# 13. Elektriska egenskaper i isolatorer

[HH 9, Kittel 13, (AM 27)]

Rubriken på detta kapitel kan för någon vid första åtanke verka meningslös; hur kan en icke-ledande isolator ha några som helst intressanta elektriska egenskaper? Men då glömmer man att även ett ämne med inga fria laddningsbärare kan nog t.ex. polariseras, och graden av polarisation kan ha mycket viktiga följder för hur starkt den växelverkar med yttre världen. T.ex. är både rent vatten och de flesta organiska ämnen s.g.s. ickeledande, men kan uppvisa stark polarisation som bestämmer flera av deras egenskaper och deras inbördes växelverkan.



#### 13.1. Dielektriska material

Dielektriska material är elektriska isolatorer vars respons till ett svagt statiskt eller långsamt oskillerande elfält ges av

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \tag{1}$$

där  $\mathbf{P}$  är den elektriska polarisationen (dipolmoment per enhetsvolym) och  $\mathbf{E}$  det makroskopiska elfältet inom materialet.

 $\chi$  är den statiska suskeptibiliteten och är alltid positiv i dielektriska material. Oftast har den värden kring 1. I det allmänna fallet kan den vara en tensor, så att **P** och **E** inte är parallella, men i t.ex. kubiska kristaller är den alltid en skalär. Vi behandlar bara det skalära fallet.

Den relativa permittiviteten (dielektriska konstanten)  $\varepsilon$  beror på suskeptibiliteten som

$$\chi = \varepsilon - 1 \tag{2}$$

2

Polarisationen  $\mathbf{P}$  kan förstås vara en summa över enskilda atomers dipolmoment,

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i \tag{3}$$

och dipolmomentet kan igen antas vara proportionellt mot elfältet vid varje atom,

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \tag{4}$$

där  $\alpha$  är **polarisabiliteten** hos atomen.

Ifall vi antar att  $\alpha$  inte ändras mycket då enskilda atomer kombineras till ett fast ämne, kan man kombinera dessa två ekvationer och får

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \mathbf{E}_{L_i} \tag{5}$$

3

Х

där  $\mathbf{E}_{L_i}$  är det *lokala* elfältet vid varje atom.

För att härleda suskeptibiliteten måste man alltså kunna härleda det mikroskopiska elfältet  $\mathbf{E}_{L_i}$  från det makroskopiska  $\mathbf{E}$ . Det enklaste fallet är en atom med kubisk symmetri i en kristall med

punktlika tidsoberoende dipolmoment. Då är det lokala fältet samma för alla atomer,

$$\mathbf{E}_L = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \tag{6}$$

vilket är känt som Lorentz-förhållandet.

Kravet på ett kubiskt material kan verka ganska restriktivt, men i själva verket gäller detta också för alla icke-ordnade ämnen, dvs. amorfa ämnen, vätskor och gaser.

Om vi nu sätter in detta i ekv. (5) och använder ekv. (3) får vi

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \right)$$
(7)

$$= \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}\right) \sum_{i=1}^N \alpha_i \tag{8}$$

$$= \left(\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0(\varepsilon-1)} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}\right) \sum_{i=1}^N \alpha_i \tag{9}$$

4

X

där vi nu kan dividera bort  ${f P}$  och får då

$$1 = \left(\frac{1}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\right) \sum_{i=1}^N \alpha_i$$
 (10)

$$\iff 1 = \left(\frac{3+\varepsilon-1}{3\varepsilon_0(\varepsilon-1)}\right) \sum_{i=1}^N \alpha_i \tag{11}$$

$$\iff \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \alpha_i$$
(12)

och om vi ännu använder oss av  $\chi = \varepsilon - 1$  kan vi ännu skriva

$$\frac{\chi}{\chi+3} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \alpha_i$$
(13)

vilket är känt som Clausius-Mossotti - förhållandet.

Nu är följande fråga hur man kan bestämma den atomära polarisabiliteten  $\alpha$  - om man kan bestämma den, kan man ur ekv. (13) genast bestämma den makroskopiska polarisabiliteten i en massa ämnen.

$$\blacktriangleleft \blacklozenge \diamond \triangleright \flat \flat \times 5$$

Vi betraktar denna fråga ur två olika synvinklar.

