

Модуль №2 Пассивные и активные диэлектрики и
элементы на их основе

ТЕМА 2.5 Активные диэлектрики и элементы
функциональной электроники

ЛЕКЦИЯ 2.10

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

План лекции

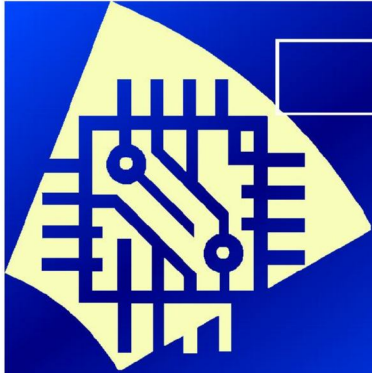
- 2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков
- 2.10.2. Природа сегнетоэлектриков
- 2.10.3. Свойства сегнетоэлектриков
- 2.10.4. Механизм поляризации сегнетоэлектриков
- 2.10.5 Материалы оксидных сегнетоэлектриков
 - Сегнетоэлектрики на основе титанатов бария и стронция
 - Сегнетоэлектрики на основе титанатов свинца
 - PMN, PMD сегнетоэлектрики

2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



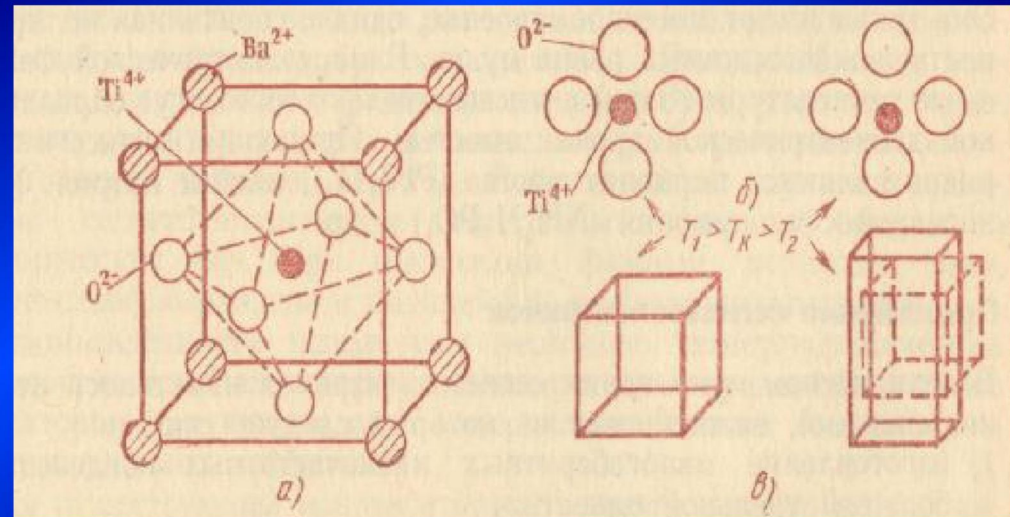
- **Сегнетоэлектрики** – материалы, способные изменять сопротивление при наложении электрического поля.
- **Сегнетоэлектрические материалы** включают подгруппы пьезоэлектрических и пиро-электрических материалов.
- **Пьезоэлектрики** – материалы, способные изменять сопротивление при наложении механической нагрузки.
- **Пироэлектрики** – материалы, способные изменять сопротивление при изменении температуры.

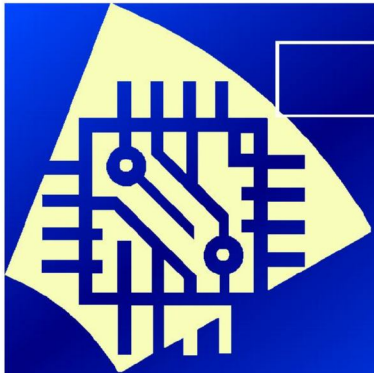
2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



Атомная структура сегнетоэлектрика и ее изменений при фазовых переходах на примере титаната бария (BaTiO_3).

- А) Кристаллическая структура типа перовскит в (BaTiO_3) –
- при температуре выше
- 120°C (точка Кюри).
- Б) Представлено нарушение кубической симметрии в расположении заряженных частиц, при температуре
- ниже $T_K = 120^\circ\text{C}$, при этом элементарная ячейка приобретает электрический момент.

