

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ГОУ ВПО ИГУ)  
**КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ**

# **Исследование поляризации сегнетоэлектриков**

Методические рекомендации

Иркутск 2005 г

Печатается по решению учебно-методического совета ГОУ ВПО  
Иркутского государственного университета

Рецензент: Доктор физ. – мат. наук, профессор кафедры электроники  
твёрдого тела М.С. Мецик

Составители: Л.А. Щербаченко	доктор техн. наук, профессор кафедры общей физики ИГУ
В.А. Карнаков	кандидат физ.- мат. наук, доцент кафедры теоретической физики ИГУ
С.Д. Марчук	старший преподаватель кафедры радиоэлектроники ИГУ

Исследование поляризации сегнетоэлектриков: Методические  
рекомендации. – Иркутск: ИГУ, 2005. – с.13.

Методические рекомендации предназначены для студентов физиков,  
специализирующихся в области физики твёрдого тела. Дано описание  
лабораторной работы по изучению поляризации сегнетоэлектриков.  
Описывается методика выполнения работы, теория поляризации  
сегнетоэлектриков.

## Цель работы

1. Изучить особенности свойств сегнетоэлектриков
2. Ознакомиться с методами и аппаратурой исследования свойств сегнетоэлектриков.

## Понятие о сегнетоэлектричестве

За последние годы во многих областях современной техники нашли широкое применение сегнетоэлектрики – аналоги ферромагнетиков. Свое название сегнетоэлектрики получили от сегнетовой соли  $NaKCl_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  двойной натриево-калиевой соли винной кислоты. Явление сегнетоэлектричества впервые детально было изучено И. В. Курчатовым и П. П. Кобеко.

Сегнетоэлектрики можно рассматривать как подкласс полярных кристаллов – пироэлектриков. Пироэлектрики – диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной) электрической поляризацией. Пироэлектрики, у которых направление спонтанной поляризации можно изменить внешним полем, выделяют в особый класс «мягких пироэлектриков» или «сегнетоэлектриков». Сегнетоэлектрические кристаллы в отсутствие внешнего электрического поля разбиваются на домены – области, внутри каждой, из которой векторы спонтанной поляризации отдельных частиц имеют одинаковое направление, так что домен в целом поляризован однородно. В свою очередь, домены взаимно ориентированы так, что в целом кристаллы оказываются электрически нейтральной (рис.1). Если все же под действием внешнего поля удалось добиться монодоменного состояния кристалла, то его электрический момент будет быстро компенсироваться оседающими извне на поверхность кристалла ионами из воздуха или из внутренних областей кристалла. Таким образом, на опыте можно наблюдать только изменение момента спонтанной поляризации с температурой.

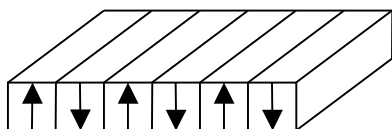


Рис.1. Полидоменное строение сегнетоэлектрика

Причиной образования доменов являются обменные силы, возникающие в результате обобществления электронов, принадлежащих соседним атомам. Эти силы действуют на межатомных расстояниях, т.е. являются силами ближкодействия. Существование доменов объясняется стремлением кристалла к минимуму внутренней энергии. При возникновении спонтанной поляризации на внешней поверхности кристалла появляются поверхностные заряды, которые, в свою очередь, должны создать внешнее деполяризующее поле. Деполяризующее поле стремится разрушить однородную поляризацию; в результате, кристалл разбивается на домены, т.е. области, в которых векторы поляризации антипараллельны. Это состояние энергетически выгоднее, так как в данном случае уменьшается деполяризующее поле. Однако процесс деления на домены не будет продолжаться бесконечно,

потому что растут затраты энергии на образование доменных стенок. Стабильная поляризация доменов устанавливается при достижении энергетического баланса между процессами образования доменных стенок и деполяризующего поля. Линейные размеры доменов, обычно, порядка  $10^{-4}$  см, но могут достигать и до  $10^{-1}$  см.

Прямая, параллельная вектору спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, называется его полярной осью. Существуют сегнетоэлектрики с одной полярной осью (сегнетова соль) и с несколькими полярными осями (титанат бария).

