

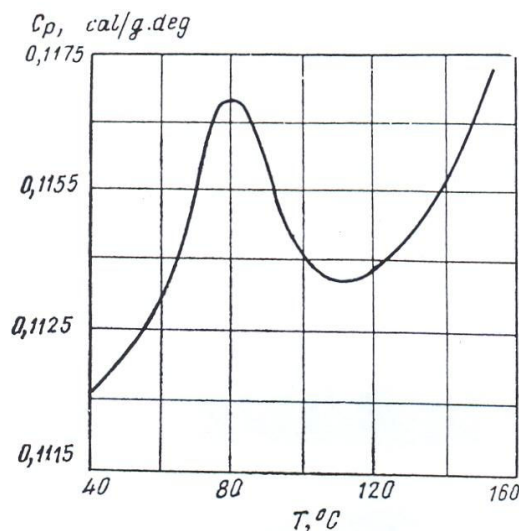
21. Сегнетоелектрически и антисегнетоелектрически кристали

1. Преход на сегнетоелектриците от параелектрично в сегнетоелектрично състояние.

Високи температури	Температура на Кюри, T_k	Ниски температури
ПАРАЕЛЕКТРИЦИ	→	СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЦИ
Обикновени диелектрици		<ul style="list-style-type: none">Възниква постоянна електрична поляризация P_s.Свойства подобни на пироелектриците.P_s изменя посоката си при прилагане на външно електрично поле, за разлика от пироелектриците.

Преходът от параелектрично в сегнетоелектрично състояние е фазов преход от I или II род.

Преход от I род за BaTiO_3 : около T_k преходът е с отделяне на топлина $Q = 15 \text{ cal/mol}$.



Фиг. 1. Температурна зависимост на специфичната топлиемност на керамика от бариев титанат (по-ниската температура на Кюри се дължи на примесите). $C_p = f(T)$

2. Преглед на по-важните сегнетоелектрици

Името на сегнетоелектрици произлиза от името на сегнетовата сол. **а) Соли**

Открити сегнетоелектрични свойства през 1922г от Валашек.

Сегнетова сол – натриево-калиев тартарат - $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ с ромбична структура.

б) Фосфати и арсенати

Открити сегнетоелектрични свойства през 1935г. от Буш и Шерер.

Кисел калиев ортофосфат - KN_2PO_4 .

в) ABO_3 кристали

Открити сегнетоелектрични свойства през 1945г. от Вул.

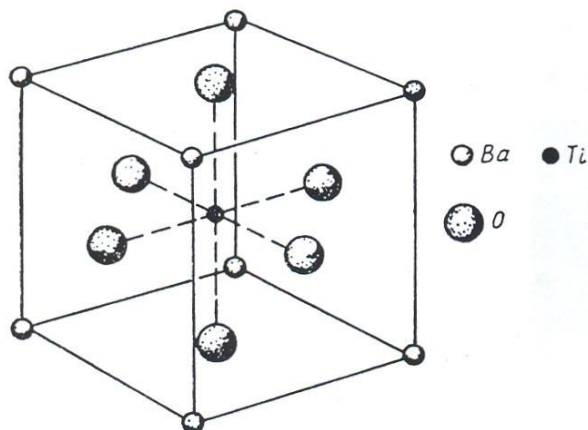
Кристали със структура на перовскита – BaTiO_3

Кристали със структура на минерала илменит (FeTiO_3) – $\text{LiTaO}_3, \text{LiNbO}_3$.

3. Структура и преход на сегнетоелектричеството на BaTiO_3

$$T_k = 393^\circ\text{K} = 120^\circ\text{C}$$

Параелектрик: Кубична проста КР, структура от типа на перовскита (CaTiO_3)



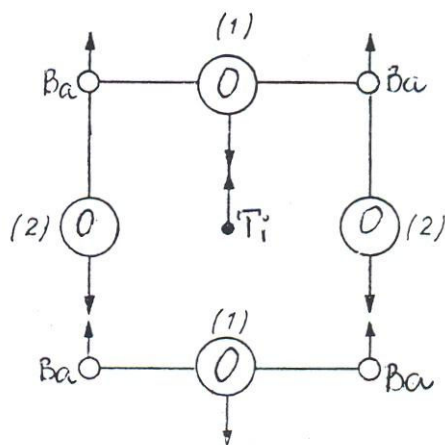
Фиг. 2. Елементарна клетка на кристалната решетка на бариев титанат над 120°C .

Сегнетоелектрик:

Йоните се преместват един спрямо друг.

ЕК се удължава по направление \vec{P}_s с 1% и скъсява в перпендикулярно направление с 0.5%.

