

Elektrische Messung an einem Ferroelektrikum

Chiara Leonhardt

Claus Müller-Gattermann

Kilian Barth

26. November 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbereitung	2
1.1	Ferroelektrizität und der ferroelektrische Phasenübergang	2
1.1.1	Zusammenhang zwischen P und E	2
1.1.2	Hystereseverhalten	2
1.1.3	Ferroelektrischer Phasenübergang 1. Ordnung und 2. Ordnung	4
1.1.4	Curie-Weiss-Gesetz, Curie-Temperatur, Curie-Konstante	5
1.1.5	Temperaturverlauf von $P_s(T)$ und $\epsilon(T)$	6
1.1.6	Landautheorie für Phasenübergänge	7
1.2	Festkörpereigenschaften von TGS	9
1.2.1	Polare Achse und Klassifizierung von Ferroelektrika	9
1.2.2	Monoklines Kristallsystem	9
1.2.3	Piezoelektrizität	9
1.2.4	Mechanismus der Dipolumkehr	10
1.3	Messmethoden	11
1.3.1	Schaltung von Sawyer und Tower	11
1.3.2	Wechselstrommessbrücke	11
2	Auswertung	15
2.1	Verhalten der Kurve bei unterschiedlicher Spannung/Frequenz .	15

Kapitel 1

Vorbereitung

1.1 Ferroelektrizität und der ferroelektrische Phasenübergang

1.1.1 Zusammenhang zwischen P und E

Legt man ein elektrisches Feld an einen Isolator an, so wird dieser polarisiert durch Erzeugung/Ausrichtung von Dipolen. Der Zusammenhang zwischen elektrischer Polarisation und dem elektrischen Feld im Dielektrikum ist gegeben durch die Formel

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E$$

Dabei ist $(\epsilon - 1) = \chi$ die Suszeptibilität und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante (DK). DK ist definiert als der Quotient der Kapazitäten eines Plattenkondensators mit und ohne Dielektrikum (ohne Vakuum). Polarisation ist das Dipolmoment pro Volumeneinheit. Dementsprechend kann die Polarisation berechnet werden mit:

$$P = \sum p_i = \sum \frac{Q_i * l}{V_i} = \sum \frac{Q_i * l_i}{A_i * l_i} = \frac{Q}{A}$$

1.1.2 Hystereseverhalten

Die Hysteresekurve ist der Graph von P gegen E aufgetragen. Verschiedene Arten von Isolatoren zeigen unterschiedliches Hystereseverhalten. Uns interessieren besonders die Isolatoren, die folgende (Abb. 1.1) Hysteresekurve aufweisen.

Diese nennen wir Ferroelektrika. Um den Zusammenhang zwischen der Polarisation P und dem elektrischen Feld E besser beschreiben zu können, werden wir zunächst eine schematische Darstellung eines Ferroelektrikums einführen. (Abb. 1.2)

Die Zeichnung ist natürlich nur eine starke Vereinfachung eines zweidimensionalen Kristalls, trotzdem kann man hierran sehr gut die Polarisation des Kristalls sehen. In den ersten drei Spalten sind die positiven Ionen gegenüber

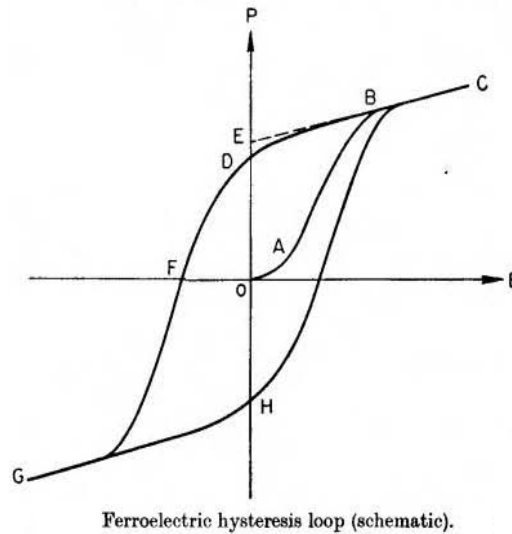


Abbildung 1.1: Ferroelektrische Hysteresekurve

den negativen Ionen nach unten verschoben. Dieser Bereich wird Domäne genannt und bezeichnet einen Bereich, in denen die Ionen die gleiche Ausrichtung haben. Dementsprechend sind die zwei rechten Spalten ebenfalls eine Domäne. Jede Domäne ist polarisiert und hat eine Polarisationsrichtung.