Кристаллическая модификация, в которой сегнетоэлектрик спонтанно поляризован, называется полярной сегнетоэлектрической фазой, а модификация, в которой спонтанной поляризации нет – неполярной паразитической фазой. Температура  $T_K$ , при которой сегнетоэлектрик переходит из полярной фазы в неполярную (или обратно), называется диэлектрической точкой Кюри. Как правило, сегнетоэлектрик имеет только одну, точку Кюри, ниже которой он находится в полярной, а выше – в неполярной фазе. Исключения составляют сегнетова соль и изоморфные с ней соединения, а так же соли  $Ag_2H_3JO_3$  и  $Ag_2D_3JO_6$  которые имеют две точки Кюри: нижнюю  $T_n$  и верхнюю  $T_v$ . Спонтанная поляризация наблюдается в температурной области, ограниченной этими точками.

В настоящее время разделяют два типа сегнетоэлектриков по механизму возникновения в них спонтанной поляризации: типа смещения и типа "порядок-беспорядок". Первый характерен для сегнетоэлектриков, имеющих кислородно-октаэдрический тип структуры, и состоит в том что, в результате перестройки структуры, спонтанная поляризация возникает благодаря смещению определенных ионов и имеет направление, совпадающее с направлением смещения. Поляризация в таких сегнетоэлектриках, как правило, связана со смещением катиона ( $Nb, Ti, Ta$  и др.) из центра, окружающего его, кислородного октаэдра.

Для всех других сегнетоэлектриков (не являющихся кислородно-октаэдрическими) переход в поляризованное состояние связан с упорядочением определенных элементов структуры, которые до перехода не находились в упорядоченном состоянии. Переход в таких кристаллах часто связан с упорядочением протонов водородных связей. В других случаях имеет место упорядочение радикалов в результате их заторможенного вращения.

### Поляризация сегнетоэлектриков

В электрическом поле у сегнетоэлектрика появляется поляризация, состоящая из двух компонентов  $P = P_{cn} + P_{cm}$ , где  $P_{cn}$  – проекция вектора спонтанной поляризации на направление поля;  $P_{cm}$  – поляризация смещения. Диэлектрическая проницаемость представляется в виде

$$\epsilon_r = 1 + 4p \frac{P_{cn}}{E_{cp}} + 4p \frac{P_{cm}}{E_{cp}}$$

В сегнетоэлектриках возникает большое внутреннее поле, природу которого легко понять на примере титаната бария  $BaTiO_3$ , образуют простую кубическую решетку с ребром  $a = 4,01 \text{ \AA}$ . В центре её граней размещаются ионы  $O^{2-}$ , а в центре куба -  $Ti^{4+}$  (рис.2).

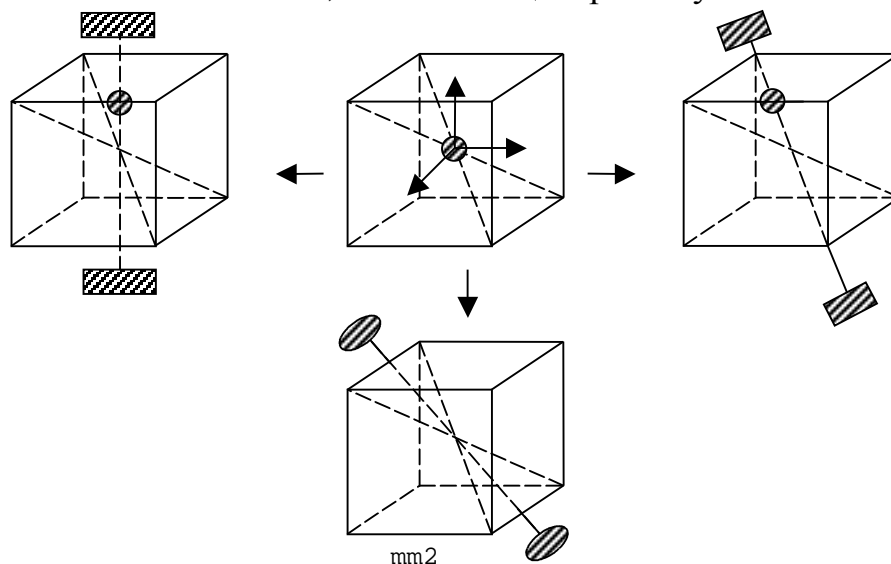


Рис.2. Изменение структуры и направления вектора спонтанной поляризации в кристаллах титана бария при понижении температуры: кубическая симметрия  $m\bar{3}m$  (а); тетрагональная  $4mm$  (б); орторомбическая  $3m$  (в); ромбоэдрическая  $mm2$  (г).

