

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ. ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Сегнетоэлектрики представляют собой класс кристаллических твердых тел, у которых существует спонтанная поляризация. Такая самопроизвольная поляризация проявляется в определенном диапазоне температур, связана с кристаллической структурой вещества и может быть разрушена при приложении внешнего электрического поля.

Температура T_c , выше которой спонтанная поляризация отсутствует, называется температурой Кюри. В этой области температур сегнетоэлектрик ведет себя как обычный диэлектрик и называется параэлектриком. При температуре ниже T_c спонтанная поляризация не разрушена и диэлектрик может быть сегнетоэлектриком. Спонтанной поляризацией, которая обозначается как P_s и зависит от температуры, обладает также класс пирозлектриков. Однако, в отличие от сегнетоэлектриков, их спонтанная поляризация не может быть повторно ориентирована электрическим полем. Вторым отличием сегнетоэлектриков от пирозлектриков является наличие доменной структуры, как у ферромагнетиков. Домены с электрическим моментом у сегнетоэлектриков могут перестраиваться под действием электрического поля. Таким образом, сегнетоэлектрики – это пирозлектрики со спонтанной поляризацией доменов, реориентирующихся под действием электрического поля.

Поляризация сегнетоэлектриков нелинейно зависит от электрического поля:

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad (2)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость вещества, $\varepsilon(E)$ – диэлектрическая проницаемость вещества (сегнетоэлектрика).

Неоднозначность зависимости $P(E)$ проявляется в наличии диэлектрического гистерезиса. Поляризация под действием электрического поля носит название индуцированной поляризации $P_{и}$. Процесс индуцированной поляризации сегнетоэлектрика имеет место так же, как в линейных диэлектриках, но, как правило, $P_s \gg P_{и}$. В связи с этим χ и ϵ для сегнетоэлектриков много больше единицы, особенно вблизи точки Кюри.

2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

В некоторых твердых и жидких веществах при определенных внешних воздействиях происходят фазовые превращения без изменения агрегатного состояния. Примером фазовых превращений могут быть переходы: сегнетоэлектрик – параэлектрик, диэлектрик – металл, парамагнетик – ферромагнетик, проводник – сверхпроводник, образование мартенсита. В окрестностях фазовых превращений структура вещества оказывается чрезвычайно податливой к внешним воздействиям: тепловым, электрическим, магнитным или механическим, причем даже малые изменения их величин вблизи фазового перехода (ФП) вызывают значительные изменения электрических, оптических, структурных и других свойств веществ. Фазовые переходы в ряде диэлектриков и полупроводников сопровождаются существенной перестройкой их электронной, фононной, дипольной и магнетонной подсистем. В кристаллах такая перестройка связана с изменением их симметрии в окрестностях ФП. С макроскопической точки зрения фаза – это физически и химически однородное состояние вещества, обладающего определенной совокупностью свойств. Микроскопической характеристикой фазы обычно считают параметр упорядочения - η . В кристаллах он является мерой отклонения от состояния с более высокой симметрией. Параметр η имеет различный физический смысл. В сегнетоэлектриках параметр порядка η соответствует степени упорядочения в системе электрических диполей, в ферромагнетиках – степени упорядочения магнитных спиновых моментов и т.д.

Различаются два вида ФП: ФП первого рода (ФП1) и ФП второго рода (ФП2). Примером ФП1 могут служить плавление и испарение. Примером ФП2 является сегнетоэлектрический переход. Для ряда сегнетоэлектриков переход может носить черты ФП1, оставаясь по своей природе ФП2.

Если при переходе вещества из одной фазы в другую наблюдается резкое, скачкообразное изменение термодинамического потенциала Φ и энтропии S , т.е. происходит освобождение или поглощение «скрытой теплоты», то такой переход по классификации Эренфеста относится к ФП1. На рис. 1 показан температурный ход термодинамического потенциала двух фаз А и В.