Получава се тетрагонална КР $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



Фиг. 3. Двумерна проекция на ЕК на кристалната решетка на бариев титанат.

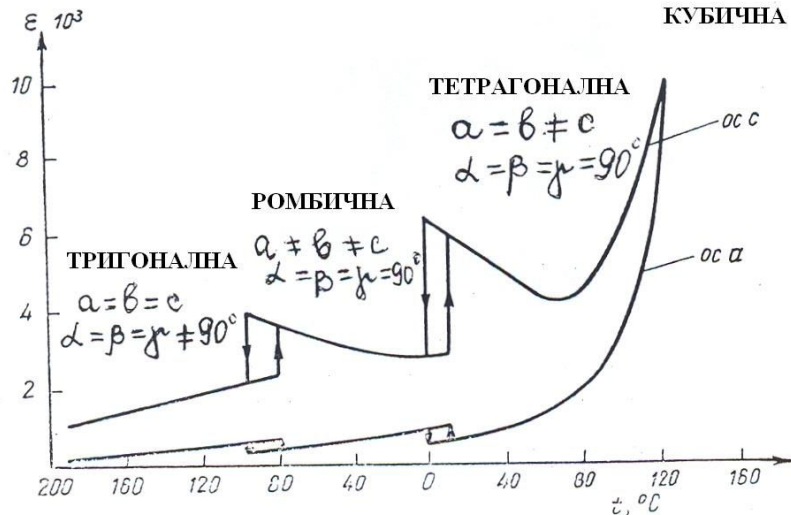
Подрешетката на Ba^{2+} и Ti^{4+} се отмества спрямо тази на O^{2-} около 1nm и възниква \vec{P}_s по оста C (\vec{C}_4) на тетрагоналната КР. Това отместване, т.е. оста \vec{C}_4 на тетрагоналната КР, може да е насочено по кой да е ръб на първоначалната кубична КР и може да се мени в зависимост от посоката на ЕП, в което се е извършил фазовия преход.

Сегнетоелектричеството е следствие на т.нар. “поляризационна катастрофа”- локалното ЕП вътре в кристала, обусловено от поляризацията на частиците, нараства по-бързо, отколкото еластичните сили, противодействащи на взаимното отместване на противоположните заряди. Това води до асиметрично отместване на йоните от равновесното им положение.

4. Зависимост на диелектричната проникваемост от температурата и интензитета на електричното поле.

Силна и сложна зависимост на диелектричната проникваемост от температурата.

$$\varepsilon = f(T) \text{ за BaTiO}_3 \text{ при } E = \text{const}$$



Фиг. 4. Зависимост на диелектричната проникваемост на бариевия титанат от температурата, при даден интензитет на ЕП ($E = \text{const}$), насочено по направление на ос а и на ос с.

Максимумите на диелектричната проникваемост ε съответстват на преходи в нови сегнетоелектрични модификации:

ε_{max} за $T = -5^\circ\text{C}$ – преход в **ромбична КР**: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,

ε_{max} за $T = -80^\circ\text{C}$ – преход в **ромбоедрична КР** (или **тригонална**) $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

За всички сегнетоелектрици в параелектрично състояние (за $T > T_k$) диелектричната възприемчивост се подчинява на закона на Кюри-Вейс:

$$\chi^{(+)} = \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E, \quad \varepsilon = \chi + 1$$

$T_0 = T_k$ за преход от II род, $\delta Q = 0$

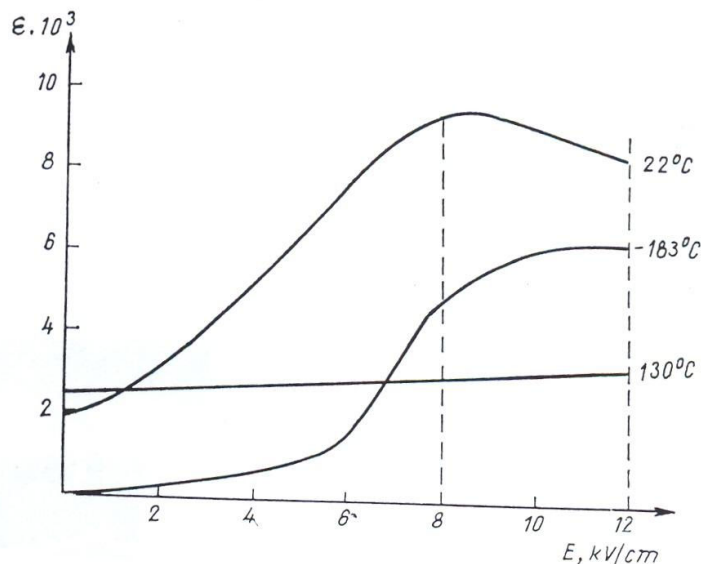
$T_0 < T_k$ за преход от I род, $\delta Q > 0$ с отделяне на топлина