Аналогичное строение имеет кристалл пировскита –  $CaTiO_3$  – с параметром  $a = 3,8 \text{ \AA}$ . Если предположить, что в  $CaTiO_3$  ионы  $O^{2-}$  и  $Ti^{4+}$  соприкасаются, то в решетке  $BaTiO_3$  между ними имеется односторонний зазор, равный  $(4 - 3,8)/2 = 0,1 \text{ \AA}$ . В результате такой рыхлости, ион  $Ti^{4+}$  может свободно смещаться в октаэдрической пустоте. И он действительно прилипает к одному или нескольким ионам кислорода в октаэдре. Возникает нарушение симметрии решетки кристалла и появляется мощное внутреннее поле. Это поле действует на соседние области кристалла, поляризуя их, а они» в свою очередь, на другие и так в пределах домена. Появляется, ориентированная в определенном направлении, спонтанная поляризация.

В неполярной фазе, выше точки Кюри ( $120^\circ\text{C}$ )  $BaTiO_3$  имеет кубическую структуру, между  $120^\circ\text{C}$  и  $5^\circ\text{C}$  - тетрагональную симметрию (рис.2, а, б). Фазовый переход при температуре  $120^\circ\text{C}$  сводится к тому, что одно из ребер кубической ячейки удлиняется и становится полярной тетрагональной осью симметрии, два других ребра укорачиваются, переходя тетрагональные оси. Ниже  $5^\circ\text{C}$  титанат бария испытывает второе фазовое

превращение. Получается новая сегнетоэлектрическая фаза, устойчивая между  $5^{\circ}\text{C}$  и  $-90^{\circ}\text{C}$  и обладающая орторомбической симметрией (рис.2, в). Элементарная ячейка может быть получена из исходной кубической ячейки, если её растянуть вдоль диагонали одной из граней куба и сжать вдоль другой диагонали той же грани. Растянутая диагональ служит полярной осью кристалла. При  $-90^{\circ}\text{C}$  происходит третий фазовый переход: кристалл становится ромбоэдрическим с полярной осью вдоль одной из пространственных диагоналей куба (рис.2, г).

Появление спонтанной поляризации может происходить не только при смещении ионов, но также за счет частичного упорядочения в расположении отдельных ионов или молекулярных групп, занимавших в несегнетоэлектрической фазе, с равной вероятностью, несколько различных положений равновесия. В этом случае, в точке фазового перехода начинается перераспределение вероятностей, приводящее к возникновению средней по времени, внутренней деформации, которая носит, таким образом, вероятностный характер. Такого рода упорядочение происходит, по-видимому, в большинстве сегнетоэлектрических кристаллов, не относящихся к кислородно-октаэдрическому типу. Типичным примером является фазовый переход в нитрите натрия ( $\text{NaNO}_2$ ). Полярные группы образуют в кристаллах нитрита натрия объемно-центрированную ромбическую решетку, однако, плоскости симметрии присутствуют в структуре лишь "в среднем", каждая из групп находится равновероятно в правом или левом положении. В точке фазового перехода одно из положений становится более предпочтительным, а поскольку группы  $\text{NO}_2$  обладают дипольным моментом, появляется спонтанная поляризация. Фазовые превращения такого типа называют переходами типа «порядок-беспорядок». Особенно часто они встречаются среди сегнетоэлектрических кристаллов, содержащих водородные связи. Известно, что атом водорода способен образовывать химическую связь, типа ковалентной, между электроотрицательными атомами. В случае, когда атом водорода связан с двумя атомами одного сорта, водородная связь может иметь симметричный потенциальный рельеф с двумя минимумами возле электроотрицательных атомов. Переброс протона из одного минимума в другой означает изменение направления дипольного момента водородной связи. Спонтанная поляризация может быть связана, таким образом, с упорядочением дипольных моментов водородных связей. Последние могут быть различным образом ориентированы по отношению к направлению вектора спонтанной поляризации, если они расположены под малыми углами к полярному направлению структуры, можно говорить о прямом вкладе водородных связей в спонтанную поляризацию кристалла. Такая ситуация реализуется, по-видимому, в кристаллах сегнетовой соли, где протоны связывают неэквивалентные атомы, и потенциальные рельефы водородных связей несимметричны (это приводит, как показано в ряде теоретических работ, к существованию в этом кристалле двух сегнетоэлектрических

