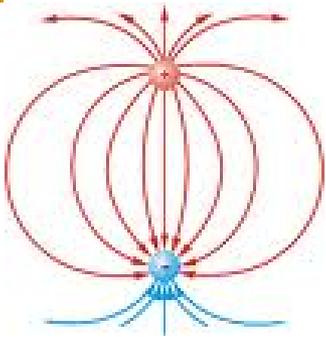


# ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА И НАНОСИСТЕМ

***Физика электрических и магнитных  
функциональных материалов***

*Васильев А.Н., Маркина М.М., Волкова О.С.*

# Функциональные материалы - пирозлектрики



Микроскопической причиной пирозлектричества является наличие внутри вещества атомных (или молекулярных) диполей. Эти диполи ориентируются внешним электрическим полем и остаются ориентированными после снятия поля.

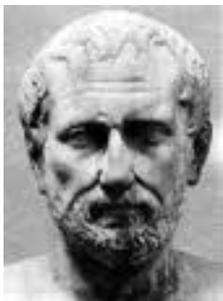
Принципиальное отличие пирозлектричества от аналогичного ему явления ферромагнетизма состоит в том, что свободные заряды могут экранировать поля, создаваемые электрическими диполями, что затрудняет наблюдение статической поляризации.

Пирозлектрические кристаллы обладают спонтанной электрической поляризацией во всей области существования кристалла вплоть до температуры плавления.

Электрические диполи всех элементарных ячеек ориентированы в одном направлении. Изменить это направление внешним полем невозможно.

Направление, вдоль которого в кристалле возникает электрическая поляризация называется полярной осью.

## Пироэлектричество. Турмалин



Пироэлектричество — явление возникновения электрического поля в кристаллах при изменении их температуры. Упоминание о пироэлектрическом эффекте содержится у Теофраста (314 г. до н. э.), который заметил, что нагретые кристаллы турмалина притягивают к себе соломинки и частички пепла.

Спонтанная поляризация пироэлектрика не заметна, поскольку электрическое поле, создаваемое ею, компенсируется полем электрических зарядов, натекающих на поверхность из объема и окружающего воздуха. При изменении температуры спонтанная поляризация изменяется, что вызывает появление электрического поля, которое можно наблюдать до его компенсации свободными зарядами. В турмалине при изменении температуры на  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  возникает поле  $E \sim 400\text{ В/см}$ .

Изменение спонтанной поляризации и появление электрического поля в пироэлектриках происходит не только при изменении температуры, но и при механической деформации. Все пироэлектрики являются пьезоэлектриками. Спонтанная поляризация обязана низкой симметрии кристалла.



# Собственные и несобственные сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрики представляют собой кристаллы, в которых пьезоэлектрический эффект, то есть спонтанная поляризация  $P$ , возникает только при  $T < T_C$  ( $T_C$  - температура Кюри). Сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается понижением симметрии. Величина  $P$  зависит от электрического поля, давления, температуры ...

Сегнетоэлектрики

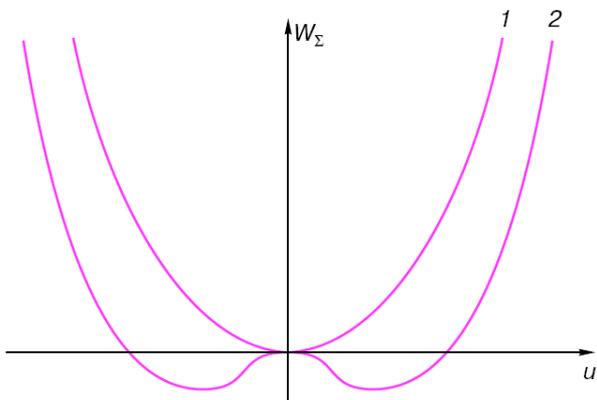
Собственные

Несобственные

В собственных сегнетоэлектриках при  $T > T_C$  приложение электрического поля приводит к такому же искажению структуры, которое реализуется в отсутствие электрического поля при  $T < T_C$ .

