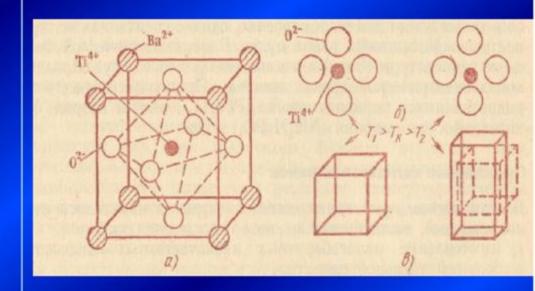
# Электрические свойства 2

- 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.



#### Атомная структура сегнетоэлектрика и ее изменений при фазовых переходах на примере титаната бария (BaTiO3)

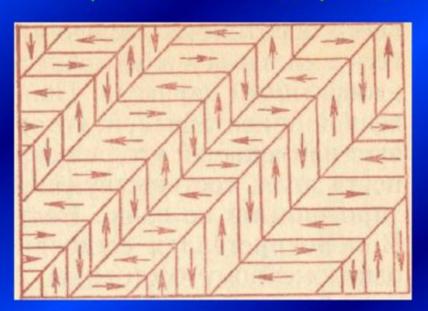
- А) Кристаллическая структура типа перовскит в (BaTiO3) –
- при температуре свыше
- 120°С (точка Кюри).
- Б) Представлено нарушение кубической симметрии в расположении заряженных частиц, при температуре
- ниже Тк = 120°С, при этом элементарная ячейка приобретает электрический момент.





### Доменная природа сегнетоэлектриков

Схема расположения доменов в кристалле титаната бария тетрагональной модификации.

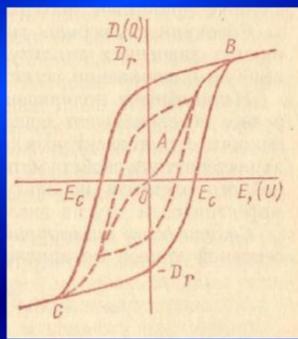


Направления электрических моментов у разных доменов различно.



## Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика и петля диэлектрического гистерезиса

• Поляризация Р определяется как дипольный момент на единицу объема, и численно равна заряду на единицу поверхности кристалла, если последняя перпендикулярна вектору Р. Поэтому Р часто выражают в микрокулонах на квадратный сантиметр (мкк/см2).



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

# Сегнетоэлектрики обладают многими полезными свойствами:

- Высокая, зависящая от внешнего электрического поля, диэлектрическая проницаемость.
- Статические определяется по основной кривой поляризации сегнетоэлектрика:

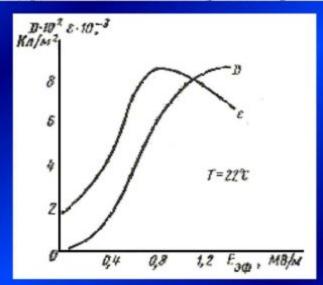
$$\varepsilon_{\rm cr} = D/(\varepsilon_0 E) = 1 + P/(\varepsilon_0 E) \sim P/(\varepsilon_0 E),$$

- 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.



**Статическая диэлектрическая проницаемость** определяется по основной кривой поляризации сегнетоэлектрика:

$$\varepsilon_{\rm cr} = D/(\varepsilon_0 E) = 1 + P/(\varepsilon_0 E) \sim P/(\varepsilon_0 E),$$