фазовых переходов).

Другая возможность заключается в следующем. Водородные связи расположены под углом, близким к  $90^\circ$  по отношению к полярной оси, и их дипольные моменты не дают прямого вклада в спонтанную поляризацию. Однако упорядочение протонов в точке фазового перехода как бы "индуцирует" спонтанную поляризацию и смещение заряженных структурных элементов вдоль полярной оси.

Сегнетоэлектрики относятся к нелинейным диэлектрикам, для которых характерны нелинейная зависимость поляризации  $P$  от напряженности электрического поля  $E$  (рис.3).

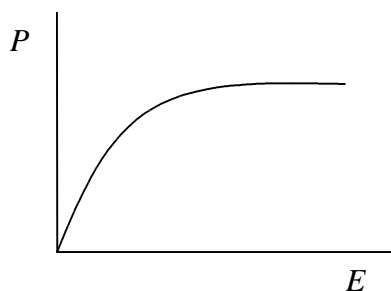


Рис. 3. Нелинейная зависимость между полем и поляризацией

Нелинейная зависимость поляризации от поля приводит в переменных электрических полях к диэлектрическому гистерезису, т.е. несовпадению по фазе поляризации  $P$  и электрического поля  $E$ . Для монокристаллического однодоменного сегнетоэлектрика петля гистерезиса имеет прямоугольную форму (рис.4,а). Если приложить внешнее поле, равное  $E_c$  и направленное по вектору спонтанной поляризации то вектор спонтанной поляризации свое направление на обратное.

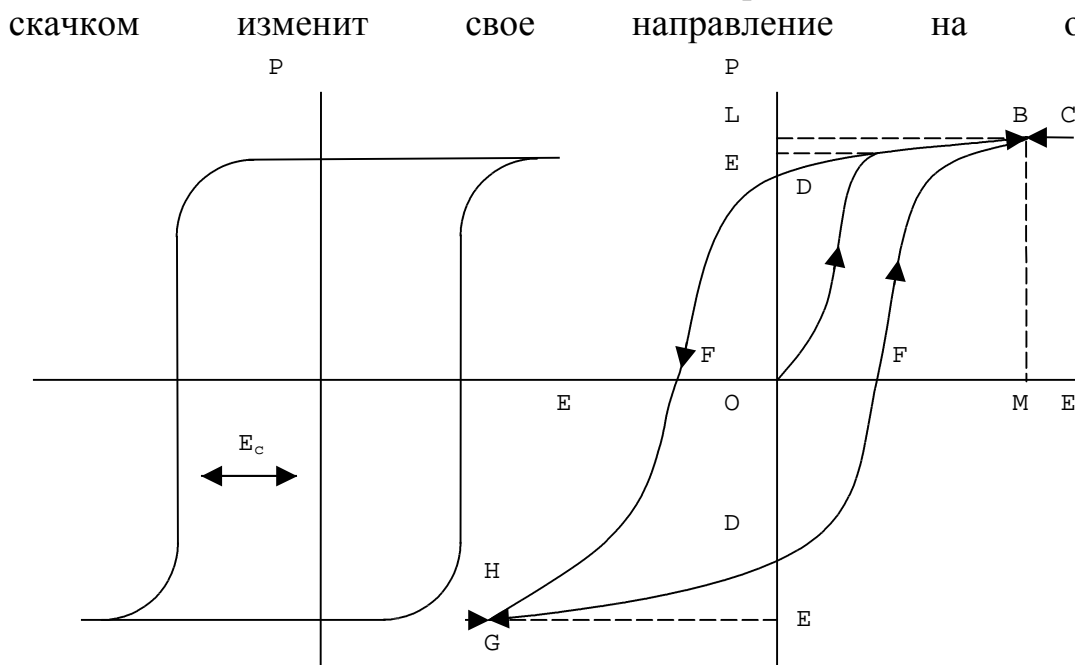


Рис. 4. Петля гистерезиса для однородного (а) и полидоменного (б) образца.

