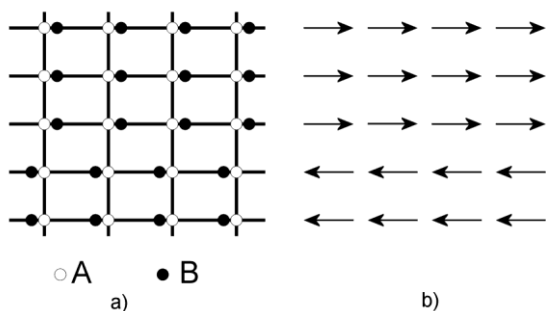


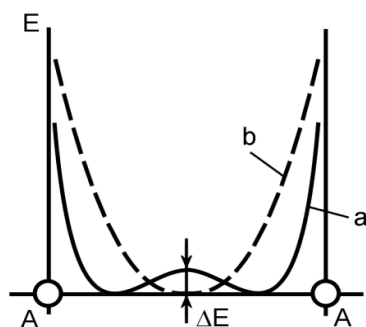
## 4. Feroelektrické vlastnosti pevných látek.

### 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.

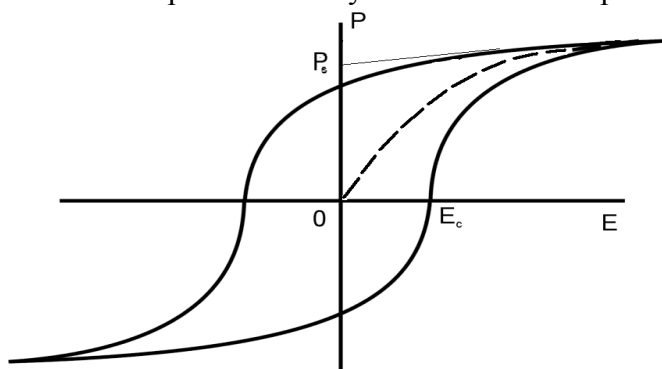


Obr. 2. Potenciální energie iontu B.

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  $\Delta E$ . 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  $\Delta E$ , 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  $\Delta E$  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  $\varepsilon$ , 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

$\Theta$  je Curieova-Weissova teplota

$\chi_a$  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:

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

Kde  $F_0$  je hustota volné 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).

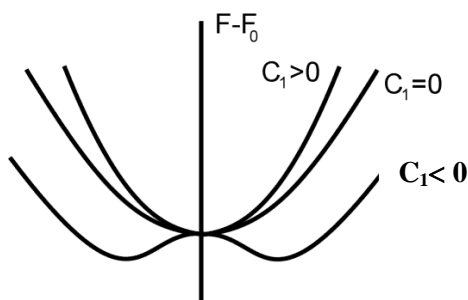
V rovnovážném stavu při dané teplotě a při nulovém vnějším elektrickém poli má volná energie minimum:  $(\partial F / \partial P)_T = 0$ :

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  $\chi_a$  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)

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

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

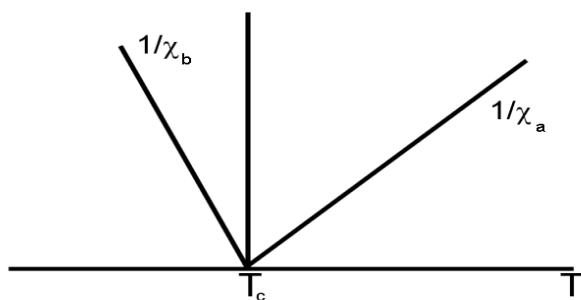
kde  $\chi_b$  je susceptibilita pro  $T < T_C$ . Členy vyšších řádů jsme zanedbali. Pro slabé vnější elektrické pole je  $P \cong P_s$  a tak lze ze vztahu (6) a (10) vypočítat

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

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  $\epsilon$ .

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

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

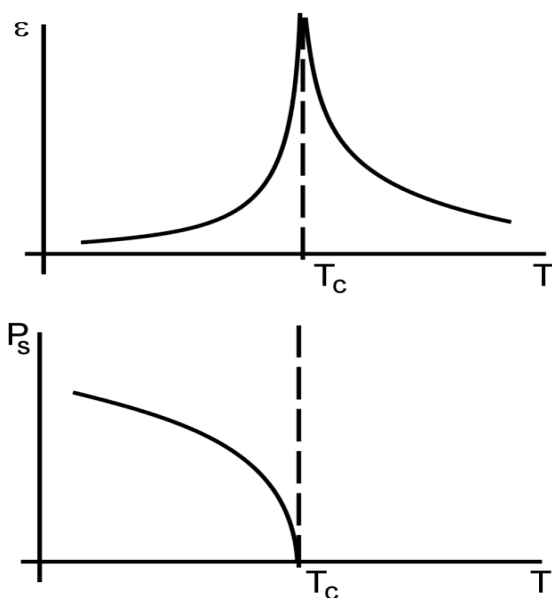
$$P_s^2 = A(T_c - T),$$

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.

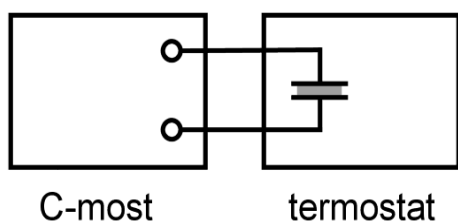


Obr. 6. Teplotní závislost permitivity a polarizace.

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

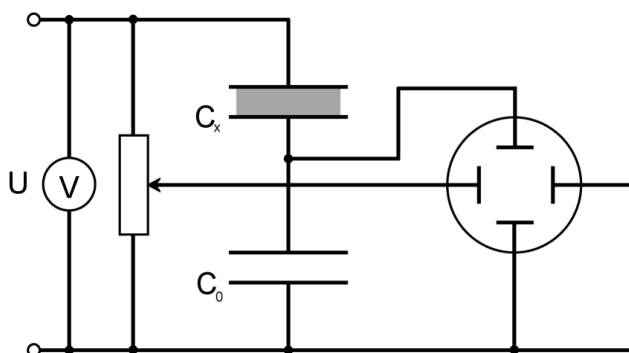
$$\varepsilon = \frac{dC_K}{\varepsilon_0 S}$$

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  $\sigma$  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  $\varepsilon$  monokrystalu triglycinsulfátu (TGS), tj. síranu triglycinia  $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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, jeden stupeň nad  $T_c$  a jeden 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.