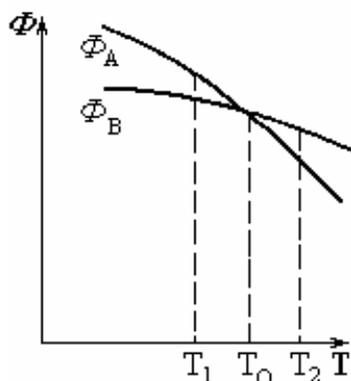


Рис. 1. Термодинамический потенциал фаз А и В в окрестностях фазового перехода

Ниже температуры T_0 энергетически выгодна и устойчива фаза В, а выше T_0 — фаза А. ФП1 обычно характеризуется температурным гистерезисом. Он выражается в том, что при охлаждении фаза А превращается в фазу В при температуре T ниже, чем T_0 . При нагревании, наоборот, фаза В переходит в фазу А при $T > T_0$. Температурным гистерезисом при фазовых переходах могут характеризоваться проводимость, поляризация, коэффициент преломления и т.д.

На рис. 2 показано изменение термодинамических параметров вещества, таких как энтропия, объем, удельная теплопроводность при постоянном давлении C_p и коэффициент термического расширения α_p и коэффициент термического

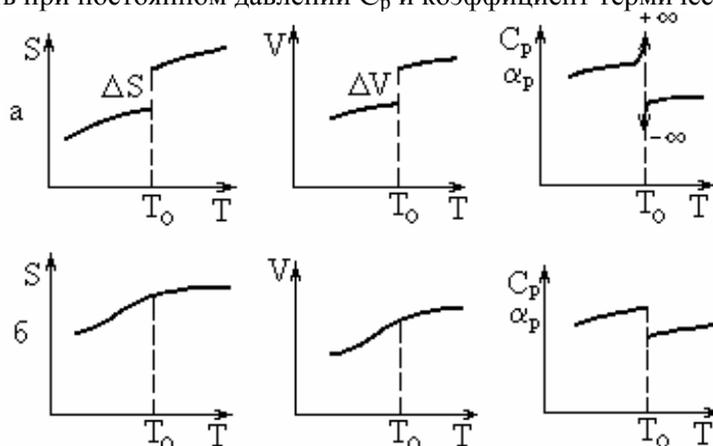


Рис. 2. Изменение термодинамических параметров вещества в окрестностях ФП1 (а) и ФП2 (б)

расширения α_p , для фазовых переходов первого (а) и второго (б) рода. При ФП1 вблизи перехода ΔS и ΔV изменяются скачком, а при ФП2 эти параметры изменяются плавно. Первые производные энтропии и объема по температуре при постоянном давлении

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

при ФП1 испытывают бесконечный разрыв, а при ФП2 - скачок.

Термодинамической теорией, позволяющей количественно описать изменение свойств вещества в окрестностях ФП2, а также ФП1 с малыми скачками энтропии, близких к ФП2, является теория Ландау. Параметр порядка в теории Ландау связывается с симметрией кристалла, в одной из фаз (высокотемпературной) система неупорядочена и $\eta = 0$, в упорядоченной фазе $\eta \neq 0$. Термодинамический потенциал системы раскладывается в ряд по параметру η :

$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots$, (3)
 где $\Phi_0(T)$ – не зависящая от η часть свободной энергии, а коэффициенты A, B, \dots могут зависеть от температуры.

Конкретный вид функции $\Phi(T, \eta)$ зависит от физического смысла параметра η . Для нас это параметр, характеризующий спонтанную поляризацию P_s или упорядочение по этому параметру. Рассмотрим феноменологическую термодинамическую теорию сегнетоэлектриков Гинзбурга – Девоншира.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Основное уравнение термодинамики в применении к сегнетоэлектрикам имеет вид:

$$dU = TdS - pdV + PE, \quad (4)$$

где dU – изменение внутренней энергии, T, p, V – термодинамические параметры (температура, давление и объем), S – энтропия, P – поляризация, E – электрическое поле.