Поле  $E_c$  называется коэрцитивным полем. При дальнейшем увеличении внешнего поля, приложенного к диэлектрику, поляризация изменяется слабо. При уменьшении напряженности электрического поля до нуля, поляризация почти не изменится. Затем, при изменении знака напряженности поля и возрастании поля до величины  $E_c$ , спонтанная

поляризация не изменяется, но при поле равном  $E_c$  скачком изменяет свое направление.

В многодоменном кристалле под влиянием внешнего поля происходит перестройка доменной структуры, при этом в некотором объеме кристалла спонтанная поляризация меняет свое направление. Процесс переориентации спонтанной поляризации осуществляется за счет движения доменных стенок /изменение границ доменов/, а также за счет образования новых доменов с направлением спонтанной поляризации, близким к направлению электрического поля. В слабых полях поляризованность линейно зависит от поля (рис.4, б). На этом участке преобладают процессы обратимого смещения доменных стенок, и диэлектрическая проницаемость от напряженности поля зависит слабо. При увеличении поля начинается образование новых доменов и ориентация их по направлению поля. Поляризованность при этом возрастает быстрее, чем по линейному закону, и соответственно диэлектрическая проницаемость резко возрастает.

При некоторой напряженности поля кристалл становится однодоменным, т.е. все домены ориентированы только в сторону поля и достигается, так называемое, насыщение. В области насыщения дальнейшая ориентация доменов прекращается, и диэлектрическая проницаемость соответственно падает.

Если после достижения насыщения уменьшать напряженность поля, то поляризованность кристалла будет изменяться не по начальной кривой ОАВ, а по кривой CBD (рис.4, б), и при поле равном нулю кристалл остается поляризованным. Величина поляризованности, определяемая отрезком OD, называется остаточной поляризованностью. Экстраполяция участка СВ на ось координат отсекает отрезок OE, приблизительно равный спонтанной поляризованности. Отрезок OL равен полной поляризованности сегнетоэлектрика, состоящей из спонтанной и индуцированной поляризованности. Если изменить направление поля, то поляризованность будет уменьшаться, изменит знак и при определенном поле опять достигнет насыщения.

Спонтанная поляризация сильно зависит от температуры: уменьшается с её ростом и в точке  $T_c$  обращается в нуль (рис.5, б).



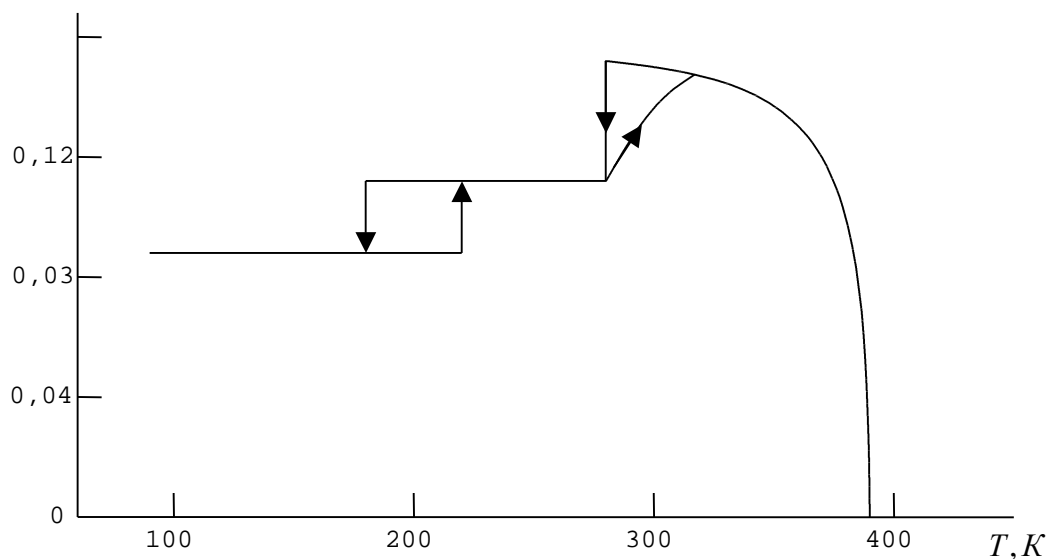


Рис.5. Зависимость проекции вектора спонтанной поляризации на направление сегнетоэлектрической оси от температуры для  $BaTiO_3$

