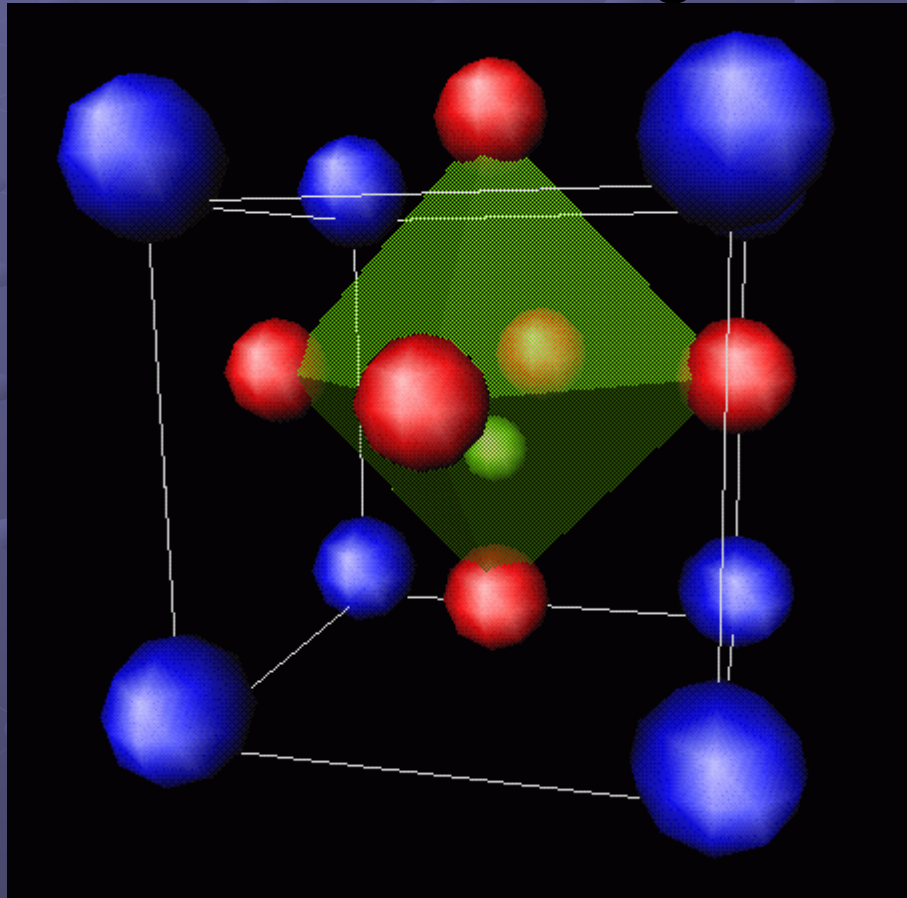


Perowskity

BaTiO_3



Plan prezentacji

● Perowskity:

- Historia
- Budowa, struktura
- Przedstawiciele

● Ferroelektryki, piroelektryki...

● Bohater dnia: BaTiO₃

- Właściwości fizykochemiczne
- Przemiany fazowe – strukturalne
- BaTiO₃ jako dielektryk i półprzewodnik

● Źródła

Perowskit – CaTiO_3

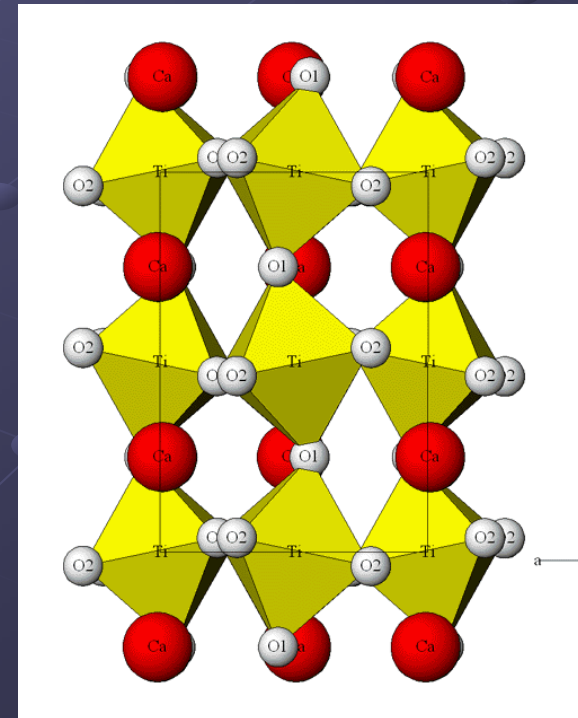
- Odkrywca: Rose 1839
- Nazwa: L.A. von Perovsky
- Ślady znalezione na meteorytach!
- Twardość 5.50 Mohs
- Gęstość 4.01 g/cm³



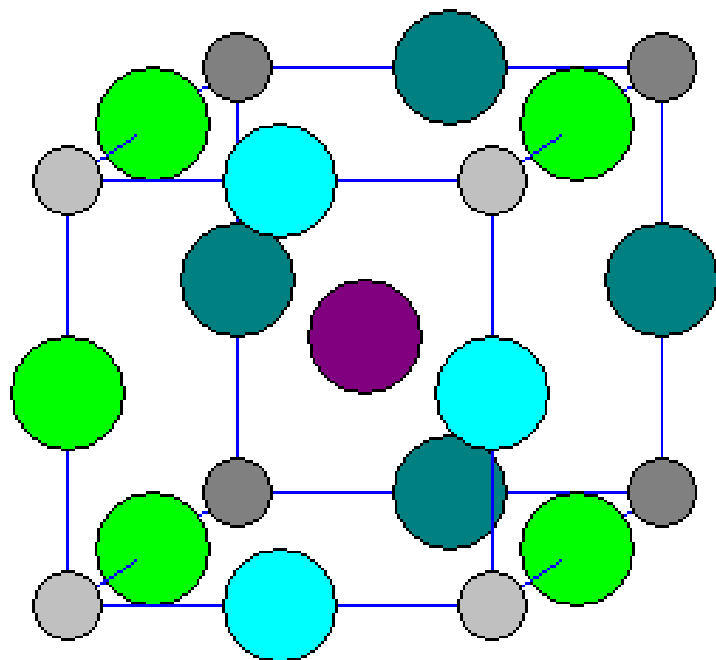
Perowskity

AXO_3 gdzie:

