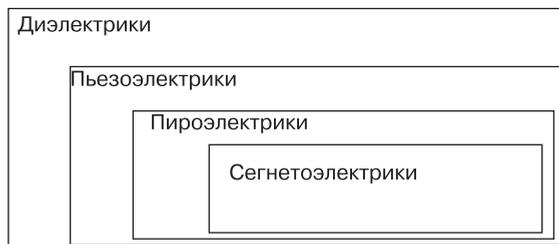


Рис. 1.1. Классификация диэлектрических материалов

Направление спонтанной поляризации сегнетоэлектриков можно изменить воздействием как внешнего электрического поля, так и механического напряжения.

Поле спонтанной поляризации есть электрическое поле связанных зарядов.

В общем случае при приложении электрического поля к диэлектрику с электродами *полный заряд* Q , накапливающийся на электродах, равен сумме свободного заряда $Q_{\text{св}}$ и связанного заряда Q_p , где $Q_p = \vec{P}_s \cdot S$, S — площадь электрода:

$$Q = Q_{\text{св}} + Q_p = Q_{\text{св}} + \vec{P}_s S. \quad (1.5)$$

Поверхностную плотность полного заряда Q называют плотностью электрического потока, или электрическим смещением, или *электрической индукцией*.

1.2. Электрострикция и пьезоэлектричество

Наложение на диэлектрик электрического поля вызывает деформацию исходной электронной конфигурации и (или) вращение постоянных диполей, что приводит к некоторым изменениям размеров твердого тела. Изменения размеров любого твердого диэлектрика, возникающие при наложении электрического поля, называют *электрострикцией*. При электрострикции относительное изменение размеров $\Delta l/l$ пропорционально квадрату напряженности электрического поля \vec{E} ,

$$\Delta l/l = A_1 \cdot \vec{E}^2, \quad (1.6)$$

где A_1 — постоянная. Величина $\Delta l/l$ не зависит от знака \vec{E} , и обратного эффекта не существует, т.е. наложение механических напряжений не создает электрического поля в материале.

Электрострикционный эффект чрезвычайно слабый, у стекла, например, в поле напряженностью 10 000 В/м (10 В/мм) относительное удлинение не превышает 10^{-9} .

В то же время в случае пьезоэлектрического эффекта приложение механического напряжения приводит к возникновению поляризации. При умеренных значениях напряжений величина поляризации \vec{P} пропорциональна величине приложенной силы \vec{F} .

$$\vec{P} = B_1 \cdot \vec{F}, \quad (1.7)$$

где B_1 — постоянная. Если внешняя сила меняет знак, поляризация также меняет знак.

Пьезоэлектрический эффект обратим, т.е. у пьезоэлектрика, помещенного в электрическое поле, имеет место изменение геометрических размеров. Это и есть обратный пьезоэлектрический эффект, который

в некоторой степени аналогичен эффекту электрострикции. Однако в случае обратного пьезоэлектрического эффекта

$$\Delta l/l = B_2 \cdot \vec{E} \quad (1.8)$$

изменение размеров $\Delta l/l$ пропорционально \vec{E} . Обратный пьезоэлектрический эффект, в отличие от электрострикции, чувствителен к знаку приложенного поля. Если поле меняет знак, то растяжение превращается в сжатие.

Величина относительного удлинения $\Delta l/l$ в типичном пьезоэлектрике — монокристалле кварца, для бруска, вырезанного особым образом (X -срез) при поле 10 000 В/м составляет $2,25 \cdot 10^{-8}$. Для бруска из пьезокерамики системы цирконата-титаната свинца величина относительного удлинения $\Delta l/l$ на два порядка больше, чем у кварца и при поле 10 000 В/м может составить $5 \cdot 10^{-6}$.

1.3. Структура сегнетоэлектрических материалов

Наиболее важными для практического применения в части создания пьезокерамических материалов являются кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики. К этой группе относятся оксидные соединения, которые кристаллизуются в структурах типа перовскита, пироклора, ильменита и др. Основные пьезокерамические материалы, выпускаемые в настоящее время промышленностью, имеют кристаллическую решетку типа перовскита.

