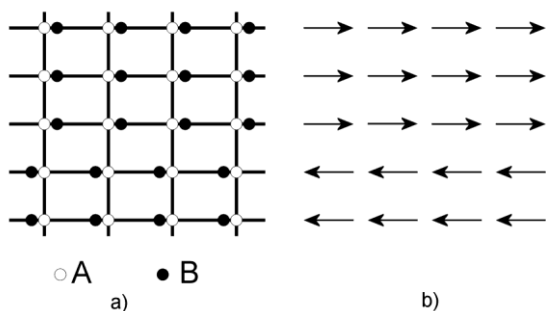


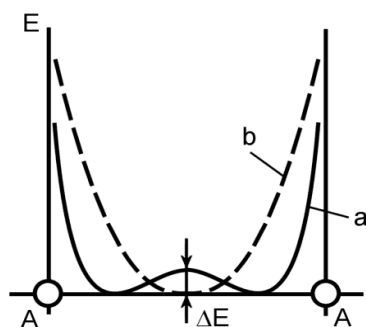
4. Feroelektrické vlastnosti pevných látek.

Základní vlastnosti feroelektrických látek.

V obyčejných dielektrikách je vztah mezi polarizací a vnějším elektrickým polem lineární. Existuje však řada dielektrik, u nichž se objevuje hystereze v závislosti polarizace na elektrickém poli. Takové látky nazýváme feroelektrické látky nebo feroelektrika podle analogie s chováním feromagnetických látek. Feroelektrikum je spontánně polarizováno, tj. je polarizováno i při nulovém vnějším poli. Směr spontánní polarizace je možno měnit vlivem vnějšího elektrického pole. Obecně není směr spontánní polarizace ve všech částech makroskopického krystalu týž. Krystal se skládá z domén, uvnitř každé domény má polarizace vlastní směr, který se od domény k doméně mění. Na základě pojmu domény je možno vysvětlit jev hystereze podobně jako u feromagnetik.



Obr. 1. Plošná mřížka z atomů A a B.

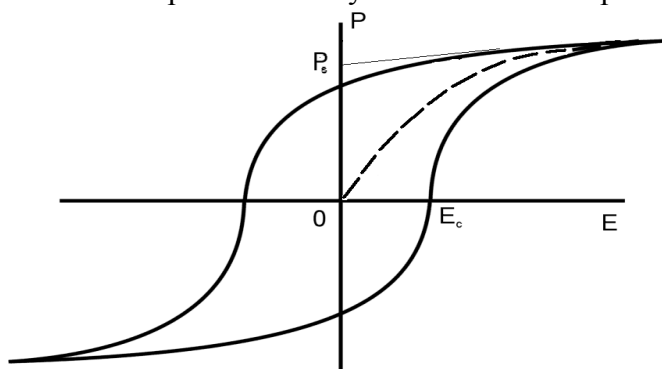


Obr. 2. Potenciální energie iontu B.

Chování feroelektrických látek lze názorně vysvětlit pomocí zjednodušeného hypotetického modelu. Představme si plošnou mřížku vytvořenou z atomů A a B podle obr. 1. Ionty A (např. záporné) jsou umístěny v uzlech čtvercové mřížky. Ionty B (s kladným nábojem) se nachází na vodorovných spojnicích iontů A z jedné nebo druhé strany. To je možné, když má potenciální energie iontu B mezi sousedními ionty A průběh podle křivky *a* na obr. 2. Dvě minima umožňují dvě polohy iontů B. Přechod z jedné polohy do druhé je možný po dodání příslušné energie ΔE . Předpokládejme, že jsou při určité teplotě všechny ionty B nalevo od iontů A. Skupiny iontů AB tvoří dipól a protože jsou všechny dipóly orientovány jedním směrem je krystal spontánně polarizován.