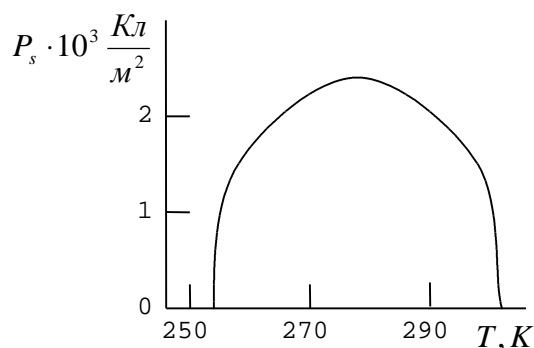


Рис.6. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для сегнетовой соли

При температуре ниже точки Кюри величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  сильно зависит от величины и направления электрического поля (рис.7, 8). Величина диэлектрической проницаемости для  $BaTiO_3$  максимальна в направлении перпендикулярном к сегнетоэлектрической оси, так как именно в этом направлении в кристаллической решетке электрические заряды легче всего смещаются во внешнем электрическом поле. Как объясняется высокое значение  $\epsilon_r$  во внешнем поле вблизи точки Кюри и её температурный ход? Внутренним полем ионы сильно смещены по сегнетоэлектрической оси.

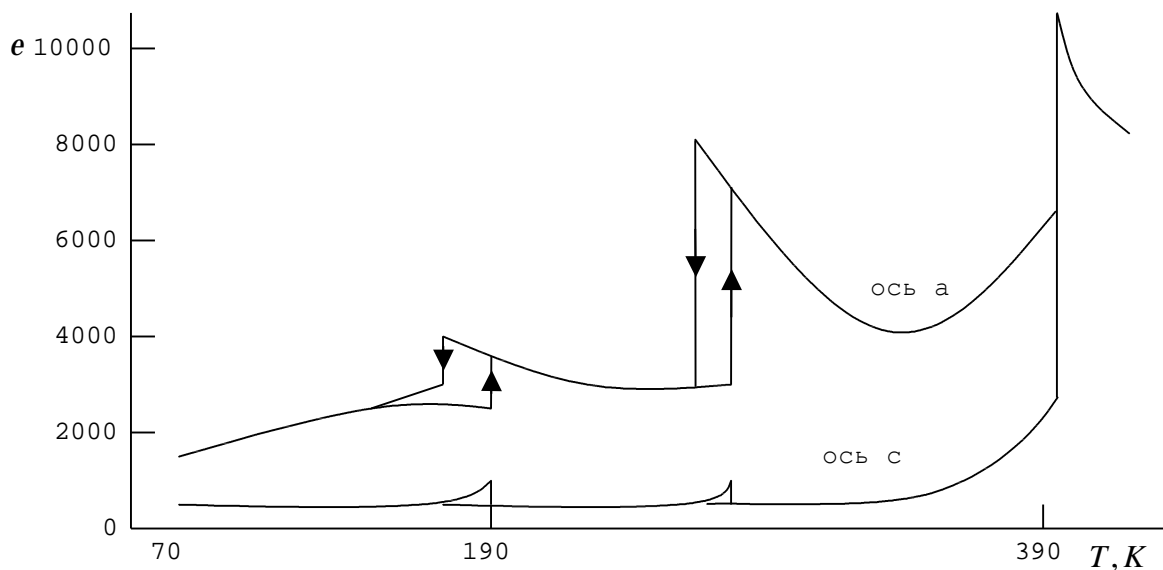


Рис.7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости метатитаната бария в направлении сегнетоэлектрической оси с и перпендикулярно ей (по оси а).