На подобен закон се подчинява диелектричната възприемчивост за кристалите в сегнетоелектричното състояние (за $T < T_k$):

$$\chi^{(-)} = \frac{C'}{T - T_0}$$

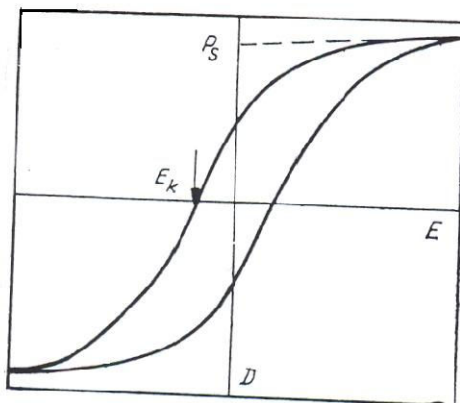
Наблюдава се нелинейна зависимост на диелектричната проницаемост от интензитета на електричното поле за всички сегнетоелектрици в сегнетоелектрично състояние при дадена температура.

$$\varepsilon = f(E)$$



Фиг. 5. Зависимост на диелектричната проницаемост на бариевия титанат от интензитета на електричното поле при различни температури.

5. Хистерезис и зависимост на спонтанната поляризация от температурата.



Фиг. 6. Хистерезис на зависимостта на P от E при сегнетоелектриците.

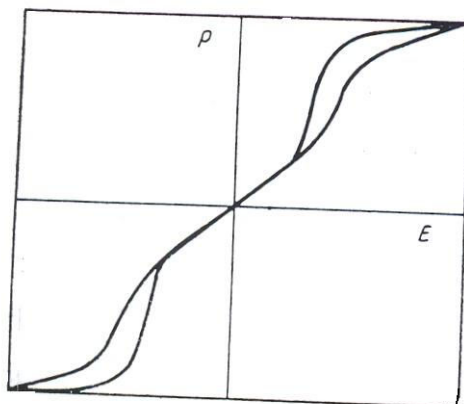
Характерен за сегнетоелектриците в сегнетосъстояние е наличието на хистерезис в зависимостта: $P(D) = f(E)$; $P = \varepsilon_0 \chi E$ (парафаза).

От хистерезиса се определят: P_s - спонтанна поляризация при дадена температура; коерцитивна сила E_k - обратно поле, което трябва да се приложи, за да се унищожи P_s .

Над T_k , в парафаза, хистерезисът изчезва. Затова хистерезисът $P = f(E)$ е един чувствителен метод за определяне на температурата на Кюри.

Температурата на Кюри T_k расте с увеличаване на електричното E .

При $T > T_c$ (с няколко градуса) може да се наблюдава преминаване в сегнетофаза, ако се приложи ЕП $E > E_{\text{критично}}$. Тогава $P = f(E)$ е двойна хистерезисна бримка.

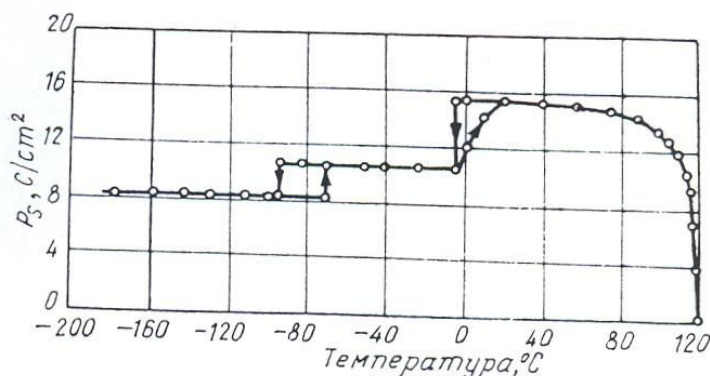


Фиг. 7. Двойна хистерезисна бримка в зависимостта на P от E при сегнетоелектриците за температури, малко над температурата на Кюри.