В феноменологической теории сегнетоэлектриков чаще пользуются полным термодинамическим потенциалом

$$\Phi = U - TS + pV - PE, \quad (5)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp - P_i E_i, \quad (6)$$

P_i, E_i - компоненты векторов \vec{P} и \vec{E} ($i=1,2,3$).

Из уравнения (6) $P_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_i}$, (7)

$$\chi_i = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E_i^2} \quad (8)$$

при постоянных температуре и давлении. Переход вещества в сегнетоэлектрическое состояние является фазовым переходом.

При этом различные сегнетоэлектрики могут обладать фазовым переходом I рода или II рода (ФП1, ФП2).

Напомним, что ФП1 называется такой фазовый переход, при котором первые производные полного термодинамического потенциала $\frac{\partial\Phi}{\partial\chi_i}$ испытывают скачки. Фазовым переходом второго

рода называют такой, при котором все $\frac{\partial\Phi}{\partial\chi_i}$ непрерывны, а $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\chi_i^2}$

испытывают скачок.

Для нас, с точки зрения изменения электрических величин, к сегнетоэлектрикам с фазовым переходом первого рода относятся те, которые испытывают скачки поляризации

$$P_i = - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial E_i} \right)_{T,p}, \quad (9)$$

а к сегнетоэлектрикам с фазовым переходом второго рода, те, у которых скачком изменяется диэлектрическая восприимчивость

$$\chi_i = - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial E_i^2} \right)_{p,T}. \quad (10)$$

Рассмотрим теорию фазовых переходов II рода Ландау, в применении к сегнетоэлектрикам ее развили В.Л. Гинзбург и А.Ф. Девоншир.

Будем называть сегнетоэлектрическую фазу при $T < T_c$ – упорядоченной, а параэлектрическую фазу, устойчивую при $T > T_c$, – неупорядоченной. Выше точки перехода параметр упорядочения равен нулю, ниже – он достигает максимального значения. В качестве параметра упорядочения для сегнетоэлектрических фазовых переходов В.Л. Гинзбург ввел величину квадрата спонтанной поляризации P_s^2 . Полный термодинамический потенциал Φ теперь является функцией спонтанной поляризации P_s . Раскла-

дывая выражение для свободной энергии в ряд и учитывая члены, зависящие от поляризации и механической деформации, можно рассмотреть условия устойчивости системы при минимизации ее свободной энергии.

Для одномерного случая симметричного кристалла возможны только две ориентации спонтанной поляризации $\pm P_s$. Поскольку оба направления P_s равноправны, то в разложении свободной энергии будут присутствовать члены только с четными степенями:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \dots \quad (11)$$

где Φ_0 – свободная энергия в параэлектрической фазе, P – поляризация, α, β, γ – коэффициенты разложения.

Так как из (6) $E = \frac{\partial \Phi}{\partial P}$ и условие минимума $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0$;

$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0$, то находим:

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5, \quad (12)$$

$$\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 > 0. \quad (13)$$

Если внешнее поле $E = 0$, то (12) и (13) имеют вид:

$$\alpha P_s + \beta P_s^3 + \gamma P_s^5 = 0, \quad (14)$$

$$\alpha + 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4 > 0. \quad (15)$$

При $T > T_c$ фаза находится в устойчивом параэлектрическом состоянии, и из решения уравнений (14) и (15) следует, что

при $P_s = 0 \quad \alpha > 0. \quad (16)$

Ниже точки Кюри, когда $T < T_c$ и существует сегнетоэлектрическая фаза, $P_s \neq 0$. Тогда из тех же уравнений следует, что при сохранении членов только до четвертого порядка:

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{3\beta} \text{ и } \alpha < 0. \quad (17)$$

Если α изменяется непрерывным образом от $\alpha > 0$ до $\alpha < 0$ при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу, то при $T = T_c$ $\alpha_{T_c} = 0$. Вблизи перехода можно принять

$$\alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial T} (T - T_c) = \alpha'_{T_c} (T - T_c). \quad (18)$$

Отсюда
$$P_s^2 = \frac{\alpha'_{T_c}}{3\beta} (T - T_c). \quad (19)$$

α и β являются параметрами спонтанной поляризации.

