

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

© **Алиев Ислам Магомедович (а), Дудаева Малика Ахметовна (б),
Сугаипова Макка Увахаяевна (с)**

(а) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова. Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Российская Федерация, Грозный; лаборатория металлов, сплавов и композиционных материалов, снс, к.ф-м.н.,
ialiew@mail.ru;

(б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Российская Федерация, Грозный; лаборатория металлов, сплавов и композиционных материалов, мнс, malika478_81@mail.ru

(с) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Российская Федерация, Грозный; направление подготовки «Радиофизика», магистрант 1 курса, sugaipovamakka_20@mail.ru

Аннотация. В работе рассматриваются основные этапы развития и применения сегнетоэлектриков. Рассмотрены значимые вклады тех или иных выдающихся личностей, которые принимали участие в открытии, развитии и сферах применения сегнетоэлектриков.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, область применения, история открытия, поляризация, пьезоэлектрик.

HISTORY OF DEVELOPMENT AND APPLICATION OF FERROELECTRIC

© **Aliev Islam Magomedovich (a), Dudaeva Malika Akhmetovna (b),
Sugaipova Makka Uvakhaevna (c)**

(a) Chechen State University named after A.A. Kadyrov. Kh. Ibragimov Complex Institute Research of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; laboratory of metals, alloys and composite materials, ialiew@mail.ru;

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute Research of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; laboratory of metals, alloys and composite materials, malika478_81@mail.ru

(c) Chechen State University named after A.A. Kadyrov. Russian Federation, Grozny; area of study «Radiophysics», 1st year magistant, sugaipovamakka_20@mail.ru

Abstract. The paper considers the main stages in the development and application of ferroelectrics. The significant contributions of certain outstanding personalities who took part in the discovery, development and applications of ferroelectrics are considered.

Key words: ferroelectric, field of application, history of discovery, polarization, pyroelectric.

В 2021 году исполняется 100 лет со дня открытия явления сегнетоэлектричества, определяемого как спонтанная электрическая поляризация, переключаемая приложенным электрическим полем. Это замечательное столетие для кристаллографов, потому что это свойство кристаллов, в котором функциональность и структура — в частности, наличие полярной оси — тесно связаны. Ключевой характеристикой сегнетоэлектрика является петля гистерезиса поляризации по отношению к электрическому полю.

Первое настоящее кристаллографическое исследование пироэлектрического эффекта было проведено в 1785 году, когда аббат Рене Жюст Гаюи, которого называют отцом кристаллографии, обратил внимание на необычное пироэлектрическое поведение минерала турмалина. К этому времени аббат установил основные законы кристаллической формы и симметрии путем кропотливой фрагментации минералов, чтобы выявить лежащие в их основе кристаллографические плоскости и углы. Поэтому он начал связывать пироэлектрические свойства турмалина с его кристаллической структурой. Во-первых, он показал, что электричество в турмалине было самым сильным на полюсах кристалла и становилось незаметным в середине, хотя при разделении каждый новый субкристалл снова имел электричество на своих полюсах. Он также установил, что существование пироэлектричества коррелирует с отсутствием симметрии в кристалле, который, как мы теперь знаем, обеспечивает полярную ось. В одном из первых примеров дизайна рациональных материалов его открытие привело его к открытию эффекта в ряде других минералов. Работы аббата Гаюи по открытию новых пироэлектриков было продолжено, в частности, Дэвидом Брюстером, который, что важно для нашего обсуждения, определил пироэлектрические свойства тетрагидрататартрата натрия-калия, более известного как сегнетова соль