Spontánně polarizovaný krystal nazýváme pyroelektrikem a směr spontánní polarizace polární osou. Pyroelektrika, u nichž lze spontánní polarizaci měnit vnějším elektrickým polem nazýváme feroelektrika. Ukazuje se, že dipóly mohou být souhlasně polarizovány pouze v části krystalu. Takové souhlasně polarizované oblasti nazýváme domény. Přiložíme-li ke krystalu s doménami vnější elektrické pole takové, že ionty B mohou překonat potenciální bariéru ΔE , budou se v důsledku těchto přechodů dipóly přeorientovávat do směru působícího pole. V důsledku toho budou jednak vznikat nové domény, jednak se změní hranice

existujících domén. Přeorientování domén při zvyšování nebo snižování vnějšího elektrického pole vede k hysterzi závislosti polarizace na elektrickém poli podobně jako



Obr. 3. Závislost polarizace na intenzitě elektrického pole – hysterzní smyčka.

u feromagnetik. Proto i u feroelektrik používáme pojmy spontánní polarizace P_s , koercitivní pole E_c , hysterzní smyčka, obr. 3. S růstem teploty mohou být kmity iontů mříže takové, že ionty B mohou překonat bariéru ΔE bez vnějšího pole a přecházet z jedné rovnovážné polohy do druhé. Je také možné, že se s teplotou změní závislost potenciální energie podle obr. 2.b a bude mít pouze jedno minimum.

V obou těchto případech dostaneme stejný výsledek: krystal přestane být feroelektrikem a bude se chovat jako obyčejné dielektriku. Teplota přechodu z polárního stavu do nepolárního se nazývá Curieova teplota T_c . V důsledku změny potenciální energie iontů B se teplotou mění se i polarizace dvojice AB. Lze proto při teplotě přechodu T_c očekávat anomálii v chování permitivity ε , neboť

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right), \quad E \rightarrow 0 \quad (1)$$

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2)$$

Při Curieově teplotě dochází ke změně struktury a tím ke změně spontánní polarizace, která se strukturou látky úzce souvisí. Z termodynamického hlediska je změna struktury fázovým přechodem. V okolí fázového přechodu mají fyzikální veličiny krystalu anomální teplotní průběh, jehož charakter závisí na tom, zda jde o fázový přechod prvního nebo druhého druhu. Při fázovém přechodu prvního druhu se mění specifický objem a entropie skokem a přechod je provázen uvolněním latentního tepla. U fázového přechodu druhého druhu se specifický objem i entropie mění spojitě a latentní teplo je nulové. U některých feroelektrických látek je teplotní závislost permitivity nad teplotou T_c dána zákonem Curieovým-Weissovým

$$\chi_a = \varepsilon_r - 1 = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3)$$

C je Curieova konstanta

Θ je Curieova-Weissova teplota

χ_a je elektrická susceptibilita.

Je vidět, že pro $T \rightarrow \Theta$ je $\varepsilon \rightarrow \infty$. Ukazuje se, že u feroelektrik s fázovým přechodem druhého druhu je teplota Curie-Weissova prakticky shodná s teplotou přechodu T_c , v případě přechodu prvního druhu jsou tyto teploty rozdílné.

Termodynamika feroelektrických přechodů.

Termodynamické úvahy o feroelektrikách mají ten význam, že umožňují stanovit termodynamické vlastnosti nutné k vysvětlení experimentálních faktů a vedou k podmínkám pro modely feroelektrických látek. Ukážeme, jak lze pomocí termodynamických vztahů popsat chování feroelektrika v okolí Curieova bodu T_c .

Krystal je možné chápat jako termodynamickou soustavu, jejíž stav je určen několika parametry. Spolu s teplotou a entropií může být vnitřní energie soustavy určena zobecněnými napětími (mechanické napětí X , elektrické pole E) nebo zobecněnými deformacemi (deformace x , polarizace P). V teoretických úvahách je výhodné pracovat s posledně uvedenými veličinami. Ukazuje se, že je možno obecně vyjádřit volnou energii soustavy řadou podle mocnin polarizace P a deformace x . Koeficienty u jednotlivých mocnin mohou být funkcemi teploty a mají svůj fyzikální význam.

Pro naše účely, kde uvažujeme feroelektrikum s jednou polární osou, slabá vnější elektrická pole a nulová vnější mechanická napětí, je v okolí Curieova bodu následující vyjádření hustoty volné energie F dostatečně přesné:

$$F - F_0 = \frac{1}{2} C_1 P^2 + \frac{1}{4} C_2 P^4 + \frac{1}{6} C_3 P^6 (+ \dots) \quad (4)$$

Kde F_0 je volná energie nepolarizovaného krystalu, P je polarizace, koeficienty C_1 , C_2 , C_3 mohou být funkcemi teploty. (Liché mocniny P neuvažujeme, protože chceme vyjádřit, že volná energie je pro kladný a záporný směr polarizace stejná).