Fasta tillståndets fysik, Kai Nordlund 2017

Х

◀◀ ◀ ◇ |

6

### 13.1.1. Sfärisk modell av atomär polarisation

[HH 9.1.2. Se också elektrodynamik-böcker typ Jackson]

Den förmodligen enklaste tänkbara modellen för polarisation av en atom får vi om vi antar att dess Z elektroner är jämt fördelade inom en sfär med radien r. Vid jämvikt är sfärens centrum givetvis exakt vid atomkärnan. Men om man pålägger ett yttre fält, kommer kärnans och elektronernas centrum att förflytta sig litet från varann.



Anta att förflyttningen p.g.a. fältet är x. En grundläggande sats i elektrodynamiken (Gauss lag, Maxwell I) säger att fältet innanför en laddad sfär är 0. Alltså kommer fältet vid kärnan enbart att



bero på laddningarna innanför radien x. Laddningen av elektroner innanför sfären är  $-Ze(x/r)^3$  och elfältet blir

$$E = -\frac{Ze(x/r)^3}{4\pi\varepsilon_0 x^2} = \frac{Zex}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$
(14)

Ett yttre fält  $\mathbf{E}_L$  som appliceras på denna atom kommer nu att driva elektronen och kärnan ut ur jämvikt så att det interna fältet  $\mathbf{E}$  och  $\mathbf{E}_L$  har samma magnitud men är motsatt riktade. Dipolmoment som definieras som laddning × avstånd blir alltså

$$\mathbf{p} = Ze\mathbf{x} = \frac{Ze4\pi\varepsilon_0 r^3}{Ze} \mathbf{E}_L = 4\pi\varepsilon_0 r^3 \mathbf{E}_L$$
(15)

Alltså får vi för polarisabiliteten ur  $\mathbf{p} = lpha \mathbf{E}$ 

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 r^3 \tag{16}$$

Om vi grovt uppskattar r = 1 Å, får man för

$$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} = r^3 \sim 10^{-30} \mathrm{m}^3 \tag{17}$$

I följande tabell visas några uppmätta värden (ur vätskor) på  $lpha/4\piarepsilon_0$  tillsammans med värden på

Fasta tillståndets fysik, Kai Nordlund 2017

#### $\blacktriangleleft \blacklozenge \triangleright \triangleright \times 8$

# r som härletts ur de mätta värdena på $\alpha$ , se kolumn 2. Om man betraktar hur extremt grov denna uppskattning var, kan man säga att överensstämmelsen är mycket bra !

Atom or molecule	Polarizability, $\frac{\alpha/4\pi\varepsilon_0}{(10^{-30} \text{ m}^3)}$	Effective radius $(\alpha/4\pi\varepsilon_0)^{1/3}$ (Å)	Number density in liquid (10 <sup>28</sup> m <sup>-3</sup> )	Dielectric constant of liquid	
				Predicted	Observed
He	0.206	0.59	1.880	1.049	1.048
Ar	1.64	1.18	2.128	1.514	1.538
$H_2$	0.807	0.93	2.114	1.231	1.228
$O_2$	1.57	1.16	2.143	1.492	1.507
$N_2$	1.74	1.20	1.737	1.435	1.454

TABLE 9.1Comparison of observed values of the electric susceptibilities of variousliquids at their normal boiling points with values predicted by the Clausius-Mossottiequation (9.6). The atomic or molecular polarizability used to obtain the predicted valuewas deduced from gas phase measurements of the susceptibility

(Data taken with permission from the Handbook of Chemistry and Physics, 61st edn. Copyright CRC Press Inc., Boca Raton, Florida)

Om man använder använder gas-fas-mätningar av den atomära suskeptibiliteten  $\chi$  och därmed r och  $\alpha$ , kan man sedan ännu förutspå den dielektriska konstanten i en vätska. Resultat av denna procedur ges i kolumn 5 och 6 i tabellen. Överensstämmelsen är mycket bra, vilket visar att antagandet att den atomära suskeptibiliteten inte ändrar mycket då man går till ett fast ämne stämmer mycket bra !

