

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

2.1. Цель работы

Изучение влияния электрического поля и температуры на характеристики сегнетоэлектрических материалов.

2.2. Теоретическая часть

Сегнетоэлектриками называют вещества, у которых в отсутствие внешнего электрического поля в определенном интервале температур и давлений существует спонтанная электрическая поляризация. Своими электрическими свойствами сегнетоэлектрики подобны ферромагнетикам с их магнитными свойствами. В материалах с обычными диэлектрическими свойствами, как, например, в слюде, стекле, бумаге, фарфоре и др. поляризованное состояние возникает и продолжает сохраняться только под влиянием внешнего электрического поля. После прекращения внешнего воздействия поляризация диэлектриков довольно быстро исчезает. В отличие от этих материалов, сегнетоэлектрики сами по себе поляризованы и самопроизвольная (спонтанная) поляризация является характерным признаком их устойчивого состояния. Так, например, диэлектрическая проницаемость материалов, равная $\varepsilon = 1 + 4\pi P / E$ (где P – электрический момент или поляризация единицы объема и E – напряженность электрического поля), достигает у сегнетоэлектриков огромных значений, т.к. в них P сохраняет конечное значение при сколь угодно малом E .

Сегнетова соль $\text{NaKC}_4 \cdot \text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ была первым материалом, у которого была обнаружена способность к электрической поляризации, поэтому само явление получило название сегнетоэлектричества, а соответствующие материалы стали называть сегнетоэлектриками.

Сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли были открыты в начале двадцатых годов (США); наиболее полное и всестороннее исследование свойств сегнетовой соли выполнено в СССР Курчатовым И.В. совместно с Кобеко П.П. в начале тридцатых годов. Однако сама сегнетова соль широкого практического применения из-за низких механических свойств и низкой влагостойкости не нашла. Особенно интенсивно начали развиваться фундаментальные и прикладные работы по сегнетоэлектричеству после открытия в 1944 году Вулом Б.М. (СССР) сегнетоэлектрических свойств титаната бария BaTiO_3 . Независимо подобные исследования проводились в США и Японии.

Свойства сегнетоэлектриков рассмотрим на примере BaTiO_3 . Это диэлектрик, химические связи в нем ионно-ковалентные. Он кристаллизуется в структуру перовскита (рис.1), в которой каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, каждый атом бария – двенадцатью атомами кислорода, атом кислорода – двумя атомами титана. Атомы кислорода располагаются в вершинах правильных октаэдров, в центре которых расположены атомы титана.

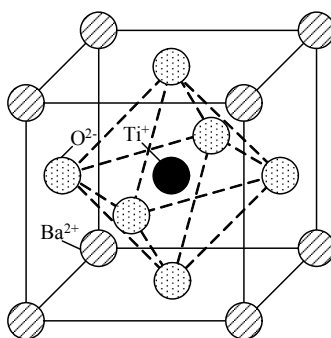
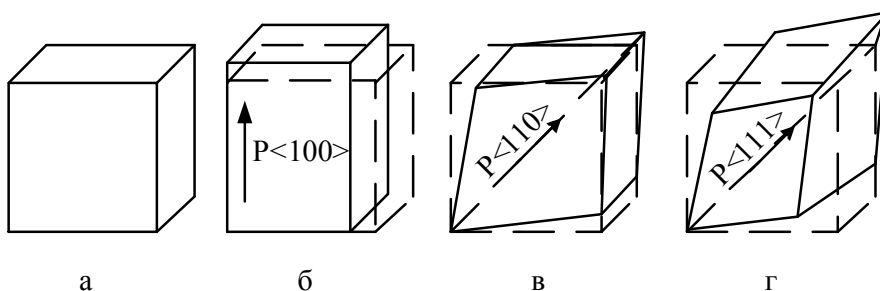


Рис. 2.1. Элементарная ячейка BaTiO₃.

Иногда (в предположении преимущественно ионной связи) структуру BaTiO₃ представляют как плотнейшую кубическую упаковку, образованную ионами O²⁻ и Ba²⁺, в части октаэдрических пустот которой размещены ионы Ti⁴⁺. На одну элементарную ячейку BaTiO₃ приходится четыре октаэдрических и восемь тетраэдрических пустот. Ион Ti⁴⁺ занимает одну из октаэдрических пустот, образованных ионами кислорода.

