

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

кафедра «Электроника конденсированных сред»

ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

кафедра «Микроэлектроника»

Подлежит возврату

№0000

**ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

Методические указания
по выполнению лабораторной работы

Для студентов специальностей

072000, 190400, 190700,
200100, 200300

МОСКВА 2003

Составители: С.П. Медведев,
Р.М. Печерская,
В.Б. Абрамов,
А.Н. Перескоков,
Е.Ф. Певцов,
А.С. Сигов

Редактор А.С. Сигов

Учебно-методические указания для выполнения лабораторной работы «Исследования свойств сегнетоэлектриков», подготовлены преподавателями кафедры «Микроэлектроника» Пензенского государственного университета и кафедры «Электроника конденсированных сред» Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики. Они предназначены для студентов специальностей 072000, 190400, 190700, 200100, 200300, изучающих дисциплины физики твердого тела и материаловедения.

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики (технического университета).

Рецензенты: д.ф.-м.н., проф. О.Н. Попов
к.ф.-м. н., доц. В.А. Горбаренко

© Московский Государственный
институт радиотехники,
электроники и автоматики
(технический университет)
2003

Цель работы: изучение электрических свойств сегнетоэлектриков и областей их применения в электронике.

1. Сегнетоэлектрики и их применение в электронике

1.1. Симметрия кристаллов

Система обладает *симметрией* относительно какого-либо преобразования, если в результате данного преобразования ее структура и свойства не меняются. Преобразованиями симметрии для физической системы являются преобразования, не изменяющие ее *гамильтониана* [1]. В математике такие преобразования составляют *группу*. Фундаментальное значение симметрии в физике определяется прежде всего тем, что *каждому непрерывному преобразованию симметрии отвечает закон сохранения некоторой физической величины, связанной с указанной симметрией (теорема Нётер)*.

Свойство кристаллов совмещаться с собой при поворотах, отражениях, параллельных переносах либо при части или комбинации этих операций определяет *симметрию кристаллов* [2]. Симметрия внешней формы (огранки) кристалла определяется симметрией его атомного строения, которая обуславливает также и симметрию физических свойств кристалла.

Если $F(x_1, x_2, x_3)$ – функция, описывающая объект, например, форму кристалла в трехмерном пространстве или какое-либо его свойство, а операция $g[x_1, x_2, x_3]$ осуществляет преобразование координат всех точек объекта, то g является операцией или *преобразованием симметрии*, а F – *симметричным объектом*, если выполняются условия:

$$g(x_1, x_2, x_3) = x'_1, x'_2, x'_3 \quad (1)$$

$$F(x_1, x_2, x_3) = F(x'_1, x'_2, x'_3) \quad (2)$$

В наиболее общей формулировке *симметрия – неизменность (инвариантность) объектов и законов при некоторых преобразованиях характеризующих их переменных*. Теория симметрии кристаллов есть теория симметричных преобразований в себя трехмерного пространства с учетом того, что внутренняя атомная структура кристаллов дискретная, трехмерно-периодическая. Преобразования, при которых пространство не деформируется, а преобразуется, как жесткое целое называют

ортогональными или *изометрическими*. После преобразования симметрии части объекта, находившиеся в одном месте, совпадают с частями, находящимися в другом месте. В симметричном объекте есть равные части (совместимые или зеркальные).

Кристаллу может быть присуща не одна, а несколько операций симметрии. Каждой операции симметрии может быть сопоставлен *элемент* симметрии – *прямая, плоскость* или *точка*, относительно которой производится данная операция. Совокупность операций симметрии $\{g_1, g_2, \dots, g_n\}$ данного кристалла образует группу симметрии $G \in (g_1, g_2, \dots, g_n)$ в смысле математической теории групп. Число операций, образующих группу G , называют *порядком* группы. Всегда существует операция идентичности g_0 , ничего не изменяющая в кристалле. Последовательное проведение двух операций симметрии называют их произведением, и оно тоже является операцией симметрии.

Группы симметрии преобразований пространства классифицируют по числу n измерений пространства, в которых они определены и по числу m измерений пространства, в которых объект периодичен (обозначение G_m^n). Внешнюю форму кристаллов описывают *точечные группы симметрии* G_0^3 (*кристаллографические классы*). Пространственные группы симметрии G_3^3 описывают атомную структуру кристаллов.

Точечные группы симметрии. Операциями точечной симметрии (см. рис. 1) являются:

- повороты вокруг оси симметрии порядка N на угол $360^\circ/N$;
- отражение в плоскости симметрии m (зеркальное отражение);
- инверсия $\bar{1}$ (симметрия относительно точки);
- инверсионные повороты \bar{N} (комбинация поворота на угол $360^\circ/N$ с одновременной инверсией).

Геометрически возможные сочетания операций точечной симметрии определяют ту или иную точечную группу симметрии. При преобразованиях точечной симметрии по крайней мере одна точка объекта остается неподвижной, т.е. преобразуется сама в себя. В ней пересекаются все элементы симметрии, и она служит *центром стереографической проекции* для изображения групп симметрии.

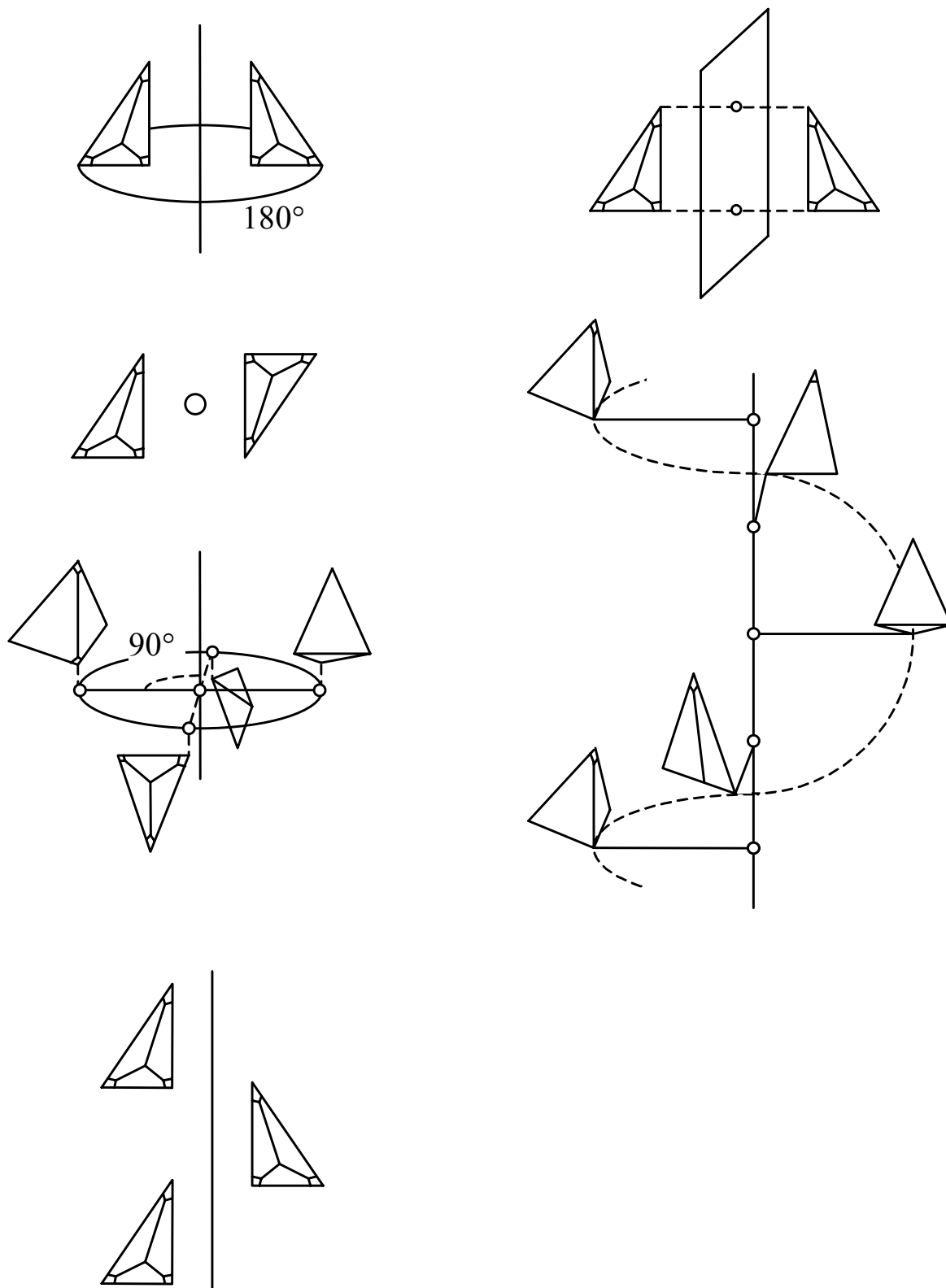


Рис. 1. Примеры операций симметрии: а) поворот; б) отражение; в) инверсия; г) инверсионный поворот 4-го порядка; д) винтовой поворот 4-го порядка; е) скользящее отражение.

Точечные преобразования симметрии (1) описываются линейными уравнениями:

$$\begin{cases} x'_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 \\ x'_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 \\ x'_3 = a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \end{cases} \quad (3)$$

или матрицей соответствующих коэффициентов

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = (a_{ij}). \quad (4)$$

Например, при повороте вокруг оси x_1 на угол $\alpha = 360^\circ / N$ или при отражении в плоскости x_1x_2 соответствующие матрицы D имеют вид:

$$D = \begin{vmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{или} \quad D = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Число точечных групп G_0^3 бесконечно, однако в кристаллах ввиду наличия кристаллической решетки, возможны только операции и, соответственно, оси симметрии до 6-го порядка (кроме 5-го, т.к. с помощью пятиугольных фигур нельзя заполнить пространство без промежутков). Операции точечной симметрии и соответствующие им элементы симметрии обозначаются символами: оси 1, 2, 3, 4 и 6, инверсионные оси $\bar{1}$ (центр симметрии или центр инверсии), $\bar{2}$ (она же плоскость симметрии m), $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$.