Несобственные сегнетоэлектрики представляют собой кристаллы, в которых спонтанная поляризация возникает ниже  $T_C$ , а при  $T > T_C$  вызвать поляризацию электрическим полем невозможно.

# Природа сегнетоэлектрического перехода



В сегнетоэлектриках при  $T_C$  происходит относительное смещение “центров тяжести” положительных и отрицательных зарядов – спонтанная поляризация.

Между ионами кристалла действуют сила отталкивания, а при смещении положительного иона относительно отрицательного на вектор  $u$ , энергия системы получает приращение  $W_1 = \frac{K_1}{2}u^2 + \frac{K_2}{4}u^4$

При этом смещении возникает дополнительная энергия, имеющая отрицательный знак и обусловленная электростатическим взаимодействием.

На каждый смещенный ион действует поле  $E_{\text{лор}} = -\beta P$ . Тогда,

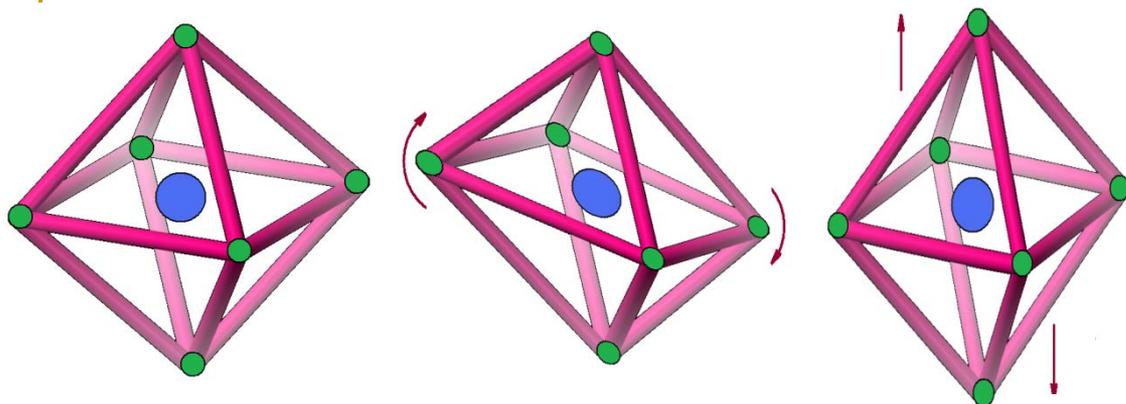
$$W_2 = -\frac{1}{2N} E_{\text{лор}} \cdot P = -\frac{1}{2N} \beta P^2 = -\frac{1}{2N} \beta N q^2 u^2 \longrightarrow W_\Sigma = W_1 + W_2 = \frac{1}{2} (K_1 - \beta N q^2) u^2 + \frac{K_2}{4} u^4$$

где  $N$  – число положительных ионов в единице объема,  $P = Nqu$ .

При  $K_1 > \beta N q^2$  зависимость  $W_\Sigma(u)$  имеет минимум при  $u = 0$ .

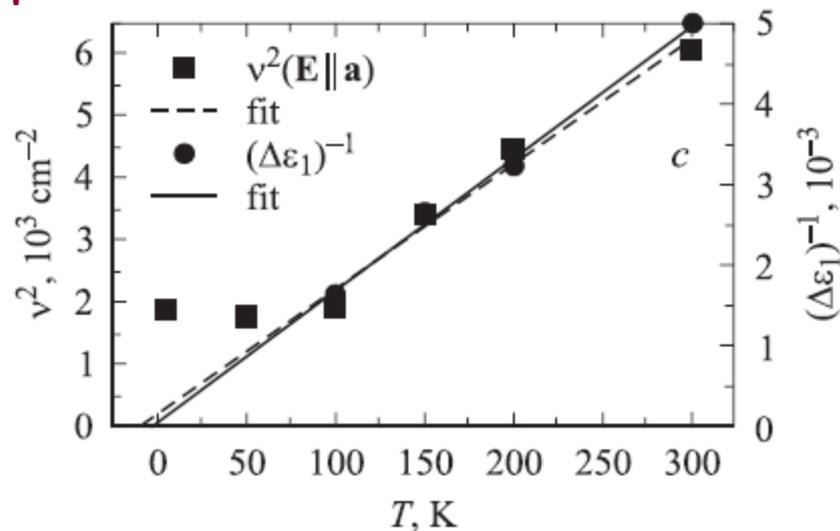
При  $K_1 < \beta N q^2$  центральное положение катионов невыгодно, и при  $T = 0$  К кристалл окажется в спонтанно поляризованном состоянии.