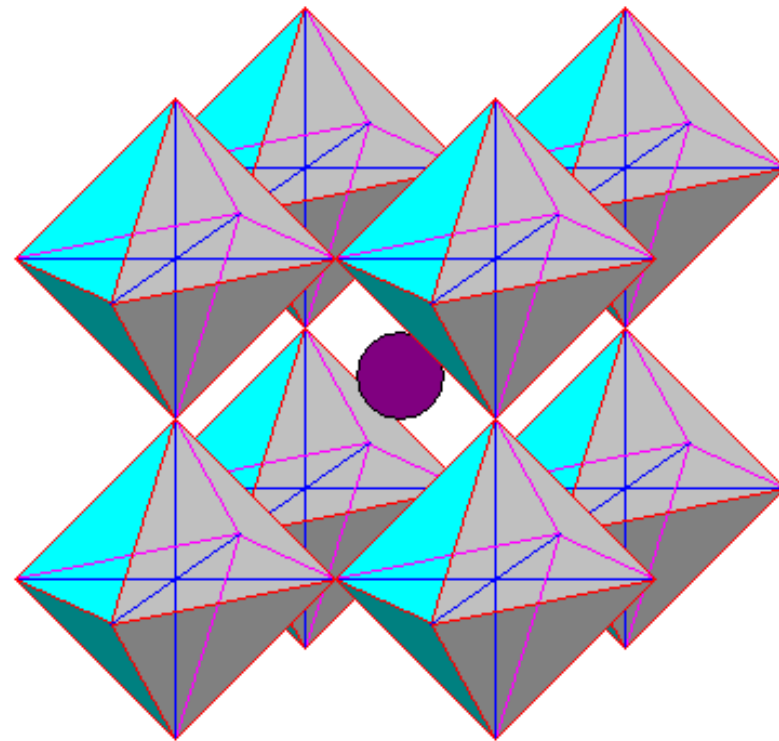
- A – cer, wapń, sód, stront, ołów
- X – tytan, niob, żelazo
- O – tlen



Struktura CaTiO_3



Perovskite CaTiO_3



Perovskite CaTiO_3

Przykładowe perowskity:

- **Latrappite** - **Ca(Fe, Nb)O_3** - Oka, Quebec, Canada
- **Loparite** - **$(\text{Na, Ce})\text{TiO}_3$** - Khibina, Kola Peninsula, Russia
- **Lueshite** - **NaNbO_3** - Lueshe, Democratic Republic of the Congo (former Zaire)
- **Macedonite** - **PbTiO_3** - Crni Kaman, Macedonia
- **Perovskite** - **CaTiO_3** - Slatoust district, Ural Mountains, Russia
- **Tausonite** - **SrTiO_3** - Murun complex, Russia

Ferroelektryki

- Piroelektryki – kryształy których naturalne komórki prymitywne mają różny od zera moment dipolowy, historycznie zauważone dopiero po umieszczeniu w ogniu [1756 fizyk niemiecki F.U. Aepinus]
- **FERROELEKTRYKI** – dla niektórych kryształów najbardziej stabilną postacią powyżej pewnej temp T_C okazuje się struktura niepiroelektryczna a poniżej - piroelektryczna

Ferroelektryki

● Ashcroft & Mermin:

Niektóre kryształy ferroelektryczne

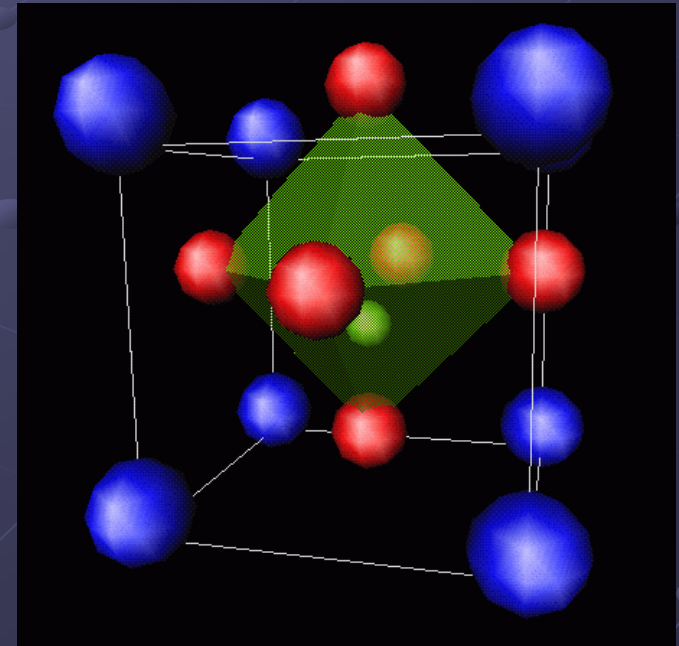
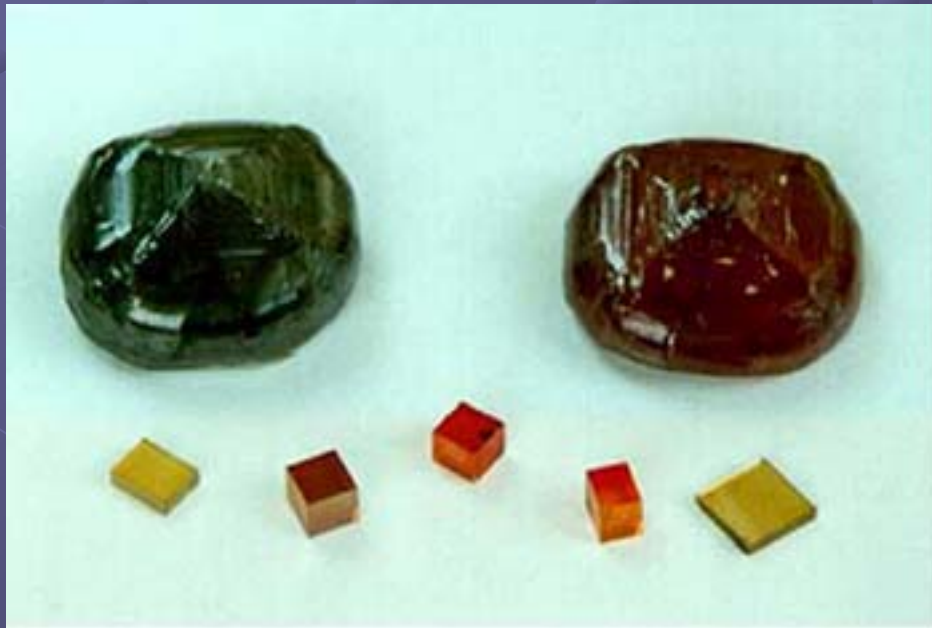
Nazwa związku	Wzór chemiczny	T_c [K]	P [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	T [K]
Dwuwodoroortofosforan potasu	KH_2PO_4	123	4,75	96
Dwudeuteroortofosforan potasu	KD_2PO_4	213	4,83	180
Dwuwodoroortofosforan rubidu	RbH_2PO_4	147	5,6	90
Dwudeuteroortofosforan rubidu	RbD_2PO_4	218	—	—
Tytanian baru	BaTiO_3	393	26,0	300
Tytanian kadmu	CdTiO_3	55	—	—
Tytanian ołowiu	PbTiO_3	763	> 50	300
Niobian potasu	KNbO_3	708	30,0	523
Sól Seignette'a (winian sodowo -potasowy)	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{matrix} 297 \\ 255 \end{matrix} \right\}^*$	0,25	278
Deuterowana sól Seignette'a	$\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{matrix} 308 \\ 251 \end{matrix} \right\}^*$	0,35	279

* Związek ma górną i dolną temperaturę przejścia T_c .

