

Сегнетоэлектрики.

Физические свойства кристаллов обычно выражаются в виде соотношения между двумя величинами, каждая из которых представляет собой тензор определенного ранга. Для высокосимметричных кристаллов ранг тензора может быть понижен, т.е. соответствующая величина окажется вектором или скаляром. Простейшими примерами свойств, которые определяются такими соотношениями, могут служить плотность, пьезоэлектричество, диэлектрическая поляризация, упругость.

В данной работе нас будут интересовать диэлектрические свойства кристаллов. Поэтому мы остановимся на них несколько подробнее.

Диэлектрические свойства кристаллов описываются тензором диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} , который, по определению, связывает вектор напряженности электрического поля \vec{E} и вектор индукции \vec{D} .

$$D_i = \sum_{j=1} \epsilon_{ij} E_j \quad (1)$$

С другой стороны, индукция \vec{D} связана с поляризацией диэлектрика \vec{P} :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (2)$$

а поляризация \vec{P} для случая слабых полей пропорциональна напряженности приложенного поля:

$$P_i = \sum_{j=1} \chi_{ij} E_j \quad \text{или} \quad E_i = \sum_{j=1} x_{ij} P_j \quad (3)$$

где χ_{ij} - тензор диэлектрической восприимчивости, а x_{ij} - тензор обратной диэлектрической восприимчивости. Из соотношений (1) - (3) можно получить связь между ϵ_{ij} и χ_{ij} :

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{x_{ij}}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases} \quad (4)$$

В случае сильных электрических полей или для кристалла, обладающего спонтанной (самопроизвольной/ поляризацией, соотношения (3), (4) можно записать следующим образом:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j + \sum_{jk} \delta_{ijk} E_i E_k + \sum_{jkl} \pi_{ijkl} E_i E_j E_l + \dots$$

$$E_i = \sum_j x_{ij} P_j + \sum_{jk} \gamma_{ijk} P_i P_k + \sum_{jkl} \xi_{ijkl} P_i P_j P_l + \dots$$

где δ_{ijk} и γ_{ijk} - тензора третьего ранга, а π_{ijkl} и ξ_{ijkl} - тензора четвертого ранга. Таким образом, в общем случае поляризованного кристалла полную диэлектрическую

восприимчивость можно определить как: $\chi_{\text{полн}} = \frac{\partial P}{\partial E}$,

а обратную диэлектрическую восприимчивость как $\chi_{\text{полн}} = \frac{\partial \epsilon}{\partial P}$

Поскольку кристаллы можно рассматривать как симметричные структуры, данные свойства должны оставаться инвариантными относительно преобразований, связанных с элементами симметрии кристалла. Этот факт позволяет исследовать физические свойства кристаллов только на основании свойств симметрии.

Каждый кристалл можно отнести к одному из 32 кристаллографических классов в соответствии с наличием у него тех или иных элементов симметрии. Элементы симметрии включают в себя некоторые операции, которые переводят фигуру в новое положение, не отличающееся от старого. Существуют следующие основные элементы симметрии;

1. Ось симметрии n - порядка, обозначающая поворот фигуры на угол

$\frac{2\pi}{n}$ вокруг этой оси. Осью симметрии третьего порядка обладают, например,

плоский треугольник, тетраэдр.

2. Плоскость симметрии - отражение фигуры в плоскости.

3. Центр симметрии (центр инверсии) - отражение фигуры в точке

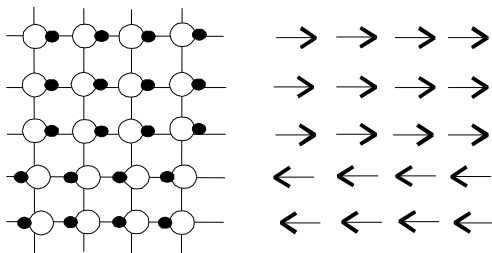
Одиннадцать из 32 классов характеризуются наличием центра симметрии (инверсии). Наличие центра инверсии указывает на отсутствие полярных свойств у кристалла, поскольку физические свойства структуры должны оставаться неизменными при перемене знака внешнего воздействия. Например, механическая деформация должна быть пропорциональна квадрату приложенного электрического поля - электрострикция. Остальные 21 класс представляют собой ацентричные классы, и кристаллы этих классов вследствие отсутствия центра симметрии могут иметь одну или несколько полярных осей. Кристаллы всех этих классов, кроме одного, обнаруживают пьезоэлектрический эффект, т.е. свойство кристалла приобретать электрическую поляризацию при наложении механических напряжений. Пьезоэлектрический эффект является линейным эффектом. Из этих 20 пьезоэлектрических классов 10 характеризуются наличием особых полярных осей, в положительном и отрицательном направлении которых свойства кристаллов различны. Кристаллы этих классов обычно называют полярными, т.к. они обладают спонтанной поляризацией. Эта поляризация не может быть обнаружена по наличию зарядов на поверхности кристалла, поскольку заряды обычно скомпенсированы объемной или поверхностной проводимостью. Однако при изменении температуры кристалла изменяется величина его спонтанной поляризации; при этом на гранях, перпендикулярных особой полярной оси, могут быть обнаружены электрические заряды, поскольку из-за малой величины проводимости кристалла заряды не успевают скомпенсировать друг друга. Такой эффект называется пьезоэлектрическим, а указанные 10 кристаллографических классов - пьезоэлектрическими. Сегнетоэлектрические кристаллы являются частным случаем пьезоэлектриков, но направление спонтанной поляризации у них может быть изменено на противоположное приложенным электрическим полем. Таким образом, пьезоэлектрический кристалл с обратимой поляризацией может быть назван сегнетоэлектриком. К этому определению все же нужно добавить, что в сегнетоэлектриках спонтанная поляризация возникает в некотором интервале температур. Выше некоторой температуры, называемой точкой Кюри, вследствие теплового движения нарушается дальний порядок в расположении дипольных моментов и происходит исчезновение спонтанной поляризации. При температуре Кюри наблюдается максимум диэлектрической постоянной кристалла. Выше