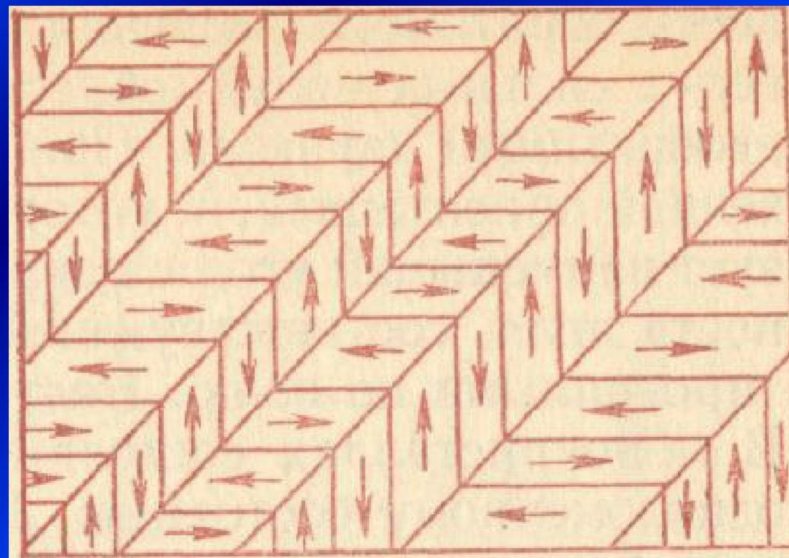




2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков

Доменная природа сегнетоэлектриков

Схема расположения доменов в кристалле титаната бария тетрагональной модификации.



Направления электрических моментов у разных доменов различно.

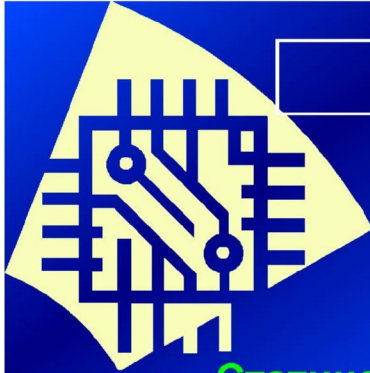
2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



• Сегнетоэлектрики обладают многими полезными свойствами:

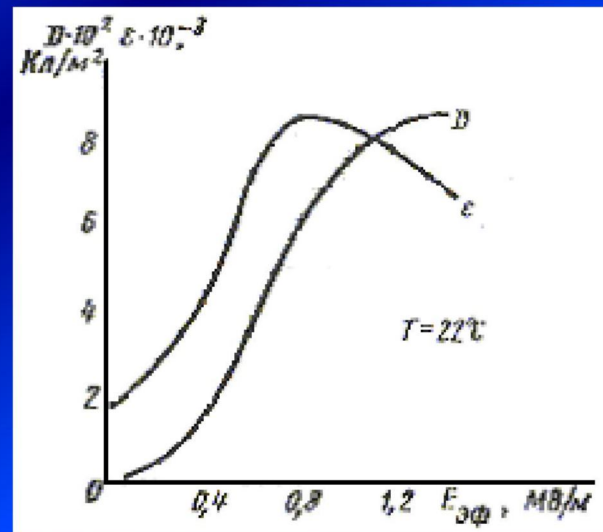
- Высокая, зависящая от внешнего электрического поля, диэлектрическая проницаемость.
- **Статические** - определяется по основной кривой поляризации сегнетоэлектрика:
$$\epsilon_{ст} = D/(\epsilon_0 E) = 1 + P/(\epsilon_0 E) \sim P/(\epsilon_0 E),$$
- **Реверсивная** характеризует изменение поляризации сегнетоэлектрика переменном электрическом поле при одновременном воздействии постоянного поля обратимая поляризация.
- «аномальные» свойства и нелинейности.
- Прямой и обратный пьезоэлектрический эффект.
- Пироэлектрический эффект.

2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



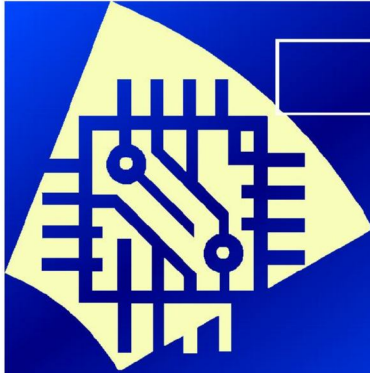
- Статическая диэлектрическая проницаемость определяется по основной кривой поляризации сегнетоэлектрика:

$$\epsilon_{ст} = D/(\epsilon_0 E) = 1 + P/(\epsilon_0 E) \sim P/(\epsilon_0 E),$$



Зависимости электрической индукции D и статической диэлектрической проницаемости титаната бария от напряженности электрического поля.