Źródło: F. Jona i G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New York 1962, s. 389.

BaTiO_3 (barium titanate)

- Pierwszy materiał ceramiczny w którym odkryto efekt ferroelektryczny
- Strukturalnie izomorficzny z CaTiO_3 więc zaliczany do grupy perowskitów



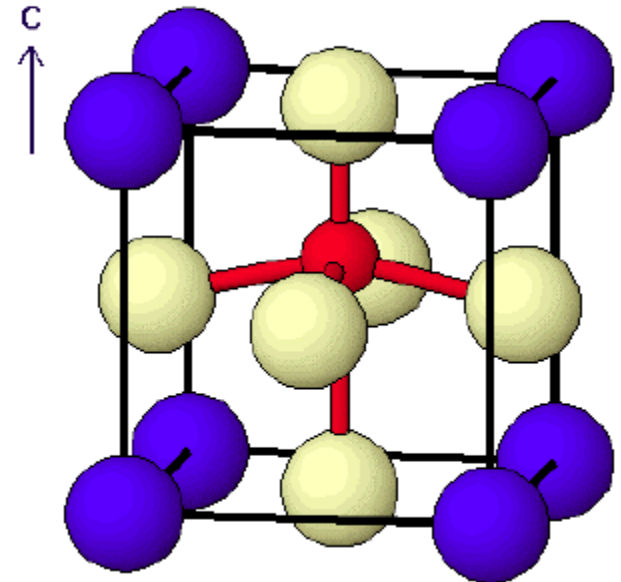
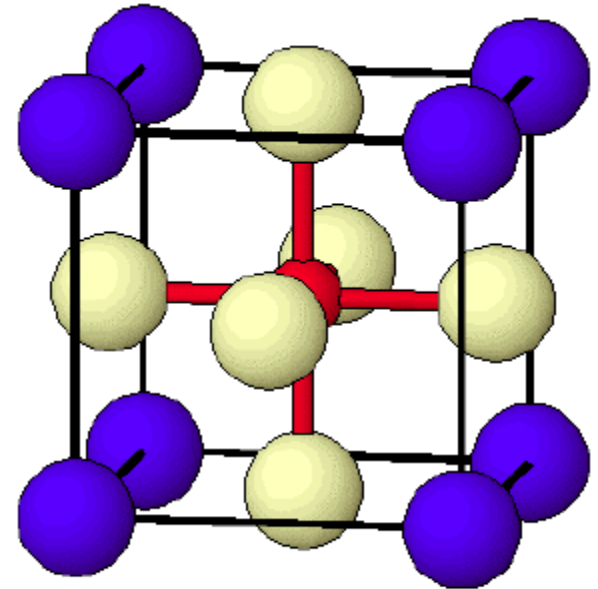
Właściwości fizykochemiczne:

- Jako proszek jest biało-szary
- Rozpuszczalny w kwasach lecz nie w wodzie
- W czystej postaci jest izolatorem, lecz domieszkowany metalami: skand, itr, neodym, samar staje się często używanym półprzewodnikiem
- Własności fizyczne:
 - Gęstość: 6.02 g/cm^3
 - Temp. topnienia 1650 st.C
 - Moduł Younga 67 GPa
 - Twadość: 5 Mohs