температуры Кюри (в параэлектрическом состоянии) температурная зависимость диэлектрической проницаемости обычно удовлетворяет закону Кюри-Вейсса:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0},$$

где C - постоянная и T_0 - температура Кюри-Вейсса.

Возникновение поляризованного состояния в пироэлектриках и сегнетоэлектриках обусловлено силами различной природы. Во-первых, это силы близкого действия - обменные силы; во-вторых, силы дальнего действия - силы диполь-дипольного



а

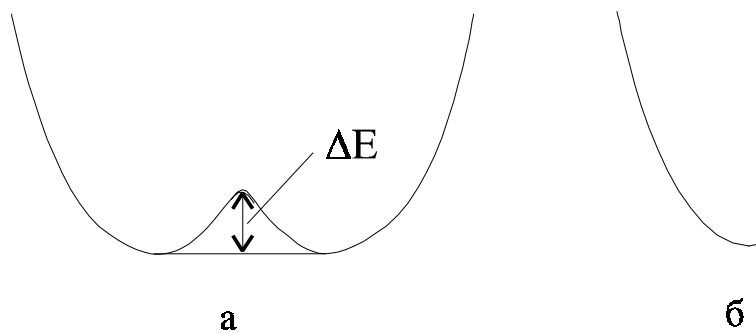
б

взаимодействия. Вклад в поляризацию диэлектрика может вносить электронная, ионная и ориентационная поляризация.

Существенные особенности сегнетоэлектричества можно понять на основе модели гипотетического кристалла с плоской структурой (рис.1)

Рис.1. Схематическое изображение гипотетической структуры сегнетоэлектрического кристалла.

Ионы А, заряды которых отрицательны, расположены в узлах плоской квадратной решетки. Ионы типа В, имеющие положительные заряды, расположены на линиях, соединяющих ближайшие ионы А. Их равновесные положения таковы, что они всегда находятся ближе к одному из двух соседних ионов А, чем к другому. Такая ситуация возможна, если потенциальная энергия вдоль направления А-А имеет вид, представленный на рис.2а.



а

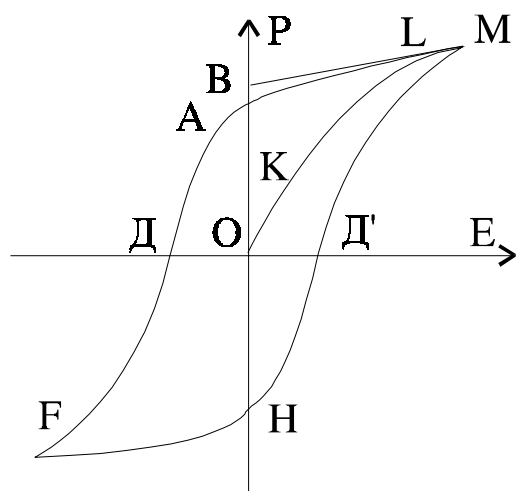
б

Рис.2. Схематическое изображение потенциального рельефа

Ионы В могут перескакивать из одного равновесного положения в другое, если они обладают энергией, необходимой для преодоления энергетического барьера ΔE . Каждую группу можно рассматривать как электрический диполь. Таким образом, структура может быть схематически представлена ансамблем диполей, направленных в одну сторону, как это показано на рис.1б. Такой кристалл спонтанно поляризован, а направление поляризации можно изменить на противоположное при приложении внешнего электрического поля, достаточного для преодоления потенциального барьера ΔE .