Для описания точечной группы симметрии достаточно задать одну или несколько порождающих ее операций симметрии. Например, для кварца (см. рис. 2) порождающими операциями являются 3 и одна из операций 2. Всего в этой группе возможны 6 операций, возникающих в результате взаимодействия порождающих.

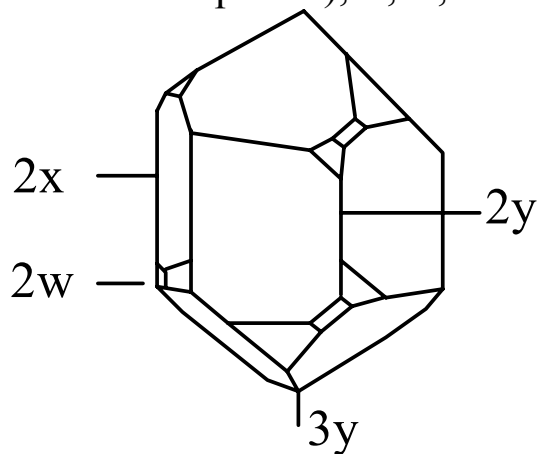


Рис. 2. Кристалл кварца.
3 – ось симметрии 3-го порядка; 2x, 2y, 2w – оси симметрии 2-го порядка.

В международные обозначения групп входят символы порождающих операций симметрии. В зависимости от соотношений между периодами элементарной ячейки кристалла a , b , c и углами между ними α , β , γ точечные группы принято объединять по точечной симметрии формы в семь *сингоний*: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую.

Группы, содержащие кроме главной оси N плоскости симметрии m , обозначаются как N/m , если $m \perp N$ или $N \parallel m$, если ось лежит в плоскости m . Если группа помимо главной оси имеет несколько проходящих через нее плоскостей симметрии, то она обозначается Nmm .

Группы, содержащие лишь повороты, описывают кристаллы, состоящие только из совместно равных частей (*группы 1-го рода*). Кристаллы этой группы могут существовать в двух зеркально равных друг другу правой или левой формах (*энантиоморфизм*), каждая из которых не содержит элементов симметрии типа отражений или инверсионных поворотов. Группы, содержащие отражения или инверсионные повороты, описывают кристаллы, в которых есть зеркально равные части (*группы 2-го рода*).

Таким образом, любая кристаллическая структура может быть отнесена к одному из 32 классов, соответствующему определенной точечной группе симметрии (см., например, [1–3]). Зная группу симметрии кристалла, можно предсказать возможность наличия или отсутствия в нем некоторых физических свойств. Функции, которые описывают зависимость различных свойств кристалла по направлениям, имеют определенную точечную симметрию, однозначно связанную с группой симметрии кристалла. В соответствии с фундаментальным постулатом кристаллофизики, известным под названием *принципа Неймана*, симметрия этих функций либо совпадает с симметрией кристалла, либо выше её. Иначе говоря, *элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла*.

Физическое свойство кристалла – это соотношение между определенными измеряемыми величинами, характеризующими кристалл. В этом смысле под симметрией физического свойства

понимается то, что соотношение между измеряемыми величинами остается неизменным после воздействия операции симметричного преобразования на кристалл. В этой интерпретации не имеет значения, действуем ли мы элементом симметрии на кристалл или на измеряемые величины.

1.2. Полярные кристаллы

В общем случае в анизотропной диэлектрической среде (монокристалл) связь между индукцией и напряженностью электрического поля имеет вид:

$$D_i = D_{0i} + \varepsilon_{ik} E_k \quad . \quad (5)$$

где \mathbf{D}_0 – постоянный вектор, а совокупность величин ε_{ik} составляет тензор второго ранга (тензор диэлектрической проницаемости). В данном случае физический смысл введенного понятия тензора состоит в том, что каждая отдельная компонента вектора \mathbf{D} зависит одновременно от все трех компонент вектора \mathbf{E} , а не от одной параллельной ей компоненты [4]. Соответствующий полный набор из девяти коэффициентов пропорциональности и образует тензор диэлектрической проницаемости. Заметим, что в соотношении (5) использована компактная форма записи суммирования, введенное Эйнштейном: если в одном и том же члене индекс повторяется дважды, то автоматически подразумевается суммирование по этому индексу (немой индекс).

Наличие постоянного члена \mathbf{D}_0 означает, что диэлектрик спонтанно поляризован даже без приложения внешнего электрического поля. Такие тела называют *пироэлектрическими*. Т.к. при преобразованиях симметрии все свойства кристалла должны оставаться неизменными, то ясно, что пироэлектрическим может быть только такой кристалл, у которого существует направление (в котором лежит постоянный вектор \mathbf{D}_0), остающееся неизменным при всех преобразованиях симметрии.

Этому условию удовлетворяют лишь те группы симметрии, которые складываются из одной оси и проходящих через неё плоскостей симметрии. Всего имеется 10 таких групп (*полярные группы, полярные кристаллы*). В этих группах в пределах элементарной ячейки центры распределения противоположных зарядов не совпадают, а получающиеся при этом электрические дипольные моменты во всех соседних ячейках параллельны. В результате полярные кристаллы имеют преимущественное направление, сохраняющееся при всех преобразованиях симметрии, вдоль ко-

торого они оказываются поляризованными даже в отсутствие внешнего электрического поля (спонтанная поляризация). Наличие спонтанной поляризации, т.е. электрического дипольного момента \bar{P} в отсутствие электрического поля, является отличительной особенностью пьезоэлектриков.

Из множества кристаллографических групп симметрии к полярным кристаллам относятся [1–3]: моноклинная система (обозначение группы симметрии – 1, вид элементарной ячейки – триклинная система); диэдрический осевой (2, моноклинная система, триглицинсульфат); диэдрический безосный (m , моноклинная система); ромбо-пирамидальный ($mm2$, ромбическая система, поливинилпирролидон-фторид); тригонально-пирамидальный (3, тригональная система, германат свинца); дитригонально-пирамидальный ($3m$, тригональная система, танталат лития); тетрагонально-пирамидальный (4, тетрагональная система); дитетрагонально-пирамидальный ($4mm$, тетрагональная система, ниобат стронция и бария); гексагонально-пирамидальный (6, гексагональная система); дигексагонально-пирамидальный ($6mm$, гексагональная система, цирконат-титанат свинца).

Макроскопически спонтанная поляризация \bar{P}_S проявляется в виде связанного поверхностного заряда, плотность которого $\rho_{св}$ равна нормальной компоненте вектора поляризации \bar{P}_S : $-\rho_{\%} = \text{div}\bar{P}_S$. Количественной характеристикой, описывающей изменение спонтанной поляризации с изменением температуры (пьезоэлектрический эффект) служит пьезоэлектрический коэффициент p :

$$\Delta P_i = p_i \Delta T, \text{ где } i=x,y,z. \quad (6)$$

В обычных условиях в пьезоэлектриках собственная электропроводность кристаллов и утечки тока по поверхности приводят к тому, что свободные заряды, осаждающиеся на поверхности из воздуха, компенсируют связанные, и напряженность суммарного электрического поля в образце при сохранении поляризации равна нулю. Поэтому наблюдения пьезоэлектрического эффекта возможны только при достаточно быстром изменении температуры кристалла (быстрее времени электрической релаксации свободных зарядов).

1.3. Сегнетоэлектрики и их свойства

Полярные кристаллы или пьезоэлектрики принято разделять на две подгруппы. К первой относятся кристаллы, направление спонтанной поляризации которых связано с существенной перестройкой кристаллической решетки и *не может быть* изменено наложением внешнего электрического поля. Такими линейными пьезоэлектриками являются, например, турмалин, CdS и ZnO.

Во вторую подгруппу входят кристаллы, поляризация которых *зависит* от электрического поля и может быть переключена на обратную. В этих телах вблизи точки фазового перехода расположение атомов в кристаллической решетке пьезоэлектрической фазы мало отличается от их расположения в непьезоэлектрической решетке. По этой причине спонтанная поляризация (*поляризованностью*) P мала и изменение ее направления требует лишь небольшой перестройки решетки и может сравнительно легко произойти. Такие кристаллы называют *сегнетоэлектриками* или кристаллическими диэлектриками.

Главная особенность сегнетоэлектриков состоит в том, что они обладают в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, значение которой сравнительно легко изменяется под влиянием электрических полей, упругих напряжений, изменения температуры и других факторов. Сегнетоэлектрики сочетают в себе свойства пьезо- и пьезоэлектриков, электрооптических и нелинейно-оптических материалов. Они могут выступать и в качестве *электретов*. Сегнетоэлектрические свойства были впервые обнаружены у кристаллов сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в 1920 году. Сейчас известно несколько сотен сегнетоэлектрических материалов. В развитие теории сегнетоэлектричества большой вклад внесли И.В. Курчатов, В.Л. Гинзбург, Л.Д. Ландау и другие российские ученые. Примеры сегнетоэлектриков и их основные характеристики приведены в табл. 1 (по данным [3]).