Спонтанната поляризация, възникваща в сегнетоелектричното състояние, се изменя с температурата, като достига максимални стойности.

$$P_s = f(T), \quad T < T_k = 120^\circ\text{C} \quad \text{BaTiO}_3$$

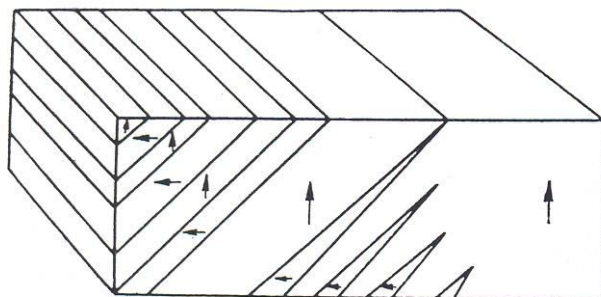
$$P_{s \text{ max}} (0^\circ\text{C}) = 16 \mu\text{C} / \text{cm}^2$$



Фиг. 8. Температурна зависимост на спонтанната поляризация при бариевия титанат.

При кристалите в сегнетоелектрично състояние се наблюдава и силен пиезоелектричен ефект.

6. Сегнетоелектрични домени



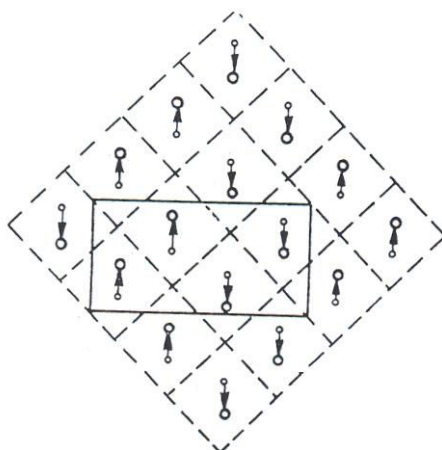
Фиг. 9. Сегнетоелектрични домени.

- ✚ Под температурата на Кюри $T < T_k$ в различни части на кристала, наречени домени, поляризацията \vec{P}_{Si} има различна посока – фиг.9. Общата поляризация на кристала е: $\vec{P}_S = 0$ (или много малка).
- ✚ При увеличаване на интензитета на ЕП E домовете, които имат поляризация \vec{P}_{Si} по посока на полето \vec{E} , растат.
- ✚ При много високи полета \vec{E} се наблюдава завъртане на някои домени по посока на \vec{E} , при което възниква Баркхаузенов шум.
- ✚ Домовете в сегнетоелектриците се наблюдават с поляризационен микроскоп.

7. Антисегнетоелектрици

При някои кристали за температури под температурата на Кюри относителното преместване на йоните в съседните елементарни клетки и съответната спонтанна поляризация \vec{P}_{Si} стават в противоположни посоки. Следователно, обемната поляризация е равна на нула $\vec{P}_S = 0$.

Типичен антисегнетоелектрик е оловния цирконат – PbZrO_3 .

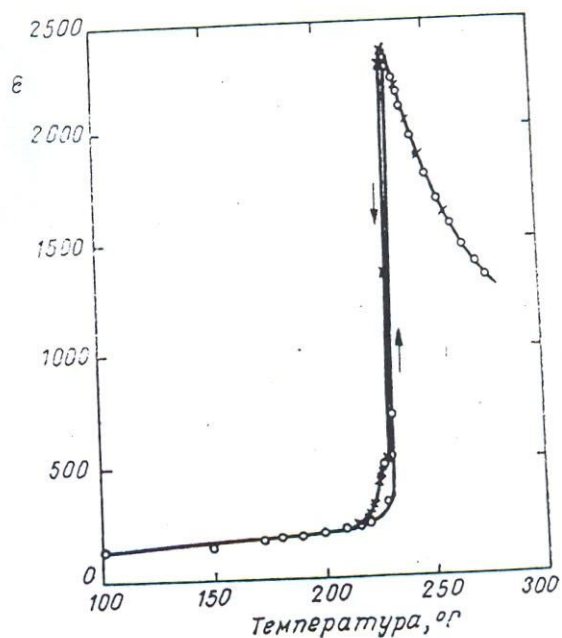


Фиг. 10. Преместване на оловните йони в кристалната решетка на оловния цирконат при преминаването му от пара- в антисегнетоелектрично състояние.

Правоъгълникът на фиг.10 е елементарна клетка на възникналата свръхструктура.

Свойства на антисегнетоелектриците:

1. Силна температурна зависимост на диелектричната проницаемост с max за T_K .
2. Не се наблюдава спонтанна поляризация.
3. Няма хистерезис.
4. T_c се понижава с увеличаване на интензитета на ЕП \vec{E} , противоположно на сегнетоелектриците.



Фиг. 11. Температурна зависимост на диелектричната проницаемост на оловния цирконат.
 $\epsilon = f(T)$ за PbZrO_3