BaTiO₃

● spontaniczna polaryzacja
wiąże się ze strukturalnymi
przemianami fazowymi



BaTiO₃

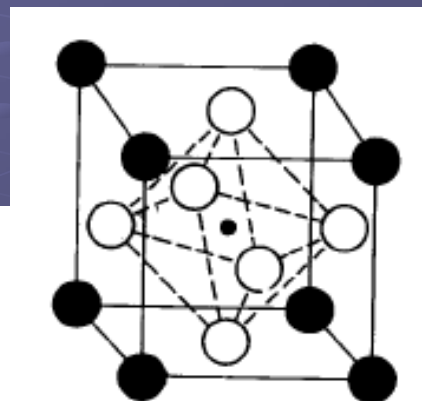
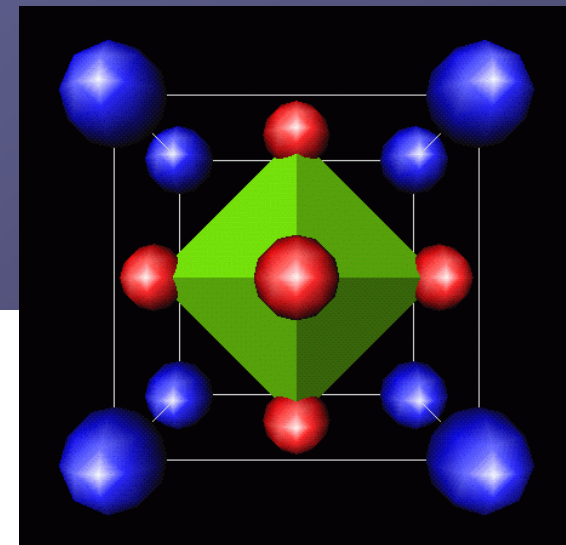
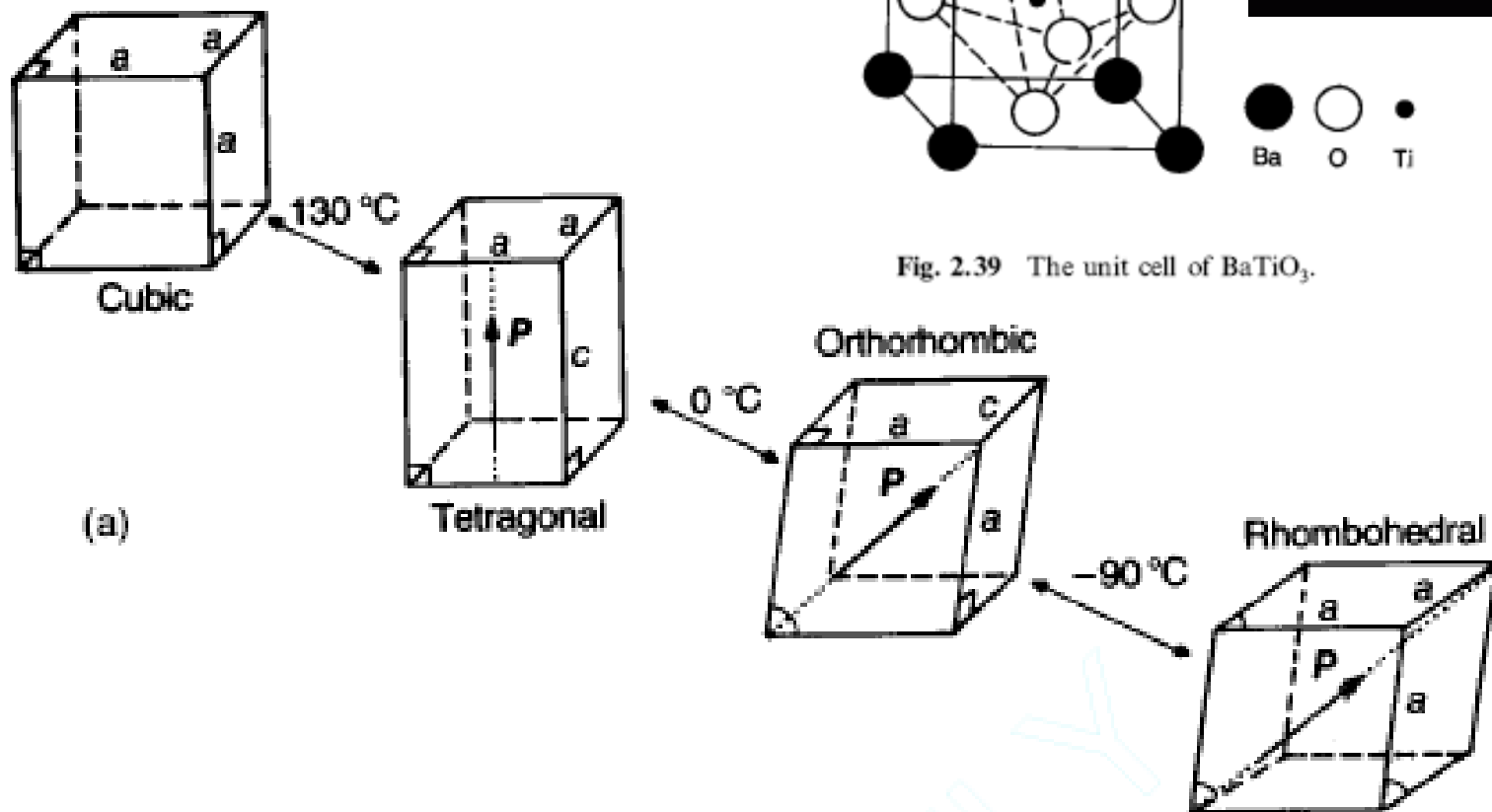
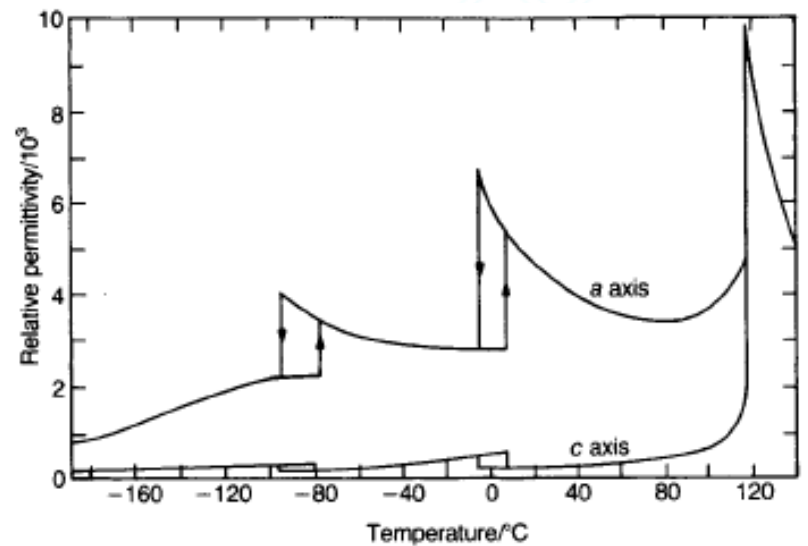
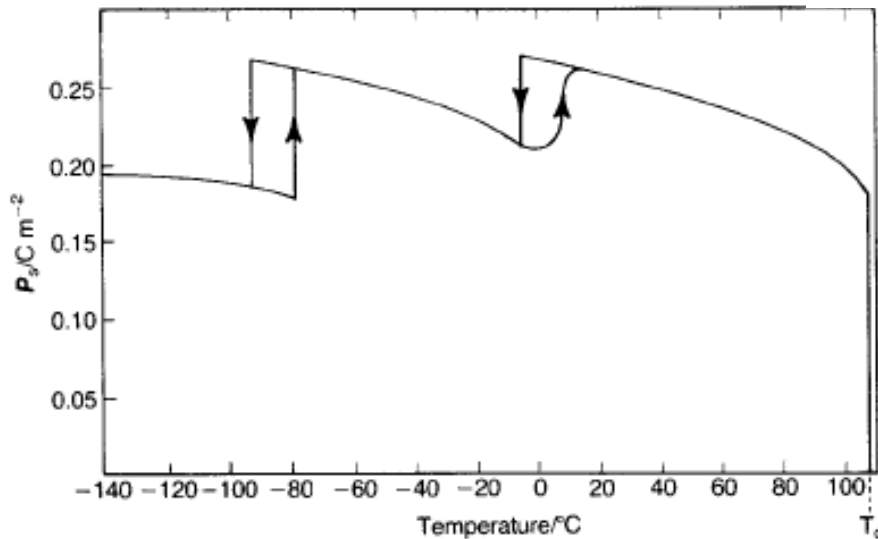
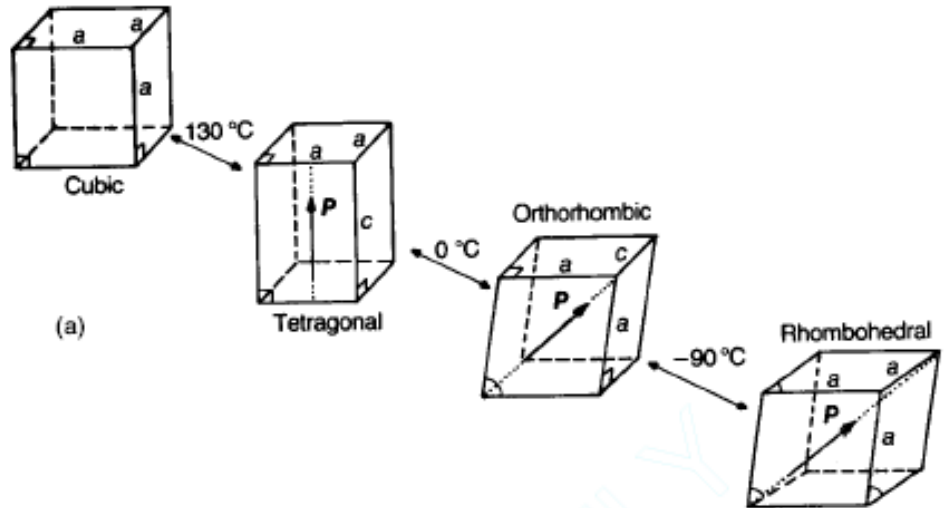
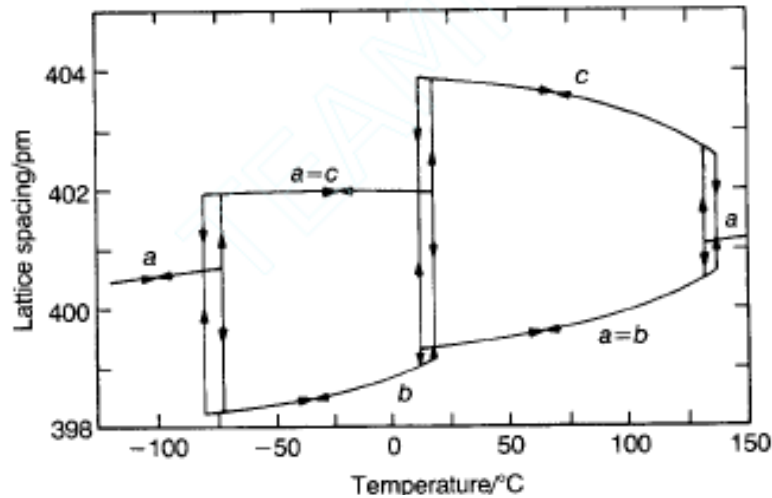