Перовскитную структуру с содержанием одной формульной единицы ABO_3 можно представить в виде простой кубической элементарной ячейки, в вершинах которой находятся большие катионы А (Pb, Ba), в центре находятся малые катионы В (Ti, Zr), а атомы кислорода О занимают середины граней (рис. 1.2, а). Кислородные октаэдры перовскитной структуры соприкасаются своими вершинами и заполняют все пространство. Октаэдрические пустоты этого каркаса занимают малые катионы, кубооктаэдрические (додекаэдрические) пустоты кислородного каркаса занимают большие катионы (рис. 1.2, б). Пространственная группа идеальной перовскитной структуры $O_h^1-R\bar{3}m$.

В реальных кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках перовскитные ячейки имеют искажения, обусловленные электронными и ядерными конфигурациями атомов, входящих в решетку. Искажения, обусловленные электронными конфигурациями, образуются или за счет несимметричности электронных конфигураций и соответствующих им направленных связей, или за счет искажений электронных конфигураций эффектом Яна–

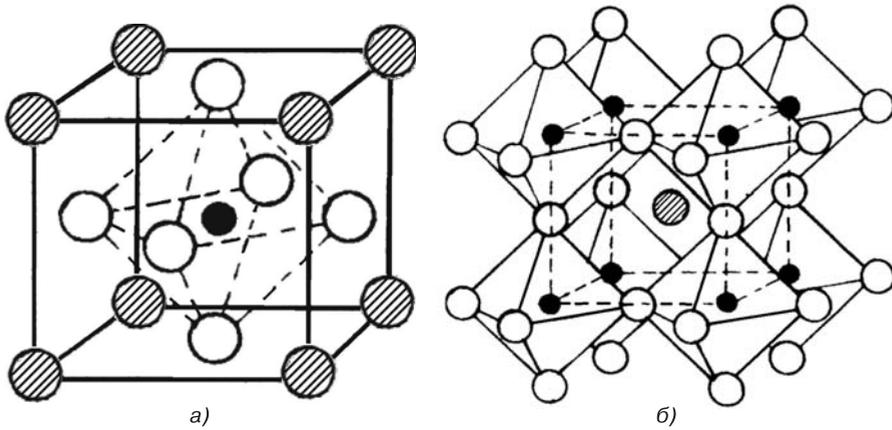


Рис. 1.2. Элементарная ячейка перовскитной структуры ABO_3 : справа в вершинах куба (серые круги) — атомы A -подрешетки (Ba, Pb), в центре куба (черные круги) — атомы B -подрешетки (Ti, Zr), в центрах граней (светлые круги) — атомы кислорода

Теллера. Ядерные конфигурации атомов вызывают искажения решетки при несоответствии размеров ионов размерам занимаемых ими пустот в кислородном каркасе. Минимум энергии кристаллической решетки имеет место при определенных расстояниях между катионами и анионами, что достигается за счет деформации октаэдров и додекаэдров и образования псевдокубической решетки. Наибольший интерес представляют такие искажения идеальной структуры, в результате которых образуются дипольные моменты полиэдров элементарной ячейки (рис. 1.3).

В силу соображений симметрии смещения ионов могут иметь место вдоль осей четвертого, второго и третьего порядков.

Соединение с идеальной перовскитной структурой не может обладать сегнетоэлектрическими свойствами. Одним из принципиальных структурных признаков сегнетоэлектрика является несимметричность октаэдра BO_6 , неравновесные расстояния BO , в результате чего возникает дипольный момент. Перовскитная ячейка искажается по одному из изложенных ниже способов.

Тетрагональная ячейка возникает при растяжении идеальной кубической ячейки вдоль оси четвертого порядка. Характеристики тетрагональной сингонии: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 1.4, а). Тетрагональное искажение может быть вызвано смещением атомов вдоль оси четвертого порядка, обусловленным электронными конфигурациями, как это наблюдается в титанате бария и титанате свинца; тетрагональное искажение может быть результатом деформаций кислородного каркаса при наличии