За столетие после того, как в сегнетовой соли было обнаружено пироэлектричество, накопилось значительное количество экспериментальных наблюдений над этим материалом. Некоторые результаты, в частности, аномально большая диэлектрическая проницаемость и электрооптический эффект Керра, а также гистерезис как в пьезоэлектрическом отклике с давлением, так и в емкости с направлением заряда, позволяют предположить, что электрическое сходство с ферромагнитными свойствами железа. Валасек приступил к исследованию аналогии, измерив заряд на пластинах конденсатора из сегнетовой соли — показатель поляризации материала — в зависимости от приложенного электрического поля. Этот простой эксперимент привел его к открытию гистерезиса поляризации с приложенным полем, что сильно напоминает намагниченность — поведение магнитного поля ферромагнетика. К сожалению, такой замечательный результат вызвал полное отсутствие интереса, отчасти потому, что сегнетова соль неустойчива к обезвоживанию и результаты не были воспроизводимы, а также потому, что поведение не было понято. Теоретики были сбиты с толку кристаллической симметрией, которую на основании морфологии неправильно отнесли к нецентросимметричной, но неполярной пространственной группе. К такой группе и относится сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрики — это твердые тела, и все они являются неметаллы. При этом их свойства легче изучать, когда они находятся в монокристаллическом состоянии [1].

Сегнетоэлектрик – это материал, обладающий спонтанной поляризацией, которую можно обратить вспять приложением внешнего электрического поля. Такие вещества обладают сегнетоэлектрическим гистерезисом, когда поляризация материала зависит неоднозначно от внешнего электрического поля. Все сегнетоэлектрики являются пироэлектриками с дополнительным свойством, заключающимся в том, что их естественная электрическая поляризация является обратимой. Этот термин используется по аналогии с ферромагнетизмом, при котором материал проявляет постоянный магнитный момент. Ферромагнетизм был уже известен, когда И. Валашек в 1920 году открыл сегнетоэлектричество: «Открытие сегнетоэлектрических свойств у сегнетовой соли (тетрагидраттартрата калия-натрия, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)» [2,6]. Таким образом, приставка *ferro*, что означает железо, была использована для описания свойства, несмотря на то, что большинство сегнетоэлектрических материалов не содержат железа. Вещества обладающие как сегнетоэлектрическими так и ферромагнитными свойствами называются мультиферроиками.

Расскажем про тот факт, когда были обнаружены первые сегнетоэлектрические свойства у сегнетовой соли. История начинается в 1655 года, когда французский аптекарь Пьер Согнет впервые получил из виноградных лоз бесцветные кристаллы и использовал их в медицинских целях. Тогда еще невозможно было предположить, что эти кристаллы обладают удивительными свойствами.

Далее, в 1921 году чешский ученый Дж. Валашек впервые обнаружил нелинейные электрические свойства, подобные нелинейным магнитным свойствам ферромагнетиков. Таким образом, можно считать, что это открытие и является началом науки о сегнетоэлектричестве. Огромный вклад в историю развитие раздела физики о сегнетоэлектриках внес русский ученый-физик И. В. Курчатов. Он создал в 30-х годах первую теорию сегнетоэлектричества, также им были введены термины *сегнетоэлектрик* и *сегнетоэлектричество*. В 40-х годах XX в. Г. Буш и П. Шерер открыли сегнетоэлектрические свойства кристалла дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , явившегося родоначальником большой группы родственных кристаллов с такой же структурой. В 1944 г. Вул и Гольдман в СССР и независимо от них Вейнер и Соломон в США, и Огава в Японии открыли на керамических образцах аномальные диэлектрические свойства титаната бария (BaTiO_3) – важнейшего сегнетоэлектрика, обладающего высокой механической прочностью, большой химической устойчивостью и нашедшего благодаря этому широкие научно-технические применения ($T_c = 393 \text{ K}$ (120°C)) [2].

Затем развитие этой области науки шло стремительными темпами: на основе теоретических представлений, созданных трудами В. Л. Гинзбурга (СССР), А. Ф. Девоншира (Англия), Дж. С. Слейтера (США), В. Кокрена (Англия) и др.

Однако, со временем выяснилось, что сегнетова соль является не типичным сегнетоэлектрическим кристаллом. В настоящее время известно уже более 700 веществ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Тремя наиболее яркими особенностями сегнетоэлектриков являются обратимая поляризация, «аномальные» свойства и нелинейности [3].