Fig. 2.39 The unit cell of BaTiO₃.



BaTiO₃



BaTiO₃

pm=10⁻¹²m

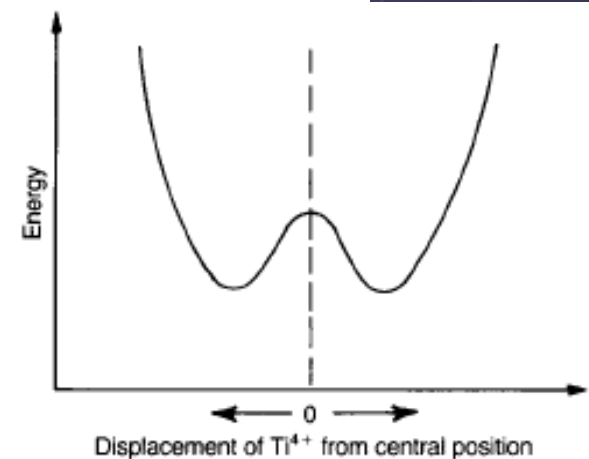
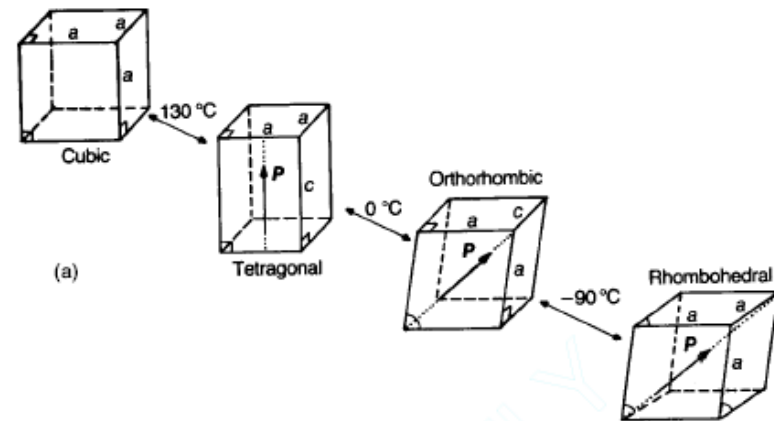
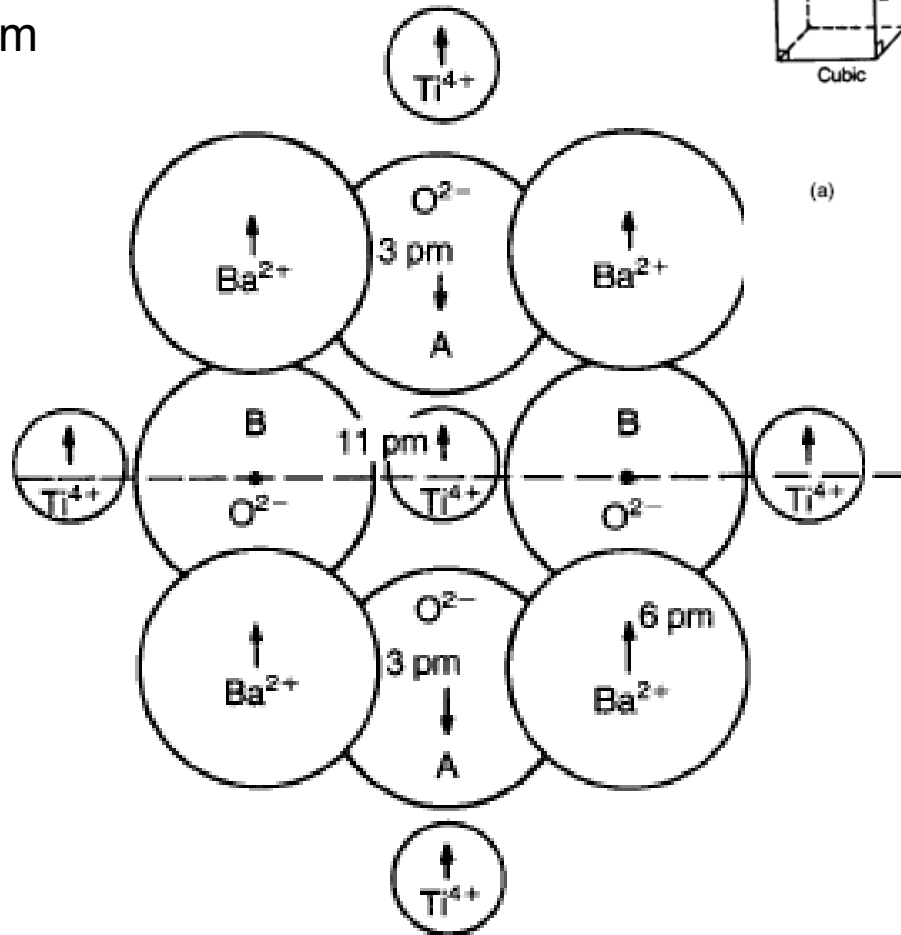


Fig. 2.41 Approximate ion displacements in the cubic-tetragonal distortion in BaTiO₃.