 $\blacktriangleleft \blacklozenge \land \triangleright \triangleright \land \land \lor$ 

Då vi betraktade kemiska bindningar och fria elektroner såg vi att de atomära vågfunktionerna ändrar dramatiskt då man går till ett fast (eller vätskeformat) ämne. Orsaken att den atomära modellen trots detta fungerar så bra för dielektriciteten är att här är det hela elektronmolnet, inte bara de yttersta elektronerna, som bestämmer polarisabiliteten!

En god överensstämmelse kan uppnås också i kubiska ämnen; följande tabell ger en jämförelse i alkalihalider. Övre värden är uppmätta, nedre förutspådda.

	Anions $(\alpha/4\pi\varepsilon_0)$					
Cations $(\alpha/4\pi\varepsilon_0)$	F <sup>-</sup>	Cl <sup>−</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>		
	(0.644 Å <sup>3</sup> )	(2.960 Å <sup>3</sup> )	(4.158 Å <sup>3</sup> )	(6.431 Å <sup>3</sup> )		
Li <sup>+</sup>	0.920	2.980	4.159	6.248		
(0.029 Å <sup>3</sup> )	0.673	2.989	4.187	6.459		
Na <sup>+</sup>	1.186	3.360	4.560	6.721		
(0.408 Å <sup>3</sup> )	1.053	3.368	4.566	6.839		
K <sup>+</sup>	1.966	4.272	5.508	7.790		
(1.334 Å)	1.981	4.297	5.495	7.767		
Rb <sup>+</sup>	2.572	4.856	6.147	8.532		
(1.979 Å <sup>3</sup> )	2.623	4.939	6.137	8.409		
Cs <sup>+</sup>	3.664	6.419	7.497	9.952		
(3.335 Å <sup>3</sup> )	3.979	6.295	7.493	9.765		

(From J. R. Tessmann, A. H. Kahn and W. Shockley, Phys. Rev. 92, 890 (1953))

Överensstämmelsen är bättre än 3 % i de flesta fall. Men här har man fuskat lite - man har mätt  $\varepsilon$  för ett frekvensvärde där man vet att kontributionen från jonernas rörelse är försvinnande liten.

10

Х

#### 13.1.2. Orientation av permanenta dipoler

I fallet ovan beräknade vi alltså effekten av inducerade dipolmoment på polarisabiliteten. Men det finns också material som har permanenta dipolmoment. Typiskt är detta molekyler som saknar ett symmetricentrum, och har då ett permanent dipolmoment  $\mathbf{p}$ . Det överlägset viktigaste exemplet är vattenmolekylen:



som ju är klart osymmetrisk och har ett starkt dipolmoment.

Växelverkan mellan ett dipolmoment och ett yttre fält  $\mathbf{E}_L$  ger upphov till en växelverkningsenergi

$$E = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_L \tag{18}$$

som har ett minimum då  $\mathbf{p}$  och  $\mathbf{E}_L$  är lika riktade, och strävar alltså till att orientera dipolen med fältet.

$$\blacktriangleleft \blacklozenge \diamond \triangleright \triangleright \land \times 11$$

Dipolernas termiska rörelse kommer och andra sidan att sträva till att orientera dem slumpmässigt i kristallen. Ifall dipolerna inte växelverkar nämnvärt med varann, är den termiska effekten den enda som verkar mot perfekt orientation, och sannolikheten  $p(\theta)$  för att en dipol är vid en vinkel  $\theta$  mot fältet ges då helt enkelt av en Boltzmann-faktor

$$p(\theta) = k e^{-E/k_B T} = k e^{-\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_L/k_B T} = k e^{p \mathbf{E}_L \cos \theta/k_B T}$$
(19)

där k är en normaliseringskonstant. Denna ekvation gäller bra för polära vätskor och gaser. För fasta ämnen däremot kan man oftast inte ignorera växelverkan mellan dipolerna. Växelverkningen kan helt stoppa molekylers rotation, eller begränsa den till vissa tillstånd.