## Концепция мягкой моды



Можно перейти к описанию деформаций на языке упругих модулей (тензоры). Тогда условием фазового перехода или искажения структуры вдоль какого-то направления является заметное уменьшение определенной компоненты упругого тензора вдоль этого направления. То есть энергия какого-то колебания уменьшается с понижением температуры, достигая минимального значения при фазовом переходе.

Структурный фазовый переход сопровождается искажением кристаллических фрагментов. Примеры таких искажений приведены на рисунке.



Температурная зависимость квадрата частоты  $\nu_{3u}$  – моды в  $\text{CdTiO}_3$ .

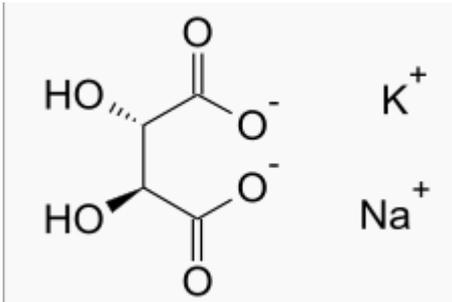
## Концепция мягкой моды

В случае кристаллов низкой симметрии запись свободной энергии может оказаться очень сложна. На самом деле, речь идет только о различных комбинациях упругих модулей (их число может достигать 21) и о сложных деформациях, которые являются комбинацией определенного набора “простых” деформаций (сдвиг, кручение,...).

$$\begin{aligned}\Phi = & a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + f_1\xi + f_2\xi^2 + f_3\xi^3 + f_4\xi^4 \\ & + g_1\eta^2\xi + g_2\eta^2\xi^2 + j_1e_3 + j_2e_3^2 + j_3e_3^3 + j_4e_3^4 \\ & + g_3\eta^2e_3 + g_4\eta^2e_3^2 + h_1\xi e_3 + h_2\xi^2e_3 + h_3\xi e_3^2 \\ & + h_4\xi e_3^2 + h_5\xi^3e_3 + h_6\xi e_3^3 + g_5\eta^2\xi e_3.\end{aligned}$$

Такая запись потенциала Ландау была использована для описания структурного фазового перехода в  $\text{TeO}_2$ .

# Сегнетоэлектрики



$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$$

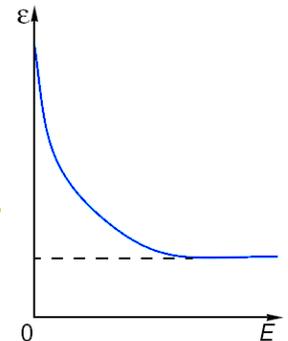
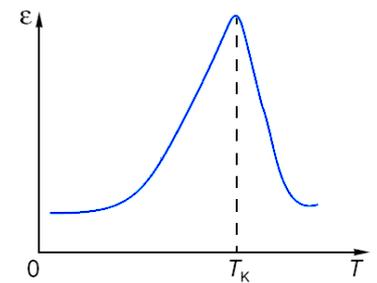
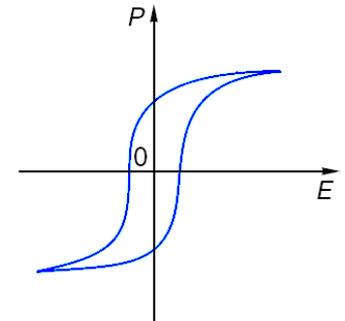
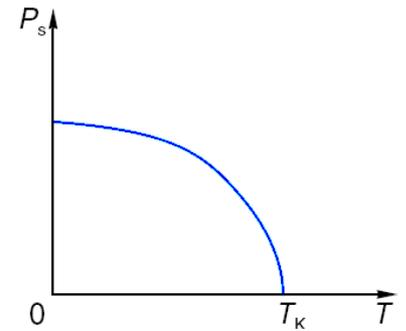
$\mathbf{D}$  – электрическая индукция,