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

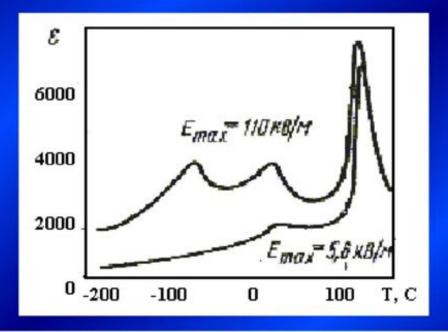


### Диэлектрическая проницаемость.

• 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

$$\varepsilon_{9\dot{\phi}} \sim C_{9\dot{\phi}} = I/(\omega U),$$

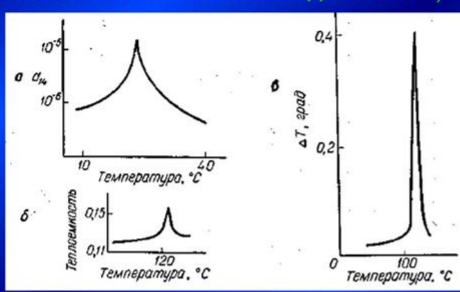


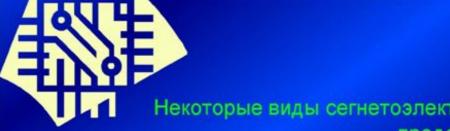


Температура Кюри (Тс) температура перехода в спонтанно поляризованное состояние (точка Кюри) у различных сегнетоэлектриков составляет от нескольких Кельвинов (например, у Pb₂Nb₂O₁ Tk = 15 K) до полутора тысяч Кельвинов (например, у LiNbO₃ Tк = 1483 K), а спонтанная поляризованность – от 0.0001 до 3 Кл/м2)

#### 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.





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 Т <sup>0</sup> С	Соединение	Температура фазовых переходов Т <sup>0</sup> С
BaTiO <sub>3</sub>	120, 0, 90	$PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$	38
PbTiO <sub>3</sub>	490	BaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	100 - 200
SrTiO <sub>3</sub>	260	SrBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	430
CdTiO <sub>3</sub>	-223	CaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	575 - 650
PbZrO <sub>3</sub>	230	PbW <sub>1/2</sub> Co <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	32
PbHfO <sub>3</sub>	213	PbBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	526
KNbO <sub>3</sub>	225, -10	BiBi <sub>2</sub> TiNbO <sub>9</sub>	600 - 650, 930
KTaO <sub>3</sub>	-260	PbBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	430
NaNbO <sub>3</sub>	640, 370, 0	BaBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	70 - 100

AgNbO <sub>3</sub>	340	SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	310 - 335
BiFeO <sub>3</sub>	850	CaBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	550 - 600
PbNb <sub>1/2</sub> Co <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	10	BiBi <sub>2</sub> TiTaO <sub>9</sub>	870
PbNb <sub>1/2</sub> Fe <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	110	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	675
PbNb <sub>1/2</sub> Mn <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	20	BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	375
PbNb <sub>1/2</sub> Sc <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	90	SrBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	530
PbNb <sub>1/2</sub> In <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	90	PbRe <sub>1/2</sub> Mn <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	120
PbNb <sub>1/2</sub> YB <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	280	PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	570
PbNb <sub>1/2</sub> Lu <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	280	Na <sub>1/2</sub> Bi <sub>4,5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	655
PbNb <sub>1/2</sub> Ho <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	240	K <sub>1/2</sub> Bi <sub>4,5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	550
PbTa <sub>1/2</sub> Fe <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	-30	Bi <sub>5</sub> GaTi <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	670
PbTa <sub>1/2</sub> Sc <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	26	Ba <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	329
PbTa <sub>1/2</sub> Lu <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	280	Sr <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	285
PbTa <sub>1/2</sub> Yb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	280	Pb2Bi4Ti5O18	310



- Наиболее эффективными материалами сегнето и пьезоэлектриков являются керамики и пленки
  - Pb(Zr0,52Ti0,48)O3 (PZT)
  - Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN)

Для пленок титаната свинца найдено: c/a=1.056,  $\epsilon$ 20=105-110, tg  $\alpha$ 20 = 0,11 – 0,16;  $P_s$  = 4.1 мкКл/см2;  $E_c$  = 34 кВ/см,

 $\rho = (0.8-3) \cdot 10^9$  OM cm.; Unp = 50 -100 kB/cm.

- ток утечки не превышает 10<sup>-8</sup> A/cм<sup>2</sup> при 300 кВ/см и частоте 100 Гц
- остаточная поляризация составила 5,1 мкс/см<sup>2</sup>,
- коэрцитивное электрическое поле 70 кВ/см.