Зависимость для сегнетоэлектрического перехода II рода приведена на рис. 3а.

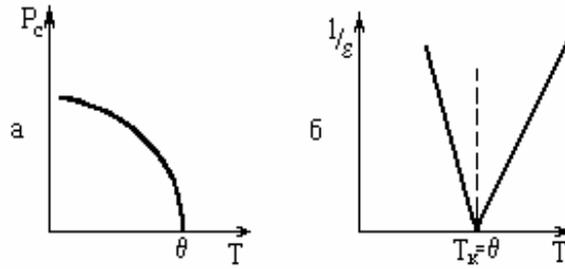


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации (а) и обратной диэлектрической проницаемости (б) в сегнетоэлектриках с ФП2

При $T > T_c$, т.е. в области параэлектрической фазы и слабых полях, выполняется зависимость $E = \alpha P$. Членом P_s^3 в случае слабых полей пренебрегаем. Диэлектрическая восприимчивость

$$\chi_+ = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha'_{T_c} (T - T_c)} = \frac{C}{(T - T_c)}. \quad (20)$$

Уравнение (20) для $T > T_c$ представляет собой закон Кюри – Вейсса, а коэффициент α равен обратной диэлектрической проницаемости.

При $T < T_c$

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (21)$$

Учитывая, что $P = P_s + P_{\text{инд}}$, при приложении внешнего поля $P = 2P_{\text{инд}}$.

$$E = -2\alpha P_{\text{инд}}, \text{ т.к. } \alpha < 0.$$

Для $T < T_c$ в слабых внешних полях, когда $P_s > P_{\text{инд}}$, т.к.

$$\chi = -\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^2}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right),$$

$$\chi_- = -\frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2\alpha'_{T_c}(T - T_c)} = \frac{C'}{(T - T_c)}. \quad (22)$$

Таким образом, зависимость для областей $T < T_c$ и $T > T_c$ имеет разные наклоны, отличающиеся в два раза:

$$\frac{\chi_+}{\chi_-} = -2. \quad (23)$$

Это закон «двойки» (рис. 3б).

4. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТИТАНАТЕ БАРИЯ

На практике для сегнетоэлектриков с фазовым переходом температурная зависимость диэлектрической проницаемости описывается законом Кюри – Вейсса

$$\varepsilon = \frac{C}{(T - T_c)}, \quad (24)$$

где $C = \frac{1}{\alpha'_{T_c}}$ – постоянная Кюри.

T_c – температура Кюри – Вейсса, при которой происходит фазовый переход, а α – меняет знак.

Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости для ФП2 приведена на рис. 3б.

Свойства сегнетоэлектриков с ФП1, близким к ФП2 могут быть описаны аналогично свойствам сегнетоэлектриков с ФП2 с

помощью термодинамической теории. В соответствии с этим сегнетоэлектрики с ФП1 в области температуры ФП обладают неустойчивостью и петлей диэлектрического гистерезиса. Закон Кюри – Вейсса имеет такой же аналитический вид (20), однако проявляет особенности. Если для ФП2 переход происходит при $T = T_c$

и $\alpha = 0$, то для ФП1 $\alpha \neq 0$, а имеет значение $\alpha = \frac{3\beta^2}{16\gamma}$, где $\gamma > 0$.

Отсюда следует, что T'_c в случае ФП1 будет больше, чем T_c . Спонтанная поляризованность при $T = T'_c$ возникает скачком.