Электрические диполи обычно одинаково ориентированы только в пределах некоторой части кристалла, как это оказано на рис.1, тогда как в других его частях

вектор поляризации может быть направлен в противоположную сторону. Области, в которых спонтанная поляризация имеет одно и то же направление, называются доменами. Доменная структура сегнетоэлектрика связана, с одной стороны, с уменьшением энергии деполяризующего поля (электрическое поле вне кристалла) и, с другой стороны, с увеличением поверхностной энергии граничных слоев доменов*. Процесс разбиения на смены заканчивается, когда эти величины окажутся примерно одного порядка.



Под влиянием внешнего электрического поля в многодоменном кристалле происходит как переориентация отдельных доменов, так и увеличение поляризации каждого домена. Слабое электрическое поле, которое не в состоянии переориентировать ни один из доменов, приведет лишь к появлению индуцированной поляризации кристалла, которая линейно связана с E , т.е. кристалл будет вести себя как обычный диэлектрик.

Это соответствует участку ОК на графике зависимости P от E (рис.3).

Рис. 3. Схематическое изображение сегнетоэлектрической петли гистерезиса.

При увеличении E поляризация будет расти за счет переориентации отдельных доменов. При некоторой напряженности поля, соответствующей точке L, все домены ориентированы по полю. Это состояние называется состоянием насыщения; кристалл при этом состоит из одного домена, а общая поляризация такого кристалла при дальнейшем возрастании поля \vec{E} может расти только за счет индуцированной (т.е. электронной и ионной) поляризации. Это соответствует участку LM на рис.3.

Уменьшение напряженности электрического поля приведет теперь к изменению поляризации по кривой MLA. Когда поле будет уменьшено до нуля, некоторые домены окажутся все же ориентированными, причем кристалл будет обнаруживать остаточную поляризацию $P_{ост}$ (величина OA на рис.3). Экстраполяция линейного участка LM до пересечения с осью P дает величину спонтанной поляризации P_s (величина OB). Чтобы полностью деполяризовать кристалл, необходимо приложить электрическое поле E_c (отрезок OD) в противоположном направлении. Это поле называется коэрцитивным полем.

Таким образом, соотношение между \vec{P} и \vec{E} описывается кривой на рис.3. Подобное необратимое изменение некоторых физических свойств под влиянием определенных процессов носит название явления гистерезиса, а соответствующая кривая на рис.3 называется петлей гистерезиса. Аналогия с известной ферромагнитной петлей гистерезиса, описывающей связь между магнитной индукцией \vec{B} и магнитным полем \vec{H} , очевидна. Это явилось причиной использования термина “ферроэлектричества” для описания сегнетоэлектриков.

*Граничные слои, представляющие собой переходные зоны между доменами конечной толщины, обладают некоторым количеством связанной с ними энергии, т.к. на противоположных сторонах границы поляризация направлена антипараллельно.

Гипотетическая модель сегнетоэлектрика, введенная выше, объясняет общие свойства сегнетоэлектриков, хотя имеется ряд неточностей. Во-первых, дипольный момент элементарной ячейки нельзя приписать какой-нибудь определенной паре атомов, поскольку это эквивалентно предположению, что силы, удерживающие атомы в паре, превышают силы, связывающие ее с другими атомами структуры. Во-вторых, эта простая модель учитывает только ионную поляризацию кристалла, тогда как распределение заряда внутри кристалла определяется не только конными, но и электронными зарядами. Кроме того, в ней использовано предположение о том, что поляризованное состояние в кристалле уже существует. Необходимо, однако, рассмотреть и обратную задачу, т.е. выяснить, какие межатомные силы приводят к возникновению спонтанной поляризации.

Принципиальная возможность возникновения спонтанной поляризации следует из уже известной формулы Клаузиуса-Масотти для диэлектрической проницаемости:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \alpha \quad (5)$$

где N - число диполей на единицу объема, а α поляризуемость. Для ϵ

имеем: $\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N \alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N \alpha}$. Таким образом, диэлектрическая проницаемость ϵ становится

бесконечной при $N\alpha = \frac{3}{4\pi}$ (т.н. “ $\frac{4\pi}{3}$ - катастрофа”). Это эквивалентно

возникновению спонтанной поляризации. Предполагая, что выполняется соотношение:

$$1 - N\alpha \frac{4\pi}{3} = \frac{3}{C} (T - T_0) \quad (6)$$

получается закон Кюри-Вейсса для ϵ : $\epsilon \approx \frac{C}{T - T_0}$ (7)

Таким образом, используя предположение о температурной зависимости произведения $N\alpha$, легко прийти к выводу о существовании сегнетоэлектрического перехода и к закону Кюри-Вейсса.

В настоящее время не существует общей макроскопической и микроскопической теории сегнетоэлектричества. Микроскопические модельные теории, с одной стороны, позволяют наглядно понять некоторые особенности сегнетоэлектрических явлений, хотя и не являются строгими. Макроскопическая термодинамическая теория, с другой стороны, позволяет выяснить, какими особенностями должны обладать конкретные микроскопические модели. Излагаемые здесь термодинамические представления развиты Мюллером, Девонширом, Гинзбургом.