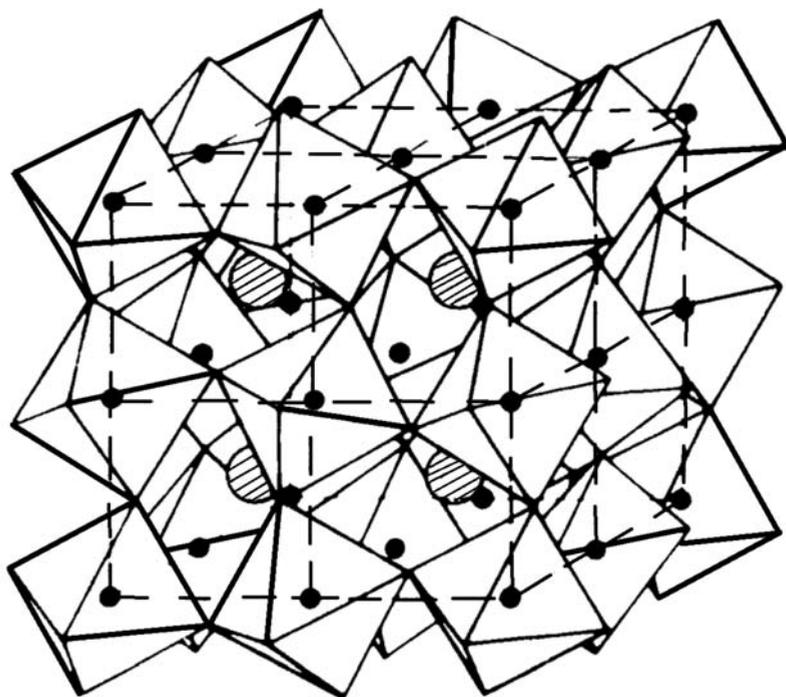


Рис. 1.3. Возможный вариант искажения перовскитной структуры

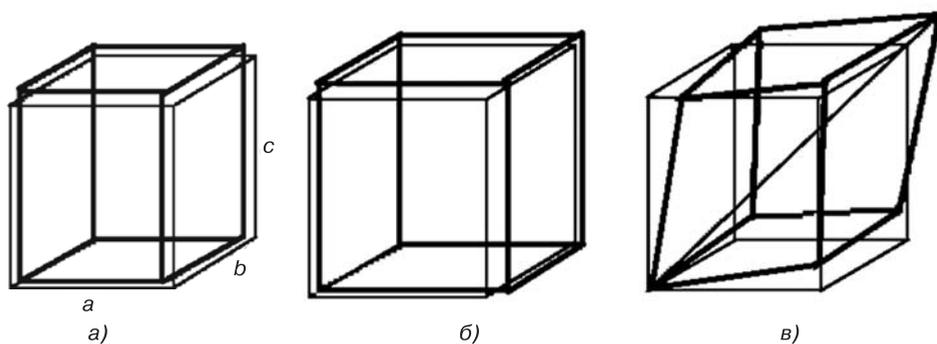


Рис. 1.4. Элементарные ячейки трех сегнетоэлектрических модификаций BaTiO_3 : а — тетрагональная; б — ромбическая; в — ромбоэдрическая

ионов с различными радиусами в окислах сложного состава.

Ячейка, относящаяся к ромбической сингонии, возникает при деформации идеальной кубической вдоль двух осей четвертого порядка. Характеристики ромбической сингонии: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 1.4, б).

Это относительно редко встречающийся вид искажения. Считается, что смещения атомов вдоль двух осей четвертого порядка, обусловленные электронной конфигурацией, имеют место в ромбической фазе титаната бария и антисегнетоэлектрической фазе цирконата свинца. В других соединениях смещение атомов вдоль осей второго порядка может быть обусловлено ядерными конфигурациями.

Ромбоэдрическая ячейка возникает при деформации идеальной кубической ячейки вдоль оси третьего порядка. Характеристики ромбоэдрической сингонии: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (рис. 1.4, в). Дипольный момент октаэдра обусловлен смещением к трем кислородным вершинам. Такое искажение, например, присуще титанату бария в ромбоэдрической фазе.

Истинное моноклинное искажение имеет место при комбинированном воздействии на идеальную кубическую решетку, например растяжения вдоль оси второго порядка и сдвига вдоль меньшей диагонали основания. У полученной таким образом элементарной ячейки $a = b \neq c$, $\alpha = \beta \neq \gamma$. Такое искажение найдено, например, у хромата висмута и манганата висмута.