Величина этого скачка $\Delta P_s^2 = \frac{3\beta}{4\gamma}$. Скачком при T'_c изменяется и

величина ε , которая в точке ФП1 имеет вполне определенное, не бесконечное, как при ФП2, а максимальное значение, равное $\frac{16\gamma}{3\beta^2}$. На рис. 4 показаны температурные зависимости P_s и ε в

сегнетоэлектриках с ФП1. Точка Кюри характеризует температуру фазового перехода сегнетоэлектриков 1 рода. Температура Кюри – Вейсса, $T_0 = T_c$, показывает смещение температуры ФП1 по сравнению с ФП2.

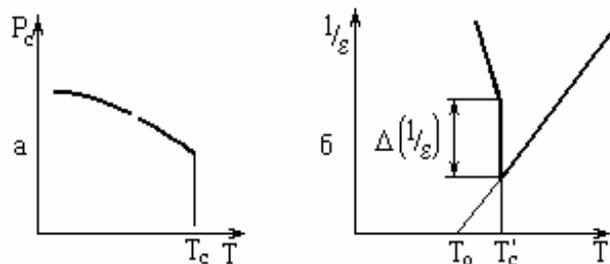


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации (а) и обратной диэлектрической проницаемости (б) в сегнетоэлектриках с ФП2. T'_c – точка Кюри, T_c – температура Кюри – Вейсса

Наиболее типичным представителем сегнетоэлектриков с ФП1 является титанат бария (BaTiO_3). Обычно его получают в виде мелкозернистого поликристалла-керамики спеканием при $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ карбоната бария BaCO_3 и диоксида титана TiO_2 :

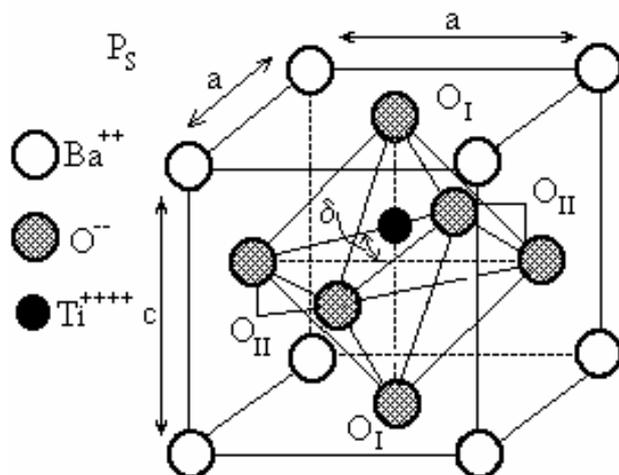
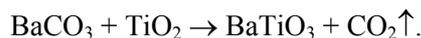


Рис. 5. Кристаллическая структура BaTiO_3 (структура перовскита) при комнатной температуре.

Титанат бария при комнатной температуре имеет поликристаллическую структуру перовскита, в которой атомы кислорода образуют октаэдр, в центре которого находится атом титана (рис. 5). Смещение ионов Ti , O_I и O_{II} по оси Z соответственно на $0,014c$, $-0,023c$ и $-0,04c$ является причиной возникновения спонтанной поляризации $P_s \approx 0,25 \text{ Кл/м}^2$. На рис. 6 приведены температурная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$, а также ход зависимости $1/\epsilon(T)$ и изменение кристаллической структуры при тепловом переходе из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу. Следует обратить внимание, что каждый структурный переход сопровождается фазовым переходом в точке Кюри $T'_c = 400^\circ\text{C}$. Для чистого BaTiO_3 температура T_c на 12° ниже. Постоянная

чистого BaTiO_3 температура T_c на 12° ниже. Постоянная Кюри – Вейсса для титаната бария - $C = 1,2 \cdot 10^5 \text{ K}$, а величина $\epsilon_{\text{max}} = 10^5$.