Состояние любой термодинамической структуры (в том числе и кристалла) определяется значениями некоторого числа переменных. Наряду с температурой T и энтропией S , внутреннюю энергию U кристалла определяют механическая деформация χ и электрическая поляризация \vec{P} . Поляризация \vec{P} является вектором и имеет три компоненты; деформация χ представляет тензор и имеет 9 компонент. Энергетическое состояние кристалла определено, когда известно выражение для свободной энергии $F = U - TS$, которая является функцией десяти переменных (девять компонент χ и \vec{P} температура). Незвестную свободную энергию можно

Лабораторная работа № 80

представить в виде ряда по степеням и произведениям компонент этих переменных. Затем следует убедиться в сходимости этого ряда и определить число членов в разложении для описания поведения кристалла. Для учета температурной зависимости коэффициенты в разложении будем считать функциями температуры. Таким образом, постулируется следующее выражение для F :

$$\begin{aligned}
 F(x_{ik}, P_j, T) = & F_0 + \frac{1}{2} \sum_1^3 x_{ij} P_i P_j + \frac{1}{2} \sum_1^3 c_{ijkl} x_{ij} x_{kl} + \\
 & + \sum_1^3 a_{ikl} x_{ik} P_l + \frac{1}{2} \sum_1^3 q_{ijkl} x_{ij} P_k P_l + \frac{1}{3} \sum \omega_{ikl} x_{ij} P_k P_l + \\
 & + \frac{1}{4} \sum \xi_{ijkl} P_i P_j P_k P_l + \frac{1}{5} \sum \psi_{ijklm} P_i P_j P_k P_l P_m + \\
 & + \frac{1}{6} \sum \varsigma_{ijklmn} P_i P_j P_k P_l P_m P_n + \dots
 \end{aligned} \tag{8}$$

Суммирование здесь происходит по всем возможным комбинациям индексов, имеющим значения от 1 до 3 (как обычно, $P_x = P_1$, $P_y = P_2$, $P_z = P_3$). Коэффициенты x_{ij} представляют собой обратную диэлектрическую восприимчивость и образуют тензор второго ранга; c_{ijkl} - тензор упругих постоянных (четвертого ранга); a_{ikl} - тензор пьезоэлектрических постоянных (третьего ранга); q_{ijkl} - тензор электрострикционных постоянных (четвертого ранга).

При учете элементов симметрии кристалла число отличных от нуля коэффициентов уменьшается. Так, для centrosymmetric кристалла в выражении для F члены с нечетными степенями P_j и пьезоэлектрический член обращаются в

ноль, т.к. свободная энергия должна остаться инвариантной при изменении знака \vec{P} .

Рассмотрим диэлектрические свойства кристалла, который претерпевает сегнетоэлектрический переход. Будем считать, что все механические напряжения в кристалле равны нулю ($x = 0$) и неполярная параэлектрическая фаза (выше точки Кюри/ centrosymmetric). Учитывая члены высших степеней по P , получаем:

$$F(P) = F_0 + \frac{1}{2} \chi P^2 + \frac{1}{4} \xi P^4 + \frac{1}{6} \varsigma P^6 \tag{9}$$

Поскольку результат будет зависеть от знаков коэффициентов χ , ξ и ς , рассмотрим отдельно два случая.

Случай 1.

Предположим, что коэффициенты ξ и ς в разложении положительны и что только обратная диэлектрическая восприимчивость χ зависит от температуры, тогда как ξ и ς от температуры не зависят, во всяком случае в окрестности точки Кюри.

Как известно, система устойчива, если свободная энергия минимальна. В параэлектрической фазе $P = 0$ и $F = F_0$. В нашем случае при отрицательных значениях χ функция $F(P)$ будет иметь максимум при $P = 0$ и два минимума при

значениях P , отличных от нуля (рис.4а).

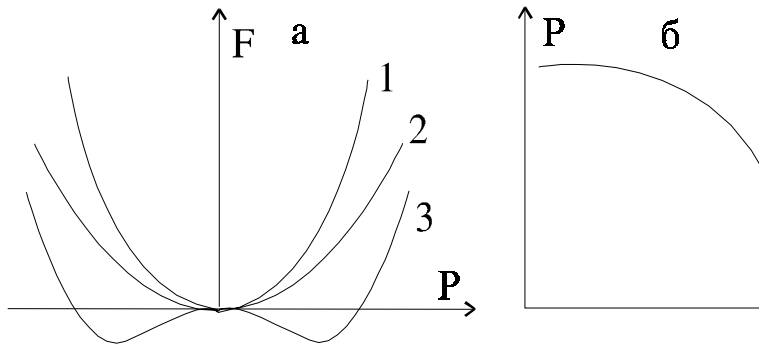


Рис.4. Схематическое изображение поведения некоторых характеристик сегнетоэлектрика при фазовом переходе II - ого рода.