Dass solche Konfigurationen auftreten – und sich die nebeneinanderliegende Dipole nicht, wie man naiv vermuten könnte, antiparallel ausrichten – ist dem Auftreten von Weiß-Bezirken im Ferromagneten sehr ähnlich:

Aufgrund des Pauli-Prinzips „verdrängt“ ein Elektron innerhalb eines Bereichs ein zweites mit gleichem Spin; es entsteht das sogenannte *Austauschloch*. Deshalb können unterschiedlich polarisierte Elektronen einen geringeren räumlichen Abstand haben, der gleichpolarisierte Zustand ist energetisch tatsächlich günstiger und es entsteht eine Potentialbarriere zwischen den verschiedenen polarisierten Zuständen. Ein beispielhaftes, zugehöriges Potential ist in Abb. 1.3 dargestellt.

Es sind jedoch nicht alle Dipole gleich polarisiert – dies entspräche einer sehr starken und ständigen Polarisation. Vielmehr bilden sich, ähnlich den magnetischen in Ferromagneten, gleichpolarisierte Bezirke. Deren Wände sind gegenüber den Ferromagnetischen sehr dünn und leichter verschiebbar, dadurch bilden sich wesentlich mehr Bezirke auf gleicher Fläche und diese sind schwerer zu beobachten.

Nun kann man auf Abb. 1.1, welche die schematische Hysteresekurve zeigt, den Pfad erklären. Der Pfad beginnt im Nullpunkt des Graphen und steigt linear, da die Energie zu diesem Zeitpunkt nicht groß genug ist, um die Potentialbarriere zu überwinden. Am Punkt A ist das E -Feld dann stark genug, dass die Potentialbarriere überwunden werden kann, was zu einem starken Anstieg

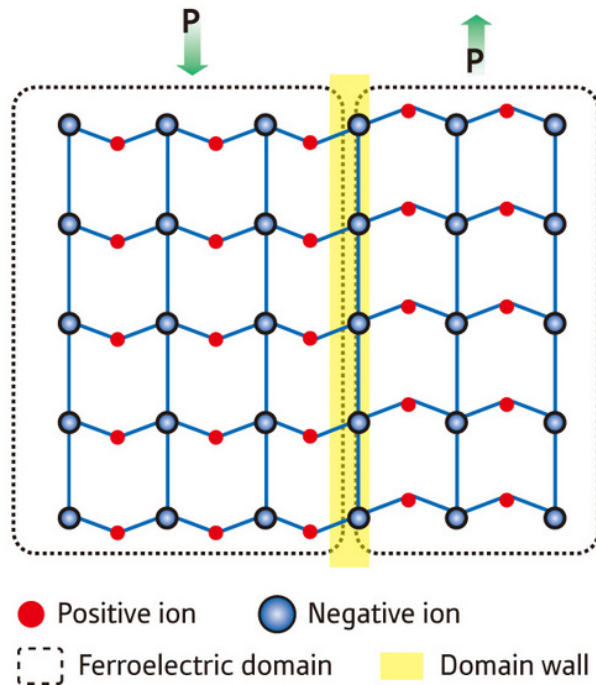


Abbildung 1.2: Schema eines Ferroelektrikums

der Polarisation bis zum Punkt B führt. Im Abschnitt BC tritt die Sättigung des Ferroelektrikums ein. Zu diesem Zeitpunkt besteht der Kristall nur aus einer einzigen Domäne. Wenn nun das elektrische Feld wieder reduziert wird, geht die Kurve nicht durch den Nullpunkt, sondern folgt dem Pfad von C nach D. Dies ist damit zu erklären, dass nicht alle Ionen wieder in ihre Ausgangsposition gehen, sondern ein Teil in ihrer derzeitigen Position verharren. Diesen Zustand nennen wir wie im magnetischen Fall Remanenz. Die Feldstärke die benötigt wird um die Polarisation zu neutralisieren wird Koerzitivfeldstärke E_c genannt.

1.1.3 Ferroelektrischer Phasenübergang 1. Ordnung und 2. Ordnung

Der Phasenübergang eines Ferroelektrikums ist der Übergang zwischen zwei Zuständen, wie zum Beispiel dem ferroelektrischen zum paraelektrischen. Ein Phasenübergang 1. Ordnung ist dadurch definiert, dass er Sprunghaft ist, während ein Phasenübergang 2. Ordnung kontinuierlich ist. Der Phasenübergang von ferroelektrisch zu paraelektrischen, ist immer ein Übergang 1. Ordnung. Das heißt die Remanenz des Ferroelektrikums fällt beim Übergang plötzlich weg.