Возникновение поляризации всегда связано с понижением симметрии кристалла. Поэтому направление спонтанной поляризации пьезоэлектрической фазы (сегнетоэлектрической оси) предопределяется уже структурой непьезоэлектрической фазы. Так непьезоэлектрическая фаза сегнетовой соли обладает ромбоэдрической симметрией и сегнетоэлектрическая ось возникает в ней лишь в кристаллографическом направлении одной из осей 2-го

порядка, а кристаллическая решетка переходит в моноклинную. В другом сегнетоэлектрике – титанате бария его непироэлектрическая модификация имеет кубическую решетку и сегнетоэлектрической может стать любая из трех кубических осей. После возникновения спонтанной поляризации все три направления перестают быть эквивалентными, кубическая симметрия нарушается, осью 4-го порядка остается лишь сегнетоэлектрическая ось, а решетка становится тетрагональной.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых сегнетоэлектриков

Вещество	Формула	Температура фазового перехода T_C , °C	Максимальная спонтанная поляризация P , мкКл·см ⁻²	Точечные группы симметрии	
				Неполярная фаза (параэлектрическая)	Полярная фаза (сегнетоэлектрическая)
Титанат бария	BaTiO ₃	133	25	m3m	4mm
Сегнетова соль	KNaC ₄ H ₄ O ₆ Н·4H ₂ O	-18-24	0,25	222	2
Триглицин-сульфат	(NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ ·H ₂ SO ₄	49	2,8	2/m	2
Дигидрофосфат калия	KH ₂ PO ₄	-150	5,1	42m	2
Дидейтерофосфат калия	KD ₂ PO ₄	-51	6,1	42m	2
Ниобат лития	LuNbO ₃	1210	50	3m	3 m
Фторбериллат аммония	(NH ₄) ₂ BeF ₄	-97	0,15	mmm	2
Молибдат гадолиния	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	159	0,18	m	2
Титанат висмута	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	675	—	4/mmm	m

Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными, а состоят из *доменов* — областей с различными направлениями поляризации [6]. В результате суммарный электрический дипольный момент образца практически отсутствует. Равновесная доменная структура сегнетоэлектриков отвечает минимуму свободной энергии кристалла. В идеальном кристалле она определяется балансом между уменьшением энергии при образовании доменов за счет электростатического взаимодействия различных частей кристалла и увеличением энергии из-за роста размеров доменных границ. Доменная структура реального кристалла определяется природой и характером распределения его дефектов, а также историей образца. Число различных доменов, взаимная ориентация их спонтанной поляризации зависят от симметрии кристалла.

Под действием электрического поля E доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет доменов, поляризованных против поля [7]. В реальных кристаллах доменные границы обычно «закреплены» на дефектах и неоднородностях, и необходимы достаточно сильные электрические поля, чтобы их перемещать по образцу. В сильном поле кристаллический образец становится однодоменным. После выключения поля в течение длительного времени образец остается поляризованным. Для того чтобы суммарные объемы доменов противоположного знака сравнялись, необходимо приложить достаточно сильное поле противоположного направления (*коэрцитивное* поле). Зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E нелинейная и имеет вид петли *диэлектрического гистерезиса* (см. рис. 3).

Явление гистерезиса у сегнетоэлектриков является следствием доменного строения сегнетоэлектриков и в переменных электрических полях наблюдается как отставание изменения электрической индукции (смещения) D от напряженности электрического поля E . Ориентация доменной структуры в направлении электрического поля требует затрат электрической энергии, что указывает на *дополнительный* (по отношению к тепловым) механизм *диэлектрических потерь*. Величина *потерь на гистерезис* характеризуется площадью предельного гистерезисного цикла, показанного на рис. 3.

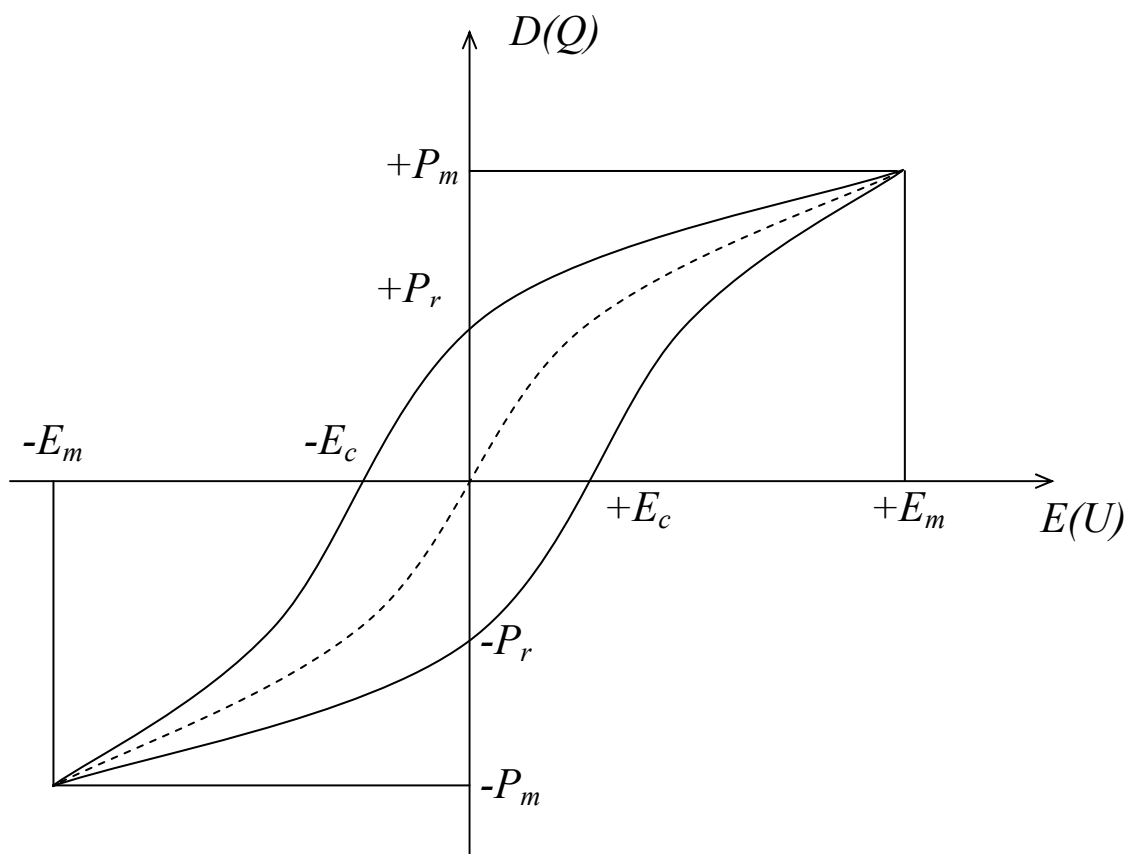


Рис. 3. Петля сегнетоэлектрического гистерезиса и ее характерные точки.

Основные параметры, характеризующие предельный цикл петли гистерезиса:

- $\pm P_m$, $\pm P_r$ – максимальная и остаточная поляризации на обкладках конденсатора при максимальном значении напряженности электрического поля $\pm E_m$, и при снятии внешнего поля ($E=0$), соответственно;
- $\pm E_c$ – коэрцитивная сила, т.е. напряженность поля, при которой заряд (поляризованность P) становится равным нулю.

Для сегнетоэлектриков характерно существование фазового перехода, вызванного смещением определенных типов атомов в кристаллической решетке. При нагревании сегнетоэлектриков спонтанная поляризация, как правило, исчезает при определенной температуре T_c , называемой *точкой Кюри* [1]. В этой точке происходит фазовый переход сегнетоэлектриков из полярного состояния (полярной фазы) в неполярную (параэлектрическую) фазу. Этот переход сопровождается исчезновением некоторых элементов симметрии (понижение симметрии). Переход в полярную фазу может быть вызван либо смещением ионов, приводя-

щим к изменению структуры, либо упорядочением ориентации электрических диполей, существовавших и в неполярной фазе.

В некоторых сегнетоэлектриках поляризация может возникать как вторичный эффект, сопровождающий перестройку структуры кристалла, не связанную непосредственно с поляризацией. В таких сегнетоэлектриках, называемых *несобственными* (например, молибдат гадолия), ε слабо зависит от T и в точке фазового перехода невелико. В разных сегнетоэлектриках T_c сильно различается (см. табл. 1).

Величина спонтанной поляризации обычно сильно зависит от температуры в области фазового перехода и в самой точке перехода T_c исчезает либо скачком (фазовый переход первого рода, например в BaTiO_3), либо непрерывно (фазовый переход второго рода, например в сегнетовой соли).

Резкое изменение поляризации образца под действием электрического поля за счет смещения доменных границ обуславливает большую величину диэлектрической проницаемости ε многодоменных сегнетоэлектриков. Она достигает десятков тысяч единиц. Величина ε в сегнетоэлектриках существенно зависит от напряженности электрического поля. Значение ε тем больше, чем слабее закреплены доменные границы на дефектах и на поверхности кристалла. С приближением к точке Кюри диэлектрическая проницаемость резко возрастает. Сильная температурная зависимость (в полярной и неполярной фазах) наблюдается не только у диэлектрической проницаемости но и у пьезоэлектрических и других термодинамических коэффициентов сегнетоэлектриков.

Для характеристики свойств сегнетоэлектриков в различных условиях работы применяют два определения диэлектрической проницаемости [5].

Статическая диэлектрическая проницаемость определяется соотношением:

$$\varepsilon_{ст} = \frac{D}{\varepsilon_0 E_i}, \quad (7)$$

где D [Кл/м²], E [В/м] – координаты точек основной кривой поляризации (см. пунктирную линию на рис. 3), $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная.

При одновременном воздействии постоянного и переменного электрических полей изменение поляризации сегнетоэлектрика ха-

рактирует *дифференциальная диэлектрическая проницаемость*, которая зависит от значения напряженности внешнего поля:

$$\varepsilon_{\delta} = \frac{dD}{\varepsilon_0 dE} . \quad (8)$$

В линейных диэлектриках статическая и дифференциальная диэлектрические проницаемости не зависят от напряженности электрического поля и равны между собой.