Рассмотренная структура свойственна BaTiO₃, нагретому до $T > 400$ К, а при охлаждении на рубеже $T \approx 400$ К происходит фазовый переход, сопровождающийся тетрагональным искажением элементарной ячейки. Далее при охлаждении вновь происходят изменения элементарной ячейки, как показано на рис. 2.



а б в г

Рис. 2.2. Элементарные ячейки четырех фаз BaTiO₃.

а – кубическая элементарная ячейка, стабильна выше 400 К; б – тетрагональная, стабильная в интервале температур 280-400 К; в – ромбическая, стабильна в интервале температур 180-250 К; г – ромбоэдрическая, стабильная ниже 180 К. Штрихами указана исходная кубическая фаза.

Таким образом, при комнатной температуре BaTiO₃ спонтанно электрически поляризован и имеет тетрагональную структуру ячейки. Переход в неполяризованное состояние будет происходить у него при нагревании до 400 К, т.е. 120⁰С.

Каждая элементарная ячейка имеет электрический момент, т.е. центры тяжести электрических зарядов частиц, входящих в ячейку, не совпадают. Взаимодействие отдельных ячеек между собой в сегнетоэлектрике таково, что упорядоченное расположение ячеек с одинаково направленными электрическими моментами является наиболее устойчивым. Ориентация электрических моментов многих ячеек в одном направлении приводит к образованию в кристалле областей или доменов, однородно поляризованных.

Спонтанная (самопроизвольная) поляризация – это поляризация, возникающая под влиянием внутренних процессов в диэлектрике без внешних воздействий. Объем сегнетоэлектрика разделен на домены – области с различным направлением векторов спонтанной поляризации P_s . В результате этого суммарная поляризованность образца в целом равна нулю (как и намагниченность ферромагнетиков).

Зависимость поляризованности P от напряженности поля E в сегнетоэлектриках нелинейна и при циклических изменениях E имеет вид петли гистерезиса (рис. 2.3).

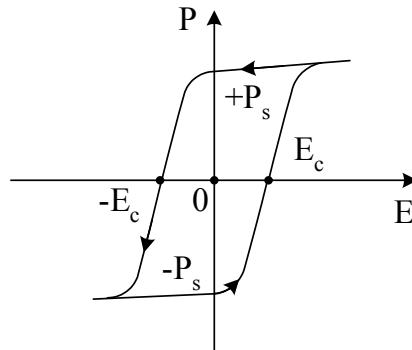


Рис. 2.3. Петля диэлектрического гистерезиса идеального сегнетоэлектрика.

При $E=0$ поляризованность P однодоменного образца равна P_s или $-P_s$. С увеличением напряженности поля, приложенного по направлению P_s , P линейно растет за счет обычных механизмов индуцированной поляризации (электронного, ионного, дипольного). Если же прикладывать электрическое поле противоположного знака, то при некоторой его напряженности E_c произойдет переполяризация – изменение направления вектора P_s на противоположное. Напряженность поля, при которой происходит изменение направления спонтанной поляризованности, называется коэрцитивной силой (как и в магнитных явлениях). Наличие петли гистерезиса – основное свойство сегнетоэлектриков, отличающее их от других классов диэлектриков. По значению коэрцитивной силы сегнетоэлектрики делят на сегнетомягкие ($E_c < 0,1$ МВ/м) и сегнетотвердые ($E_c > 1$ МВ/м).

Другой параметр сегнетоэлектрика – сегнетоэлектрическая (в отличие от магнитной) точка Кюри. Это температура, при которой возникает (при охлаждении) или исчезает (при нагреве) спонтанная поляризация. После достижения точки Кюри происходит фазовый переход (первого рода, второго рода, размытый) из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое, когда $P_s=0$. При этом изменяются симметрия кристалла, параметры элементарной ячейки, а значения диэлектрических, упругих, пьезоэлектрических и других характеристик имеют резкие максимумы и минимумы.

