Landauova teorija faznih prehodov v feroelektrikih

Stanko Manojlovič, 28030341
Mentor: doc.dr. Tomaž Rejec

Fazne prehode smo pri termodinamki ločili na dva reda. Fazni prehod prve stopnje ima nezveznost v odvodu proste energije. Opazen je tudi po latentni toploti. Pri določeni temperaturi bomo dovajali toploto a se temperatura ne bo spreminjala . Fazni prehod druge stopnje pa ima nezveznost v drugem odvodu. Pri teh ne opazimo lastnosti latentne toplote.

Prosta energija je količina dela (mehanskega ali drugo), ki jo lahko dobimo iz sistema.

Feroelektriki, ki imajo fazni prehod prve stopnje (iz feroelektričnega v paraelektrično stanje), so prepoznavni po nezveznosti v saturaciji polarizacije v odvisnosti od temperature. Prehod drugega reda pa je opazen, ko prehajamo iz normalnega v superprevodno stanje oz. prehod iz feromagnetnega v paramagnetno stanje.

Zapisati moramo prosto energijo za feroelektrik v odvisnosti od polarizacije. Obrnemo se Landauovo prosto energijo in jo razvijemo po Taylorju

$$F(P;T,E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \cdots \qquad (1.1)$$

kjer so g_n koeficienti, ki so odvisni od temperature, torej $g_n(T)$. Vrsta ne vsebuje lihih potenc, saj predpostavimo, da je kristal centro simetričen. Vseeno obstajajo nekateri kristali, pri katerih moramo upoštevati tudi lihe potence (the kristalov ni v Kittlu).

Minimalno vrednost v termičnem ravnosvesju, poiščemo preko prvega odvoda proste energije po polarizaciji

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = -E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \cdots \qquad (1.2)$$

Za lažjo predstavo in orientacijo, predvidimo od zdaj naprej, da imamo dolgo ravno palico in električno polje E v smeri palice.

Za feroelektrično stanje moramo predvideti, da koeficient g_2 (T) (1.1) ima vrednost nič pri temperaturi T_0 . Zapišemo :

$$g_2 = \gamma(T - T_0) \qquad (1.3)$$

Kjer je γ je pozitivna konstanta in T_0 je lahko enak al nižji od temperature faznega prehoda. Če je g_2 majhno pozitivno število pomeni da je kristalna mreža mehka in blizu nestabilnosti. Spremembe g_2 lahko prepišemo kot temperaturni učinki (raztezki) in drugi pojavi na mreži

Prehod drugega reda

V primerih, ko je g_4 (1.1), pozitivno število, nam g_6 ne povzroči sprememb in je lahko ga lahko zanemarimo (g_6), prav tako smo predpostavili da nimamo zunanjega električnega polja. Enačba 1.2 se prepiše v

$$\gamma(T-T_0)P_s + g_4 P_s^3 = 0 \tag{1.4}$$

Pogoju bo zadoščeno v primeru, ko je $P_s = 0$ ali pa, ko je $P_s^2 = (\gamma / g_4)(T_0 - T)$.

Za $T \geq T_0$ je edini realni koren pri $\boxed{P_s = 0}$, ker sta γ in g_4 pozitivni števili. Iz tega sledi, da je T_0 Curieva temperatura.

V primeru, ko pa je $T < T_0$ je minimalna vrednost Landauove proste energije pri

$$\boxed{|P_s| = \sqrt{\frac{\gamma}{g_4}}\sqrt{T_0 - T}}$$

Prehod prvega reda

Prehod je prvega reda v primeru ko je g_4 v enačbi 1.1 negativen. V tem primeru bomo obdržali g_6 in ga postavili na pozitivno vrednost. S tem bomo omejili, da nam prosta energije na pobegne v minus neskončno.