При переключениях поляризованности образца в малых электрических полях часть энергии внешнего электрического поля тратится на *тепловые потери*. Если поле \mathbf{E} изменяется по гармоническому закону с частотой ω , то отставание поляризации \mathbf{P} от поля приведет к тому, что зависимость между электрической индукцией \mathbf{D} и полем будет иметь вид:

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\omega)\mathbf{E} . \quad (9)$$

В общем случае дифференциальная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, т.е. является комплексной величиной, обе составляющие которой в общем случае суть тензоры второго порядка и зависят от частоты (а для сегнетоэлектриков – и от приложенного поля). Отношение активной и реактивной составляющих проводимости $G/\omega C = \varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg} \delta$ определяет разность фаз δ между колебаниями \mathbf{D} и \mathbf{E} . Величина δ называется *углом диэлектрических потерь* т.к. наличие разности фаз характеризует поглощение электрической энергии диэлектриком.

Мощность W потерь энергии электрического поля на нагревание может быть определена по формуле:

$$W = \frac{\varepsilon' \bar{E}^2 \omega}{4\pi} \operatorname{tg} \delta , \quad (10)$$

где \bar{E}^2 – среднее за период значение E^2 .

Вблизи точки фазового перехода также наблюдаются изменения в *фононном спектре* кристалла. Во многих кристаллах частота одного из *оптических колебаний кристаллической решетки* существенно уменьшается при приближении к T_c , особенно, если имеет место фазовый переход второго рода.

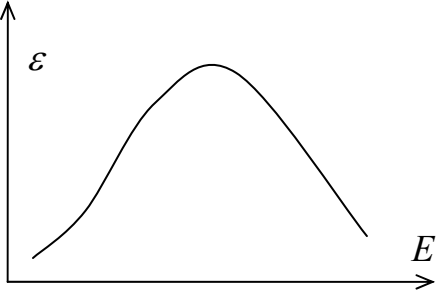
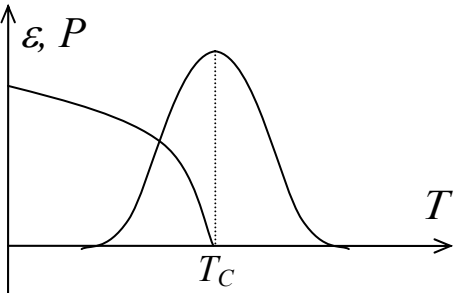
Все сегнетоэлектрики в полярной фазе – пьезоэлектрики и пироэлектрики, причем их пьезоэлектрические константы велики из-за больших ε , а пироэлектрические постоянные сегнетоэлек-

триков также имеют большие значения из-за сильной зависимости поляризации от температуры.

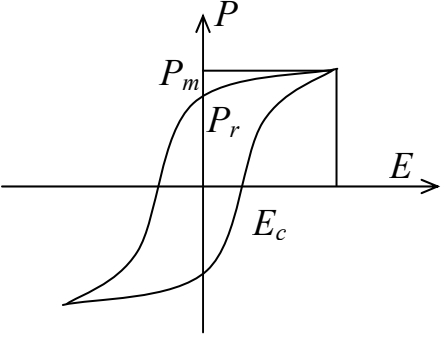
1.4. Применение сегнетоэлектриков в электронике

Области применения сегнетоэлектрических материалов в микроэлектронике иллюстрирует табл. 2 (подробнее см., например, [6]).

Таблица 2. Области использования сегнетоэлектрических материалов

Свойства	Применение
<p>Большие значения относительной диэлектрической проницаемости ϵ (10^5 и более)</p>	<p>Малогабаритные конденсаторы с большой удельной емкостью, включая в конденсаторы и подзатворные диэлектрики для МДП-структур в интегральном исполнении.</p>
<p>Нелинейная зависимость $\epsilon(E)$ в сегнетоэлектрической фазе</p> 	<p>Вариконды для стабилизации напряжения, умножения частоты, преобразования синусоидального напряжения в импульсное, для гашения тока.</p>
<p>Зависимости $\epsilon(T)$ и $P(T)$ в сегнетоэлектрической фазе</p> 	<p>Многоэлементные приемники ИК-излучения</p>

Продолжение табл. 2.

Свойства	Применение
<p>Нелинейная зависимость $\varepsilon(T)$ в параэлектрической фазе</p>	<p>Диэлектрические термометры, термоконденсаторы с четко выраженными и размытыми фазовыми переходами для стабилизации кварцевых резонаторных электронных часов.</p>
<p>Прямоугольная петля гистерезиса.</p> 	<p>Запоминающие устройства с потенциальным принципом записи и сохранением информации при отключении питания и многократном считывании (коэффициент прямоугольности:</p> $K_n = \frac{P_r}{P_m} \approx 1).$

1.4.1. Сегнетоэлектрические материалы (монокристаллы, керамика, пленки) широко применяются в качестве материалов с большими значениями ε (конденсаторы) и пьезоэлектрических констант (резонаторы и пьезоэлементы).

1.4.2. Резкое изменение проводимости вблизи фазового перехода в некоторых сегнетоэлектриках используется для контроля и измерения температуры.

1.4.3. Большая величина пироэлектрических констант позволяет использовать сегнетоэлектрики в детекторах электромагнитных волн (от видимого диапазона до субмиллиметрового) и многоэлементных приемниках теплового излучения (в диапазоне длин волн излучения от 1 до 28 мкм) [8]. Основными характеристиками свойств материалов таких приемников служат значения их факторов качества, зависящие от схемы включения и определяющие отношение полезного сигнала к шуму. В частности, в схеме, где при детектировании определяющую роль играют собственные шумы пироэлектрика фактор качества F_D (размерность, $\text{Па}^{-1/2}$) зависит от пироэлектрического коэффициента p ,

удельной объемной теплоемкости c_V и диэлектрических свойств сегнетоэлектрика:

$$F_D = p/c_V(\epsilon\epsilon_0 \tan\delta)^{1/2}. \quad (11)$$

Примеры пироэлектрических материалов, применяемых для создания тепловых приемников излучения приведены в табл. 3.

Таблица 3. Примеры пироэлектриков и их свойства

Материал приемника	пироэл. к-т, p , 10^{-4} Кл/м ² ·К	объемная теплоемкость, c_V , 10^6 Дж/м ³ ·К	диэл. проницаемость ϵ , отн. ед.	тангенс диэл. потерь, $\tan\delta$, 10^{-2} отн. ед.
LiTaO ₃ , кристалл	1,76...2,7	3,19...3,4	40...54	0,23...0,6
PbTiO ₃ , кристалл	2...7	3,15...3,20	200	0,01
семейство TGS, кристаллы	2,5...7	2,0...2,6	30...400	0,2...3,0
Sr _{1-x} Va _x Nb ₂ O ₆ , кристалл	5,5	2,34	400	0,3
BaTiO ₃ , керамика	2,5	3,0	200	0,2
PZT и PLZT, керамика	2...15	2,57...3,1	300...3800	2...7,4
PZT и PLZT, пленка	2...7	3,2	450...1004	1,1...7,0
PbTiO ₃ , пленка	5,3...9,5	2,87...3,19	80...200	0,6...3,0
Pb _{0,9} La _{0,1} Ti _{0,975} O ₃ , пленка	5,5	3,53	200	0,7

Материал приемника	пироэл. к-т, ρ , 10^{-4} Кл/м ² ·К	объемная теп- лостоемкость, c_v , 10^6 Дж/м ³ ·К	диэл. про- ницаемость ϵ , отн. ед.	тангенс ди- эл. потерь, $\tan\delta$, 10^{-2} отн. ед.
PVDF/TrFE, пленка	0,27...0,5	2,3...2,43	7...18	1,5...3,5

1.4.4. Благодаря сильной зависимости ϵ от E сегнетоэлектрики используют в нелинейных конденсаторах (*варикондах*).

1.4.5. Зависимость показателя преломления n от E обуславливает использование сегнетоэлектриков в качестве *электрооптических материалов*.

1.4.6. Существование гистерезиса позволяет применять сегнетоэлектрики в качестве *элементов энергонезависимой памяти (FERAM)*. Большое распространение в технологии интегрированных сегнетоэлектрических устройств для микросхем памяти получили *твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС)*. ЦТС – сегнетоэлектрик с кристаллической решеткой типа *перовскита*, который в зависимости от соотношения Zr/Ti может находиться при комнатной температуре в тетрагональной или ромбоэдрической фазе с температурой фазового перехода в диапазоне 300–490° С. Фазовая диаграмма ЦТС приведена на рис. 4.