а) зависимость свободной энергии от поляризации

при $T > T_0$ (кривая 1 - $x > 0$),

$T = T_0$ (кривая 2 - $x = 0$),

$T < T_0$ (кривая 3 - $x < 0$);

б) зависимость спонтанной поляризации от температуры;

в) зависимость обратной электрической восприимчивости от температуры.

Устойчивое состояние кристалла соответствует $P = 0$ при $x > 0$ и $P \neq 0$ при $x < 0$, т.е. кристалл будет претерпевать сегнетоэлектрический переход при изменении x (т.е. при изменении температуры). Тип фазового перехода определится тем, как происходят изменения параметров кристалла (внутренняя энергия, объем, поляризация/ - непрерывно или скачком. В рассматриваемом случае поляризация P непрерывна при переходе - это фазовый переход второго рода. Используя термодинамическое

соотношение $E = \frac{\partial F}{\partial P}$ и пренебрегая членом 6 порядка в (9) имеем:

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = xP + \xi P^3 \quad (10)$$

$$\text{Если внешнее поле отсутствует} \quad xP + \xi P^3 = 0 \quad \text{и} \quad P^2 = -\frac{x}{\xi} \quad (11)$$

Вблизи точки перехода, очевидно, можно разложить x в ряд:

$$x = \frac{\partial x}{\partial T}(T - T_0) = x'(T - T_0)$$

$$\text{Используя (11), легко получить, что} \quad P^2 = -\frac{x'(T - T_0)}{\xi}$$

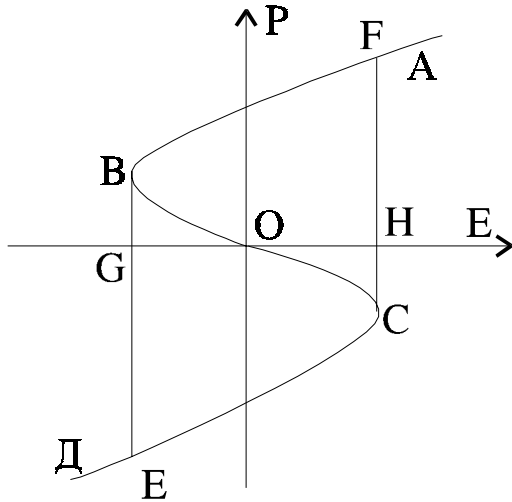
Зависимость P от температуры T показана на рис.4б.

Для обратной диэлектрической восприимчивости в параэлектрическом и сегнетоэлектрическом состоянии в том же приближении находим, используя (11):

$$\chi_{\text{полн}} = \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \chi + 3\xi P^2 = \begin{cases} \chi & , T > T_0 \quad (P = 0) \\ -2\chi = 2\chi'(T - T_0), & T < T_1 \end{cases} \quad (12)$$

Характер температурной зависимости $\chi = \chi(T)$ показан на рис.4в. Из этих

соотношений видно, что диэлектрическая восприимчивость $\chi = \frac{1}{\epsilon}$, а, следовательно, и



диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ становится бесконечной при температуре фазового перехода.

Из (10) можно найти зависимость между P и E ниже температуры T_0 . Поскольку обратная восприимчивость χ отрицательна ниже T_0 , эта зависимость имеет вид, изображенный на рис.5 (кривая ABCD)

Рис. 5. Зависимость поляризации от напряженности поля ниже температуры Кюри (фазовый переход II-ого рода).

Участок BC кривой соответствует неустойчивому состоянию кристалла; кристалл скачком переходит из B в E и из C в F. Таким образом, имеется два состояния с равной, но противоположной поляризацией, разделенных потенциальным барьером.

Случай 2.

Рассмотрим теперь случай, когда в уравнении (9) коэффициент ξ отрицателен, а ζ - положителен. Это означает, что свободная энергия $F(P)$ может иметь два равных минимума (при $P = 0$ и $P = \pm P_0$) при одном и том же значении $\chi > 0$, т.е. при одной и той же температуре (рис.6а). При температуре $T = T_0$ кристалл скачком переходит из одного устойчивого состояния с $P = 0$ в другое устойчивое состояние с $P = P_0$. Такой переход называется переходом первого рода. В этом случае значение свободной энергии при $P = 0$ и $P = P_0$ при $T = T_c$ равны:

$$F(P) = F_0 + \frac{1}{2}\chi P^2 + \frac{1}{4}\xi P^4 + \frac{1}{6}\zeta P^6 = 0 = F(0)$$

С другой стороны, когда внешнее поле отсутствует

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \chi P + \xi P^3 + \zeta P^5 \quad (13)$$

Из этих соотношений получаем:

$$P_0^2 = \frac{3}{4} \left(-\frac{\xi}{\zeta} \right) \quad (14)$$

$$\chi_0 = \frac{3}{16} \left(\frac{\xi^2}{\zeta} \right) \quad (15)$$

Отсюда видно, что в точке перехода имеет место скачок спонтанной поляризации (рис.6б). Обратная диэлектрическая восприимчивость находится, как обычно, из связи $E = E(P)$.