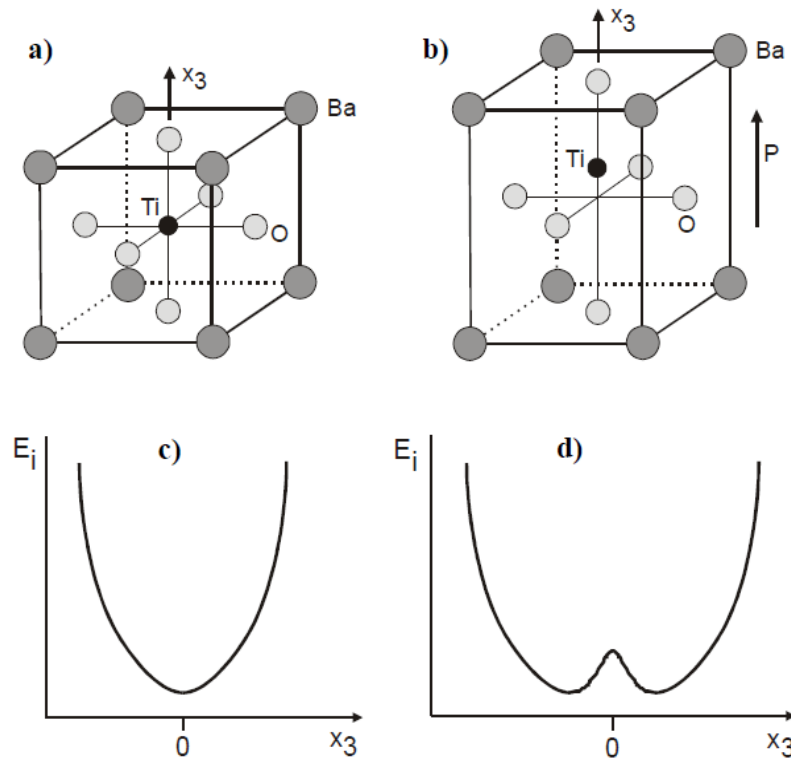


Abbildung 1.3: (c) Potential eines Paraelektrikums, (d) Die durch die Austauschwechselwirkung entstehende Potentialbarriere zwischen Zuständen verschiedener Polarisierung benachbarter Dipole

1.1.4 Curie-Weiss-Gesetz, Curie-Temperatur, Curie-Konstante

Wie wir eben schon beschrieben haben, kann die Polarisationsrichtung, also die Orientierung der Ionen in unserem vereinfachten Gitter durch das Anlegen eines elektrischen Feldes verändert werden. Erhöht man nun die Temperatur, so erhöht sich auch die Schwingungsenergie der Ionen im Gitter.

Erhöht man die Temperatur über eine kritische Temperatur hinaus, wird die kinetische Energie größer als der sich durch die Austauschwechselwirkung ergebende „Vorteil“ paralleler Polarisierung. Dadurch gibt es keine Potentialbarriere mehr, wie in 1.3 (c) dargestellt; es gibt nur noch einen energetisch stabilen Zustand. Der Kristall zeigt keine Remanenz mehr und man beobachtet nicht länger das für Ferroelektrika charakteristische Hystereseverhalten: der Kristall wird *paraelektrisch*, man spricht von einem *Paraelektrikum*. Die Temperatur, bei der das Ferroelektrikum seine ferroelektrischen Eigenschaften verliert, heißt

analog zum ferromagnetischen Fall die *Curie-Temperatur* T_C .

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ ist durch das *Curie-Weiss-Gesetz*

$$\epsilon = \epsilon_0 \frac{C}{T - T_0}$$

gegeben, wobei C die Curie-Konstante und T_0 die Curie-Weiss-Temperatur ist. Man sieht, dass ϵ für $T = T_0$ sehr groß wird, d.h.

Im allgemeinen sind T_0 und T_C verschieden; Kristalle, bei denen die Curie-Temperatur auch die Curie-Weiss-Temperatur ist, weisen einen Phasenübergang 1. Ordnung auf, andere einen 2. Ordnung.