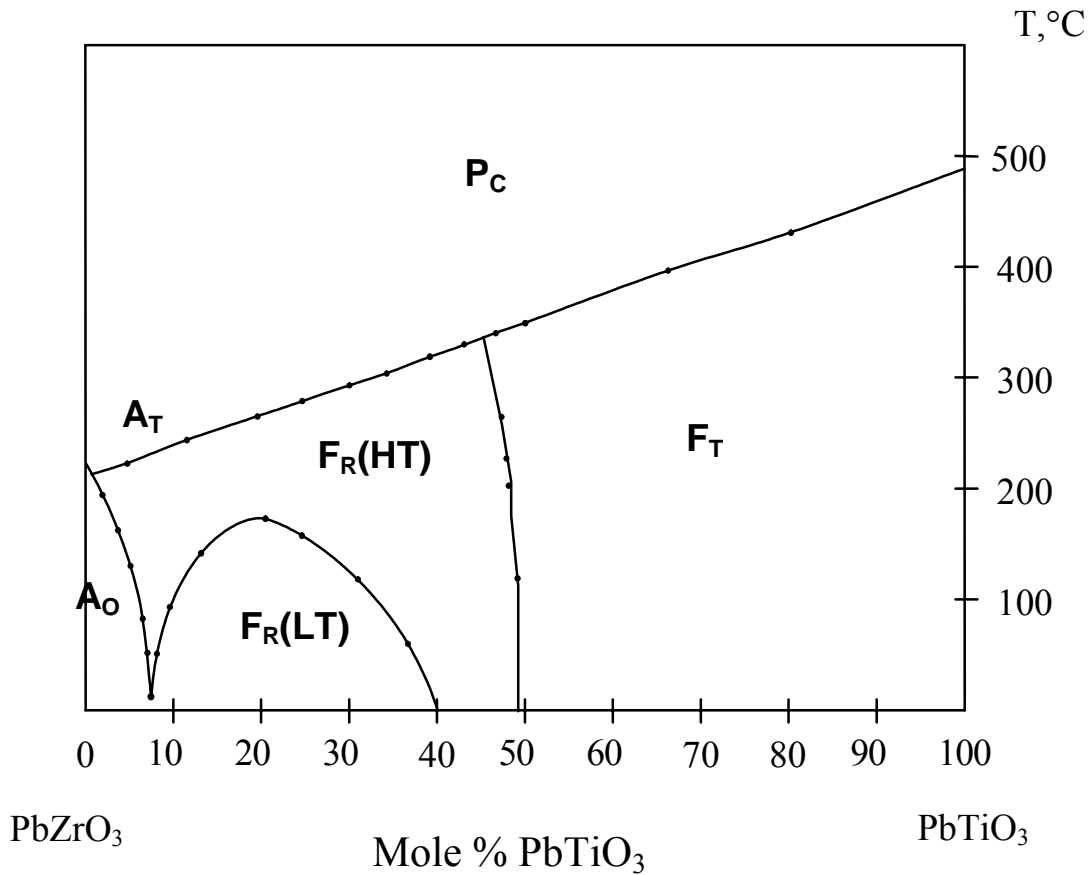


Рис. 4. Фазовая диаграмма $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. На диаграмме обозначены: A_T – тетрагональная фаза (антисегнетоэлектрик); A_O – орторомбическая фаза (антисегнетоэлектрик); $F_R(HT)$ и $F_R(LT)$ – ромбоэдрические фазы (сегнетоэлектрик); F_T – тетрагональная фаза (сегнетоэлектрик); P_c – кубическая фаза (пироэлектрик).

Типы кристаллических решеток, в которые кристаллизуются твердые растворы ЦТС зависят от молярных концентраций PbTiO_3 и PbZrO_3 . Для большинства применений, в частности для запоминающих устройств, соотношение Zr/Ti выбирают вблизи *морфотропной* границы (молярное отношение $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.53/0.47$), где проявляются наиболее сильные сегнетоэлектрические свойства [3]. Цирконат-титанат свинца обладает высокими значениями остаточной поляризации ($10 \dots 40 \text{ мкКл/см}^2$) и относительно низкой температурой формирования перовскитной фазы: $550 \dots 650^\circ\text{C}$. Одной из множества проблем, обсуждаемых в специальной литературе по сегнетоэлектрикам [6] при создании качественных микросхем для запоминающих можно отнести достаточно высокую летучесть свинца в процессе формирования и связанный с этим эффект «усталости» при многократных циклах перезаписи информации.

2. Описание лабораторной установки

Конструктивно лабораторный стенд состоит из двух частей:

1) управляющего компьютера (ПК) с платой АЦП и ЦАП, подключенной к шине ISA (Industrial Standard Architecture) [7] и
2) измерительного блока со встроенным термостатом, внутри которого находится образец с исследуемым материалом.

2.1. Схема измерения

На лицевой панели измерительного блока изображена схема, по которой проводится измерение кривой поляризации сегнетоэлектрика. Это известная схема Сойера-Тауера (рис. 5).

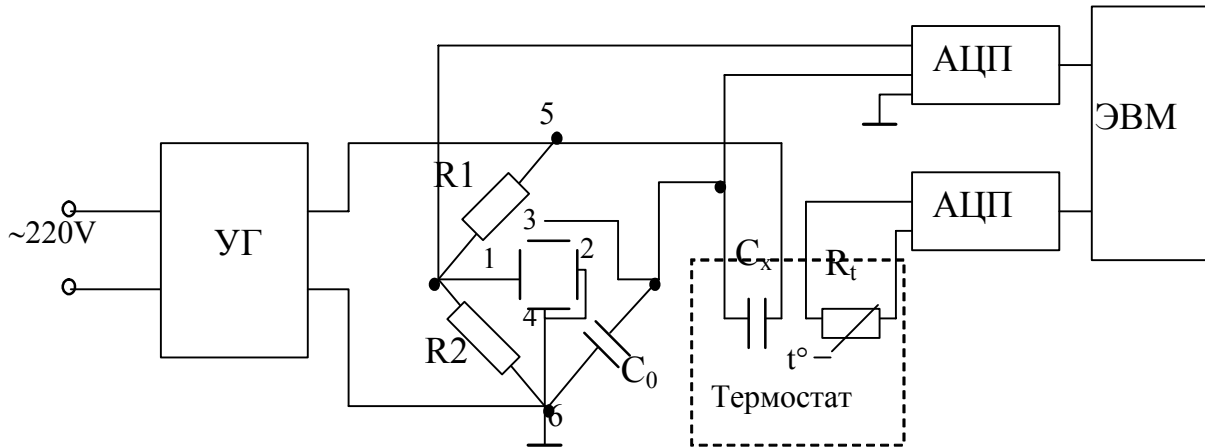


Рис. 5. Схема измерений кривой поляризации.

На схеме обозначены: $R1$, $R2$ – делитель напряжения; C_x – сегнетоэлектрический образец; C_0 – образцовый конденсатор большой емкости; R_t – терморезистор; УГ – генератор с перестраиваемой амплитудой сигнала.

Напряжение УГ падает в основном на испытуемом образце, так как образцовый конденсатор подобран таким образом, что $C_0 \gg C_x$. Напряжение U_0 с конденсатора C_0 , пропорциональное его заряду, равному заряду на конденсаторе C_x , формирует вертикальную развертку изображения. Горизонтальная развертка изображения петли гистерезиса формируется падением напряжения на сопротивлении $R2$, которое пропорционально напряжению генератора (УГ). Соответствующие падения напряжений измеряются с помощью двухканальной платы с аналогоцифровыми преобразователями (плата АЦП), соединенной с ПК через шину ISA.

В результате обработки данных АЦП в ПК формируется изображение кривой поляризации исследуемого образца, представляющей собой зависимость поляризованности от приложенного электрического поля $P(E)$. Фактически в данном режиме ПК

с платой АЦП образует виртуальный (в смысле физического отсутствия) осциллограф. Для наглядности на схеме измерения показаны горизонтальная и вертикальная развертки, соответствующие «классической» схеме наблюдения петли сегнетоэлектрического гистерезиса при подаче сигналов от измерительного конденсатора и генератора на электроды отклоняющей системы осциллографа.

2.2. Органы управления

Органы управления ПК определяются его модификацией и приводятся в техническом описании на ПК. На измерительном блоке имеются тумблер включения питания и потенциометр для изменения амплитуды электрического напряжения, прикладываемого к образцу.

2.3. Расчетные формулы

Все сигналы с измерительной схемы подаются на ЭВМ, которая проводит необходимые расчеты при помощи следующих основных формул:

$$q = U_0 C_0, \quad (12)$$

где q – заряд на сегнетоэлектрическом конденсаторе; C_0 – емкость образцового конденсатора; U_0 – напряжение на образцовом конденсаторе.

$$E = \frac{U}{h}, \quad (13)$$

где E – напряженность поля в сегнетоэлектрическом конденсаторе; h – толщина образца; U – напряжение на сегнетоэлектрическом конденсаторе;

$$\varepsilon_{ст} = \frac{Ch}{\varepsilon_0 S} = \frac{q_m U_m h}{\varepsilon_0 S}, \quad (14)$$

здесь $\varepsilon_{ст}$ – статическая диэлектрическая проницаемость; q_m – максимальный заряд; U_m – максимальное напряжение; S – площадь образца;

$$\operatorname{tg} \delta = K \frac{S_p}{q_m U_m}, \quad (15)$$

где $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь на переполяризацию; S_p – площадь петли гистерезиса; K – масштабный коэффициент.

3. Выполнение лабораторной работы

3.1. Возможности измерительной установки и управление ее работой



Лабораторная работа позволяет:

- производить измерения кривых поляризации (петель сегнето-электрического гистерезиса) при частоте тестового сигнала 50 Гц, максимальном значении напряженности электрического поля ± 35 в диапазоне температур от 20 до 120°C.
- сохранять результаты в базе данных программы;
- представлять результаты в графическом и табличном виде;
- формировать отчет и получать твердую копию.

При выполнении работы следует помнить, что ПК связывается с измерительным стендом непосредственно при проведении измерений, а в остальных случаях проводится только обработка сохраненных в базе данных результатов измерений.

Практически все управление лабораторной работой осуществляется с помощью ПК и только изменение напряжения производится переменным резистором, который находится на панели управления.

Управление работой осуществляется при помощи команд, которые либо вводятся из меню, либо реализуются кнопками панели управления интерфейса программы работы установки.

После запуска программы на экране возникает основное окно «База данных» (см. рис. 6), содержащее главную таблицу базы данных (БД) со ссылками на результаты всех сохраненных ранее измерений. Эти результаты можно просмотреть, нажав соответствующую кнопку просмотра () или дважды щелкнув мышью на выделенной записи. Удаление выделенной записи из БД реализуется нажатием мышью кнопки {  }.