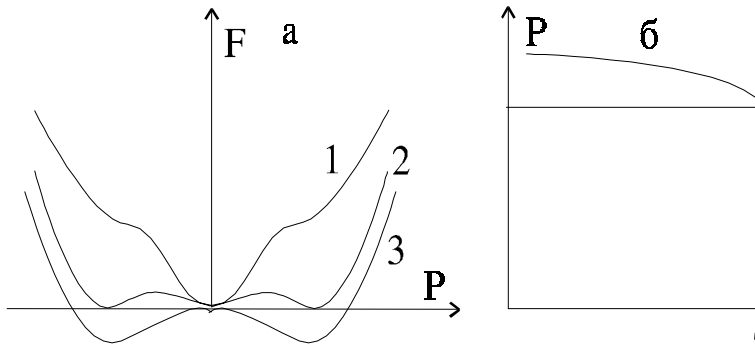


Рис.6. Схематическое изображение поведения некоторых характеристик сегнетоэлектрика при базовом переходе I-го рода.

а) зависимость свободной энергии от поляризации

при $T > T_0$ (кривая 1 - $x > 0$),

$T = T_0$ (кривая 2 - $x = 0$),

$T < T_0$ (кривая 3 - $x < 0$);

б) зависимость спонтанной поляризации от температуры;

в) зависимость обратной диэлектрической восприимчивости от температуры.

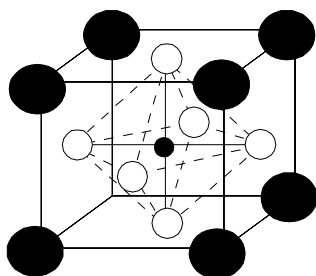
Скачок обратной диэлектрической восприимчивости при $T = T_c$ $\Delta\chi_{\text{полн}} = 3x$.

При этом $\Delta\chi_{\text{полн}}$ в точке перехода не обращается в нуль, а имеет конечное значение.

Положив $x = x_{T_0} + x'(T - T_0)$, получаем закон Кюри-Вейсса для x как выше, так и ниже точки Кюри T_c . Эта зависимость приведена на рис.6в. Обращает на себя внимание тот факт, что для фазовых переходов I - ого рода температура перехода T_c (точка Кюри) несколько больше температуры Кюри-Вейсса T_0 .

Сегнетоэлектрик BaTiO_3 .

Исследуемый в работе сегнетоэлектрический кристалл - титанат бария, BaTiO_3 , имеет несколько (кристаллических) модификаций. В параэлектрическом состоянии



● Барий (Ba)

○ Кислород (O)

● Титан (Ti)

титанат бария обладает кубической структурой (тип перовскит). Элементарная ячейка перовскитной решетки показана на рис.7.

Рис.7. Элементарная кристаллическая ячейка BaTiO_3 .

Лабораторная работа № 80

В центре куба расположен атом Ti, в вершинах - атомы Ba, а в центре каждой

грани - атомы O. Параметр ячейки равен приблизительно 4Å . При таком расположении атомов в элементарной ячейке “центр тяжести” положительных и отрицательных зарядов совпадает, и дипольный момент ячейки равен нулю. Таким образом, эта фаза кристалла является неполярной фазой.

При температуре несколько выше 100°C в кристалле BaTiO_3 происходит фазовый переход, и структура становится тетрагональной. Тетрагональная элементарная ячейка получается в результате следующего искажения кубической ячейки: одно ребро куба удлиняется и становится тетрагональной осью; два других ребра сокращаются, но остаются равными друг другу по размерам. Это искажение кубической ячейки схематически показано на рис.8б. Атом Ti в этой структуре имеет два равновесных положения вдоль тетрагональной оси, что и определяет появление дипольного момента элементарной ячейки. Полярное направление, таким образом, параллельно тем или иным ребрам кубической ячейки. Поэтому в тетрагональной фазе возможны шесть направлений поляризации. В параэлектрической фазе в BaTiO_3 нет “готовых” дипольных моментов.