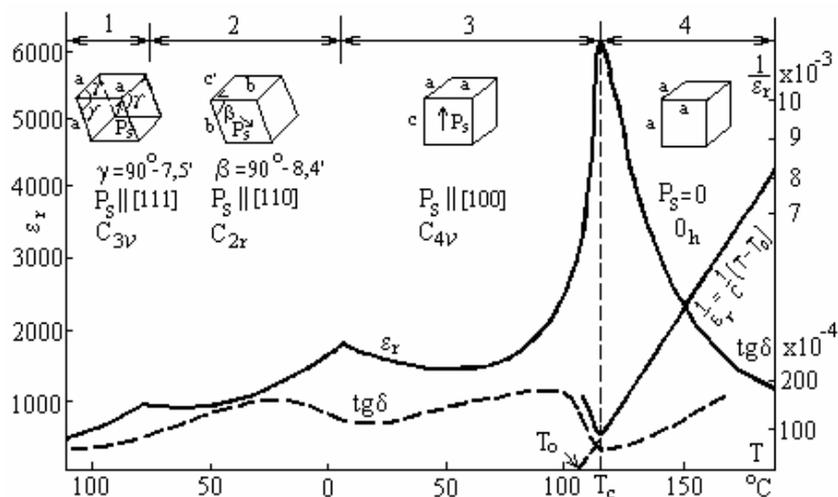


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ керамики BaTiO_3 . T_c – точка Кюри, T_o – температура Кюри – Вейсса, 2 – ромбическая фаза, 1 – ромбоэдрическая фаза, 3 – тетрагональная фаза, 4 – кубическая фаза

Значения констант некоторых сегнетоэлектриков с ФП1 для закона Кюри – Вейсса приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы сегнетоэлектриков [2]

Кристалл	$C, 10^4, \text{ K}$	$T_c, \text{ K}$	$T_o, \text{ K}$
BaTiO_3	17	381	370
KNbO_3	27	689	623
PbTiO_3	11	769	693
KH_2PO_4	0,3	123	123

ЗАДАНИЕ

1. Для керамического образца титаната бария BaTiO_3 (диаметр 8,7 мм, толщина 1,3 мм) получить зависимость диэлектрической проницаемости ε от температуры.
2. По экспериментальной зависимости $\varepsilon(T)$ построить температурную зависимость обратной диэлектрической проницаемости.
3. Сравнить наклоны $\varepsilon^{-1}(T)$ в области сегнето- и параэлектрических фаз для $T < T'_c$ и $T > T'_c$.
4. Определить T'_c , T_0 и C для BaTiO_3 . Сравнить полученные в эксперименте величины с приведенными в табл. 1.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследования зависимости $\varepsilon(T)$ используется схема, позволяющая измерять емкость C_0 сегнетоэлектрика (Рис. 7). Согласно формуле для геометрической емкости плоского конденсатора диэлектрическая проницаемость ε выражается как:

$$\varepsilon = \frac{C_0 d}{\varepsilon_0 S} = \frac{4C_0 d}{\varepsilon_0 \pi D^2}, \quad (26)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $d = 1,3$ мм, $D = 8,7$ мм. – соответственно толщина и диаметр образца.

Для определения C_0 для каждой температуры необходимо определить величины R_c по измеренным величинам U , U_0 . На рис. 7: C_0 – образец BaTiO_3 , сопротивление которого $R_c = \frac{1}{\omega C_0}$.

Напряжение на резисторе R определяется из выражения:

$$U = U_0 \frac{R}{R + R_c}, \quad (27)$$

где U_0 – напряжение на выходе генератора, а R_c – емкостное сопротивление сегнетоэлектрического конденсатора. Так как $R_c \gg R = 500 \text{ Ом}$, то

$$U = U_0 R \omega C_0. \quad (28)$$

Измерив зависимость $U(T)$, из (25) и (28) можно найти $\epsilon(T)$.

