

Landauova teorija faznih prehodov v feroelektrikih

FIZIKA KONDENZIRANE SNOVI

Boštjan Mavrič
Ljubljana, 9. maj 2012

1 Naloga

S pomočjo Landauove teorije faznih prehodov izračunaj temperaturno odvisnost polarizacije in dielektrično konstanto za prehode drugega reda.

2 Rešitev

Landauova teorija predpostavlja, da lahko prosto energijo sistema v bližini točke prehoda razvijemo po ureditvenem parametru, tj. neki količini, ki ima nad točko prehoda vrednost 0, pod točko prehoda pa zavzame neko od nič različno vrednost. Ker se ukvarjamo s feroelektrikom, je naravna izbira ureditvenega parametra polarizacija \mathbf{P} . Da si obravnavo poenostavimo, predpostavimo, da imamo opravka z dolgo ravno palico, električno polje \mathbf{E} , pa je usmerjeno vzdolž njene osi, vzporedno s polarizacijo, tako da je problem enodimenzionalen. Prosto energijo feroelektrika v električnem polju potem zapišemo kot

$$F(p, T, P) = F_0 - VEP + g_1P + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{3}g_3P^3 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \dots \quad (1)$$

Ravnovesno vrednost polarizacije P_s dobimo iz minimuma proste energije

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P_s} = 0 \quad \text{in} \quad \left. \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right|_{P_s} > 0. \quad (2)$$

Pogoj za minimum proste energije je torej

$$(\alpha E + g_1) + g_2P + g_3P^2 + g_4P^3 + \dots = 0 \quad (3)$$

Poskusimo določiti vrednosti nekaj koeficientov v zgornjem razvoju. Takoj opazimo, da ima enačba rešitev $P = 0$ samo, če je $\alpha E + g_1 = 0$. Takšno rešitev želimo, saj opazujemo fazni prehod feroelektrika, zato v razvoju proste energije (1) opustimo člene linearne v polarizaciji.

Ker želimo, da se pri temperaturi prehoda T_0 točka $P = 0$ spremeniti iz lokalnega minimuma v lokalni maksimum, se mora pri temperaturi T_0 spremeniti predznak člena g_2 . Predpostavimo lahko, da je člen $g_2 = \gamma(T - T_0)$, $\gamma > 0$.

Želimo še, da je stanje s $P = 0$ ravnovesno tudi pri temperaturi prehoda. Iz analize vemo, da ima odvedljiva funkcija v točki x_0 minimum, če za neko liho število n velja, da so vsi odvodi $f^{(k)}(x_0) = 0 \quad \forall \quad k \leq n$ in je $f^{(n+1)}(x) > 0$. Da to dosežemo, mora pri temperaturi T_0 veljati $g_3 = 0$ in $g_4 > 0$. Temu pogoju lahko zadostimo na dva načina. Lahko je pri $T = T_0$ koeficient g_3 enak nič, ker je takšna njegova temperaturna odvisnost, lahko pa je enak nič zaradi simetrijskih lastnosti obravnavanega kristala. V nadaljevanju bomo obravnavali le primer kristala, ki je invarianten na inverzijo prostora, kar pomeni, da v razvoju proste energije (1) lihe potence P ne nastopajo.

2.1 Prehod drugega reda

Za obravnavo prehoda drugega reda je dovolj, da vzamemo razvoj proste energije le do četrtega reda

$$F = \frac{1}{2}\gamma(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4, \quad (4)$$