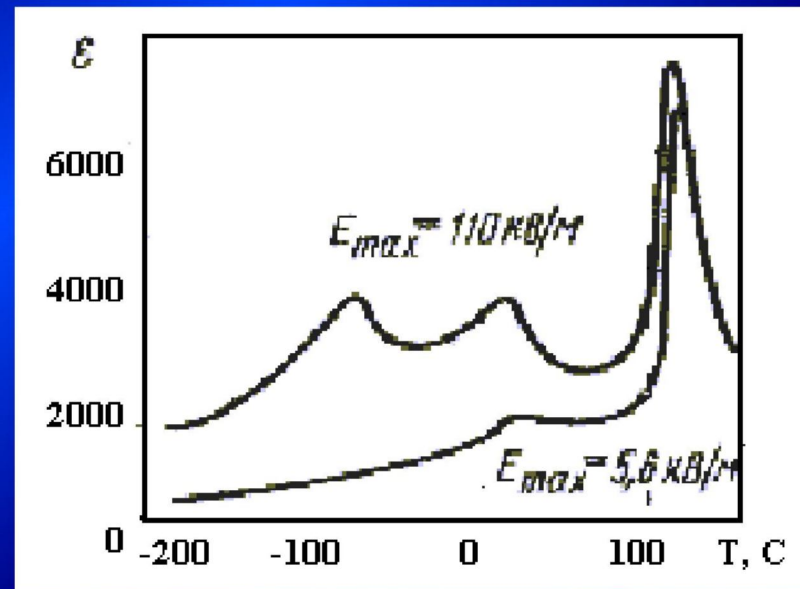
2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



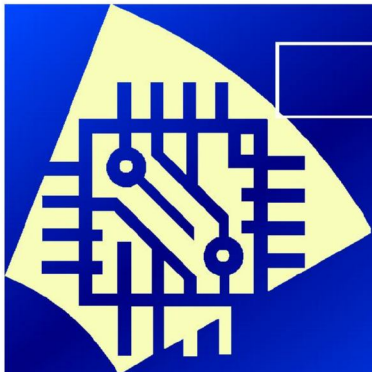
Диэлектрическая проницаемость.

- Эффективную диэлектрическую проницаемость, как и эффективную емкость конденсатора, определяют по действующему значению тока (несинусоидального), проходящего в цепи с нелинейным элементом при заданном действующем напряжении V с угловой частотой:
- Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от температуры при различной напряженности электрического поля

$$\epsilon_{эф} \sim C_{эф} = I/(\omega U),$$



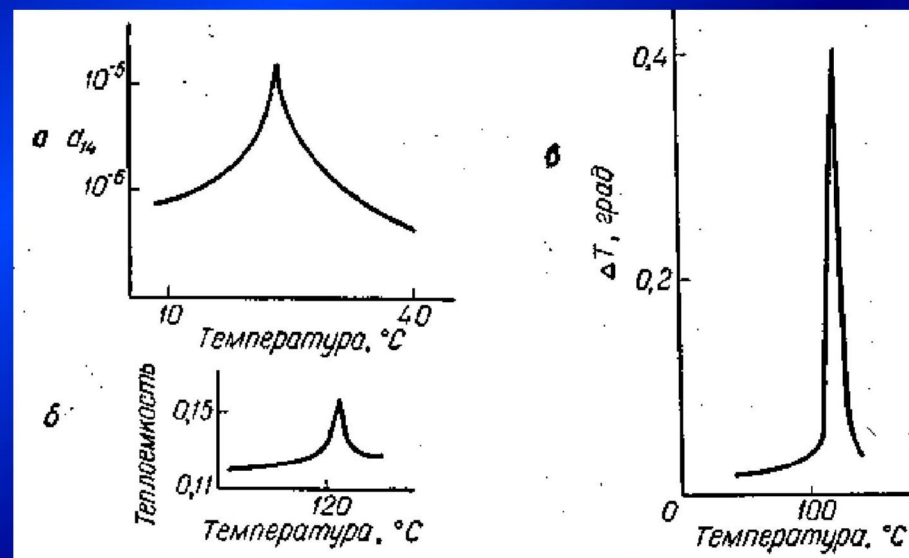
2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