При спонтанной поляризации сегнетоэлектриков спонтанная поляризованность P_s складывается из электрических моментов P_i элементарных ячеек кристалла, имеющих во множестве в единице объема:

$$P_s = \sum_{i=1} P_i$$

При температуре выше точки Кюри моменты P_i равны нулю или направлены хаотично (при наличии дипольной поляризации), так что $\sum P_i = 0$. Понижая температуру ниже точки T_k дождемся появления электрических моментов, которые выстраиваются в строгом порядке.

Когда диэлектрик находится в плоском конденсаторе с расстоянием между обкладками h и напряжением U , напряженность электрического поля, действующего на частицу внутри диэлектрика, не равна напряженности внешнего поля $E = U/h$, так как она, поляризуя окружающие частицы, превращает их в диполи, каждый из которых обладает собственным электрическим полем. Напряженность локального (т.е. местного) поля равна векторной сумме напряженностей внешнего электрического поля и полей всех диполей:

$$F = E + \sum E_i$$

Напряженность поля i -го диполя E_i прямо пропорциональна его дипольному моменту P_i . Сумма E_i пропорциональна

$$\sum P_i = P, \text{ т.е. } \sum E_i = \beta P$$

Коэффициент пропорциональности β называют фактором Лоренца. Для кубических кристаллов и изотропных сред $\beta = 1/(3\varepsilon_0)$, а для кристаллов других структур порядка этой величины.

Напряженность локального поля можно записать:

$$F = E + \beta P$$

Произведение βP характеризует дипольное взаимодействие между отдельными структурными единицами. Дипольный момент отдельной структурной единицы определяется именно локальным, а не внешним полем: $P = \alpha F$ где α - поляризуемость. Отсюда дипольный момент единицы объема, содержащей N структурных единиц:

$$PN = P = N\alpha F = N\alpha E + N\alpha\beta P$$

Тогда

$$P = \frac{N\alpha}{1 - N\alpha\beta} E,$$

и диэлектрическая восприимчивость

$$\chi = \frac{N\alpha / \varepsilon_0}{1 - N\alpha\beta}$$

В обычных твердых диэлектриках с невысокой диэлектрической проницаемостью $N\alpha \approx \varepsilon_0$, и так как $\beta \approx 1/(3\varepsilon_0)$, то $N\alpha\beta \approx 1/3$ и взаимодействие диполей не оказывает существенного влияния на диэлектрические свойства, лишь слегка повышая χ и $\varepsilon = 1 + \chi$. Однако в веществах с повышенной поляризуемостью, кристаллическая структура которых хотя бы в одном направлении обеспечивает большой фактор Лоренца β , может оказаться, что $N\alpha\beta = 1$. При этом восприимчивость χ

обращается в бесконечность и при любом сколь угодно слабом поле без внешнего воздействия возникает поляризация. Это и есть спонтанная поляризация.

Явление обращения в нуль компоненты $1-N\alpha\beta$ в выражении для восприимчивости, когда сама величина χ стремится к бесконечности, называют поляризационной катастрофой (неустойчивостью) или катастрофой Мосотти (он предсказал это явление). В большинстве сегнетоэлектриков спонтанная поляризация и возникает вследствие поляризационной катастрофы: при температуре выше T_k значение $N\alpha\beta < 1$, а в точке Кюри достигает единицы вследствие увеличения поляризуемости α или плотности структурных единиц N при охлаждении. В зависимости от вида поляризации, приводящего к поляризационной катастрофе, сегнетоэлектрики подразделяют на ионные и дипольные.

К ионным сегнетоэлектрикам относятся многие соединения со структурой типа перовскита (минерал CaTiO_3): титанат бария BaTiO_3 ($T_k=120^\circ\text{C}$), титанат свинца PbTiO_3 ($T_k=490^\circ\text{C}$), ниобат калия KNbO_3 ($T_k=435^\circ\text{C}$), иодат калия KIO_3 ($T_k=210^\circ\text{C}$) и др. Элементарная ячейка BaTiO_3 показана на рис. 2.1. Если ион Ti^{4+} находится в центре элементарной ячейки, то центры тяжести положительных и отрицательных зарядов ячейки совпадают и ее дипольный момент равен нулю (рис. 2.4, а). Смещение иона Ti^{4+} из центра кислородного октаэдра (рис. 2.4, б) приводит к возникновению у ячейки дипольного момента P , направленного в сторону смещения.