Men för att komma vidare ignorerar vi detta, och antar helt enkelt att väntevärdet på dipolmomentet i fältets riktning  $\bar{p}_{||}$  ges av Boltzmann-faktorn ovan. Då får vi genom att integrera över alla



rymdvinklar  $d\Omega = \sin \theta d\phi d\theta$ :

$$\bar{p}_{||} = \langle p \cos \theta \rangle = p \langle \cos \theta \rangle$$
(20)

$$= p \frac{\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} \cos \theta e^{p \mathbf{E}_{L} \cos \theta / k_{B}T} \sin \theta d\phi d\theta}{\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} e^{p \mathbf{E}_{L} \cos \theta / k_{B}T} \sin \theta d\phi d\theta}$$
(21)

$$= p \frac{\int_{0}^{\pi} \cos \theta e^{p \mathbf{E}_{L} \cos \theta / k_{B}T} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_{0}^{\pi} e^{p \mathbf{E}_{L} \cos \theta / k_{B}T} 2\pi \sin \theta d\theta}$$
(22)

X

13

Om man nu gör substitutionen

$$u = \cos \theta \Rightarrow du = -\sin \theta d\theta; \quad \theta = \pi \Rightarrow u = -1; \quad \theta = 0 \Rightarrow u = 1$$
 (23)

och betecknar  $x = pE_L/k_BT$  kan man skriva om ekvationen som

$$\bar{p}_{||} = p \frac{\int_{1}^{-1} u e^{ux}(-du)}{\int_{1}^{-1} e^{ux}(-du)} = p \frac{\int_{-1}^{+1} u e^{ux} du}{\int_{-1}^{+1} e^{ux} du}$$
(24)

$$= p \frac{u \frac{e^{ux}}{x} \Big|_{-1}^{1} - \int_{-1}^{+1} \frac{e^{ux}}{x} du}{\frac{e^{ux}}{x} \Big|_{-1}^{1}} = p \frac{\left(\frac{e^{x}}{x} - -\frac{e^{-x}}{x}\right) - \frac{e^{ux}}{x^{2}} \Big|_{-1}^{1}}{\frac{e^{x}}{x} - \frac{e^{-x}}{x}}$$
(25)

$$= p \frac{\left(\frac{e^x}{x} + \frac{e^{-x}}{x}\right) - \left(\frac{e^x}{x^2} - \frac{e^{-x}}{x^2}\right)}{\frac{e^x}{x} - \frac{e^{-x}}{x}} = p \frac{\frac{2\cosh x}{x} - \frac{2\sinh x}{x^2}}{\frac{2\sinh x}{x}}$$
(26)

$$= p\left(\coth x - \frac{1}{x}\right) = pL(x)$$
(27)

$$= pL\left(\frac{pE_L}{k_BT}\right) \tag{28}$$

 $\times$ 

◀◀ ◀ ◇ |

14

där vi använt oss av Langevin-funktionen  $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ .

Om vi använder ett typiskt värde på  $p = 10^{-29}$  C m för dipolmomentet (motsvarar en förflyttning av en elektronladdning på 0.6 Å) och  $E_L = 10^7$  V/m för det största elfältet som kan läggas på ett material utan att det bryter samman, får vi  $x \approx 0.024$  vid T = 300 K. Då x är nu litet, kan man använda Taylor-serien

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$$
(29)

och får då

$$\bar{p}_{||} \approx p\left(\frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x}\right) = \frac{p^2 E_L}{3k_B T}$$
(30)

Då får man för den atomära (i detta fall molekylära) polarisabiliteten  $\alpha$ , som ju var förhållandet mellan p och  $E_L$ ,

$$\alpha = \frac{p^2}{3k_BT} \tag{31}$$

Om vi igen använder oss av  $p=10^{-29}\ {\rm C}$ m kan man evaluera

$$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \approx 10^{-28} \mathrm{m}^3 \tag{32}$$

Detta är två storleksordningar mer än vi fick ovan för ämnen med inducerade dipolmoment. Att

Fasta tillståndets fysik, Kai Nordlund 2017

#### $\blacktriangleleft \blacklozenge \diamond \triangleright \triangleright \land \times 15$

ämnen med fasta dipolmoment har större polarisabilitet är säkert inte överraskande, men att skillnaden är såhär stor är kanske det.

Här kan man också notera att Clausius-Mossotti-förhållandet

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \alpha_i \iff \varepsilon = \frac{2\sum_{i=1}^N \alpha_i/\varepsilon_0 + 3}{3 - \sum_{i=1}^N \alpha_i/\varepsilon_0}$$
(33)

bryter ned.