1.1.5 Temperaturverlauf von $P_s(T)$ und $\epsilon(T)$

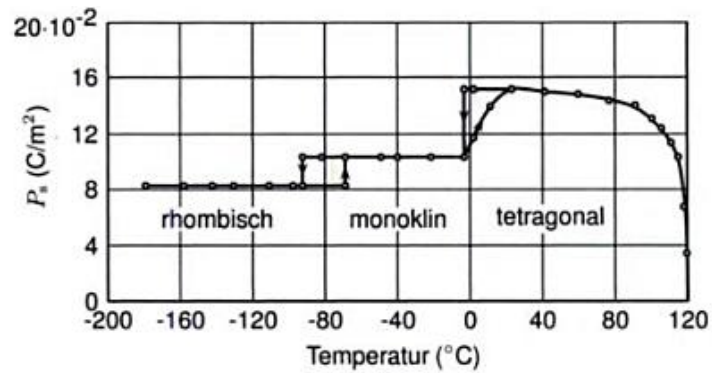


Abbildung 1.4: Temperaturverlauf von Bariumtitanat, mit einer Curie-Temperatur von 120°C

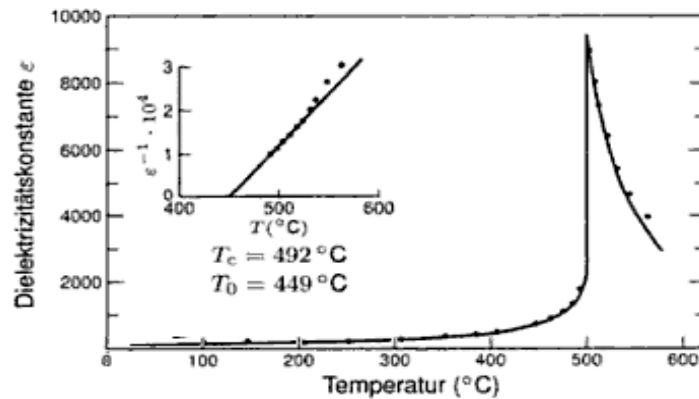


Abbildung 1.5: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante

1.1.6 Landautheorie für Phasenübergänge

Die Landau'sche freie Energiedichte \hat{F} ist gegeben durch

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

Die Funktion liefert eine konsistente thermodynamische Beschreibung für das Polarisationsverhalten eines ferroelektrischen Kristalls. Betrachtet man für $E = 0$ den Kurvenverlauf in 1.6 für verschiedene Vorfaktoren, so kann man qualitative Aussagen über diese machen.

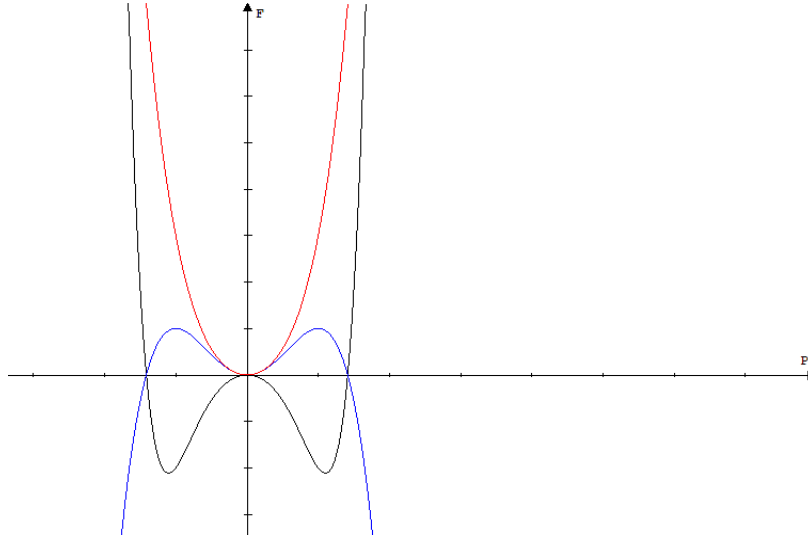


Abbildung 1.6: rot: $g_2 > 0, g_4 > 0$; schwarz: $g_2 < 0, g_4 > 0$; blau: $g_2 > 0, g_4 < 0$

Da unser Potential niemals so aussehen darf wie der blaue Graph, kann g_6 in diesem Fall nicht vernachlässigt werden und muss als positiv angenommen werden. In diesem Fall haben wir einen Phasenübergang 2. Ordnung. Um in einem Gleichgewichtspunkt der freien Energie zu sein, benötigen wir das Minimum, was wir über die Ableitung der freien Energie erhalten. Differenzieren liefert uns:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P}(P, T, E) = -E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots$$