В этом направлении сравнительно слабое внешнее поле может вызвать лишь незначительное дополнительное смещение. Иная картина наблюдается в направлении, перпендикулярном к оси, связи здесь не напряжены, ионы легко смещаются, обеспечивая большую величину поляризации и диэлектрической проницаемости, С понижением температуры, рыхлость структуры уменьшается, что приводит к уменьшению  $\epsilon_r$  (рис.7, нижняя кривая).

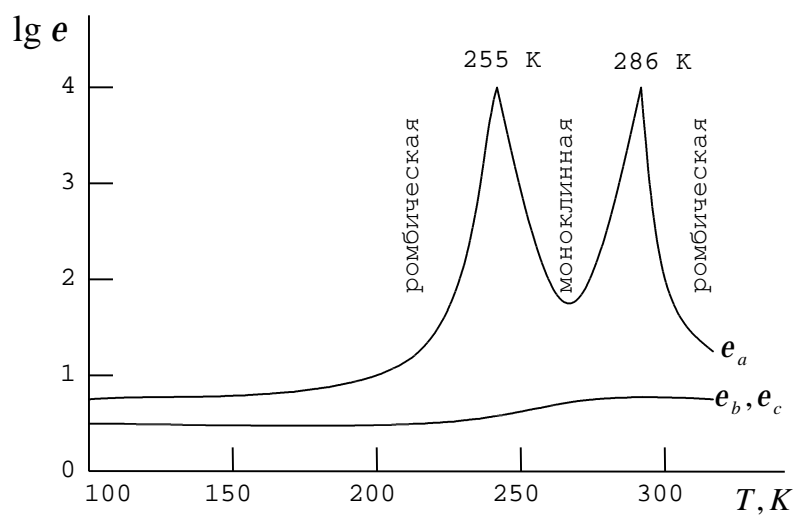


Рис.8. Зависимости диэлектрических проницаемостей вдоль сегнетоэлектрической оси а ( $e_a$ ), вдоль оси b ( $e_b$ ), вдоль оси с ( $e_c$ ) от температуры для сегнетовой соли

Выше точки Кюри интенсивное тепловое движение разрушает спонтанную поляризацию, а также поляризацию, создаваемую полем, Поэтому, величина  $\epsilon_r$  быстро уменьшается с ростом температуры.

Как уже отмечалось» сегнетовая соль имеет две точки Кюри: низко-

температурную, лежащую при температуре  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  и высокотемпературную – при  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В этом интервале наблюдается спонтанная поляризация» и сегнетовая соль имеет моноклинную структуру. За указанными пределами при высокой и низкой температуре структура сегнетовой соли является ромбической.

Сегнетоэлектрические свойства обнаруживаются только вдоль оси *a* при температурах от  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; эта ось является сегнетоэлектрической осью. В направлении оси *b* и *c* сегнетоэлектрические свойства не проявляются и диэлектрические проницаемости составляют всего несколько единиц, как и для других кристаллов (рис.8).

### Описание измерительной установки

1. Величину спонтанной поляризации  $P_{cn}$  и ее зависимость от температуры  $P_{cn} = f(T)$  можно найти, используя метод диэлектрического гистерезиса (рис.9).

Разность потенциалов  $U$  (напряжение сети частотой 50 Гц) прикладывается к параллельно соединенным эталонному линейному конденсатору  $C_0$  и исследуемому сегнетоэлектрику  $C_x$ . Приложенное напряжение падает на исследуемом образце, так как  $C_0 \gg C_x$ , т.е.  $U_x \subset U$ .

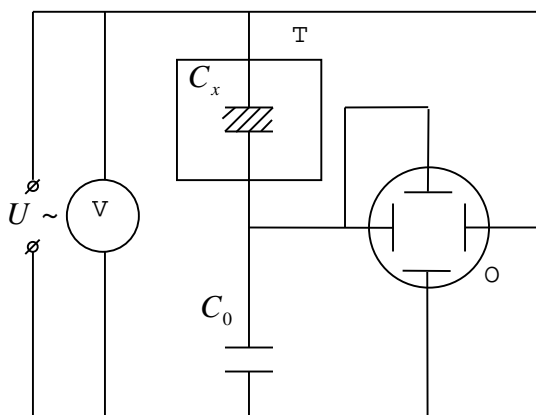


Рис.9. Схема осциллографа – диэлектрического исследования петли гистерезиса:  $U$  – источник переменного напряжения;  $C_x$  – исследуемый образец сегнетоэлектрика;  $C_0$  – эталонный линейный конденсатор;  $V$  – вольтметр;  $O$  – осциллограф;  $T$  – термостат

луча осциллографа по вертикали.

2. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры  $\epsilon_r = f(T)$  можно найти, сняв зависимость ёмкости исследуемого образца от

Это же напряжение подается на горизонтальные пластины осциллографа. На вертикальные пластины осциллографа подается напряжение  $U_0$  с эталонного конденсатора  $C_0$  пропорциональное его заряду и заряду на конденсаторе  $C_x$ . Исходя из соотношения  $C_x U_x = C_0 U_0 = Q$ , где  $Q$  – заряд на конденсаторе с учетом соотношений  $P = d$  и  $Q = dS$ , где  $S$  – плотность заряда,  $d$  – площадь конденсатора,  $P$  – поляризация, получим

$$P = C_0 U_0 / S. \quad (1)$$

Как видно из соотношения (1) для измерения поляризации в рассматриваемой схеме необходимо знать площадь конденсатора с сегнетоэлектриком и величину  $U_0$ , пропорционального отклонению

температуры. На рис.10 приводится схема установки для определения зависимости  $\epsilon_r = f(T)$ .

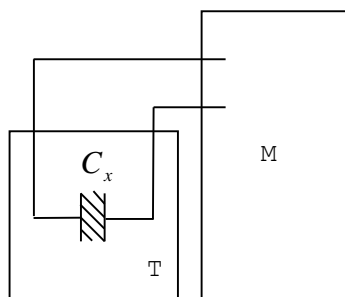


Рис.10. Схема установки для определения зависимости  $\epsilon_r = f(T)$ : М – измерительный мост; Т – термостат;  $C_x$  – образец исследуемого сегнетоэлектрика.

Для измерения емкости образца используется мостовой метод (описание методики измерения диэлектрической проницаемости к измерительной установке приводятся на рабочем месте).

### Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием работы, схемой установки.
2. Определить величину спонтанной поляризации (число образцов и величина приложенного напряжения задаются преподавателем).
  - 2.1. Собрать установку для определения спонтанной поляризации  $P_{cn}$  (рис.9).
  - 2.2. Определить площадь исследуемого образца сегнетоэлектрика.
  - 2.3. Зарисовать петлю гистерезиса при заданном входном напряжении  $U$ .
  - 2.4. Зарисовать петлю гистерезиса, определить значение  $U_0$ , по формуле (1) рассчитать поляризованность.
3. Снять зависимость  $P_{cn} = f(T)$ .
  - 3.1. Для этого исследуемый образец помещается в термостат через каждые 5-10°C определяется величина  $P_{cn}$  (см.2), при этом следует каждый раз зарисовывать петлю гистерезиса.
  - 3.2. Построить график зависимости  $P_{cn} = f(T)$ .
4. Снять зависимость  $\epsilon_r = f(T)$ .
  - 4.1. Собрать установку для определения  $\epsilon_r$  (рис.10).
  - 4.2. Снять температурную зависимость диэлектрической проницаемости исследуемого образца сегнетоэлектрика (температуры задаются преподавателем).
  - 4.3. Построить график зависимости  $\epsilon_r = f(T)$ .
5. Объяснить полученные результаты.

## Контрольные вопросы

1. В чем сущность спонтанной поляризации?
2. Какова структура сегнетоэлектриков, в чем заключается особенность их свойств?
3. Нарисовать и объяснить зависимость  $\epsilon_r = f(T)$  для сегнетоэлектриков.
4. В чем состоит методика определения спонтанной поляризованности по петле гистерезиса?
5. Чем определяется соотношение между ёмкостями эталонного конденсатора и исследуемого образца?
6. Как подключается в схеме эталонный конденсатор и исследуемый образец?

## Список литературы

1. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Мир, 1968, с.-463.
2. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, с.-555.
3. Струков В.А. Сегнетоэлектричество. М.: Наука, 1979, с.-96