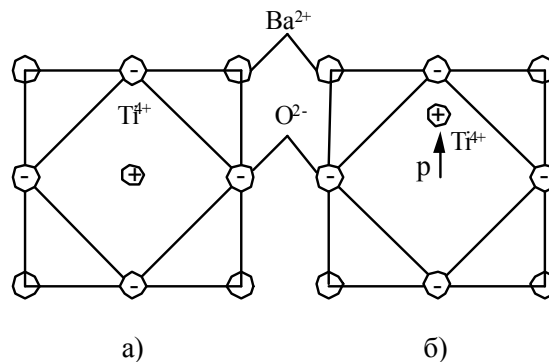


Рис. 2.4. Разрез элементарной ячейки BaTiO_3 в неполяризованном (а) и поляризованном (б) состояниях (ионы Ва лежат не в плоскости рисунка).

Подобный фазовый переход в точке Кюри называют переходом типа смещения, он происходит при поляризационной катастрофе при охлаждении кристалла.

При промышленном применении наиболее важными являются следующие особенности сегнетоэлектриков:

- Высокие значения диэлектрической проницаемости, достигающие десятков и сотен тысяч.
- Наличие диэлектрического гистерезиса, т.е. отставания поляризации от приложенного электрического поля.

- Сильная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля и от температуры. При определенной температуре, называемой точкой Кюри, сегнетоэлектрик испытывает фазовый переход, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки, исчезновением спонтанной поляризации. В точке Кюри диэлектрическая проницаемость достигает максимального значения.

При понижении температуры ниже точки Кюри в отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики разбиваются на множество малых областей-доменов, в которых направление вектора спонтанной поляризации различно. Изменение доменной структуры сегнетоэлектриков под действием электрического поля приводит к дополнительным электрическим потерям, которые определяются площадью гистерезисной петли, а также к зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности и вида приложенного электрического поля.

Полная поляризация сегнетоэлектрика во внешнем поле складывается из двух процессов: роста индуцированной поляризации и изменения удельного веса доменов, спонтанный момент которых ориентирован в направлении внешнего поля. Установление полной поляризации в сильном поле является сложным процессом, так как в общем случае и спонтанная $P_{сп}$ и индуцированная $P_{инд}$ поляризация являются нелинейными функциями напряженности поля. В областях, где индуцированную поляризацию можно считать линейной функцией от напряженности поля, разделение поляризаций производится следующим образом: экстраполируется ветвь насыщения петли гистерезиса (рис. 2.5) к значению поля, равному нулю, и тогда участок АВ соответствует индуцированной, а участок ВО – спонтанной поляризации. При температуре выше точки Кюри исчезает спонтанная поляризация и связанная с ней петля гистерезиса. В линейных конденсаторах величина заряда увеличивается прямо пропорционально приложенному напряжению, поэтому емкость конденсатора является величиной вполне определенной.

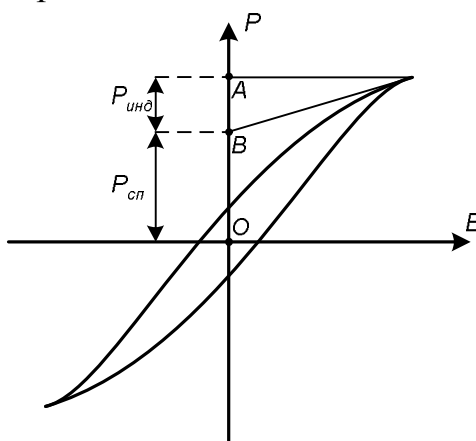


Рис. 2.5. Петля гистерезиса сегнетоэлектрика.

В нелинейных (сегнетоэлектрических) конденсаторах величина заряда нелинейно изменяется с ростом напряжения, стремясь к насыщению, поэтому емкость нелинейного конденсатора уже не является определенной

величиной, а будет зависеть от напряжения. В связи с этим приходится вводить новые определения для понятия емкости нелинейных конденсаторов.

Нормальная, или статическая, емкость – отношение заряда $Q_{\equiv}$, установившегося по окончании зарядки конденсатора постоянным напряжением $U_{\equiv}$, к величине напряжения:

$$C_{\equiv} = \frac{Q_{\equiv}}{U_{\equiv}}$$

Это значение емкости зависит от напряжения и характеризует нелинейный конденсатор при его использовании в цепях постоянного тока.