Примером полиморфных превращений сегнетоэлектрика со структурой перовскита может служить титанат бария. Кубическую решетку титанат бария имеет при температуре выше 120°C . Ниже температуры Кюри перовскитная ячейка удлиняется вдоль одного из ребер и становится тетрагональной с соотношением $c/a > 1$. В процессе дальнейшего охлаждения при температуре около 0°C происходит второй полиморфный фазовый переход в ромбическую симметрию. Изменение ячейки можно описать как удлинение куба вдоль двух осей (или диагонали одной из граней). При еще более низкой температуре -90°C происходит третий переход типа смещения в ромбоэдрическую модификацию, когда ячейку можно описать как результат удлинения кубической ячейки вдоль пространственной диагонали (рис. 1.4).

Во всех трех рассмотренных сегнетоэлектрических фазах дипольный момент направлен параллельно удлинению элементарной ячейки — к одному, двум и трем ионам кислорода в тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической ячейках соответственно. Такое упрощенное рассмотрение весьма полезно в первом приближении для понимания особенностей структуры и полиморфных превращений. Отметим, что все переходы в титанате бария являются переходами первого рода, вблизи температуры фазового перехода имеется область (интервал температур), где фазы сосуществуют, температурная зависимость параметров решетки претерпевает разрыв, характерный для переходов первого рода.

Полиморфные превращения при воздействии внешних электрических полей и (или) давлений будут происходить при несколько других темпера-

турах. Если направление электрического поля будет совпадать с направлением диполей одной из фаз, то это будет способствовать существованию этой фазы и расширять ее интервал температур. Одностороннее сжатие будет способствовать существованию той фазы, той структуры, ячейка которой имеет меньший размер вдоль направления сжатия; гидростатическое давление способствует существованию структуры с наименьшим объемом.

1.4. Процесс переполаризации сегнетоэлектриков. Домены

Направления вдоль оси четвертого порядка для тетрагональной ячейки, вдоль диагонали стороны куба для ромбической ячейки и вдоль диагонали куба для ромбоэдрической ячейки называются направлениями, или осями, спонтанной поляризации. Катионы в B -подрешетках ангармонически колеблются вокруг своих положений равновесия вдоль этих осей спонтанной поляризации. Потенциальная энергия U ангармонически колеблющегося иона в B -подрешетке в зависимости от его смещения от положения равновесия при наличии внутреннего поля представлена на рис. 1.5.

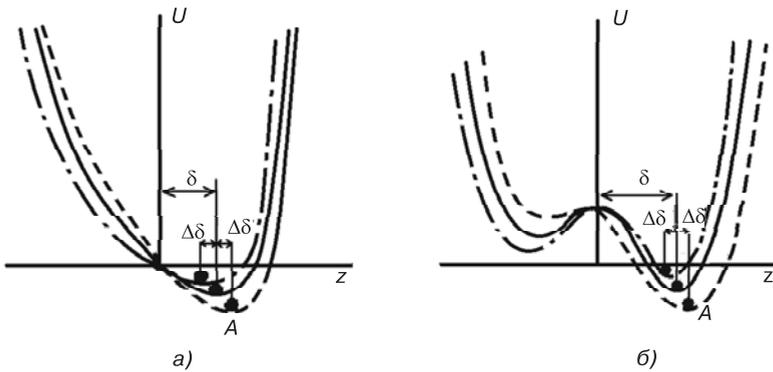


Рис. 1.5. Потенциальная энергия ионов в B -подрешетке от их смещения из центра элементарной ячейки: a — ион имеет одно положение равновесия; b — два

В.Л. Гинзбургом в 1949 г. показано, что условие существования спонтанной поляризации в дипольных кристаллах сводится к тому, чтобы сила дипольного взаимодействия превышала упругую силу, возвращающую ион в положение равновесия:

$$e\vec{E}_{\text{вн}} > c\delta, \quad (1.9)$$

где e — эффективный заряд иона, $\vec{E}_{\text{вн}}$ — напряженность внутреннего поля,

δ — смещение, соответствующее минимуму потенциальной энергии, c — коэффициент.