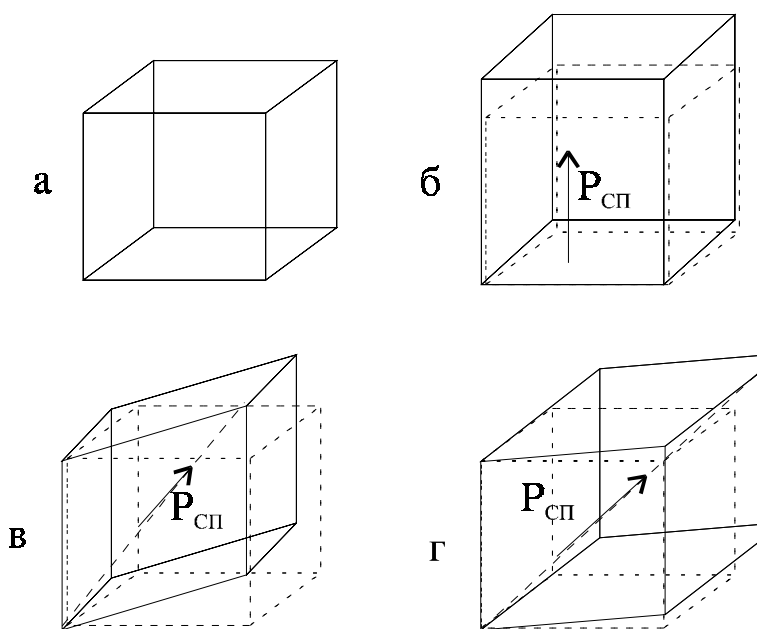


Рис. 8. Элементарные ячейки четырех фаз кристалла BaTiO_3 .

- а) кубическая, стабильна выше 120°C ,
- б) тетрагональная, стабильна между 120°C и 5°C ,
- в) ромбическая, стабильна между 5°C и -90°C ,
- г) ромбоэдрическая, стабильна ниже -90°C .

Штриховыми линиями изображена исходная кубическая ячейка. Жирной стрелкой показано направление спонтанной поляризации в каждой фазе.

При температуре Кюри в титанате бария происходят смещения ионов (в основном Ti) из первоначальных положений, в результате которых образуются дипольные моменты, параллельные друг другу. Таким образом, спонтанная поляризация в

значительной своей части обусловлена поляризацией ионного характера. Однако, возникающая в результате ионных смещений электронная поляризация также вносит вклад в величину полной спонтанной поляризации кристалла.

При дальнейшем понижении температуры в кристалле наблюдается еще два фазовых перехода при 5°C и -90°C .

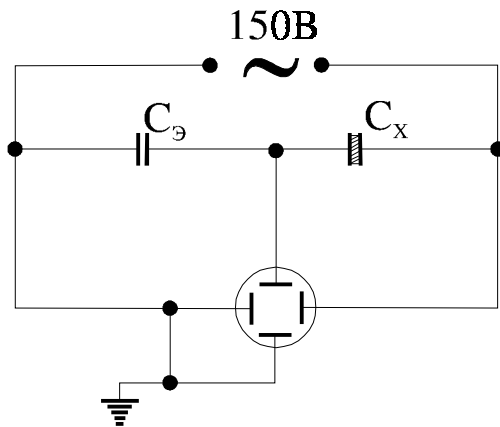
Фаза, стабильная в области температур от 5°C до -90°C имеет ромбическую структуру. Эта фаза также сегнетоэлектрическая. Элементарная ячейка имеет вид ромбоэдра, полученного деформацией исходной кубической ячейки вдоль диагонали грани (рис.8в). Это направление и является полярной осью.

Третий фазовый переход, происходящий при -90°C , понижает симметрию кристалла до ромбоэдрической. Ромбоэдрическое искажение состоит в деформации исходной ячейки вдоль пространственной диагонали куба, которая становится полярной осью кристалла (рис.8г).

В данной работе предстоит исследовать температурную зависимость спонтанной поляризации P_s и диэлектрической проницаемости ϵ в тетрагональной фазе, т.е. в области температур от 20°C до 150°C , и установить характер фазового перехода и температуру Кюри.

Экспериментальная установка.

Величину спонтанной поляризации сегнетоэлектрика можно определить, если



известна зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E . Эта зависимость имеет вид петли гистерезиса, ее можно наблюдать на экране осциллографа. Для этого на исследуемый кристалл, имеющий форму пластинки, наносят электроды методом вжигания серебра. Получившийся конденсатор C_x , помещают в схему, впервые описанную Сойером и Тауэром /рис.9/.

Рис. 9. Схема для наблюдения сегнетоэлектрических петель гистерезиса (по Сойеру и Тауэру).

Схема питается от источника переменного напряжения, которое подается на горизонтально отклоняющие пластины осциллографа. Если $C_3 \gg C_x$, то практически все напряжение падает на C_x и отклонение луча /по горизонтали/ на экране будет пропорционально величине приложенного к кристаллу поля. Напряжение U_3 с эталонного конденсатора C_3 подается на вертикально отклоняющие пластины. Поскольку конденсатор C_3 соединен последовательно с кристаллом C_x и $C_3 \gg C_x$, то напряжение на C_3 пропорционально току в цепи, который, в свою очередь, пропорционален C_x . Емкость же конденсатора C_x определяется лишь диэлектрической восприимчивостью вещества, заключенного между обкладками конденсатора. Действительно, заряды на конденсаторах одинаковы, следовательно:

$$C_3 U_3 = q_3 = q_x$$

заряд же на C_x пропорционален поляризации $P = \frac{Q_x}{S}$

где S - площадь образца.