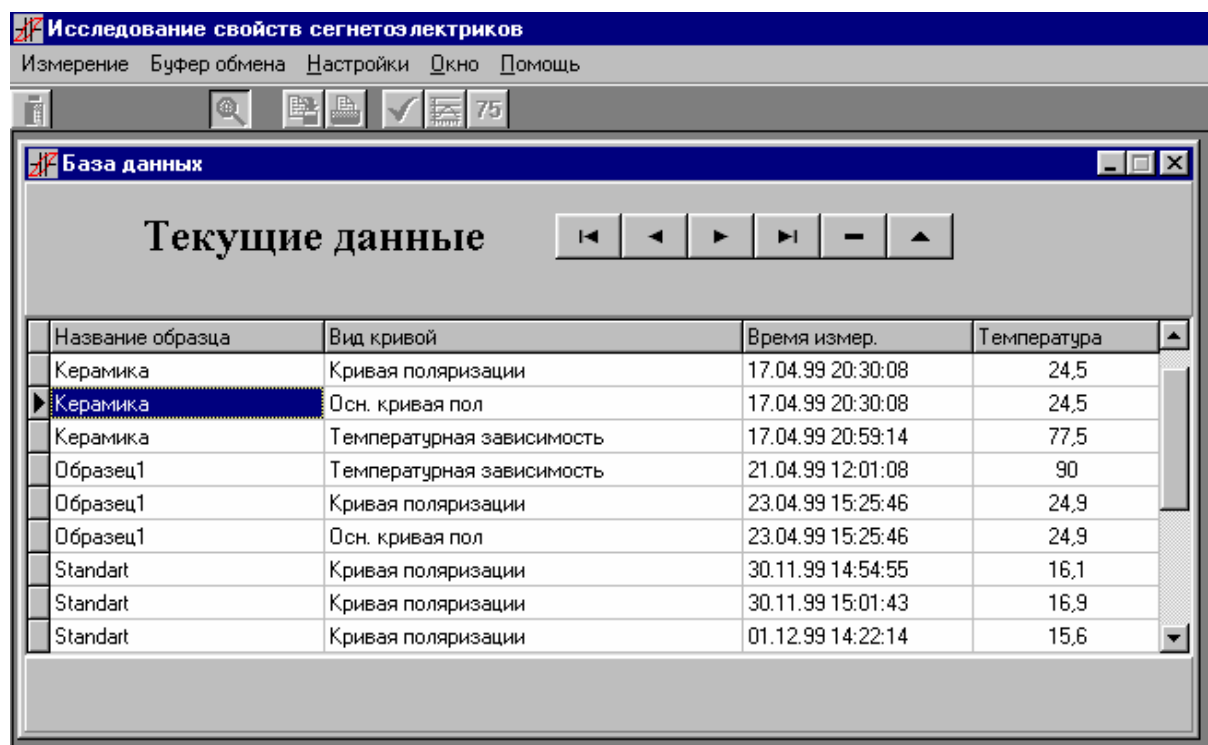


Рис. 6. Основное окно программы – «База данных».

Управление режимами работы лабораторного макета осуществляется вызовом следующих функций горизонтального меню программы:

Настройки

При выборе подпункта меню **«Образец»** (доступен при активизированном основном окне БД и закрытом окне измерений) открывается форма БД, в которую пользователь должен занести записи о типе образца, его параметрах, параметрах стенда измерений (заданы постоянными) и температурных режимах измерений.

Режим **«Установка нуля»** (активен при выборе функции **«Поле»**) позволяет установить нуль шкалы АЦП при измерениях кривых гистерезиса. Эту операцию рекомендуется выполнять перед началом каждого нового измерения кривой поляризации.

Измерения

В этом состоянии происходит обмен данными между приставкой с измеряемым образцом (измерительным блоком) и ПК. Для активизации функций измерений пользователь должен правильно ответить на контрольные вопросы по сегнетоэлектрикам. Ответы вводятся в интерактивном режиме из списка значений, находящегося в БД программы (пример соответствующей формы приведен на рис. 7).

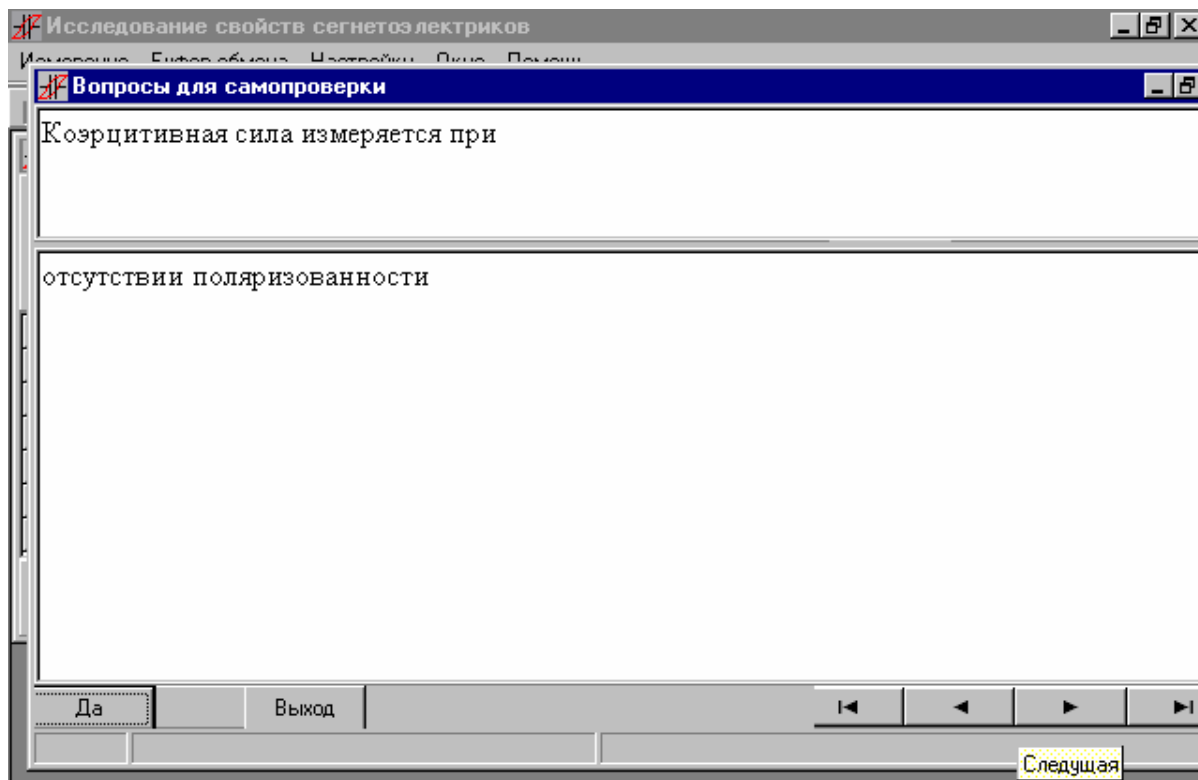





Рис. 7. Пример контрольного вопроса.

Режим измерения «Поле»

Выбор этого подпункта горизонтального меню активизирует процесс измерения петель гистерезиса и основной кривой поляризации. Из-за влияния условий окружающей среды на холодный спай термопары, расположенный в блоке измерений, измеряемое значение температуры образца может иметь систематическую погрешность. Перед началом измерений в режиме «Поле», рекомендуется подобрать корректирующее смещение температурной шкалы, таким образом, чтобы значение температуры образца без нагревания соответствовало температуре помещения.

Регулятором на лицевой панели измерительного блока можно изменять напряженность поля – при этом масштаб графика изменяется автоматически (этот режим можно отключить см. ниже: кнопка {  }).

Для снятия основной кривой поляризации необходимо: изменяя напряженность электрического поля, фиксировать координаты вершин частных петель с помощью кнопки {  } (описание

см. ниже). Достаточно полная кривая получается при повторении этой операции 10–16 раз при разной амплитуде напряженности поля (см. рис. 8). Для сохранения кривой поляризации следует воспользоваться кнопкой {  }.

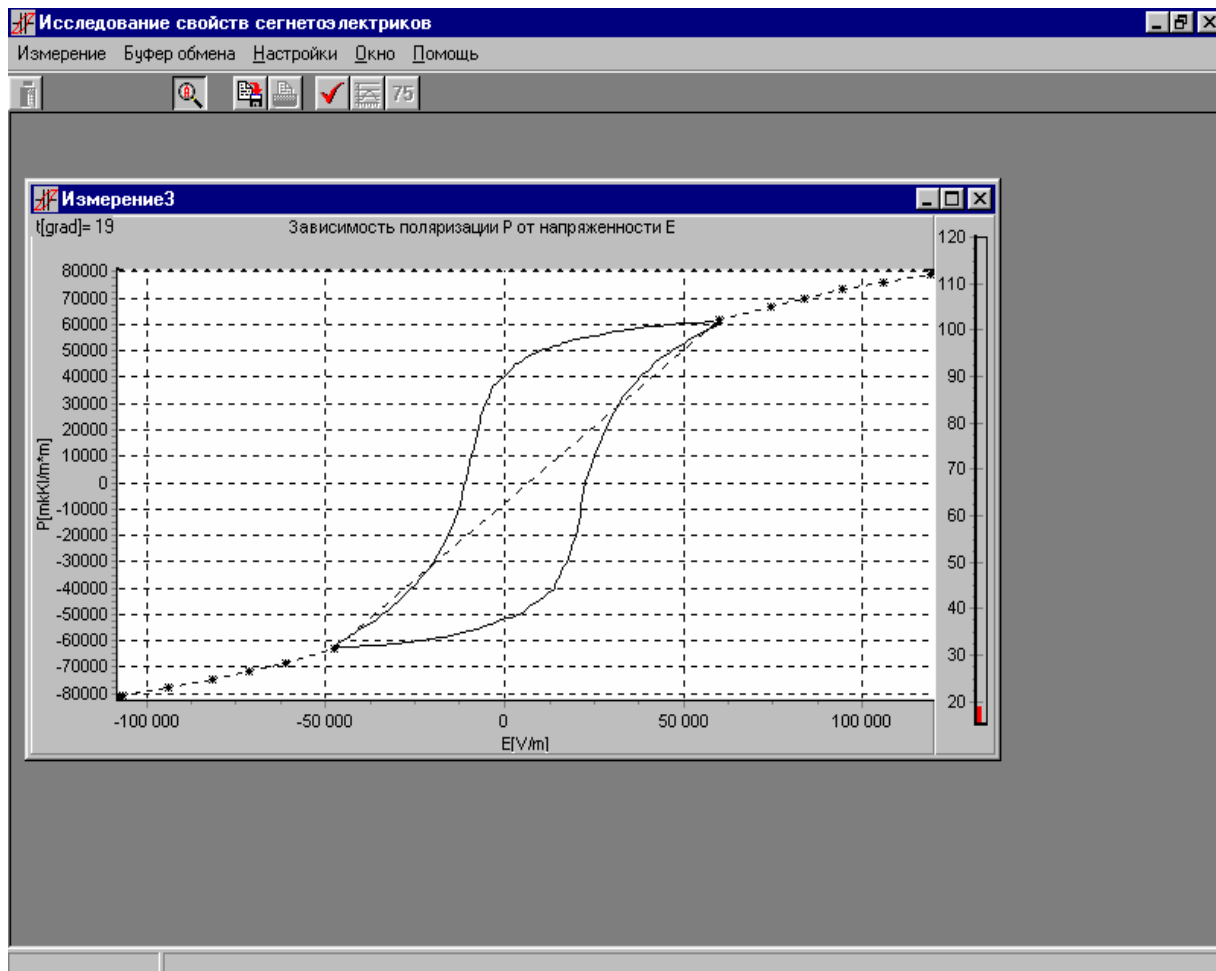





Рис. 8. Кривая поляризации.