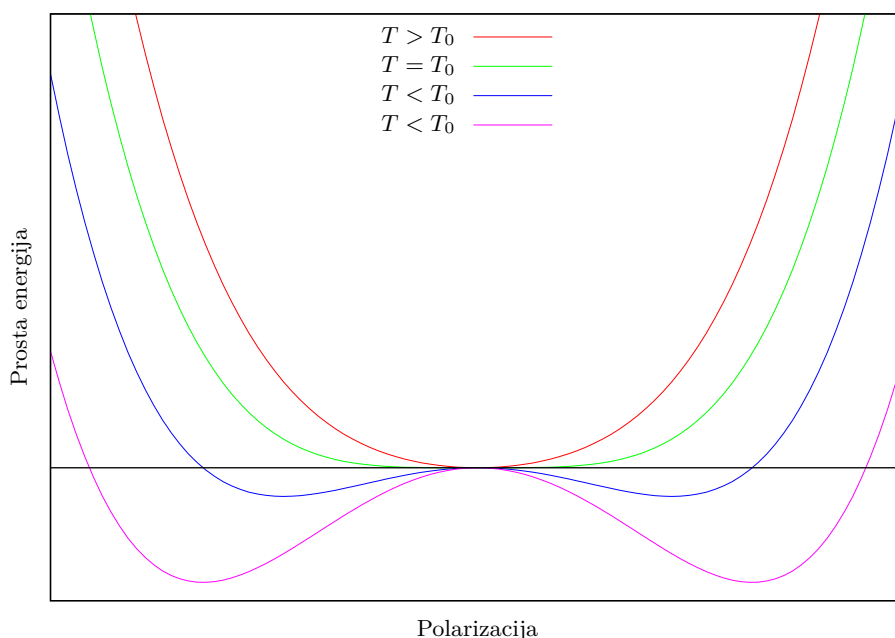
iz česar dobimo pogoj za ravnovesno polarizacijo P_s

$$P_s \left(\gamma(T - T_0) + g_4P_s^2 \right) = 0. \quad (5)$$

Enačba ima dve rešitvi. Če je $T > T_0$ je edina realna rešitev $P_s = 0$, če pa je $T \leq T_0$, potem postane realna tudi rešitev

$$P_s = \pm \sqrt{\frac{\gamma}{g_4}} \sqrt{T_0 - T}. \quad (6)$$

Vidimo, da je v tem primeru T_0 kar enak kritični temperaturi.



Slika 1: Odvisnost proste energije feroelektrika pri faznem prehodu drugega reda.

Za takšen kristal lahko enostavno izračunamo njegovo električno susceptibilnost

$$\chi_e = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial P}{\partial E}. \quad (7)$$

V ta namen prosto energijo razvijemo do četrtega reda in vanjo vključimo še vpliv zunanje polja. Tako dobimo pogoj za ravnovesje

$$-VE + \gamma(T - T_0)P + g_4P^3 = 0. \quad (8)$$

Odvod polarizacije po polju, ki ga potrebujemo pri računanju dielektrične konstante dobimo z odvajanjem zgornje enačbe (8) po E

$$-V + \gamma(T - T_0) \frac{\partial P}{\partial E} + 3g_4P^2 \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad (9)$$

iz česar izrazimo $\partial P/\partial E$, ki ga vstavimo v definicijo susceptibilnosti (7). Tako dobimo izraz za susceptibilnost

$$\chi_e = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{V}{\gamma(T - T_0) + 3g_4 P^2}. \quad (10)$$

V izrazu nam je ostala polarizacija. Znebiti se je tako, da predpostavimo, da se ravnovesna polarizacija zaradi zunanje polja le malo spremeni in lahko uporabimo kar izraz za ravnovesno vrednost brez zunanje polja (6). Tako dobimo končni rezultat

$$\chi_e(T > T_C) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{V}{\gamma(T - T_0)}, \quad (11)$$

$$\chi_e(T < T_C) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{V}{2\gamma(T_0 - T)}. \quad (12)$$