Эффективная емкость – емкость такого линейного конденсатора, заряд которого Q_m при максимальном значении напряжения U_m равен заряду данного нелинейного конденсатора при том же напряжении:

$$C_{\varepsilon} = \frac{Q_m}{U_m}$$

Эффективная емкость определяет ток, потребляемый конденсатором, и является важной характеристикой нелинейного конденсатора при его работе в цепях переменного тока.

Большинство сегнетоэлектриков в сегнетоэлектрической области являются пьезоэлементами, т.е. обладают значительным пьезоэффектом. Различают прямой пьезоэффект и обратный. Прямой пьезоэффект - изменение поляризации пьезоэлектрика под действием приложенной к нему силы. При прямом пьезоэффекте на поверхности пьезоэлемента под влиянием механической нагрузки в известных пределах поляризация изменяется пропорционально механическому напряжению, а также меняет знак вместе с ним.

Обратный пьезоэффект – изменение размеров (из-за возникновения напряжения в сегнетоэлектрике) под действием приложенного к нему электрического поля. При обратном пьезоэффекте возникают деформации (сжатие, растяжение и др.) пьезоэлемента. Величина механического напряжения и деформации пропорциональна напряженности поля.

Величина пьезоэффекта сегнетоэлектриков зависит от технологической предыстории образца. Например, поликристаллические образцы титаната бария, которые после охлаждения ниже температуры Кюри не подвергались воздействию внешнего электрического поля, не обладают пьезоэлектрическими свойствами. Это является следствием хаотического расположения кристаллов в образце и наличия в них доменов с различным направлением спонтанной поляризации. Под влиянием внешнего электрического поля происходит переориентация в доменах, что приводит к появлению результирующей поляризации образца в целом. После выключения внешнего поля в титанате бария сохраняется остаточная поляризация.

2.3. Лабораторный стенд и методика испытаний

В настоящей работе свойства сегнетоэлектриков исследуются осциллографическим методом на промышленной частоте. Схема установки приведена на рис 2.6, где использованы следующие обозначения: G1-регулируемый генератор переменного напряжения; PV1 – вольтметр для измерения входного напряжения, R1, R2 – делитель напряжения; C_{01} - образцовый конденсатор для градуировки осциллографа; C_{02} - образцовый конденсатор большой емкости; PV2 – ламповый милливольтметр для измерения падения напряжения на C_{02} , N – осциллограф, C_x - испытуемый сегнетоэлектрический конденсатор.

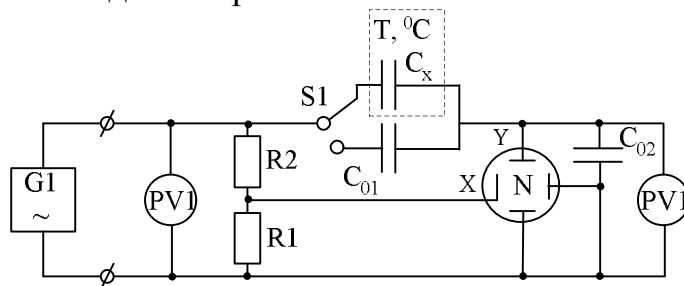


Рис. 2.6. Схема лабораторного стенда

Для исследования сегнетоэлектриков по петлям гистерезиса на горизонтальный вход осциллографа (вход) подается напряжение с резистора R1, пропорциональное полному напряжению на входе схемы, измеряемому вольтметром PV1. Приложенное напряжение падает в основном на испытуемом образце, так как его емкость C_x намного меньше емкости последовательно соединенного образцового конденсатора C_{02} , с которого снимается напряжение на вертикальный вход осциллографа (Y). В переменном поле заряды последовательно включенных конденсаторов равны. Поэтому падение напряжения на конденсаторе C_{02} пропорционально заряду на нелинейном конденсаторе C_x :

$$Q_{02} = C_{02}U_2 = Q_x \cong C_x U_1$$

Таким образом, на экране осциллографа можно видеть зависимость заряда Q_x сегнетоэлектрического конденсатора от напряжения на его обкладках. Зная площадь электродов, легко рассчитать значение полной поляризации (электрический момент единицы объема) образца:

$$P_n = \frac{Q_x}{S_y}$$

Объектом исследования является варикондовая сегнетокерамика на основе титаната бария.