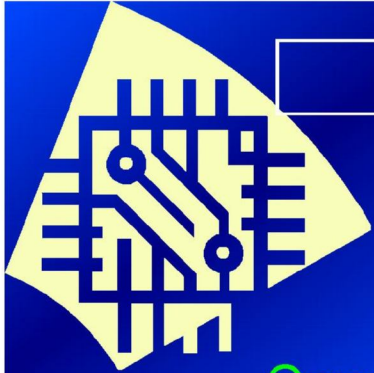
- **Температура Кюри (T_c)** - температура перехода в спонтанно поляризованное состояние (точка Кюри) у различных сегнетоэлектриков составляет от нескольких Кельвинов (например, у $Pb_2Nb_2O_7$ $T_k = 15$ K) до полутора тысяч Кельвинов (например, у $LiNbO_3$ $T_k = 1483$ K), а спонтанная поляризованность – от 0.0001 до 3 Кл/м²)

Аномалии свойств сегнетоэлектриков:

- а — аномалия пьезоэлектрического коэффициента для сегнетовой соли;
- б — аномалия теплоемкости при сегнетоэлектрическом переходе в титанате бария (в кал/г-град);
- в — аномалия электрокалорического коэффициента для поликристаллического титаната бария.
- Вызывающее эффект поле составляет 7,5 кв/см.

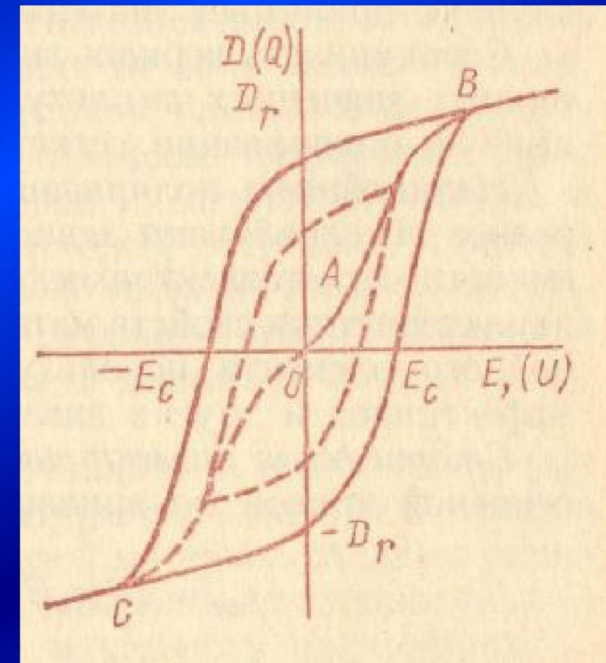


2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков

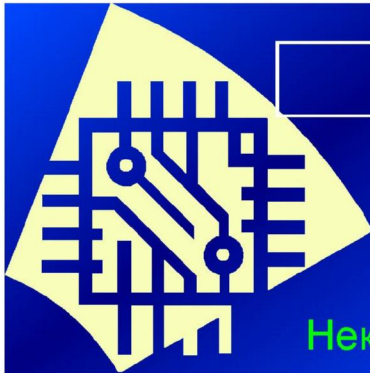


Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика и петля диэлектрического гистерезиса

- Поляризация P определяется как дипольный момент на единицу объема, и численно равна заряду на единицу поверхности кристалла, если последняя перпендикулярна вектору P . Поэтому P часто выражают в микрокулонах на квадратный сантиметр (мкк/см^2).



При воздействии слабого электрического поля связь между D и E носит приблизительно линейный характер (участок $O A$).



2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков

Некоторые виды сегнетоэлектриков и температуры их фазовых переходов представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

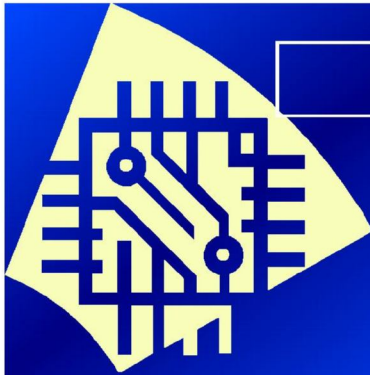
Виды сегнетоэлектриков и температуры их фазовых переходов

Соединение	Температура фазовых переходов T °C	Соединение	Температура фазовых переходов T °C
BaTiO ₃	120, 0, 90	PbW _{1/2} Mg _{1/2} O ₃	38
PbTiO ₃	490	BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	100 - 200
SrTiO ₃	260	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	430
CdTiO ₃	-223	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉	575 – 650
PbZrO ₃	230	PbW _{1/2} Co _{1/2} O ₃	32
PbHfO ₃	213	PbBi ₂ Nb ₂ O ₉	526
KNbO ₃	225, -10	BiBi ₂ TiNbO ₉	600 – 650, 930
KTaO ₃	-260	PbBi ₂ Ta ₂ O ₉	430
NaNbO ₃	640, 370, 0	BaBi ₂ Ta ₂ O ₉	70 – 100