$\mathbf{E}$  – электрическое поле

$\mathbf{P}$  - поляризация

Сегнетоэлектрики представляют собой класс веществ, характеризующийся высоким значением диэлектрической проницаемости, нелинейностью зависимости  $\mathbf{D}(\mathbf{E})$ , гистерезисом зависимостей  $\mathbf{D}(\mathbf{E})$  и  $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ , а также сохранением поляризации  $\mathbf{P}$  после отключения внешнего поля.

Перовскиты:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ .



# Титанат бария, титанат свинца

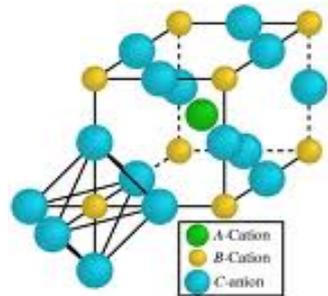


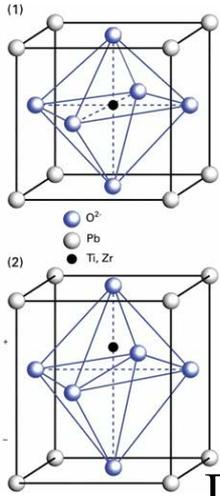
$\text{BaTiO}_3$  – сегнетоэлектрик со структурой перовскита ( $\epsilon \sim 10^4$ ). При понижении температуры в нем происходит ряд последовательных сегнетоэлектрических фазовых переходов:

при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  из кубической (параэлектрической) в тетрагональную полярную (сегнетоэлектрическую) фазу, при  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  в орторомбическую полярную фазу, при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  — в ромбоэдрическую полярную фазу.

$\text{PbTiO}_3$  при комнатной температуре имеет тетрагональную структуру. При нагревании до  $T_C = 493\text{ }^\circ\text{C}$ , испытывает переход из тетрагональной полярной в кубическую неполярную фазу. Среди сегнетоэлектриков характеризуется одним из наиболее высоких значений спонтанной поляризации при комнатной температуре —  $0.75\text{ Кл/м}^2$ .

Используется как составляющая для изготовления сегнетоэлектрической керамики, в частности, титаната-цирконата свинца  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) с высокими пьезоэлектрическими характеристиками (PZT).

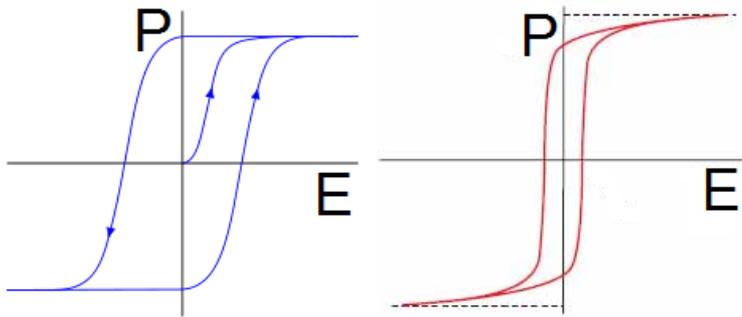




# $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - \text{PZT}$

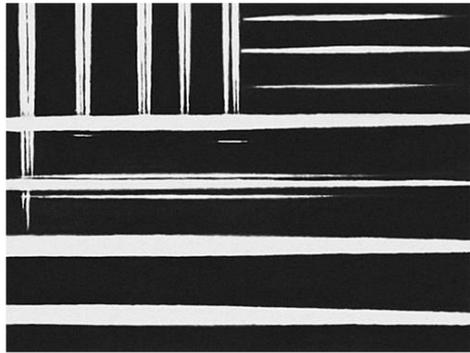
PZT обладает большой величиной  $\epsilon$  на фазовой границе вблизи  $x = 0.52$ . Это свойство делает PZT одним из наиболее широко используемых керамических материалов. В практических приложениях PZT используется не в чистом виде, а легированным акцепторными или донорными примесями.