При проведении измерений в режиме «Поле» пользователю становятся доступна панель инструментов, кнопки которой позволяют выполнять следующие операции:

-  **Автоматическая установка масштаба.** Эта функция управляет включением и выключением режима автоматической установки масштаба графика в соответствии с размахом петли поляризации текущего активного окна. Этой функцией удобно пользоваться при измерениях кривых поляризации, а также при наблюдениях изменений кривой поляризации в зависимости от температуры. В режиме измерений основной кривой поляризации удобно

сначала выбрать самый мелкий масштаб графика, установив максимальное значение амплитуды приложенного электрического поля. После этого следует отключить автоматическое масштабирование и произвести настройку нуля.

-  **Запись изменений.** При нажатии этой кнопки происходит сохранение данных из текущего окна измерений в базе данных в записи соответствующей имени образца определенном пользователем в режиме «Настройки» – «Образец».
-  **Фиксация точки.** При нажатии на эту кнопку происходит запись значений вершин частных петель гистерезиса и построения по ним основной кривой поляризации (см. рис. 8).

Режим измерения «Температура»

В этом режиме происходит измерение зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры. Нагревание образца осуществляется в диапазоне, указанном ранее пользователем в режиме «Настройки» – «Образец». В процессе выполнения данного пункта задания при изучении возможностей установки рекомендуется первоначально установить верхний предел температуры нагревания не более 30°C. При измерениях зависимостей следует установить размах петли в 10–15% от максимального и, чтобы кривая температурной зависимости не искажалась, во время нагревания не изменять амплитуду напряжения развертки. График зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры отображается на экране в динамическом режиме по мере роста температуры (см. рис. 9). При достижении заданного максимального значения температуры образца программа автоматически переходит в режим основного окна БД и сохраняет полученные зависимости в файле с именем образца, определенного ранее в окне настройки.

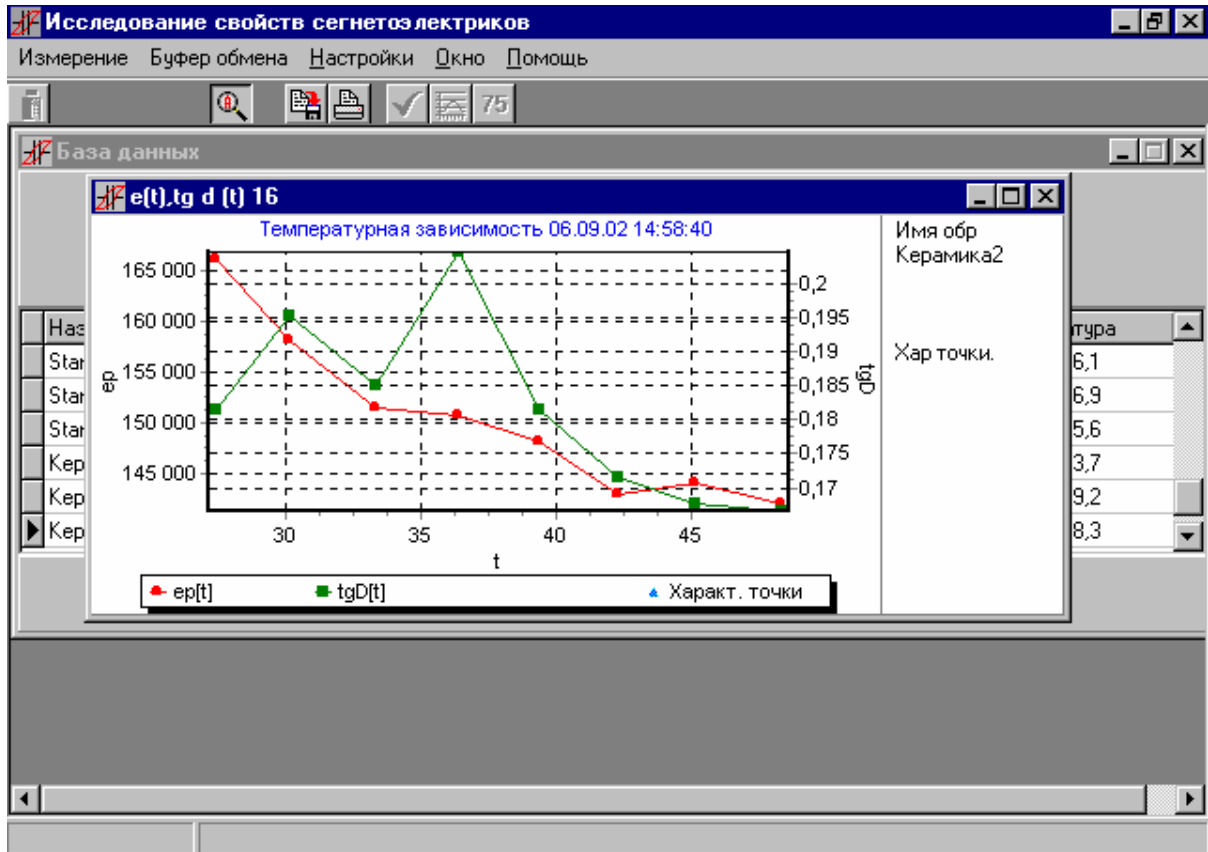


Рис. 9. График температурной зависимости.

Если это требуется, то можно при снятии температурной зависимости просмотреть и сохранить несколько петель гистерезиса, соответствующих конкретному значению температуры образца. Для этого в процессе изменения температуры следует перейти от режима «Температура» к режиму «Поле». Текущее значение температуры можно наблюдать на температурной шкале справа от графика кривой поляризации. Оно также отображается слева сверху графика.

Буфер обмена

При выборе этой функции происходит копирование данных из текущего окна в буфер обмена ОС *Windows* для обработки другими программными средствами (например, *Winword*, *Excel* и др.).

Окно




Эта функция управляет представлением текущих результатов измерений на экране, а также позволяет активизировать окно режима текущих измерений.

Помощь


Позволяет получить справку по основным режимам работы программы и о самой программе.

В режиме «База данных» пользователю предоставляется возможность просмотра данных измерений из БД. В зависимости от типа данных для просмотра доступны следующие кнопки окна БД.


При выводе температурных зависимостей доступны функции:

-  **Автоматическая установка масштаба.**
-  **Запись изменений.**
-  **Печать.** Вызов этой функции реализует передачу в буфер отчета БД содержимого текущего окна.

При выводе данных измерений кривых поляризации дополнительно можно воспользоваться функцией:

-  **Масштаб 75%.** Эта функция устанавливает 75%-ный масштаб графика текущего активного окна. Чтобы отменить ее действие, следует воспользоваться функцией автомасштабирования.

При выводе данных измерений кривых поляризации также доступна функция

-  **Показать $C(U)$.** Эта функция позволяет построить зависимости емкости от напряжения по данным основной кривой поляризации текущего активного окна. Формирование отчета:

Отчет можно подготовить с помощью программ *Microsoft Office: Winword* и *Excel* (см. команды «Копировать в буфер»).

Применение *Excel* и других программ обработки необязательно, поскольку программа лабораторной работы предоставляет большие возможности с графикой. Наилучший вид отчета получается при печати не более трех-четырех графиков на листе А4. Пример отчета приведен на рис. 10.

Для формирования отчета следует вывести из БД на экран необходимые результаты. Для этого следует открыть требуемый график из БД, воспользовавшись функцией просмотра.

Если необходимо, то следует установить масштаб и характерные точки на открытом графике.