В правой части уравнения стоит величина, численно равная упругой силе, возникающей при смещении иона, а в левой — сила, обусловленная взаимодействием диполей, возникающих в результате смещения ионов. Необходимое и достаточное условие существования спонтанной поляризации сводится к тому, чтобы сила дипольного взаимодействия превышала упругую силу, возвращающую ион в положение равновесия.

Если ион имеет несколько положений равновесия в пределах элементарной ячейки, то неравенство (1.9) может всегда реализоваться даже при небольших внутренних полях, так как при этом $c < 0$. Если же имеется только одно положение равновесия, т.е. $c > 0$, то для удовлетворения неравенства (1.9) необходимо, чтобы внутренние поля были велики.

В рассматриваемой гипотетической модели при приложении внешнего поля внутренние поля могут изменяться таким образом, что вид кривой потенциальной энергии катиона станет зеркальным отображением сплошной кривой на рис. 1.5. Эта кривая отличается от первоначальной только тем, что более глубокие потенциальные минимумы будут находиться при отрицательных значениях координат Z . Тогда под действием внешнего поля катион перемещается на другую сторону от центра элементарной ячейки на то же расстояние δ . Вследствие этого изменит знак атомный дипольный момент элементарной ячейки, и в целом спонтанная поляризация элементарной ячейки изменит свой знак. Такой процесс изменения знака спонтанной поляризации под действием внешнего поля называется процессом переполяризации, а весь класс дипольных кристаллов, обладающих этим свойством, называется сегнетоэлектриками.

Таким рассмотрением структурных изменений в решетке мы приходим к уже приведенному определению сегнетоэлектриков. *Сегнетоэлектрики* — это диэлектрики, имеющие в некоторой области температур спонтанную поляризацию, направление которой может быть изменено внешним электрическим полем.

Процесс переполяризации сегнетоэлектриков проявляется в специфической зависимости спонтанной поляризации единицы объема от напряженности внешнего поля, приложенного вдоль направления поляризации. При напряженности поля, равной нулю, спонтанная поляризация выражается отрезком $OA = P_c$ (рис. 1.6, *a*). При увеличении напряженности поля спонтанная поляризация будет изменяться только за счет индуцированной поляризации (участок AB). Начнем уменьшать поле до нуля. При этом спонтанная поляризация не изменится (участок BA). Изменим знак поля и будем вновь увеличивать его напряженность. При некоторой критической напряженности поля, называемой напряженностью коэрцитивного

поля, или просто коэрцитивным полем \vec{E}_k , кривые потенциальной энергии изменятся на симметричные, катионы переместятся в новые положения равновесия, отстоящие от центров элементарных ячеек на расстояние δ , изменятся направления электронных дипольных моментов, т. е. произойдет процесс переполаризации. Этот процесс изменения знака спонтанной поляризации изображается участком CD . При дальнейшем увеличении напряженности поля, а также при последующем его уменьшении до нуля величина спонтанной поляризации не изменяется (участки DF и FH). При новой перемене знака поля и достижении напряженности коэрцитивного поля вновь происходит процесс переполаризации (участок HB). Полученная нами кривая, выражающая зависимость поляризации от напряженности внешнего поля, носит название петли диэлектрического гистерезиса и аналогична петлям магнитного гистерезиса ферромагнитных материалов. По петлям гистерезиса можно определить величину спонтанной поляризации и коэрцитивное поле, необходимое для изменения знака поляризации.

Однако в поликристаллах и даже в монокристаллах сегнетоэлектриков в отсутствие внешних механических и электрических напряжений не обнаруживается макроскопическая спонтанная поляризация. Отсутствие макроскопической поляризации объясняется наличием в монокристаллах сегнетоэлектриков областей — доменов, каждая из которых имеет различное направление спонтанной поляризации. В пределах одного домена спонтанные поляризации всех элементарных ячеек ориентированы в одну сторону, а направления спонтанных поляризаций доменов различны, их ориентация подчиняется определенным закономерностям, но итоговая величина макроскопической спонтанной поляризации монокристалла равна нулю. Разбиение на домены энергетически выгодно: в полидоменном монокристалле существенно уменьшается электрическая энергия (рис. 1.7).