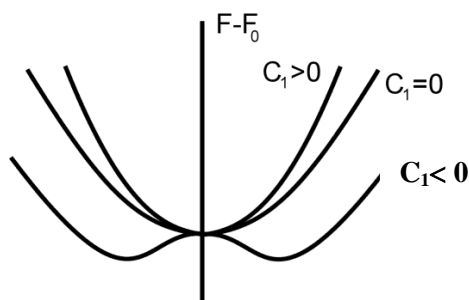
V rovnovážném stavu při dané teplotě a při nulovém vnějším elektrickém poli má volná energie minimum: $(\partial F / \partial P)_T = 0$:

V nulovém vnějším elektrickém poli může být feroelektrikum spontánně polarizováno a pro tuto polarizaci dostáváme podmínku

$$0 = C_1 P_s + C_2 P_s^3 + C_3 P_s^5 \quad (5)$$

$P_s = 0$ je pochopitelně řešením (5) v případě, že $C_1 > 0$.

Jsou-li kladné všechny koeficienty C_1 , C_2 , C_3 , odpovídá $P_s = 0$ jedinému minimu volné energie a v tomto případě nedochází ke spontánní polarizaci. Kdyby však koeficient C_1 následkem teplotní závislosti nabyl záporné hodnoty, byla by při $P_s = 0$ volná energie maximální a existovala by alespoň jedna nenulová hodnota P_s , při níž by bylo F minimální. V tomto případě spontánní polarizace může nastat. Mění-li se koeficient C_1 s teplotou spojitě tak, že přechází z kladných do záporných hodnot, mění se rovnovážný stav krystalu z nepolarizovaného do polarizovaného. V dalším vyložíme chování feroelektrik s přechodem druhého druhu v oblasti přechodu T_c .



Obr. 4. Rozdíl volné energie polarizovaného a nepolarizovaného krystalu.

Závislost volné energie na polarizaci pro případ, že jsou oba koeficienty C_2 , C_3 kladné a koeficient C_1 přechází při snižování teploty z hodnot kladných do záporných, je znázorněna na obr. 4. Bod přechodu odpovídá hodnotě $C_1 = 0$. Zanedbáme-li člen $C_3 P_s^5$ dostáváme pro spontánní polarizaci vztah

$$P_s^2 = -C_1 / C_2 \quad (6)$$

Protože C_1 je spojitou funkcí teploty bude i P_s spojitou funkcí teploty (charakteristické pro přechod druhého druhu). Susceptibilitu krystalu nad teplotou přechodu určíme z následující termodynamické rovnice pro případ slabého elektrického pole

$$dF = -SdT + EdP, \quad (7)$$

kde S je entropie soustavy. Pro vnější pole E platí

$$E = (\partial F / \partial P)_T$$

Nad bodem přechodu je polarizace slabá při slabém vnějším poli a je možno zanedbat členy s mocninami P .

Dostáváme pro oblast teplot $T > T_C$

$$E = \partial F / \partial P = C_1 P. \quad (8)$$

Elektrickou susceptibilitu získáme pomocí vztahu $\chi^{-1} = \epsilon_0 dE/dP$

$$1/\chi_a = \epsilon_0 dE/dP = \epsilon_0 C_1,$$

kde χ_a je elektrická susceptibilita nad teplotou přechodu. Ta se řídí fenomenologickým zákonem Curieovým-Weissovým (3), $1/\chi_a = (T_C - T) / C$, kde $\Theta = T_C$.