ПРИМЕНЕНИЕ

Первыми систематическими исследованиями сегнетоэлектрических свойств начали заниматься братья Пьер и Поль-Жак Кюри в 1880 г. [7]. Эта работа однозначно дала начало

существованию пьезоэлектрического эффекта и правильно идентифицировала сегнетовую соль и ряд других кристаллов как пьезоэлектрические. Они также заметили, что сегнетовая соль гораздо более активна, чем все остальные кристаллы, которые они исследовали. Но удивительные диэлектрические свойства сегнетовой соли не были до конца ими изучены.

Томас Эдисон был, пожалуй, первым, кто использовал его пьезоэлектрический эффект в коммерческом направлении, в 1899 г. при создании фонографа. Однако его изобретение было всего лишь диковинкой, слишком дорогой и недоступной. В то время сегнетовая соль имела чисто научное значение.

Однако во время Первой мировой войны физики и инженеры-электрики проявили большой интерес к его физическим свойствам в основном из-за его необычно высоких пьезоэлектрических модулей. В начале войны 1914-18 гг. Николсон в США [4] и Поль Ланжевен во Франции [5] начали самостоятельно совершенствовать ультразвуковой детектор подводных лодок. Их преобразователи были очень похожи: мозаика из тонкого кварцакристаллы, вклеенные между двумя стальными пластинами (композит с резонансной частотой около 50 кГц), смонтированный в корпусе, предназначенном для погружения в воду. Они достигли своей цели – излучать высокочастотный «щелчок» под водой и измерение глубины по времени обратное эхо. Стратегическое значение их достижения было огромным, и с тех пор разработки гидроакустических преобразователей, схем, систем и материалов не прекращались.

Сегнетоэлектрические кристаллы, так же, как и ферромагнитные кристаллы, часто имеют несколько температур перехода и гистерезиса полевой структуры. Природа фазового перехода в некоторых сегнетоэлектрических кристаллах до конца еще не выяснена.

Когда большинство материалов поляризованы, индуцированная поляризация P почти точно пропорциональна приложенному внешнему электрическому полю E , следовательно, поляризация является линейной функцией. Это называется линейной диэлектрической поляризацией (см. рисунок 1).

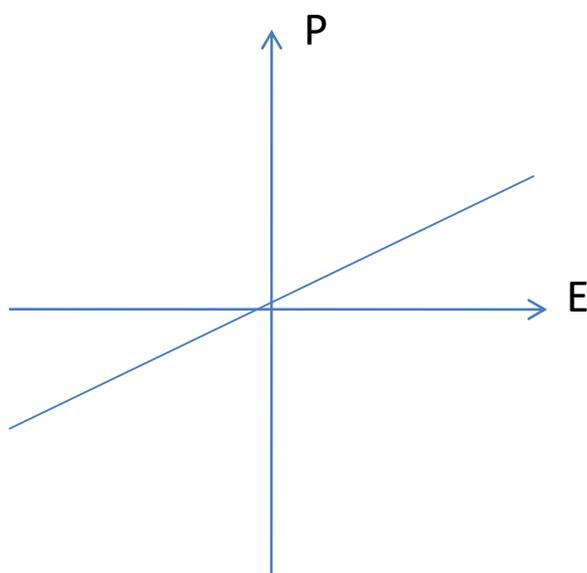


Рис. 1. Линейная диэлектрическая поляризация

Некоторые материалы, известные, как параэлектрические материалы, демонстрируют более развитую нелинейную поляризацию (см. рисунок 2). Электрическая проницаемость, соответствующая наклону поляризационной кривой, не постоянна, как в линейных диэлектриках, а является функцией внешнего электрического поля.