При акцепторном легировании получаются жесткие PZT, а при донорном легировании – мягкие PZT. Эти типы керамики отличаются пьезоэлектрическими константами  $k$ . В общем случае, мягкие PZT имеют большие  $k$  и большие потери  $\tau$ . В жестких PZT движение доменных границ фиксируется примесями, при этом  $k$  и  $\tau$  уменьшаются.



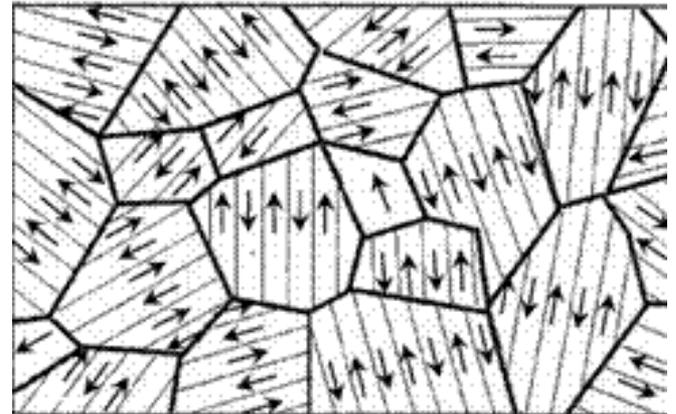
Сильный пьезоэлектрический эффект в  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  обязан большому количеству возможных доменных состояний на фазовой границе - 14. Из них 6 доменных состояний отвечают тетрагональной фазе  $\langle 100 \rangle$ , а 8 доменных состояний - ромбоэдрической фазе  $\langle 111 \rangle$ .

# Сегнетоэлектрические домены



Разбиение сегнетоэлектрика на домены объясняется следующим: если бы он был весь поляризован в одном направлении, то в окружающем его пространстве было бы создано электрическое поле. Для этого требуется больше энергии, чем при разбиении сегнетоэлектрика на домены.

В соседних доменах направление вектора спонтанной поляризации различно, а величина — одинакова. В сегнетоэлектриках домены имеют размеры  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  см, а переходная область между ними (доменная граница, или стенка) имеет ширину  $\sim 10^{-7}$  см.



Доменная конфигурация зависит от симметрии кристалла, которая определяет число возможных направлений спонтанной поляризации.

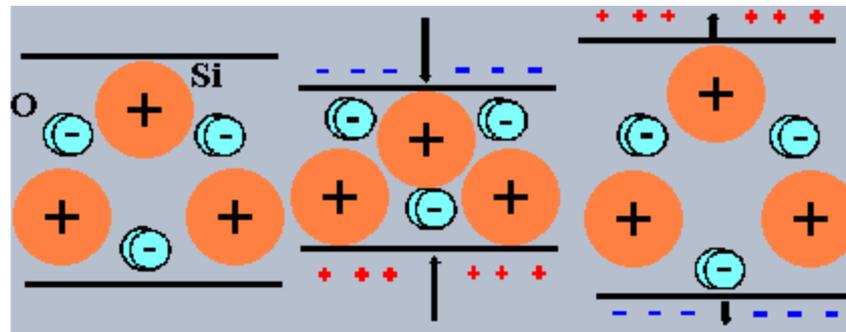
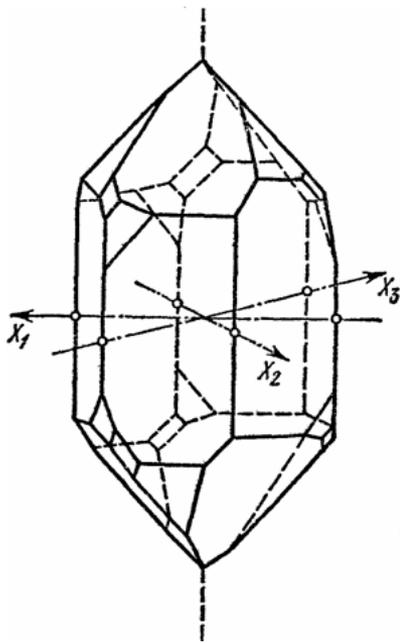
# Характеристики сегнетоэлектриков