### • Сегнетоэлектрики PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

- Свойства материалов сильно зависят от содержания компонентов диэлектрическая проницаемость меняется от 200 до 600, tg α = 0,025 0,050.
- Оптимальные параметры (max ε и min tg α) получены для значения х = 0.5.
- Диэлектрическая проницаемость тонких пленок PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, составила 1800,
- спонтанная поляризация 39,2 · 10-2 Кл/м²,
- остаточная поляризация 18,4 · 10-2 Кл/м²,
- коэрцитивное поле 59,9 · 10-5 В/м,
- пьезомодуль d31 = 30,0 · 10-12 Кл/Н.
- Относительная диэлектрическая постоянная РZТ 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.

# Качество пироэлектрического материала принято характеризовать приведенным физическим параметром

$$R_E = p/(\epsilon C)$$
,

Где ε — диэлектрическая проницаемость; С— удельная объемная теплоемкость.

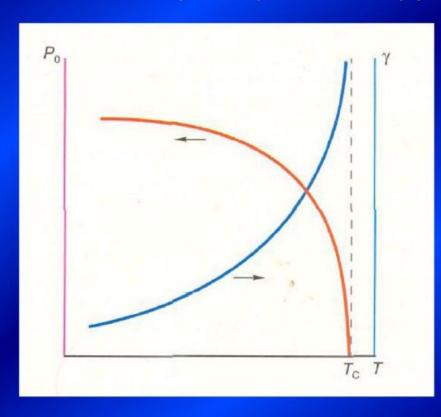
Появление так называемого деполяризующего поля Едап, приводит к появлению дополнительной положительной энергии (Wдеп).

$$W^{\text{den}} = \frac{1}{2} \int \mathbf{D} \mathbf{E}^{\text{den}} dV,$$

где D — вектор электрической индукции и интеграл берется по всему пространству.



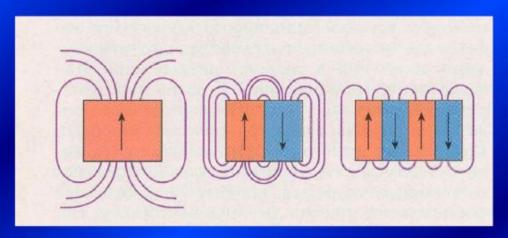
Температурная зависимость спонтанной поляризации (Tc) и пироэлектрического коэффициента (Po) в сегнетоэлектрическом кристалле.



Известные линейные пироэлектрики, спонтанная поляризация в которых существует во всей области существования кристаллической фазы вплоть до температуры плавления, имеют весьма низкие значения пироэлектрического коэффициента порядка 10~5-10~4 Кл/(м2 ■ К). Поэтому вопрос о практическом применении пироэлектриков не вставал, пока не появились сегнетоэлектрические кристаллы (см. [1]), у которых спонтанная поляризация возникает при некоторой определенной температуре и сравнительно быстро увеличивается при ее понижении.



При разбиении кристалла на домены происходит уменьшение положительной энергии, поскольку пространственная протяженность электрического поля уменьшается вследствие замыкания электрических силовых линий непосредственно вблизи поверхности кристалла



Процесс разбиения кристалла на домены заканчивается, когда уменьшение энергии электрического поля с компенсируется положительным вкладом энергии доменных границ — пограничных слоев между доменами.



- 1) Кристаллы LiNbO₃ и LiTaO₃ стабильность пироэлектрических свойств.
- 2) Пленки PbTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> используются в пироэлектрических детекторах.
- 3) Керамические материалы на основе твердых растворов: PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbNb<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-PbSb<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-PbW<sub>1/2</sub>Mg<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> (система I) и PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbNb<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-PbSb<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-PbNb<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>
- и PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbNb<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-PbSb<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-PbNb<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> (система II)

характеризуются высоким показателем качества, что делает их перспективными для использования в качестве пироэлектрических детекторов.