Detta ser man t.ex. av att ekvationen har en singularitet vid  $\sum_{i=1}^{N} \alpha_i / \varepsilon_0 = 3$  och ger negativa värden på  $\varepsilon$  ovanom 3. För t.ex. vatten är  $p = 0.62 \times 10^{-29}$  C m, och man får

$$\sum_{i=1}^{N} \alpha_i / \varepsilon_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{p^2}{3k_B T \varepsilon_0}$$
(34)

X

16

Om man nu använder 1/vattnets molekyldensitet  $4 \times 10^{28} \ 1/m^3$ , får vi (märk att ekvationerna är

för en enhetsvolym)

$$\frac{\sum_{i=1}^{N} \alpha_i / \varepsilon_0}{\frac{1}{4 \times 10^{28} 1 / \text{m}^3}} \approx 14$$
(35)

ur vilket man ser att  $\varepsilon$  skulle få ett negativt värde. I verkligheten är det uppmätta värdet på  $\varepsilon \sim$  80.

Detta betyder att Lorentz-förhållandet (6) inte gäller i omgivningen av starkt polära molekyler.



# 13.2. Pyroelektriska material

Material som är elektriskt polariserade också då inget yttre elfält  $\mathbf{E}$  existerar kallas **pyroelektriska**. Ifall materialet är kristallint, betyder detta att varje enhetscell i materialet bör ha ett permanent dipolmoment.

18

X

**Ferroelektriska** material är material som är pyroelektriska bara under någon viss temperatur. Namnet kommer från analogin med ferromagneter, inte för att dessa material skulle nödvändigtvis ha något att skaffa med järn. De flesta pyroelektriska material är i själva verket ferro-elektriska. Ovanför transitionstemperaturen  $T_C$  kallas ämnen för **paraelektriska**, i analogi med paramagnetiska material.

Typiskt beteende för ferroelektriska material kring transitionstemperaturen illustreras i bilden här, som är för  $PbTiO_3$ 



och följande tabell ger några transitionstemperaturer:

Fasta tillståndets fysik, Kai Nordlund 2017

 $\blacksquare \blacksquare \diamondsuit \blacksquare \blacksquare X 19$ 

$3 \times 10^3$ .							
		T <sub>c</sub> , in K	$P_s$ , in $\mu$ C cm <sup>-2</sup> , at T K				
KDP type	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	123	4.75	[96]			
	$KD_2PO_4$	213	4.83	[180]			
	$RbH_2PO_4$	147	5.6	[90]			
	$KH_2AsO_4$	97	<b>5.0</b>	[78]			
	GeTe	670	—	-			
TGS type	Tri-glycine sulfate Tri-glycine	322	2.8	[29]			
	selenate	295	3.2	[283]			
Perovskites	BaTiO <sub>3</sub>	408	26.0	[296]			
	KNbO3	708	30.0	[523]			
	$PbTiO_3$	765	>50	[296]			
	$LiTaO_3$	938	50				
	LiNbO <sub>3</sub>	1480	71	[296]			

To obtain  $P_s$  in the CGS unit of esu cm<sup>-2</sup>, multiply the value given in  $\mu$ C cm<sup>-2</sup> by  $3 \times 10^3$ .

 Table 2
 Ferroelectric crystals<sup>a</sup>

<sup>a</sup>A compilation of data on ferroelectric and antiferroelectric materials is given by E. C. Subarao, Ferroelectrics 5, 267 (1973).

20

Х

Notera att  $T_C$  ändrar nästan en faktor 2 då man byter H mot D i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Denna effekt var åtminstone inte år 1996 (senaste editionen av Kittel) fullt förstådd!

En sådan transition illustreras i denna bild:



Bariumtitanat BaTiO<sub>3</sub> är ett joniskt ämne där atomerna har laddningarna Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> och O<sup>2-</sup>.

21

Х

Ferro-elektriska material kan t.ex. vara sådana som innehåller polära molekyler som kan rotera fritt vid höga temperaturer, men som vid låga temperaturer fryses in i något makroskopiskt polärt tillstånd. En annan möjlighet är att materialet undergår en fastransition från ett icke-polärt till ett polärt tillstånd.