2.3.1. Получение зависимостей зарядов конденсаторов C_{01} и C_x от напряжения на экране осциллографа

При напряжении, равном 42 В, получить на экране наклонную прямую, соответствующую зависимости заряда конденсатора C_{01} от приложенного напряжения. Зарисовать изображение.

С помощью ключа S1 подключить к схеме сегнетоэлектрический конденсатор C_x и зарисовать получившееся изображение петли диэлектрического гистерезиса.

2.3.2. Получение семейства петель гистерезиса

Изменяя напряжение генератора G1 и фиксируя его через 10 В по вольтметру PV1 (от нуля до максимального значения), снять семейство петель гистерезиса. Петли гистерезиса с экрана осциллографа зарисовать на кальку. Измерить координаты вершин петель гистерезиса при различных напряжениях генератора G1 и данные занести в табл. 1.

Таблица 1

X, дел.	Y, дел	U ₁ , В	U _{1ma} x, В	E _{1max} , В/м	U ₂ , В	Q, кл	C _{ст} , Ф	ε _{ст}

Построить основную кривую заряда сегнетоэлектрического конденсатора от амплитуды приложенного поля $Q_x = f(E_{1max})$. Для этого по измеренным данным таблицы 1 вычислить максимальные значения электрического поля и соответствующих им зарядов по формулам:

$$E_{1max} = \frac{U_{1max}}{h} = \frac{\sqrt{2}U_1}{h}; \quad Q = \sqrt{2}U_2C_{02},$$

где h – толщина сегнетоэлектрика.

Построить зависимость статической диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля $\epsilon_{cm} = f(E_{1max})$. Для этого по измеренным данным таблицы 1 вычислить значения статической емкости C_{ст} и статической диэлектрической проницаемости ε_{ст} по формулам:

$$C_{cm} = \frac{Q}{U_{1max}}; \quad \epsilon_{cm} = \frac{C_{cm} \cdot h}{\epsilon_0 \cdot S},$$

где S – площадь электродов сегнетоэлектрического конденсатора;
ε₀=8,85·10⁻¹² Ф/м – электрическая постоянная.

2.3.4. Снятие температурной зависимости диэлектрической проницаемости в слабом электрическом поле

Установить напряжение U₁ равное 10 В. Включить нагреватель. Через каждые 5⁰С фиксируйте значения напряжения U₂; данные занесите в таблицу 2.

Таблица 2

T, °С	U ₂ , В	C _{эфф} , Ф	ε _{нач}

Для построения температурной зависимости начальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{нач} = f(T)$ по данным таблицы 2 необходимо:

а) вычислить значение эффективной емкости исследуемого сегнетоэлектрического конденсатора по формуле:

$$C_{эфф} = \frac{C_{02} \cdot U_2}{U_1};$$

б) определить начальную диэлектрическую проницаемость при различных температурах по формуле:

$$\varepsilon_{нач} = \frac{C_{эфф} \cdot h}{\varepsilon_0 \cdot S}$$

Здесь $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, h и S – размеры исследуемого конденсатора.

По максимуму зависимости $\varepsilon_{нач} = f(T)$ определить точку Кюри исследуемого сегнетоэлектрика.

2.5. Контрольные вопросы

1. Каковы отличительные особенности сегнетоэлектриков? Назовите области применения сегнетоэлектриков.
2. Почему на экране осциллографа можно наблюдать зависимость $Q=f(U)$ для исследуемого сегнетоэлектрического конденсатора?
3. Какие параметры сегнетоэлектрика можно определить с помощью петли гистерезиса?
4. Что называется точкой Кюри? Почему в точке Кюри диэлектрическая проницаемость максимальна?
5. Что характеризует площадь, ограниченная гистерезисной петлей? Как она изменится с увеличением температуры?

Объясните ход зависимостей $\varepsilon_{см} = f(E_{1\max})$, $\varepsilon_{эф} = f(E_1)$.