Im folgenden wollen wir annehmen, dass $g_4 > 0$ ist und $E = 0$. Damit vereinfacht sich unsere Gleichung

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P}(P, T, E) = -E + g_2P + g_4P^3 = 0 \Leftrightarrow P(g_2 + g_4P^2) = 0 \quad (1.2)$$

Da wir ein Ferroelektrikum betrachten, gehen wir von $P \neq 0$ aus. Außerdem wissen wir aus Experimenten, dass $P \propto \sqrt{T - T_0}$

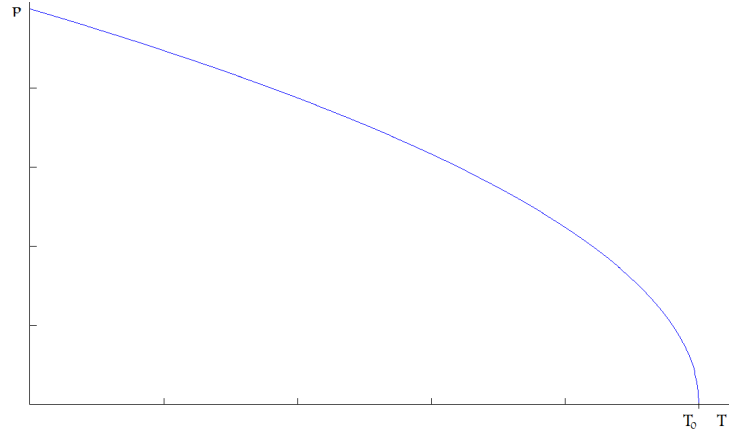


Abbildung 1.7: Abhängigkeit von P von T_0 und T

Damit können wir jetzt aus (1.2) folgende Beziehung finden:

$$P^2 = -\frac{g_2}{g_4} = -\frac{\gamma(T - T_0)}{g_4}$$

Dies setzen wir nun in (1.1) ein und erhalten

$$\hat{F}(P, T, E) = -EP + \gamma(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots$$

Für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur, kann man annehmen, dass P klein ist, also können die Terme mit P^4 und P^6 vernachlässigt werden. Außerdem muss die innere Energie $\hat{F}(P, T, E) = 0$ sein für ein angelegtes Feld E . Damit kommen wir zu der gewünschten Beziehung

$$E = \gamma(T - T_0)P$$

1.2 Festkörpereigenschaften von TGS

1.2.1 Polare Achse und Klassifizierung von Ferroelektrika

Im folgenden betrachten wir wieder den Querschnitt eines Kristallgitters, wie in Abbildung 1.2, den wir als Ebene ansehen wollen, dessen Normalenvektor in der Mitte der Ebene stehen soll. Nimmt man sich nun eine Gerade die in dieser Ebene liegt, die durch den Normalenvektor geht, so stellt man fest, dass eine Drehung um 180° um diese Gerade das Gitter nicht invariant auf sich selbst abbildet. Legt man nun eine Achse durch den Normalenvektor, erhält man das, was wir als polare Achse bezeichnen.

Man kann Ferroelektrika in drei Klassen aufteilen:

1. Ferroelektrika, die im nichtpolaren Zustand oberhalb der Curie-Temperatur piezoelektrisch sind: Die Kristallklasse ist orthorhombisch oder tetragonal. Es gibt nur eine polare Achse und damit nur zwei Polarisationsrichtungen.
2. Ferroelektrika, die im nichtpolaren Zustand nicht piezoelektrisch sind: Die Kristalle weisen eine kubische Symmetrie auf, und es gibt mehrere gleichwertige Polarisationsrichtungen
3. Ferroelektrika, die bisher keiner der beiden erstgenannten Gruppen zugeordnet werden können

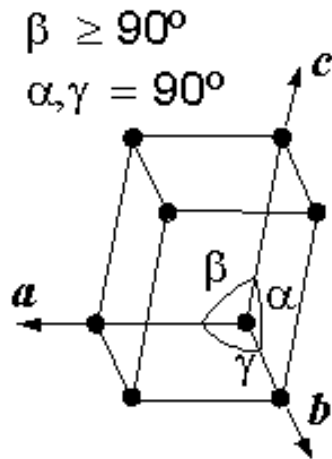
Eine Einteilung der Ferroelektrika in diese drei Kategorien ist in der Tabelle 1.1 aufgelistet.