2.2 Prehod prvega reda

Prehod prvega reda lahko v Landauovi teoriji obravnavamo na več načinov. Takšen prehod dobimo, če opustimo zahtevo $g_3 = 0$, vendar pa s tem izgubimo simetrijo v rešitvah. To simetrijo ohranimo če predpostavimo, da je koeficient $g_4 < 0$. V tem primeru moramo prosto energijo razviti do šestega reda in zahtevati $g_6 > 0$. Pogoji za ravnovesje tako postane

$$P_s \left(\gamma(T - T_0) + g_4 P_s^2 + g_6 P_s^4 \right) = 0. \quad (13)$$

Poleg trivialne rešitve $P_s = 0$ imamo še rešitvi

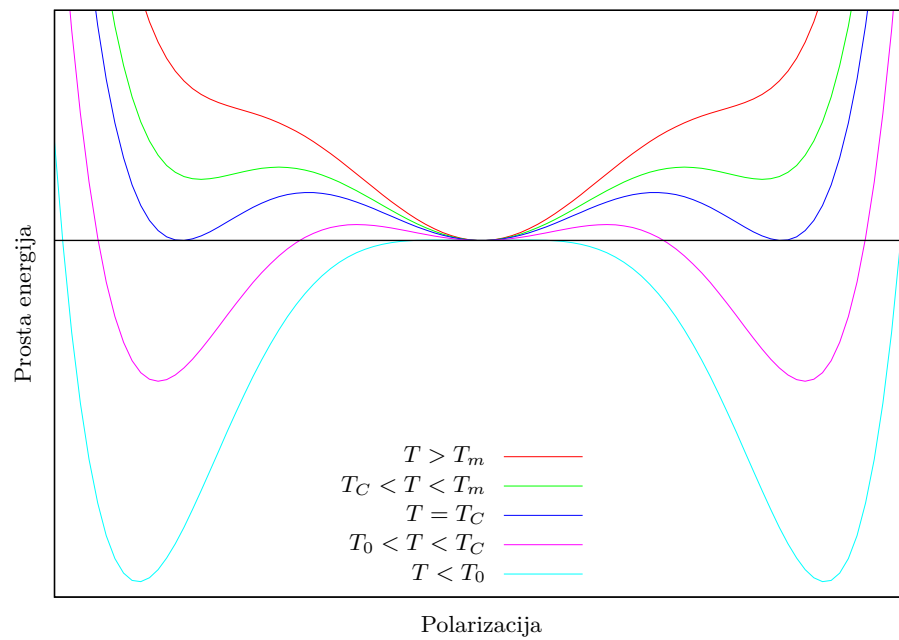
$$P_{s\pm}^2 = \frac{-g_4 \pm \sqrt{g_4^2 - 4g_6\gamma(T - T_0)}}{2g_6}. \quad (14)$$

Ker iščemo minimum proste energije, izberemo rešitev s predznakom $+$, saj se izkaže da rešitev s predznakom $-$ predstavlja lokalni maksimum. Lokalni minimum se v pri polarizaciji P_{s+} pojavi, ko postane $g_4^2 - 4g_6\gamma(T - T_0) > 0$, kar se zgodi pri temperaturi

$$T_m = T_0 + \frac{g_4^2}{4g_6\gamma}. \quad (15)$$

Ker moramo, da dobimo vrednost polarizacije, izraz (14) še koreniti, mora biti vrednost števca večja od 0. Težave s tem pogojem ima le rešitev P_{s-} , kar omeji njen obstoj na temperature večje od T_0 .

Vidimo, da imamo nad temperaturo T_m en globalni minimum pri $P = 0$. Ko je temperatura v območju $T_C < T < T_m$ se pojavita dva lokalna minimuma. Globalni minimum je še vedno v $P = 0$, metastabilno pa je stanje s $P = P_{s+}$. Če temperaturo še naprej nižamo dosežemo temperaturo prehoda T_C , ko je prosta energija v obeh minimumih enaka. Če je temperatura na intervalu $T_0 < T < T_C$, se vlogi stanj zamenjata in postane metastabilno stanje s $P = 0$; ko pa temperatura pade pod T_0 ostane stabilno le stanje $P = P_{s+}$, pri $P = 0$ pa se pojavi lokalni maksimum.



Slika 2: Odvisnost proste energije feroelektrika pri faznem prehodu prvega reda.