Для полидоменного кристалла вид кривой зависимости спонтанной поляризации от напряженности внешнего электрического поля (рис. 1.6, б) отличается от вида этой кривой для монодоменного кристалла (рис. 1.6, а). В отсутствие внешнего электрического поля *макроскопическая спонтанная поляризация* образца вследствие компенсации поляризаций доменов противоположного знака равна нулю. При приложении внешнего поля с ростом его напряженности электрический момент вначале будет расти линейно только за счет поляризации, индуцированной внешним полем (участок OA рис. 1.6, б). В этой области напряженностей поля полидоменный сегнетоэлектрик ведет себя аналогично обычным диэлектрикам, имеющим, как это было рассмотрено в разделе 1.1 (формула (1.3)), линейную зависимость поляризации от напряженности электрического поля. При дальнейшем увеличении напряженности поля начинается переполар-

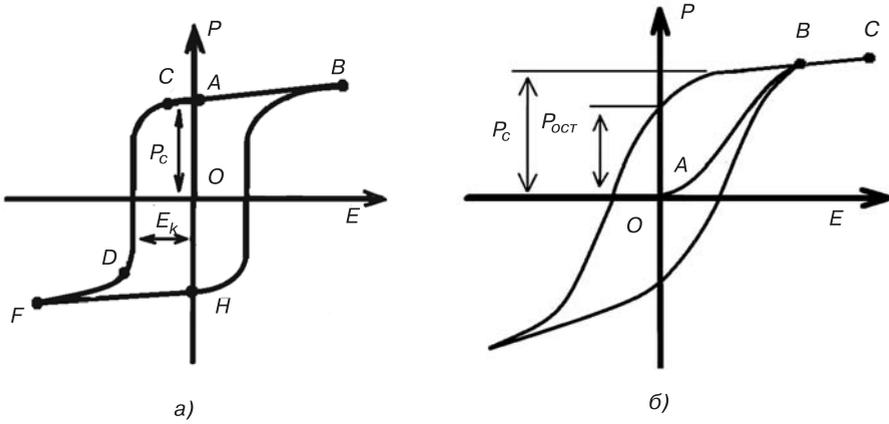


Рис. 1.6. Петли диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектрика: *а* — одноосного сегнетоэлектрика; *б* — многоосного

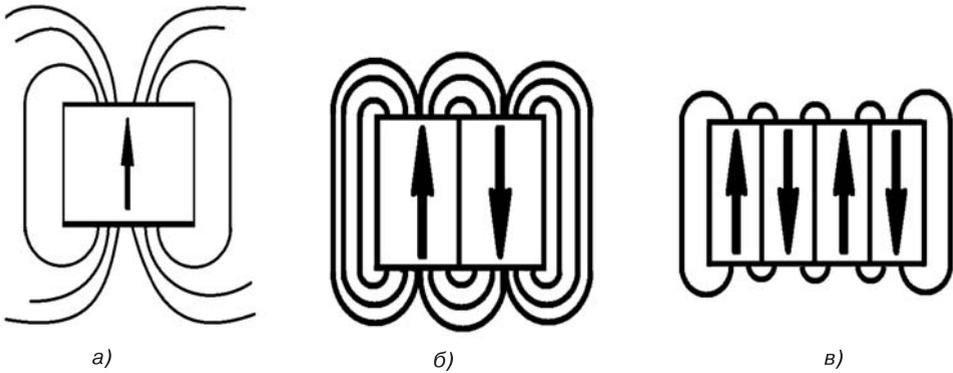


Рис. 1.7. Возникновение деполяризующего электрического поля и его последовательное уменьшение при разбиении кристалла на домены

ризация доменов, причем чем больше увеличивается напряженность поля, тем большее число доменов вовлекается в процесс переполяризации. Зависимость \vec{P} от \vec{E} становится нелинейной (участок *AB*). При некотором значении поля поляризация во всех доменах будет направлена по полю (точка *B*). Для получения численного значения спонтанной поляризации \vec{P}_c необходимо экстраполировать участок насыщения кривой *BC* до значения $\vec{E} = 0$. При уменьшении поля кривая зависимости \vec{P} от \vec{E} не будет совпадать с первоначальной, и при $\vec{E} = 0$ полидоменный монокристалл сегнетоэлектрика будет иметь некоторую остаточную поляризацию $\vec{P}_{ост}$. При изменении знака поля процесс переполяризации будет происходить