Вещество	Формула	Тип	$T_c, \text{C}$	Спонт. поляриз. ( $T < T_c$ ) мКл/см <sup>2</sup>	Г. сим. непол. фазе	Г.сим. в пол. ф.
Титанат бария	$\text{BaTiO}_3$	C	133	25	m3m	4mm
Сегнетова соль	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	C	-18.24	0.25	222	2
Триглицинсульфат	$(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	C	49	2.8	2/m	2
Дигидросфосфат калия	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	C	-150	5.1	42m	mm2
Молибдат гадолия	$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	H	159	0.18	42m	mm2
Фторбериллат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	HC	-98	0.15	mmm	mm2

# Пьезоэлектрики

Пьезоэлектричество - возникновение поляризации диэлектрика под действием механических напряжений и возникновение механических деформаций под действием электрического поля.

Центросимметричные кристаллы не могут быть пьезоэлектриками. При деформации центр симметрии сохраняется, а при наличии центра симметрии не может быть поляризации. Наличие других элементов симметрии может "запрещать" появление поляризации в определенных направлениях.



Характеристиками пьезоэлектричества являются пьезоконстанты и пьезомодули — коэффициенты пропорциональности между электрическими и механическими величинами.

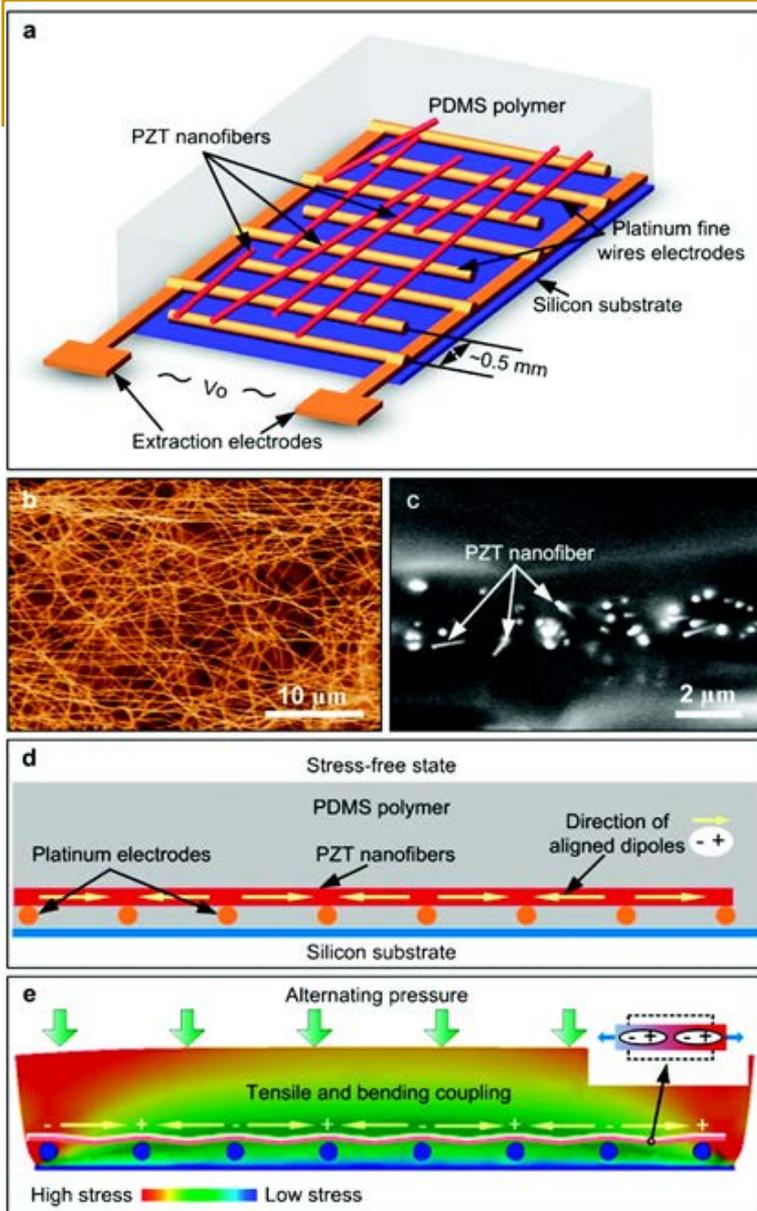
# Нанопьезогенератор

На основе нановолокон PZT создан наногенератор электрического напряжения.

Нановолокна с диаметром  $\sim 60$  нм и длиной  $\sim 0.5$  мм укладывались на решетку из платиновой проволоки, которая, в свою очередь, закреплялась на мягком полимере или кремниевой подложке.

При периодическом нагружении возникало напряжение  $\sim 1.6$  В при мощности  $0.03$  мВт.

*Nano Lett.*, 2010, 10 (6), pp 2133–2137

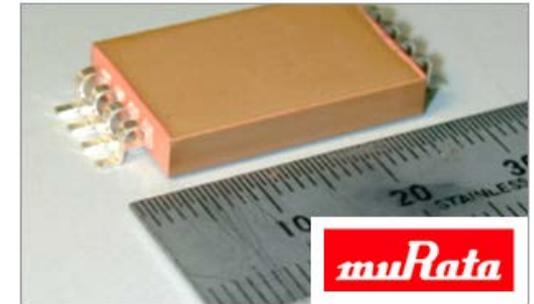


# Применения полярных диэлектриков

Высокая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon = 100 \div 20000$ ) предопределяет использование сегнетоэлектриков в конденсаторах.