Den kubiska enhetscellen vid höga temperaturer har Ba-atomer i hörnen, O på sidorna och en Ti i mitten (vänstra bilden). Då man kyler ner materialet från cirka 120 °C till rumstemperatur, undergår cellen en fastransition där de fyra O-atomerna i mitten hålls på plats, de positiva Ba- och Ti-atomerna förflyttas lite uppåt, och O-atomerna på övre och nedre sidan eventuellt lite neråt.

Om man känner till förflyttningen, kan man lätt beräkna det resulterande dipolmomentet; detta lämnas som räkneövningsuppgift.

I själva verket undergår BaTiO<sub>3</sub> ännu ett par till transitioner då man går mot lägre temperaturer; den experimentella polarisation visas i bilden här:



22

Х



#### 13.2.1. Landau-modellen för ferro-elektriska material

Man kan behandla fastransitionen till ett ferro-elektriskt tillstånd med Landau-modellen för fastransitioner. Om man antar att polarisationen just vid transitionstemperaturen är liten, kan man utveckla energidensiteten som

$$F = F_0 + \alpha P^2 + \beta P^4 + \gamma P^6 + \cdots$$
(36)

där  $F_0$  är en temperaturoberoende konstant. Bara jämna potenser behöver betraktas ifall P = 0är ett symmetricentrum, vilket uppenbart är fallet t.ex. för den kubiska transitionen som beskrevs ovan.

#### 13.2.1.1. Andra ordningens fastransition

Om man betraktar en andra ordningens fastransition, räcker det med att ha med termerna  $P^2$  och  $P^4$ . Då måste  $\beta > 0$  (för att undvika negativa energier vid  $\infty$ ) och funktionens beteende ser ut på följande sätt:

$$\blacktriangleleft \blacklozenge \diamond \flat \flat \flat \times 23$$



Om vi är intresserade av beteendet just kring den kritiska temperaturen  $T_c$ , kan man skriva  $\alpha$  och  $\beta$  med deras minsta Taylor-serie-approximationer

$$\alpha = a(T - T_c) \tag{37}$$

$$\beta = b \tag{38}$$

där a och b är temperaturoberoende konstanter.  $\alpha$  har ingen temperaturoberoende term därför att  $\alpha$  bör vara = 0 vid  $T = T_c$  för att detta är gränsen till att en transition kan ske (jämför bilden).

Den spontana polarisationen  $P_s$  är tillståndet då energin F är i minimum, så vi kan få den genom

$$\blacktriangleleft \blacklozenge \triangleright \triangleright \times 24$$

att minimera  ${\cal F}$ , och får

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 2\alpha P + 4\beta P^3 = 0 \text{ vid } P = P_s$$
(39)

$$\implies 2\alpha \quad = \quad -4\beta P_s^2 \tag{40}$$

$$\implies P_s = \sqrt{\frac{-\alpha}{2\beta}} = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2b}}$$
(41)

Х

25

Detta transitionsbeteendet illustreras i denna bild:



Transitionen sker alltså jämt till 0, vilket är karakteristiskt för en andra ordningens fastransition.

Vi kan också beräkna suskeptibiliteten  $\chi$  ovanför  $T_c$  ur detta. Om vi adderar energidensiteten -EP för polarisationens P växelverkan med ett fält E till F, och antar att just ovanför transitionen är den kvartiska termen liten, får vi med minimering

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 2\alpha P - E = 0 \tag{42}$$

$$\implies P \quad = \quad \frac{E}{2\alpha} = \frac{E}{2a(T - T_C)} \tag{43}$$

varur suskeptibiliteten kan lätt identifieras med jämförelse med dess definition,  $P = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$  och vi får

$$\chi = \varepsilon - 1 = \frac{1}{2a\varepsilon_0(T - T_C)} \tag{44}$$

Vi ser att  $\chi$  och  $\varepsilon$  divergerar då man närmar sig transitionstemperaturen ! Detta illustreras i följande bild, som visar att  $1/\varepsilon$  går mot noll i LiTaO<sub>3</sub> vid  $T = T_c$ , och är linjärt i närheten av  $T_c$ , som väntat ur ekv. (44)

$$\checkmark \diamond \diamond \flat \flat \diamond \times 26$$



Х

🔷 🕨

27

## 13.2.2. Anti-ferroelektricitet

Det existerar även flera andra former av instabiliteter som kan förkomma i dielektriska kristaller. En av dessa är den antiferro-elektricitet, där atomer i två enhetsceller förflyttas i motsatt riktning till varandra, vilket leder till ingen yttre spontan polarisation, men ökad resistans mot en yttre polarisering.