Dostáváme tedy

$$C_1 = (T - T_C) / \epsilon_0 C. \quad (9)$$

Podobně můžeme dostat ve feroelektrické oblasti pod teplotou přechodu $T < T_C$ ze vztahů (4) a (8)

$$E = C_1 P + C_2 P^3 \quad (10)$$

$$1/\chi_b = \epsilon_0 dE/dP = \epsilon_0 (C_1 + 3C_2 P^2),$$

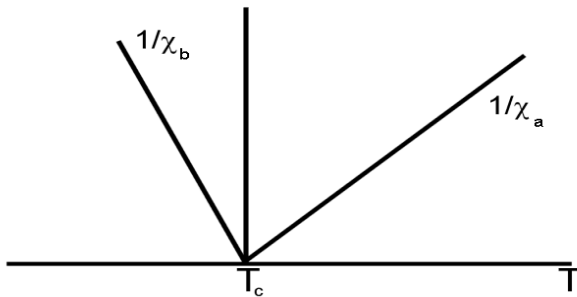
kde χ_b je susceptibilita pro $T < T_C$. Členy vyšších řádů jsme zanedbali. Pro slabé vnější elektrické pole je $P \cong P_s$ a tak lze ze vztahu (6) a (10) vypočítat

$$1/\chi_b = -2\epsilon_0 C_1$$

Za předpokladu, že i v této teplotní oblasti platí vztah (9) dostaneme

$$1/\chi_b = 2(T_C - T) / C \quad (11)$$

Teplotní závislost převrácené hodnoty susceptibility je lineární a v oblasti teplot $T < T_C$ má směrnice dvojnásobnou hodnotu než pro $T > T_C$ (obr. 5).



Z uvedeného vyplývá, že hodnotu koeficientu C můžeme stanovit z měření teplotní závislosti relativní permitivity ϵ .

$$\epsilon = 1 + 1/\epsilon_0 (\partial P / \partial E)_{E \rightarrow 0} = 1 + \chi$$

Obr. 5. Teplotní závislost převrácené susceptibility.

Protože je v okolí bodu přechodu $\chi \gg 1$ dostáváme s dostatečnou přesností

$$\chi \cong \varepsilon = \frac{C}{T - T_c} = \frac{1}{\varepsilon_0 C_1} \quad (12)$$

Koeficient C_2 určíme z teplotní závislosti spontánní polarizace pomocí vztahu (6), známe-li C_1 .

$$C_2 = -C_1 / P_s^2 = \frac{T_c - T}{\varepsilon_0 P_s^2 C} \quad (13)$$

Jelikož P_s^2 by mělo být ze vztahu (6) lineárně závislé na teplotě

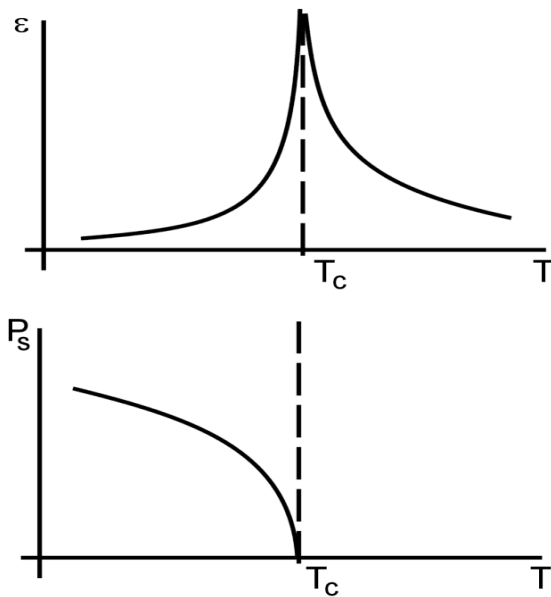
$$P_s^2 = A(T_c - T),$$

kde A je konstanta úměrnosti, dostáváme z (13) vztah

$$C_2 = \frac{1}{\varepsilon_0 A C}. \quad (13b)$$

Pomocí koeficientů C_1 , C_2 a kritické teploty T_c lze vyjádřit volnou energii (4) a tedy feroelektrikum je z termodynamického pohledu charakterizováno.

Měření teplotní závislosti dielektrické konstanty a polarizace.

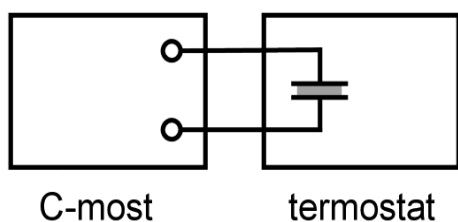


Obr. 6. Teplotní závislost permitivity a polarizace.