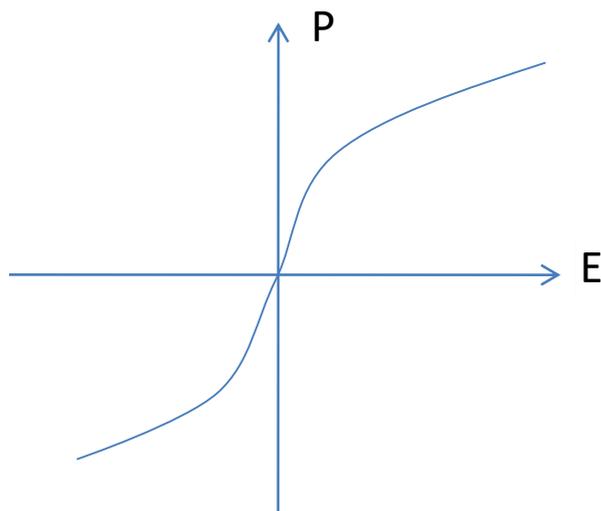


Рис. 2. Параэлектрическая поляризация

В дополнение к нелинейности сегнетоэлектрические материалы демонстрируют спонтанную ненулевую поляризацию (см. рисунок 3) даже когда приложенное поле E равно нулю. Отличительной чертой сегнетоэлектриков является то, что спонтанная поляризация может быть обращена в противоположном направлении достаточно сильным электрическим полем, поэтому поляризация зависит не только от текущего электрического поля, но и от его прошлого, образуя петлю гистерезиса. Подобно ферромагнитным материалам, которые обладают самомагничиванием и имеют аналогичные циклы гистерезиса, они называются сегнетоэлектриками.

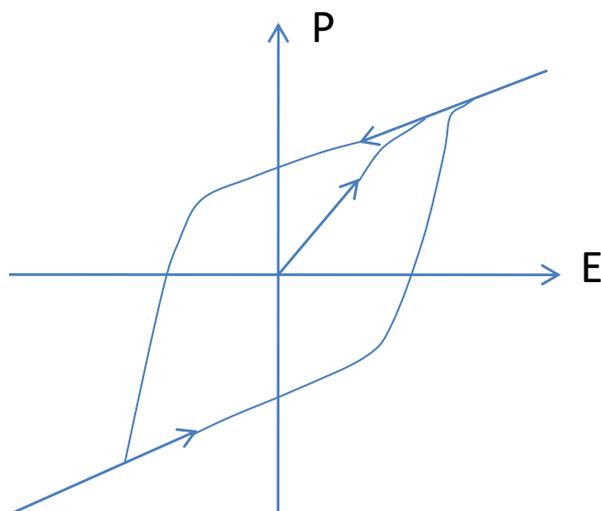


Рис. 3. Сегнетоэлектрическая поляризация

Сегнетоэлектрические свойства в большинстве очень зависимы от температуры и проявляются только ниже определенной температуры фазового перехода. Для каждого сегнетоэлектрика существует своя точка температуры, которая получила название *точка Кюри*, выше которой его необычные свойства параэлектричны, т.е. спонтанная поляризация исчезает и сегнетоэлектрический кристалл переходит в параэлектрическое состояние. Многие сегнетоэлектрики полностью теряют свои пьезоэлектрические свойства выше T_c , поскольку их параэлектрические фазы имеют центростремительную кристаллическую структуру. [8]

Сегнетоэлектрические материалы характеризуются двумя устойчивыми состояниями поляризации, которые можно переключать с одного на другое при приложении электрического поля. Несмотря на то, что сегнетоэлектрики были открыты еще в 1920 г., их технологическое значение и широкая область применения в основном получили развитие, когда на сцену вышли первые перовскитные материалы в энергонезависимых запоминающих устройствах (ЭНЗ), что является одним из наиболее многообещающих эффектов для реализации энергонезависимых запоминающих устройств с 1950-х годов. В принципе, известны три различных способа считывания сегнетоэлектрической поляризации:

- измерение тока заряда, протекающего при переключении сегнетоэлектрика;
- измерение зависящего от поляризации туннельного тока в очень тонких сегнетоэлектрических слоях;
- измерение порогового сдвига напряжения сегнетоэлектрический полевой транзистор, вызванный изменением поляризации сегнетоэлектрика, интегрированного в стопку затвора.