1.2.2 Monoklines Kristallsystem

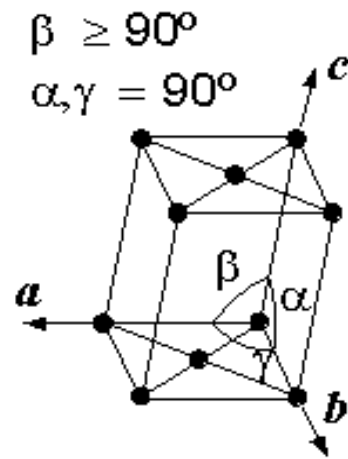
Das Monokline Kristallsystem zeichnet sich durch drei unterschiedlich lange Achsen zwei 90° Winkeln und einem Winkel größer als 90° aus.

1.2.3 Piezoelektrizität

Kristalle, an denen durch mechanische Verformung eine Spannung messbar wird und die sich unter einer angelegten Spannung verformen, nennt man piezoelektrisch. Dazu wird der Kristall entlang der Polaren Achse entweder zusammengedrückt oder auseinander zieht, um eine Potentialdifferenz zu erzeugen, oder man legt eine Spannung an, die dann dazu führt, dass sich der Kristall auseinander dehnt oder zusammenzieht. Daher ist eine polare Achse notwendig, damit ein Kristall piezoelektrisch ist. Diese kann auch im unpolaren Zustand, also oberhalb der Curie Temperatur vorhanden sein. Ferroelektrika sind unterhalb der Curie-Temperatur generell piezoelektrisch, jedoch nicht alle Piezoelektrika sind ferroelektrisch.



(a) Monoklines-Primitives Gitter



(b) Monoklines-Basiszentriertes Gitter

1.2.4 Mechanismus der Dipolumkehr

Wie in Abbildung 1.3 skizziert, durchläuft der Kristall beim Abkühlen von (a) zu (b) eine Strukturumwandlung von kubisch zu tetragonal, was eine Potentialveränderung von (c) zu (d) zur Folge hat. Eine Dipolumkehr ist in unserem Beispiel eine Drehung um 180° um eine Achse, die nicht längs zu der längsten Achse liegt.

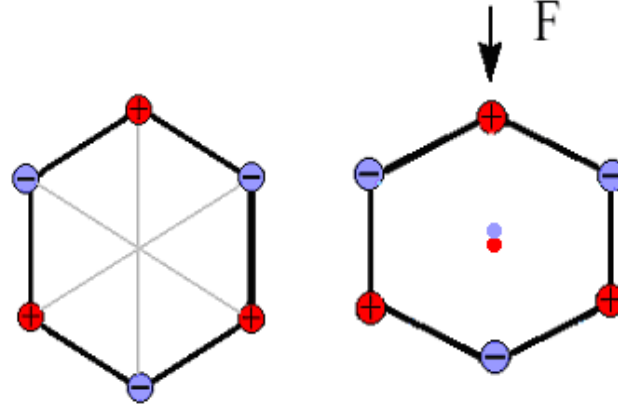


Abbildung 1.8: Links: Schema eines Piezoelektrikums, mit Polarer Achse in vertikaler Richtung; Rechts: Piezoelektrika, in dem in Folge des Zusammendrückens eine Spannung abfällt

1.3 Messmethoden

1.3.1 Schaltung von Sawyer und Tower

Die Schaltung von Sawyer und Tower dient der Darstellung der Hysteresekurve einer ferroelektrischen Substanz. Dazu wird das Signal zunächst von einem Amplifier 100-fach verstärkt und dann auf die Probe gegeben.