Рабочая среда  $\text{BaTiO}_3$  или  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ .

- малые потери
- воспроизводимые свойства
- экономичность



Для получения конденсаторов большой емкости используют многослойные структуры, состоящие из параллельно соединенных тонких слоев. Число слоев – 100, толщина слоя – 20  $\mu\text{m}$ , емкость  $C \sim 1 \div 10 \mu\text{F}$ .

Зависимость  $\epsilon$  сегнетоэлектриков от величины электрического поля дает возможность создавать конденсаторы переменной емкости, а также многие элементы электротехнических и радиотехнических цепей.

Емкость Земли составляет 700  $\mu\text{F}$ .



# Применения полярных диэлектриков

Пироэлектрические свойства сегнетоэлектриков определяют возможность их применения для регистрации тепловых потоков в широком спектральном интервале. При поглощении лучистой энергии температура пироэлектрика повышается, вследствие чего изменяется спонтанная поляризация и, следовательно, напряжение, которое регистрируется электронной схемой.

Пироприемники позволяют мерять как интенсивность падающего излучения, так и малые изменения температуры. Промышленные пирометры на кристаллах триглицин-сульфата  $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  характеризуются разрешающей способностью  $\sim 0.1 \text{ C}$  в диапазоне температур от  $-20 \text{ C}$  до  $2000 \text{ C}$ .



# Применения полярных диэлектриков

Способность сегнетоэлектриков деформироваться под действием электрического поля (обратный пьезоэффект) используется в различных звуковоспроизводящих устройствах, излучателях ультразвука и т.д. К устройствам на прямом пьезоэффекте: микрофоны, датчики быстропеременных давлений, акселерометры.

Электрооптические и акустооптические свойства таких сегнетоэлектриков, как  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  используются для создания оптических модуляторов и дефлекторов лазерного излучения.