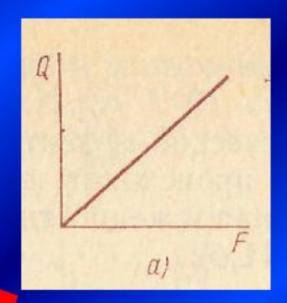


- Пироэлектрическими свойствами обладают некоторые линейные диэлектрики (например, турмалин, сульфат лития) и все сегнетоэлектрические материалы.
- Сегнетоэлектрики проявляют пироэлектрические свойства только в монодоменизированном состоянии, для которого характерна одинаковая ориентация спонтанной поляризованности всех доменов. Монодоменизация сегнетоэлектрика осуществляется путем выдержки его в постоянном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри.
- Наиболее высоким значением R = (8,5-10-12 м/В) обладают кристаллы
  триглицинсульфата. При комнатной температуре пироэлектрический
  коэффициент в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) состав-ляет 360 мкКл/м²К
- BaxSr<sub>1-x</sub>NbO<sub>6</sub> считается одним из лучших пироэлектриков. Оптимальная толщина пленки составляет 4–8 мкм.



Q = dF;  $Q/S = dF/S = qs = P = d\sigma$ ,

где Q — заряд; d — пьезомодуль; F — сила; S — площадь; qs — заряд, который приходится на единицу площади; P — поляризованность;



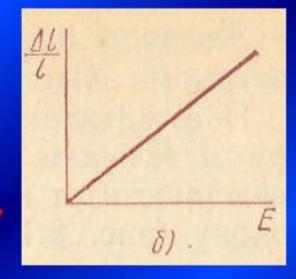
Линейная зависимость электрического заряда от приложенных механических усилий.



При обратном пьезоэлектрическом эффекте происходит изменение размеров диэлектрика ∆I/I в зависимости от напряженности электрического поля Е по линейному закону :

$$\Delta I/I = \delta = dE$$

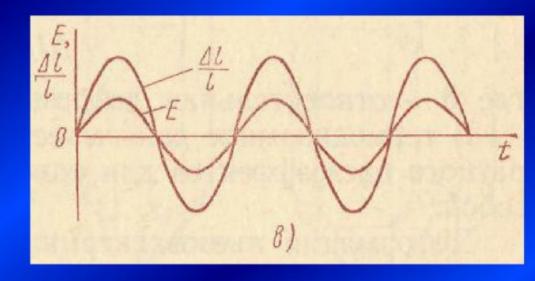
- где δ относительная деформация.
- Линейная зависимость изменения размеров диэлектрика в зависимости от напряженности электрического поля.





Зависимость вида деформации от направления приложенного к нему электрического поля.

Здесь показано, что при приложении к пьезоэлектрику синусоидального электрического поля у него возникают синусоидальные деформации той же частоты.





### Материалы пьезоэлектриков

#### 1) Керамика

твердые растворы:

BaNb2O6-PbNb2O6

NaNbO2-KNbO3

PbZrO3-PbTiO3

Керамики состава (Pbo.925 Lao.075) (ZryTi 1-y)0.9813 + 0.5 мас.% MnO2,

## 2) Модифицированный композит

PZT-(Ba,Si)TiO₃

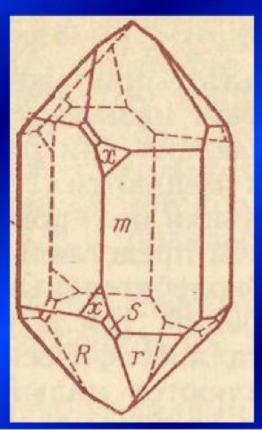
### 3) Тонкие пленки

(Pb,La)(Zr,Ti)O3, Pb(Zr,Ti)O3 (Pb,La)TiO3 ZnO, AIN, LiNbO3, LiTaO3,

LiBO<sub>4</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti(Zr)PbO<sub>x</sub>



### Идеальная форма кристалла кварца. PbZrO3—PbTiO3





### • Пьезотрансформаторы.

Их обычно выполняют в виде пластины или бруска, одна половина которого (возбудитель колебаний) поляризуется по толщине, а другая половина (генератор) — по длине бруска

Схема высоковольтного пьезоэлектрического трансформатора

(стрелки указывают направление остаточной поляризованности)

Трансформаторы могут быть сконструированы для работы в диапазоне частот 10—500 кГц.