Хотя в первых попытках использовались объемные сегнетоэлектрические кристаллы, первый коммерческий успех был достигнут, когда эта концепция была интегрирована в процесс МОП. Однако все материалы, которые, как известно, проявляют сегнетоэлектричество, имели очень сложную структуру, что делало интеграцию проблематичной, приводило к очень медленному масштабированию и ограничивало его применение нишевыми рынками. С открытием сегнетоэлектричества в оксиде гафния в 2011 году появился новый импульс для всех трех вариантов, описанных выше. Это, наконец, приводит нас к взгляду на будущие проблемы сегнетоэлектрической памяти.

Заключение

В результате многолетних исследований получены обширные экспериментальные материалы, установлены основные закономерности поляризации сегнетоэлектриков и сделан ряд других интересных открытий в этом направлении. Но, несмотря на достигнутые успехи остается ряд нерешенных проблем экспериментального и теоретического характера.

Из чего следует, что в физике сегнетоэлектриков продолжает оставаться много новых перспективных направлений исследований и возрастает интеграция результатов расчетов из первых принципов с экспериментальными исследованиями. Многие из поднятых здесь вопросов найдут ответы в ближайшие годы, и можно ожидать, что появятся еще более интересные новые системы и задачи, которые потребуют живых и энергичных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агаларов А.Ш. Диэлектрическая релаксация и процессы переключения в сегнетоэлектриках в быстронарастающих сильных электрических полях. Автореферат на соискание уч.ст. к.ф-м.н. Махачкала. 2008. 22 с.
2. Клименков Б. Д. Развитие и области применения сегнетоэлектрических материалов. От прошлого к будущему // Молодой ученый. 2015. № 8 (88). С. 256-260. URL: <https://moluch.ru/archive/88/17428/> (дата обращения: 23.04.2022).
3. Ляпин Г.А. Фазовый переход в сегнетоэлектрике. URL: https://mipt.ru/dppe/student/study/kurs3/lab/L_24.pdf / (дата обращения: 25.05.2022).
4. Николсон А. М. Пьезофония. Патент США. Подан 10 апреля 1918 г. Патент 27 мая 1924 г. Николсон А. М., Генерация и передача электрических токов, США.
5. Поль Ланжевен. Метод и устройство для излучения и приема упругих волн под водой с использованием пьезоэлектрических свойств кварца. Патент № 505703 от 14 мая 1920 г.
6. Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А. Особенности синтеза и спекания экологически безопасных материалов с участием ниобатов натрия и меди // Экология промышленного производства. 2013. № 2 (82). С. 44-49.
7. Jacques and Pierre Curie, Compt. rend. Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces. 1880. Pp. 91, 294-295, 383-387.
8. Safari Ahmed. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. Springer Science & Business Media. 2008. 21 p. ISBN 978-0387765402.

REFERENCES

1. Agalarov A.Sh. Dielectric relaxation and switching processes in ferroelectrics in rapidly growing strong electric fields. Abstract for the competition Uch.Art. Ph.D. Makhachkala. 2008. 22 p.
2. Klimenkov B.D., Development and applications of ferroelectric materials. From the past to the future // Young scientist. 2015. № 8 (88). Pp. 256-260. URL: <https://moluch.ru/archive/88/17428/> (accessed: 23. 04.2022).
3. Lyapin G.A. Phase transition in a ferroelectric. URL: https://mipt.ru/dppe/student/study/kurs3/lab/L_24.pdf / (accessed: 25.05.2022).
4. Nicholson A. M. Piezophonia. US patent. Filed April 10, 1918 Patent May 27, 1924 A. M. Nicholson, Generation and Transmission of Electric Currents, USA.
5. Paul Langevin. Method and device for emitting and receiving elastic waves under water using the piezoelectric properties of quartz. Patent No. 505703 dated May 14, 1920
6. Sadykov Kh.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Abubakarov A.G., Shilkina L.A. Features of the synthesis and sintering of environmentally friendly materials with the participation of sodium and copper niobates // Ecology of industrial production. 2013. № 2 (82). Pp. 44-49.
7. Jacques and Pierre Curie, Compt. rend. Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces. 1880. Pp. 91, 294-295, 383-387.
8. Safari Ahmed. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. Springer Science & Business Media. 2008. 21 p. ISBN 978-0387765402.