Teplotní závislost dielektrické konstanty a polarizace je patrná z obr. 6. Permittivitu měříme pomocí kapacitního mostu. Měříme kapacitu kondenzátoru, jehož dielektrikem je zkoumaná feroelektrická látka. Permittivitu určíme ze vztahu

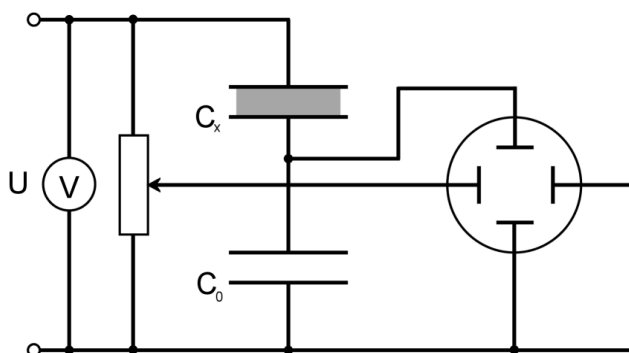
$$\varepsilon = \frac{dC_K}{\varepsilon_0 S}$$

Hodnoty d , C_K , S je třeba stanovit měřením. Napětí na kapacitním mostě je nutno nastavit co nejmenší, abychom měřili opravdu počáteční permittivitu (pro $E \rightarrow 0$).



Schematické uspořádání je na obr. 7. ; popis měření na C-mostě je obsažen v návodu, který je k dispozici v praktiku.

Obr. 7. Měření kapacity.



Obr. 8. Schéma zapojení pro zobrazení hysterezní smyčky a určení spontánní polarizace.

Spontánní polarizaci P_s stanovíme z hysterezní smyčky (obr. 3.), kterou změříme pomocí osciloskopu v zapojení podle obr. 8. Na vodorovné vychylování osciloskopu přivádíme část napětí vzorku, které je úměrné intenzitě elektrického pole ve feroelektriku. Napětí na vzorku můžeme měřit voltmetrem. Je-li totiž $C_o \gg C_x$ (v experimentu je to splněno),

pak prakticky celé přiváděné napětí bude na kondenzátoru C_x , $U_x = U$. Na vertikální vychylování přivedené napětí z kondenzátoru C_o , které je úměrné polarizaci kondenzátoru C_x . Platí totiž

$$C_x U_x = C_o U_o = Q,$$

Kde Q je náboj na soustavě. Protože $P = \sigma$, kde σ je plošná hustota náboje, $Q = \sigma S$. Odtud plyne

$$P = \frac{C_o}{S} U_o.$$

K určení polarizace P je třeba stanovit C_o , S , U_o . Napětí na měřeném vzorku musí být takové, aby docházelo k nasycení (poznáme to podle hysterezní křivky, E_{max} by mělo být $2E_c$ až $3E_c$). Určíme je odečtením kalibrovaných dílků přímo na stínítku osciloskopu.

Úkoly pro měření

1. Změřte teplotní závislost permitivity ε monokrystalu triglycinsulfátu (TGS), tj. síranu triglycinia $(CH_2NH_2COOH)_3H_2SO_4$, v oblasti kolem kritické teploty a vykreslete ji do grafu.
2. Změřte teplotní závislost spontánní polarizace P_s a vykreslete ji do grafu.

Úkoly pro zpracování

3. Určete kritickou teplotu T_C .
4. Vykreslete $1/\varepsilon$ a určete poměr směrnic nad a pod T_C , a srovnejte ji s teoretickou hodnotou.
5. Vykreslete teplotní závislost P_s^2 a určete konstantu A .
6. Určete Curieovu konstantu C a konstantu C_2 a srovnejte ji s hodnotami z literatury.

7. Vyjádřete graficky závislost hustoty volné energie $F - F_0$ na polarizaci P pro kritickou teplotu, teplotu blízko nad a blízko pod T_c . Určete hloubku minima hustoty volné energie na teplotě pod T_c ve srovnání se stavem bez polarizace.

Literatura:

- [1] Dekker A.J., *Fyzika pevných látek*, Academia, Praha 1966.
- [2] Jona F., Shirana G., *Segnetoelektričeskije kristaly*, rus. překlad, Mir, Moskva 1965.
- [3] Petržílka V. a kol., *Piezoelektrina a její technické použití*, ČSAV, Praha 1960.