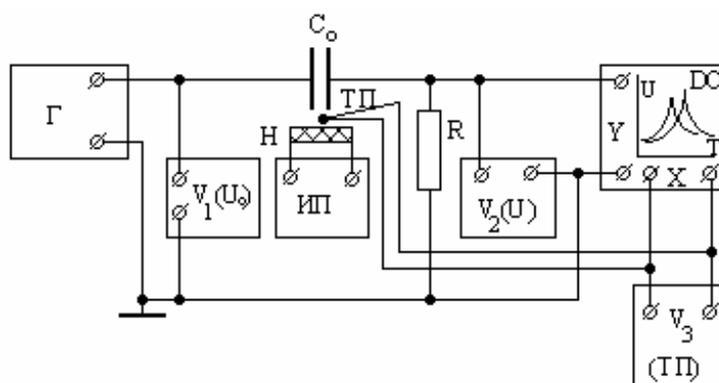


Рис. 7. Схема установки:

- Г – генератор сигнала (ГЗ-118),
- V_1 – вольтметр (РВ7-32) для измерения выходного сигнала генератора (U_0),
- V_2 – вольтметр (ВЗ-48) для регистрации напряжения на измерительном резисторе (U),
- $R = 500 \text{ Ом}$,
- V_3 – вольтметр (Щ-300) для измерения ЭДС термопары,
- DC – двухкоординатный самописец-потенциометр,
- Н – нагреватель,
- ИП – источник питания нагревателя,
- C_0 – образец BaTiO_3

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить приборы и прогреть их течение 10 мин.
2. На генераторе установить частоту $f = 1$ кГц, напряжение $U_0 = 6,5$ В (контроль напряжения по вольтметру V_1).
3. Пределы:
ВЗ-48А – 100 mV,
Щ-300 – 10 mV.
Самописец: X – 0,1 mV/cm,
Y – 50 mV/cm.

Нуль самописца по оси «X» выведен за пределы шкалы влево (потенциометром «Установка нуля») так, чтобы начало отсчета соответствовало ~ 2 mV.

4. Включить ИП нагревателя и установить напряжение, подаваемое на нагреватель, – 20 В ($I \approx 1$ А). В процессе нагрева, когда ЭДС термопары станет $V = 2$ mV (по Щ-300), установить перо самописца на начало отсчета по оси X.

5. Продолжать нагрев и записать кривую $U(T)$ до $V_T \approx 5,5$ mV.

6. Выключить нагреватель и записать зависимость $U(T)$ при остывании образца.

7. После окончания работы убрать напряжение на генераторе и выключить все приборы.

8. Пользуясь графиком $V_T(T)$ термопары (см. п.10), нанести значения температуры на ось «X».

Произвести масштабирование оси «Y» в единицах ε по формулам (25) и (28), учитывая, что $\omega = 2\pi f$, а отклонению стрелки вольтметра ВЗ-48А на всю шкалу (100 мВ) соответствует сигнал 1 В на выходе вольтметра или отклонению в 20 см по входу «Y» самописца.

9. Построить зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$.

10. Уравнение расчета температуры:

$$T = T_k + bx,$$

где T_k – комнатная температура, $b = 24^\circ\text{C}/\text{мВ}$ – обратная величина ЭДС термопары медь-константан, x – показания вольтметра термопары V_3 в мВ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие диэлектрики составляют класс сегнетоэлектриков?
2. Как изменяется поляризация с изменением электрического поля для сегнетоэлектриков?
3. Что выражает зависимость Кюри – Вейсса?
4. В чем различие фазовых переходов первого и второго рода?
5. Чем отличается спонтанная поляризация от индуцированной?
6. Почему и в каких структурах возможна спонтанная поляризация?

ЛИТЕРАТУРА

1. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 471с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 790 с.
3. Окадзаки К. Пособие по электротехническим материалам. М.: Энергия, 1979. 431 с.
4. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 286 с.