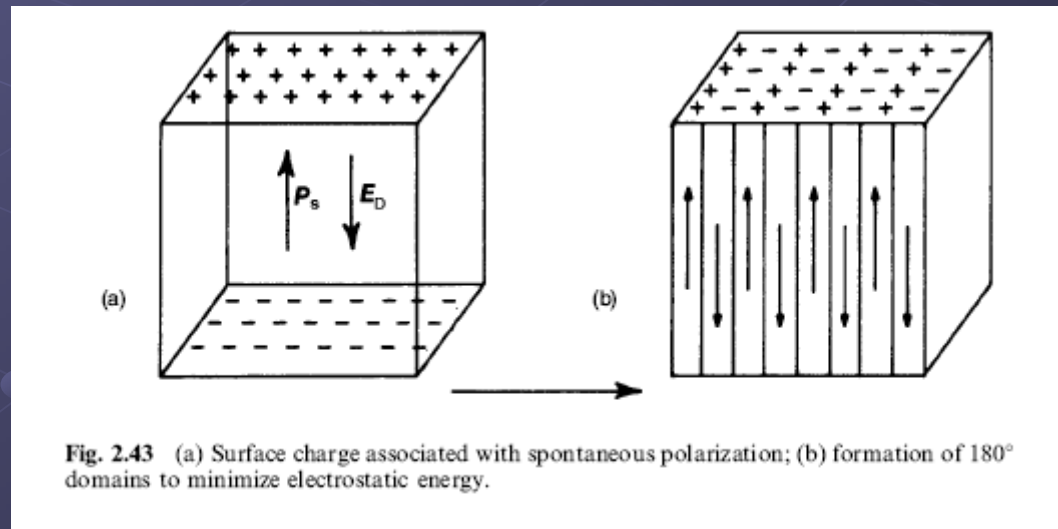
BaTiO₃

Ze zmianą struktury zmienia się wypadkowa polaryzacja kryształu

Domeny 180 stopni powodowane polaryzacją spontaniczną

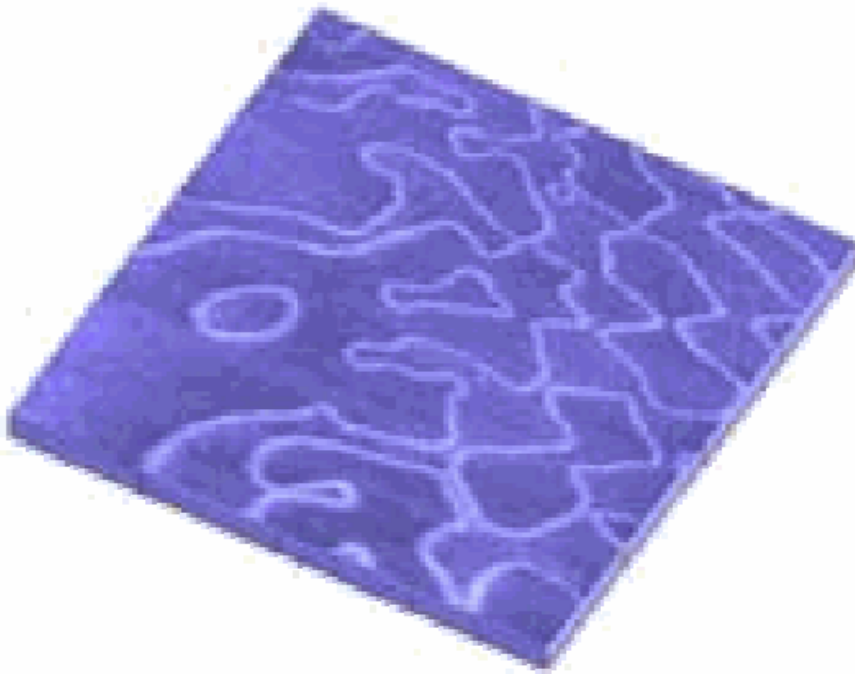
Domeny 90 stopni powodowane mechanicznymi naprężeniami

Ładunek powierzchniowy:

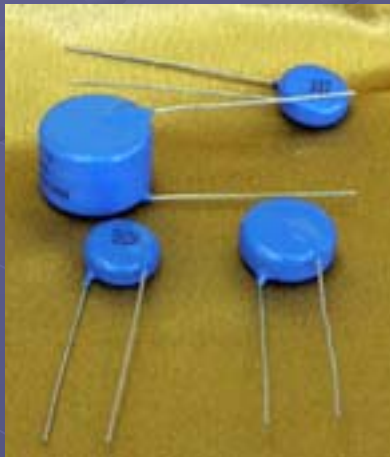


Domeny ferroelektryczne:

AFM image of a ferroelectric crystal



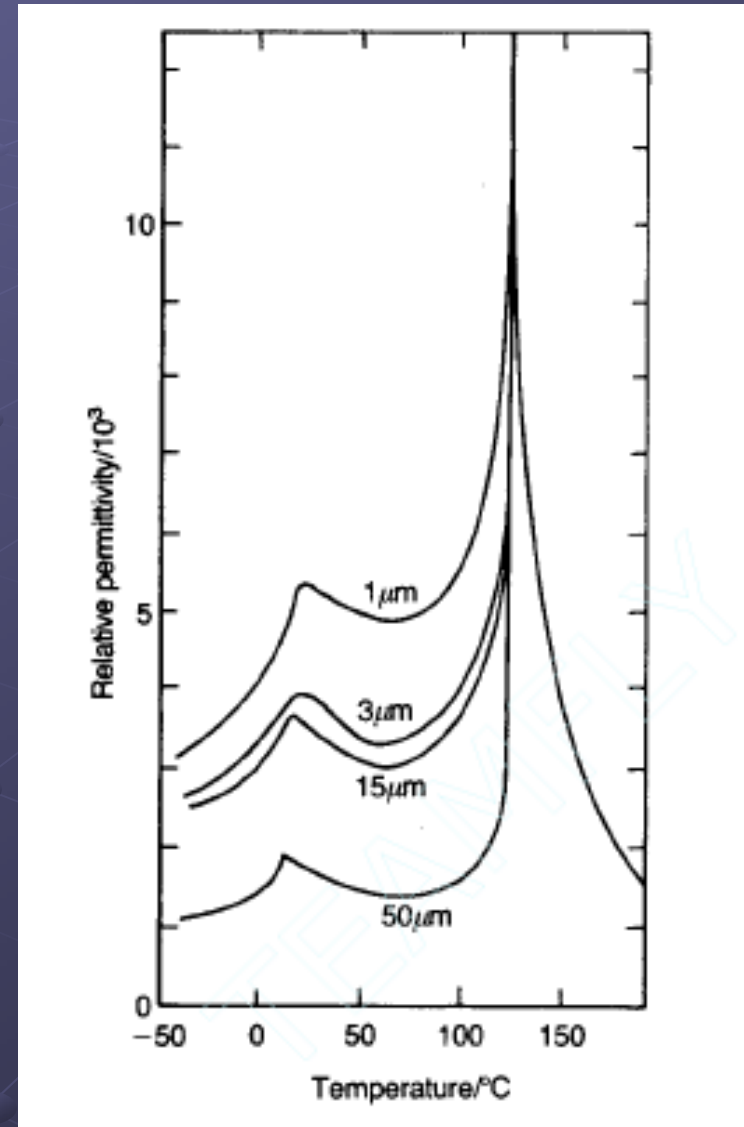
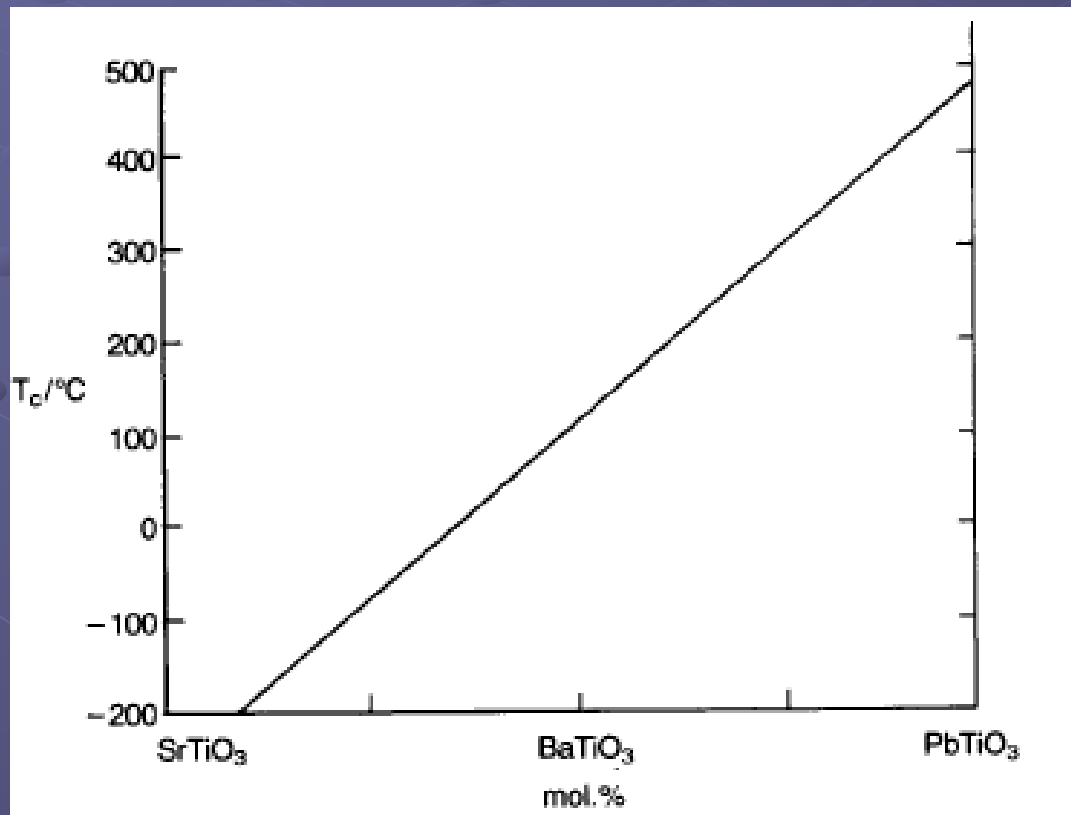
BaTiO₃ jako dielektryk:



Material	Min.	Max.	Material	Min.	Max.
Air	1	1	Silicone	3.2	4.7
Amber	2.6	2.7	Paper	1.5	3
Barium Titanate	100	1250	Titanium Dioxide	100	
Glass	3.8	14.5	Plexiglass	2.6	3.5
Glass Pyrex	4.6	5	Water distilled	34	78
Quartz	5	5	Polyethylene	2.5	2.5
Kevlar	3.5	4.5	Polyimide	3.4	3.5
Mica	4	9	Polystyrene	2.4	3
Celluloid	4	4	Porcelain	5	6.5
Paraffin	2	3	Wood dry	1.4	2.9

BaTiO₃ jako dielektryk:

Wpływ domieszkowania
i wielkości ziaren



Przewodnictwo elektryczne:

● BaTiO₃ jako półprzewodnik:

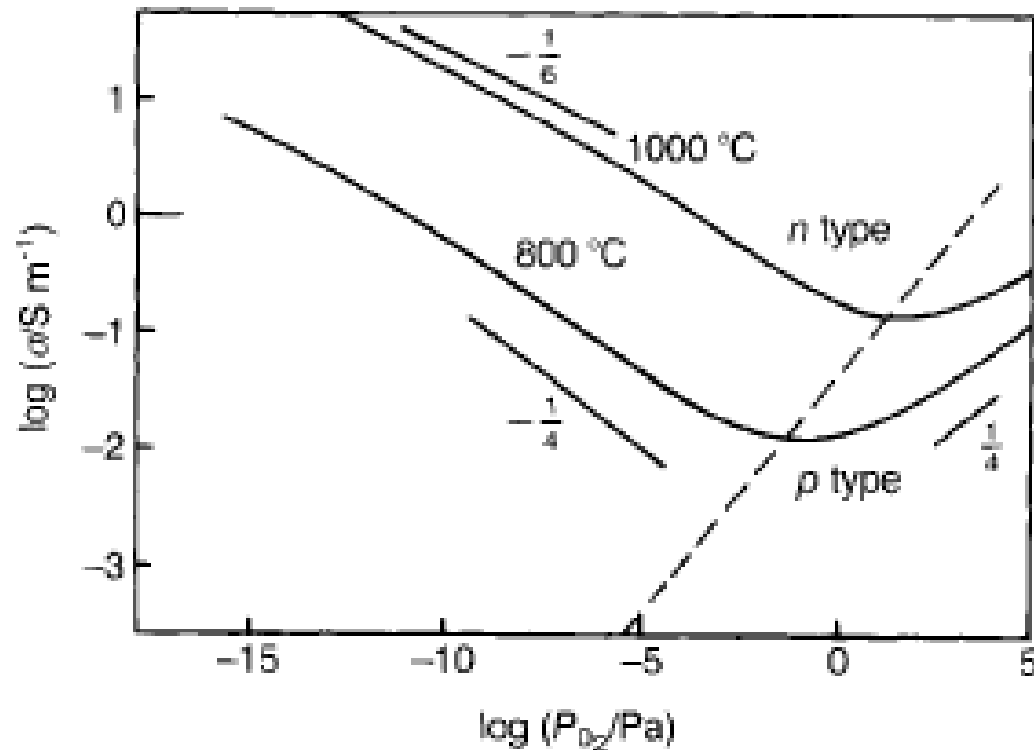


Fig. 2.12 Conductivity of undoped BaTiO₃ as a function of p_{O_2} and T (adapted from Smyth [4]).

Przewodnictwo elektryczne:

● Wpływ domieszkowania na przewodnictwo:

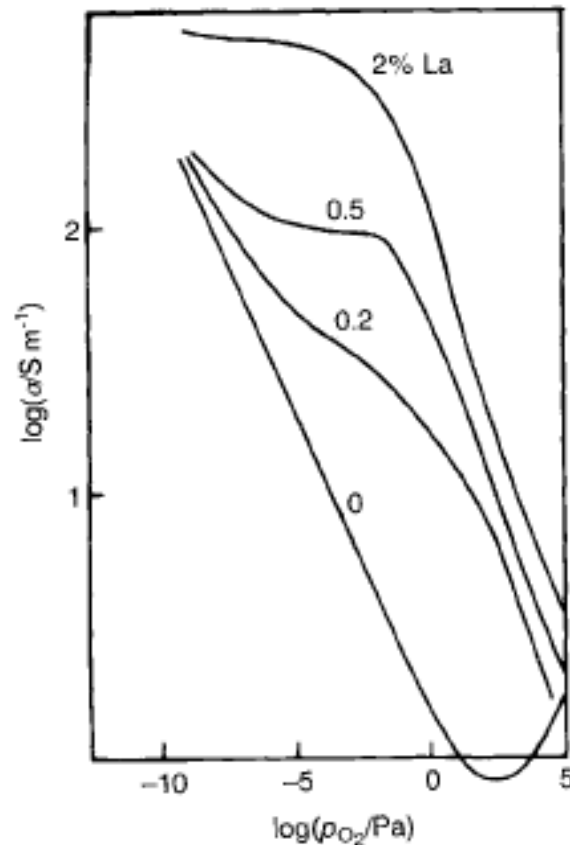
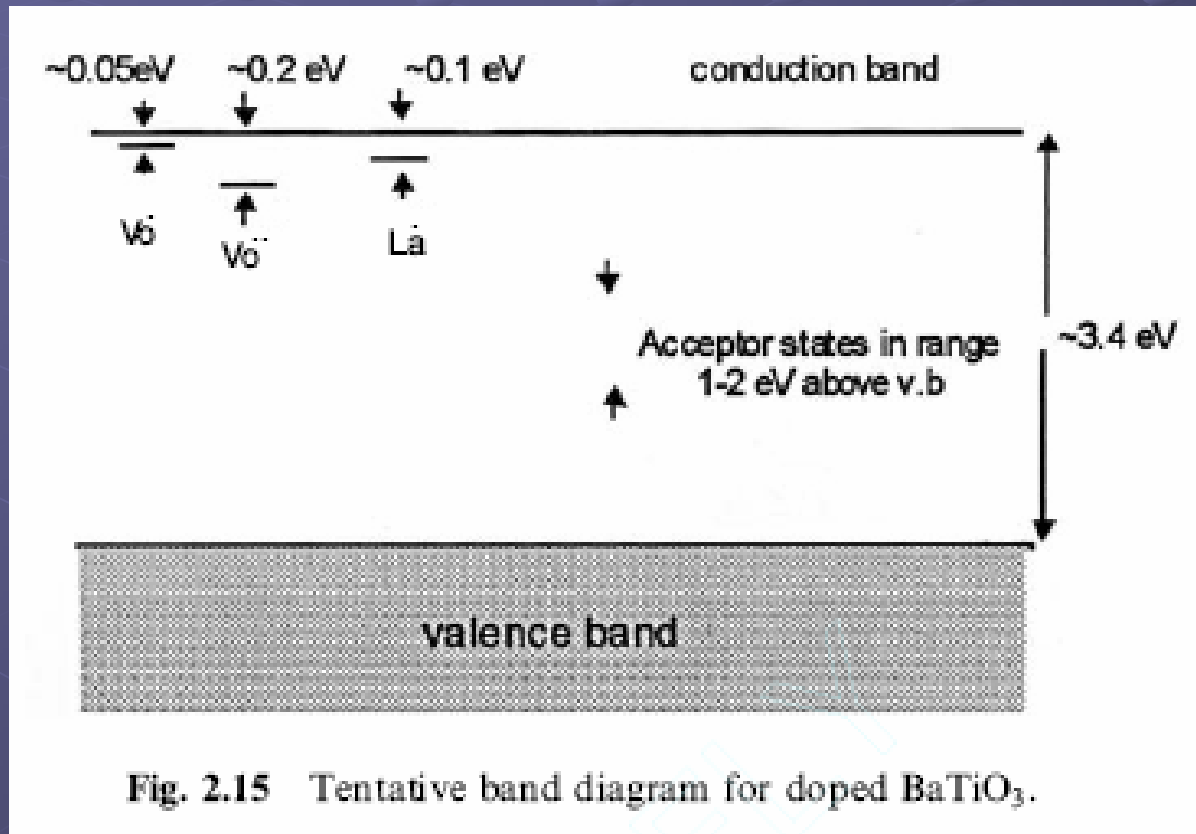


Fig. 2.14 Dependence of σ on p_{O_2} for lanthanum-doped BT ceramics at 1200 °C [8].

Przewodnictwo elektryczne:

● Diagram energetyczny BaTiO₃:



Źródła:

- „Electroc ceramics” – Moulson & Herbert, Wiley 2003
- „Fizyka ciała stałego” - Ashcroft & Mermin
- „Dielektryki, izolatory, ferroelektryki, piezoelektryki,.....” – dr Gazda
- Internet