2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков

AgNbO_3	340	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	310 – 335
BiFeO_3	850	$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	550 – 600
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_3$	10	$\text{BiBi}_2\text{TiTaO}_9$	870
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$	110	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$	20	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	375
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$	90	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	530
$\text{PbNb}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{O}_3$	90	$\text{PbRe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$	120
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Yb}_{1/2}\text{O}_3$	280	$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	570
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Lu}_{1/2}\text{O}_3$	280	$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	655
$\text{PbNb}_{1/2}\text{Ho}_{1/2}\text{O}_3$	240	$\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	550
$\text{PbTa}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$	-30	$\text{Bi}_5\text{GaTi}_3\text{O}_{15}$	670
$\text{PbTa}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$	26	$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	329
$\text{PbTa}_{1/2}\text{Lu}_{1/2}\text{O}_3$	280	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	285
$\text{PbTa}_{1/2}\text{Yb}_{1/2}\text{O}_3$	280	$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	310

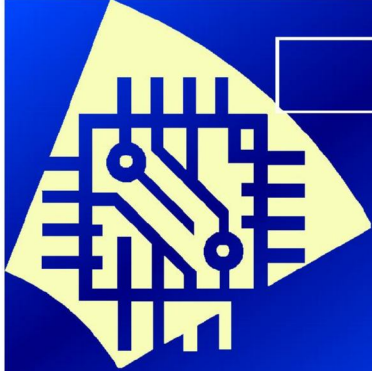
2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков



Характеристики титаната бария

Характеристики	Титанат бария BaTiO_3
Спонтанная поляризация, мкк/см ²	26 (при 23° С)
Температура перехода, ° С	120
Класс симметрии ниже T_0	Тетрагональный
Класс симметрии выше T_0	Кубический ($m\bar{3}m$)
Является ли диэлектриком выше T_0	нет
Род перехода	Первый
Тип перехода	Тип смещения

2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков

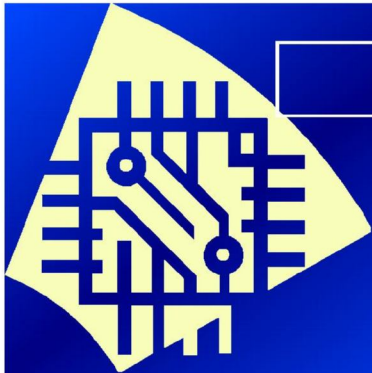


- Наиболее эффективными материалами сегнето и пьезоэлектриков являются керамики и пленки
 - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT)
 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)

Для пленок титаната свинца найдено: $c/a=1.056$, $\epsilon_{20}=105-110$,
 $\text{tg } \alpha_{20} = 0,11 - 0,16$; $P_s = 4.1$ мкКл/см²; $E_c = 34$ кВ/см,

$\rho = (0,8-3) \cdot 10^9$ Ом см.; $U_{\text{пр}} = 50 - 100$ кВ/см.

- ток утечки не превышает 10^{-8} А/см² при 300 кВ/см и частоте 100 Гц
- остаточная поляризация составила 5,1 мкс/см²,
- коэрцитивное электрическое поле 70 кВ/см.



2.10.1. Классификация сегнетоэлектриков

• Сегнетоэлектрики $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

- Свойства материалов сильно зависят от содержания компонентов: диэлектрическая проницаемость меняется от 200 до 600, $\text{tg } \alpha = 0,025 - 0,050$.
- Оптимальные параметры ($\text{max } \epsilon$ и $\text{min tg } \alpha$) получены для значения $x = 0,5$.
- Диэлектрическая проницаемость тонких пленок $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, составила 1800,
- спонтанная поляризация – $39,2 \cdot 10^{-2}$ Кл/м²,
- остаточная поляризация – $18,4 \cdot 10^{-2}$ Кл/м²,
- коэрцитивное поле – $59,9 \cdot 10^{-5}$ В/м,
- пьезомодуль $d_{31} = 30,0 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.
- Относительная диэлектрическая постоянная PZT пленки толщиной 12 мкм изменялась от 1100 до 1400 при 10000Гц и 100Гц, а значения остаточной поляризации и коэрцитивной силы составили соответственно 367 мкКл/ 54,5 кВ/см.
- Поэтому можно сделать вывод о том, что свойства материалов определяются технологией их получения.