Таким образом
$$U_3 = \frac{S}{C_3} P$$

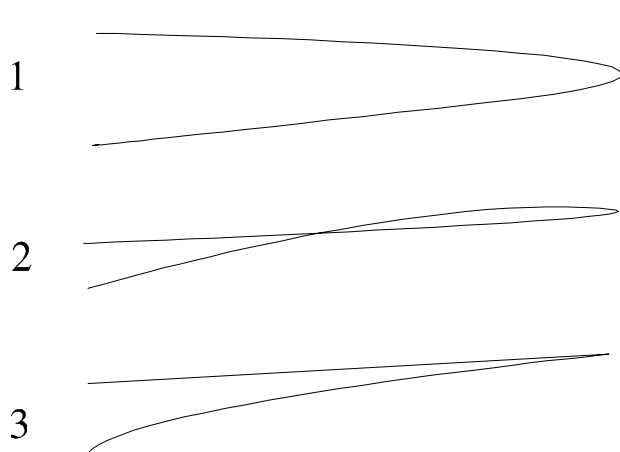
Напряженность электрического поля в образце $E = \frac{U_x}{d}$ где d - толщина

образца. Поскольку E и P связаны соотношением $\epsilon E = E + 4\pi P$

для диэлектрической проницаемости ϵ получаем
$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}$$

Диэлектрическая восприимчивость образца $\chi = \frac{P}{E}$, а обратная диэлектрическая

восприимчивость $\chi = \frac{E}{P}$. Однако следует иметь в виду, что кристалл $BaTiO_3$ обладает



и некоторой проводимостью. Наличие этой проводимости приводит к дополнительному сдвигу фазы между напряжением и током и к искажению петли гистерезиса, наблюдаемой на экране осциллографа. Для компенсации фазового сдвига параллельно C_3 включается сопротивление R_3 . Его величину нужно отрегулировать так, чтобы на концах петли гистерезиса не было затупления или петелек (рис.10).
В работе предусмотрено

нагревание образца до $140-150^{\circ}C$. Это позволяет получить температурную зависимость этих величин, определить характер фазового перехода и температуру Кюри (а для сегнетоэлектриков, которые имеют фазовый переход I - ого рода и температуру Кюри-Вейсса).

Задание к работе.

1. Исследование $BaTiO_3$ при комнатной температуре:

а) измерение полной поляризации образца P , спонтанной P_s , остаточной $P_{ост}$, индуцированной P_i для 2-х - 3-х значений поля E (рис.11).

б) измерение коэрцитивного поля E_x для тех же значений максимального поля E .

в) вычислить емкость C_x образца, исходя из значений поляризации. Измерить емкость образца с помощью моста УМ-3. Расхождение в величине C_x , определенное по

петле и мостовым методом, объясняется сильной зависимостью проницаемости сегнетоэлектрика от напряжения U .

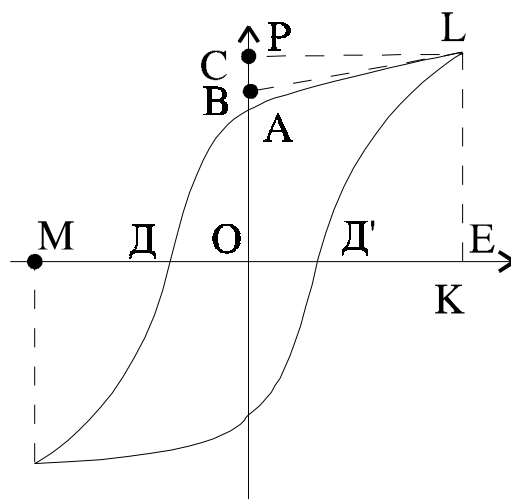


Рис.11.

ОС - полная поляризация (P), ОВ - спонтанная поляризация (P_s), ОА - остаточная поляризация ($P_{ост}$), СВ - индуцированная поляризация (P_i), ОД - коэрцитивное поле (E_x), ОК - полное поле (E).

2. Изучить зависимость спонтанной поляризации от температуры. Построить график $P_s = P_s(T)$.

3. Изучить температурную зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и обратной диэлектрической восприимчивости χ в области температур $20-150^\circ\text{C}$.

Построить соответствующие графики. График $\chi = \chi(T)$ построить по точкам через

5°C в области $100-140^\circ\text{C}$ с помощью метода наименьших квадратов. Определить характер перехода, температуру Кюри (и, если переход I - ого рода, температуру Кюри-Вейсса), постоянную Кюри-Вейсса.