Ravnovesno stanje za $E = 0$, za enačbo 1.2 je

$$\gamma(T-T_0)P_s - |g_4| P_s^3 + g_6 P_s^5 = 0 \tag{1.5}$$

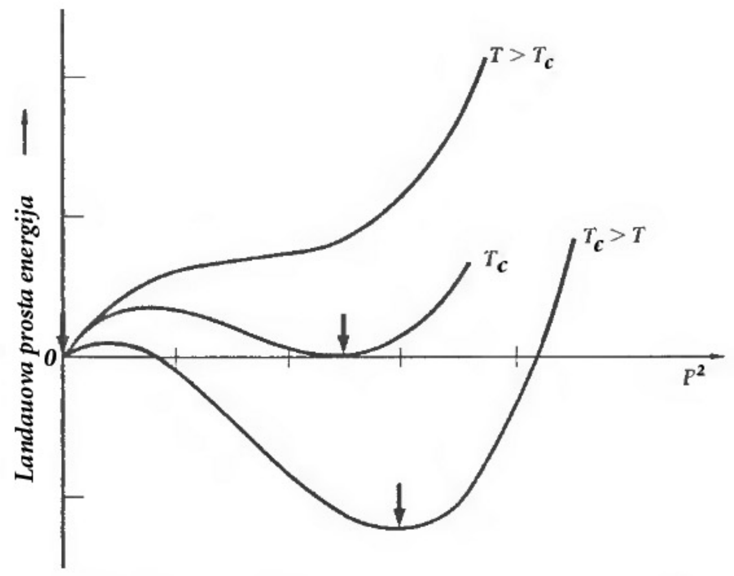
Pogoj je zadoščen ponovno pri $\boxed{P_s = 0}$ ali

$$\gamma(T-T_0) - |g_4| P_s^2 + g_6 P_s^4 = 0 \tag{1.6}$$

V temperaturi prehoda T_c sta prosti energiji feroelektrične in paralektrične faze enaki.

Vrednost proste energije pri $P_s = 0$ bo enaka vrednosti proste energije pri minimumu, ki nam ga podaja enačba 1.6. Lažje vidimo to v sliki 2.

$$\boxed{P_s^2 = \frac{g_4 \pm \sqrt{g_4^2 - 4 g_6 \gamma (T - T_0)}}{2 g_6}}$$



Slika 1: Landauova prosta energija v odvisnosti od kvadrata polarizacije. Puščice označujejo lokalne minimume funkcij.

Dielektrično konstatno lahko izračunamo iz ravnovesnega stanja polarzacije v primeru, ko imamo dodano eletrično polje E (1.2). V primerih ko smo nad T_c, člena P^4 in P^6 lahko zanemarimo. Tako dobimo $E = \gamma(T - T_0)P$, prav tako smo pretvorili $\frac{1}{\varepsilon_0} = 4\pi$ dobimo:

$$\varepsilon(T > T_c) = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{(T - T_0)}{\varepsilon_0 \gamma} \tag{1.7}$$

Dielektrično konstatno lahko izračunamo v obeh primerih, če je prehod prvega ali drugega reda. Vendar moramo v drugem redu postaviti $T_0 = T_c$, v prvem redu pa $T_0 < T_C$. Enačba 1.2 vseeno določuje T_0 a temperature prehoda je še vedno pri T_c.

Dielektrično konstanto za fazni prehod drugega reda dobimo.
Enačbo 1.2 odvajamo po E in upoštevamo za $E = \gamma(T - T_0)P$

$$-1 + \gamma(T - T_0)\frac{\partial P}{\partial E} + g_4 3P^2 \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \tag{1.8}$$

$$\varepsilon = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\partial P}{\partial E} = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0}\left[\frac{1}{\gamma(T - T_0) + 3g_4 P^2}\right] \tag{1.9}$$

Nato gledamo dva primera:

$$T > T_C; \quad P = 0; \quad \varepsilon = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \gamma (T - T_0)}$$

$$T > T_C; \quad P = \frac{\gamma}{g_4}(T_0 - T); \quad \varepsilon = 1 + \frac{1}{2\varepsilon_0 \gamma (T_0 - T)}$$

Vir: Kittel, C., *Introduction to solid state Physics*, (sedma izdaja, John Wiley and Sons, 1996)