Här illustreras några möjliga tillstånd schematiskt, för olika värden kring transitionstemperaturen:

X

28



## 13.3. Piezoelektricitet

Ytterligare en mycket viktig form av elektriskt beteende för kristaller är **piezoelektricitet.** Med detta menas att ett materials storlek (spänning "strain"  $\varepsilon$  för att vara exakt) ändras då man pålägger ett elfält på materialet. Ekvivalent med detta är att om man lägger ett yttre tryck  $\sigma$  på ett material, kommer dess polarisation P att ändras.

Alla ferroelektriska material är piezoelektriska, men alla piezoelektriska är inte ferroelektriska. T.ex. BaTiO<sub>3</sub> är ferroelektriskt och piezoelektriskt, men SiO<sub>2</sub> är bara piezoelektriskt.

Orsaken till att ferroelektriska material är piezo-elektriska är lätt att se. Betrakta följande ferroelektriska system, där de två atomtyperna har olika laddning:

30

Х



När man lägger en spänning  $\sigma$  på systemet, trycker den ihop materialet enligt

$$\sigma = C\varepsilon \tag{45}$$

där C är elasticitetstensorn. Alltså kommer avståndet mellan jonerna att förändras, och därmed polarisationen  ${f P}$  .

Att ett icke-ferro-elektriskt material kan vara piezo-elektriskt förstår vi ur följande bild:

$$\blacktriangleleft \blacklozenge \triangleright \triangleright \times 31$$

![](_page_31_Figure_0.jpeg)

I (a) har vi molekyler som har tre interna dipoler, som symboliseras av pilarna. Om vinkeln mellan dipolerna är 120° och all tre har samma magnitud |**p**|, blir deras summa uppenbart 0 i jämvikt. Men då man (b) pålägger ett yttre tryck på systemet, distorteras det triangulära systemet så att vinkeln mellan dem inte längre är 120°, och därmed kommer inte längre heller summan över vektorerna **p** att försvinna.

Piezoelektricitet inom det linjära elastiska området kan beskrivas med ekvationerna

$$P = -d_{ij}\sigma + \varepsilon_0 \chi E \tag{46}$$

$$e_{ij} = -S_{ij}\sigma + d_{ij}E \tag{47}$$

33

Х

där P är polarisationen, d den **piezo-elektriska spänningstensorn**, E fältet,  $e_{ij}$  spänningskomponenterna (jfr. kapitel 5), och  $S_{ij}$  de elastiska konstanterna ( $S = C^{-1}$ ). Ekvationerna är alltså ekvationer för 6-dimensionella vektorer och  $6 \times 6$ -matriser, som i elasticitetsteori.

Följande bild ger några exempel på förhållanden mellan d och P; Z i bilden =  $\sigma$ . För BaTiO<sub>3</sub> vid T=25 °C är  $d_{13} = -0.35$ ,  $d_{33} = 0.86$  och  $d_{15} = 3.92$ .

![](_page_32_Figure_5.jpeg)

Konstanterna d är typiskt  $\sim$  100 gånger större i ferro-elektriska än i icke-ferroelektriska piezo-kristaller.

34

Х

Piezoelektriska material är av stor praktiskt betydelse. I.o.m. att de reagerar elektriskt på yttre tryck, och alltså också ljudvågor, används de i allehanda mikrofoner, ultraljuds-källor och -detektorer, och för att åstadkomma extremt noggrann platskontroll.

En viktig färsk tillämpning på detta är atomprobs-mikroskopena, som fungerar med att ha 3 piezoelektriska kristaller (x, y och z) med vilken man kan kontrollera en nåls plats med noggrannhet under en Å !

# Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Varför polarisation är centralt för isolatorers elektriska egenskaper
- Hur Clausius-Mossotti-förhållandet binder ihop mikroskopisk och makroskopisk polarisation
- Den sfäriska modellen för atomär polarisation
- Begreppen pyroelektricitet, ferroelektricitet, antiferroelektricitet, paraelektricitet och *framförallt* piezoelektricitet.

35

 $\times$