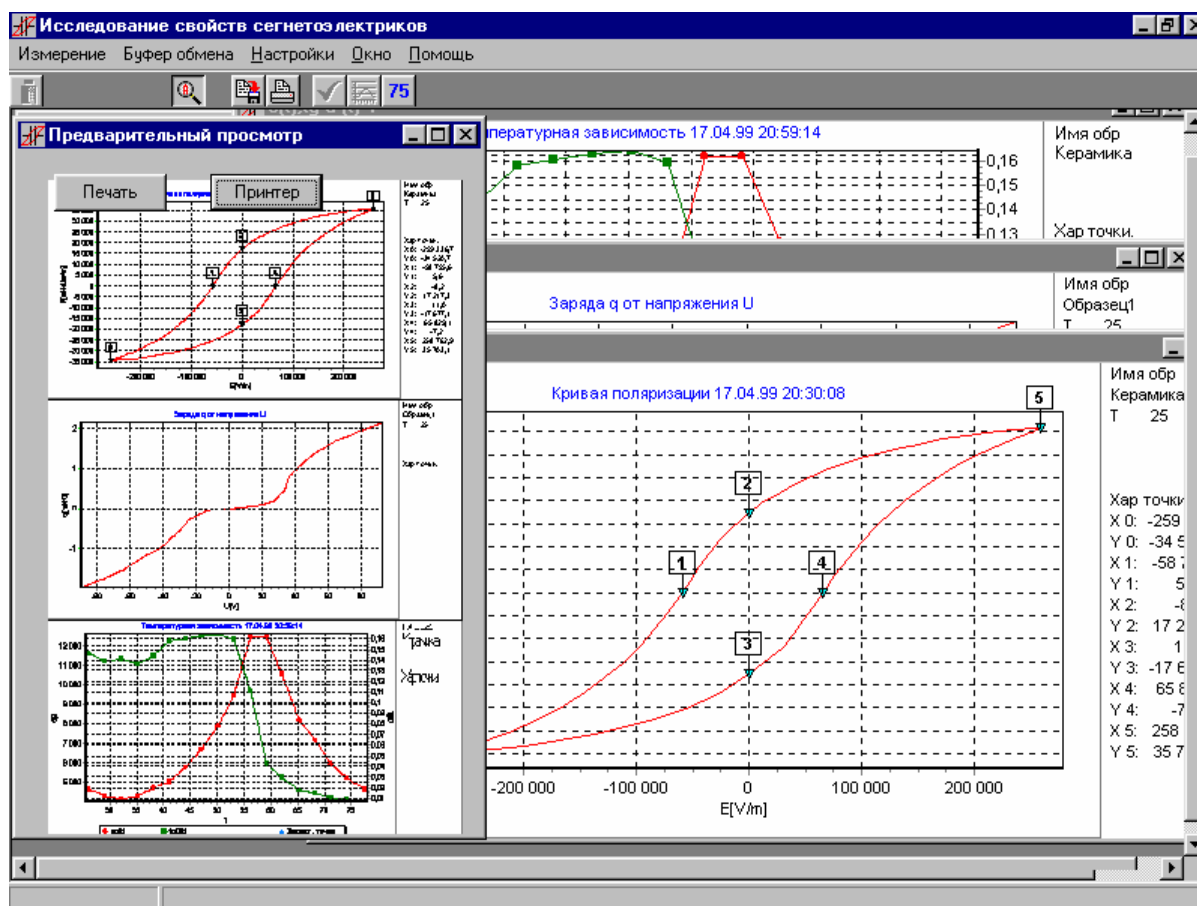


Рис. 10. Пример отчета.

Для увеличения масштаба можно также установить курсор мыши в верхний левый угол выбранной области, нажать левую клавишу мыши и вести, не отпуская клавиши мыши в правый нижний угол требуемой области. При отпускании клавиши мыши произойдет изменение масштаба, если изменения нет, следует проверить состояние кнопки автомасштабирования: она должна быть в отжатом состоянии. Для возврата к прежнему масштабу следует нажать левую кнопку мыши и, не отпуская клавиши, провести мышью в сторону левого верхнего угла.

Для расстановки характерных точек на графике нужно поместить курсор мыши в выбранный участок кривой (при этом курсор примет вид перекрестия) и нажать левую кнопку мыши. Пример открытого окна результатов с поставленными характерными точками приведен на рис. 11.

Для удаления лишней характерной точки нужно подвести курсор мыши к удаляемой точке (при этом курсор приобретет форму кисти руки) и нажать левую кнопку мыши.

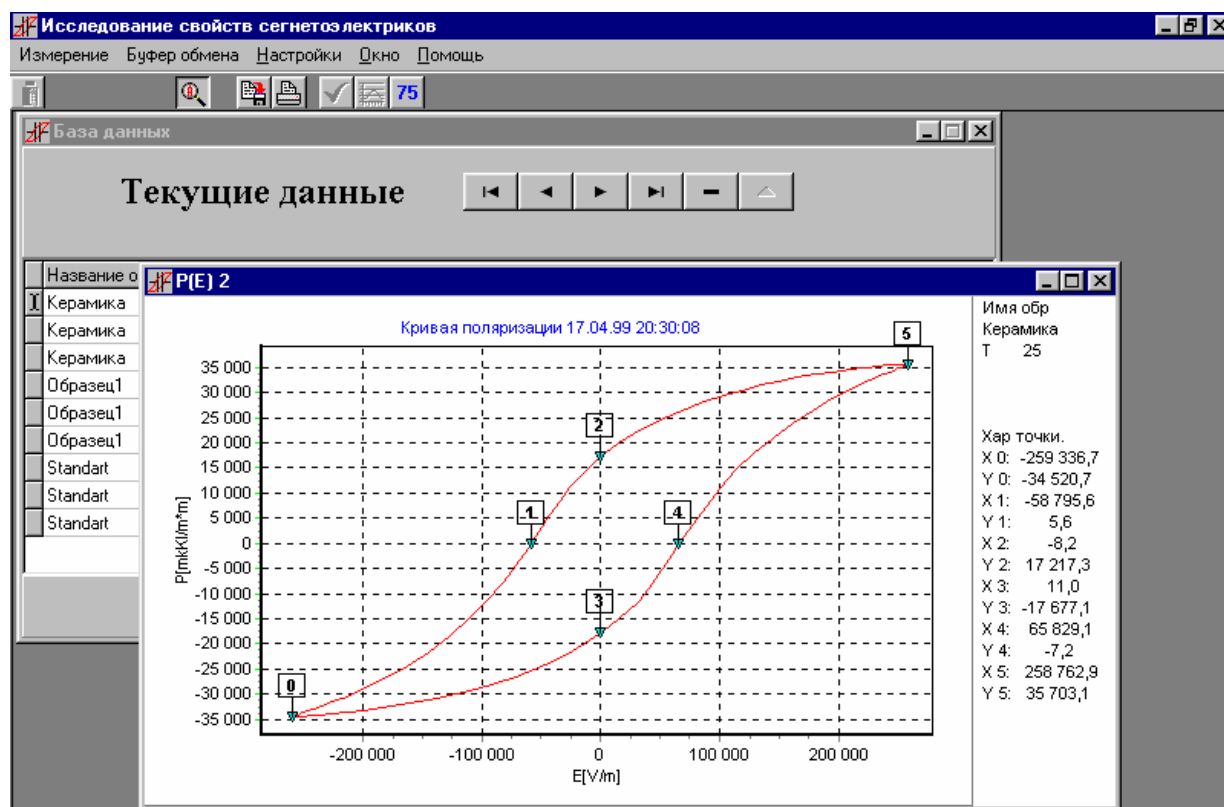




Рис. 11. Кривая поляризации с характерными точками.

Чтобы *добавить* результат из открытого и активного окна в окно предварительного просмотра отчета «*Preview*», следует нажать кнопку {  }. Перед тем, как перейти к следующему графику, желательно сохранить изменения, нажав соответствующую кнопку. Окно «*Preview*» (рис. 10) содержит печатаемую в отчете страницу (на одной странице желательно помещать три графика). По окончании формирования страницы для вывода на печать нажмите кнопку {  } в окне «*Preview*» (с разрешения преподавателя).

3.2. Исследования переключения поляризации образца структуры с сегнетоэлектрическим материалом

- 3.2.1. Получите график зависимости заряда от приложенного напряжения.
- 3.2.2. Измерьте несколько петель гистерезиса.
- 3.2.3. Получите зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры.
- 3.2.4. При измерениях температурной зависимости сохраните для последующей обработки 4–5 кривых поляризации при разных температурах.

- 3.2.5. Расставьте характерные точки на сохраненных кривых поляризации.
- 3.2.6. Используя копирование в буфер результатов измерений из БД, постройте в электронных таблицах Excel график зависимости остаточной поляризации от температуры и определите значение пирозлектрического коэффициента исследуемого материала.
- 3.2.7. По графику, построенному в п. 3.2.6. определите значения дифференциальной диэлектрической проницаемости в характерных точках петли сегнетоэлектрического гистерезиса. Сравните полученные данные с данными табл. 2.
- 3.2.8. Исходя из результатов пп. 3.2.6. и 3.2.7. определите фактор качества исследуемого сегнетоэлектрического материала, пользуясь формулой (9), полагая, что исследуемый образец имеет значения удельной теплоемкости $3 \cdot 10^6$ Дж/м³·К и тангенса диэлектрических потерь на нагревание 0,2.
- 3.2.9. Сформируйте и напечатайте отчет. В отчете необходимо дать выводы по полученным результатам и сопоставить их с лекционным материалом и литературными данными. Отчет должен содержать:
 - схему измерения;
 - петли гистерезиса при нескольких температурах (до и после точки Кюри);
 - основную кривую поляризации;
 - зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры;
 - результаты исследований пирозлектрических свойств;
 - описание отличий сегнетоэлектриков от линейных диэлектриков с указанием области применения.

4. Контрольные вопросы

4.1. Какие диэлектрики считаются активными?

4.2. Виды поляризации в сегнетоэлектриках.

4.3. Объясните явление диэлектрического гистерезиса и влияние на него температуры.

- 4.4. Основные отличия сегнетоэлектриков от линейных диэлектриков.
- 4.5. Назовите области применения сегнетоэлектриков в соответствии с их особенностями по сравнению с линейными диэлектриками.
- 4.6. Что представляет собой пьезоэлектрический эффект?
- 4.7. Какой критерий используется для сравнения сегнетоэлектриков при их применении в тепловых пьезоэлектрических приемниках излучения?
- 4.8. Опишите лабораторную установку для исследований свойств сегнетоэлектриков и перечислите режимы ее работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ландау Л.Д. и Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Учеб. пособие для вузов. В 10 т. / Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.
2. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. – М., Атомиздат, 1973. 472 с.
3. Лайнс М, Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1991. – 736 с.
4. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Пер. с англ. Л.А. Шувалова. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – 385 с.
5. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
6. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – Т. 3 – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 728 с.
7. Новиков Ю.В., Калашников О.А., Гуляев С.Э. Разработка устройств сопряжения для персонального компьютера типа IBM PC / Под ред. Ю.В. Новикова. Практ. пособие – М.: ЭКОМ., 1998. – 224 с.