1.3.2 Wechselstrommessbrücke

Ähnlich wie beim Gleichstrom, lässt sich auch bei Wechselstrom eine Brückenschaltung realisieren, die dann auch treffend Wechselstrombrückenschaltung genannt wird. Mit der in 1.11 gezeigten Anordnung lassen sich dann induktive und kapazitive Widerstände in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω bestimmen. Die vier Widerstände Z_1 bis Z_4 sind alle komplex, genauso wie der Widerstand des Nullindikators, den wir mit Z_5 bezeichnen. Die Nullindikatorenspannung U_2 wird genau dann Null, wenn

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3 \quad \text{mit} \quad Z_k = |Z_k| e^{i\phi_k}$$

ist. Damit erhält man, dass

$$\begin{aligned} |Z_1| |Z_4| &= |Z_2| |Z_3| e^{i(\phi_2 + \phi_3 - \phi_1 - \phi_4)} \quad \text{mit} \quad \phi_2 + \phi_3 - \phi_1 - \phi_4 \in \{0, 2\pi\} \\ &= |Z_2| |Z_3|. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zum Gleichstromfall, muss die Brückenschaltung nicht unbedingt abgleichbar sein. Ob eine Abgleichung möglich ist, lässt sich am einfachsten an

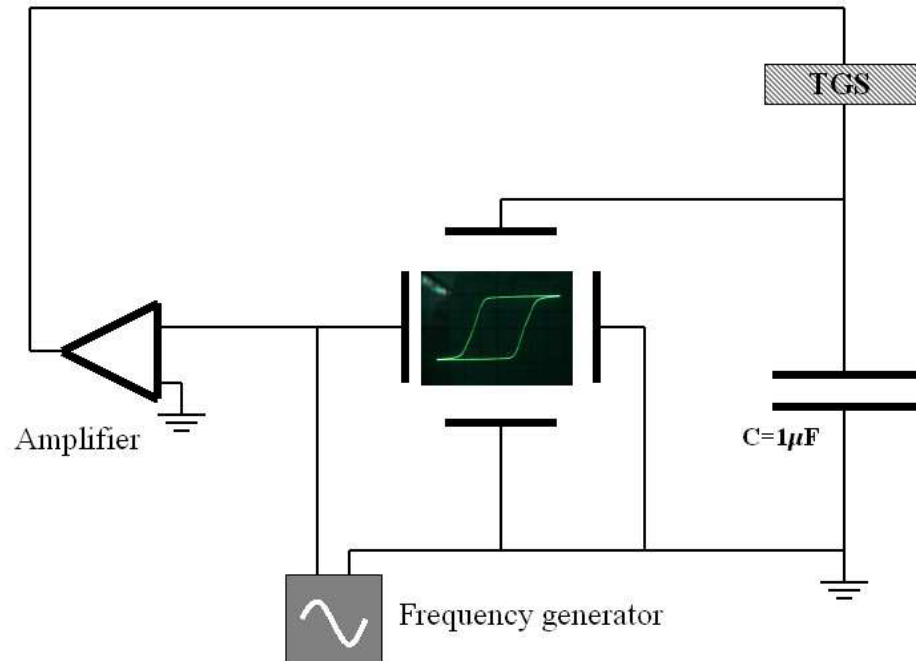
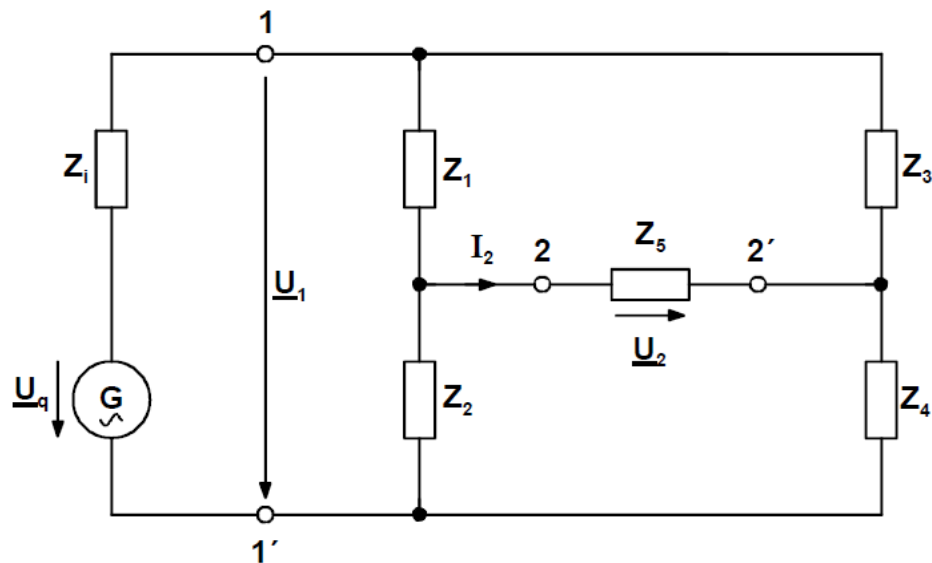
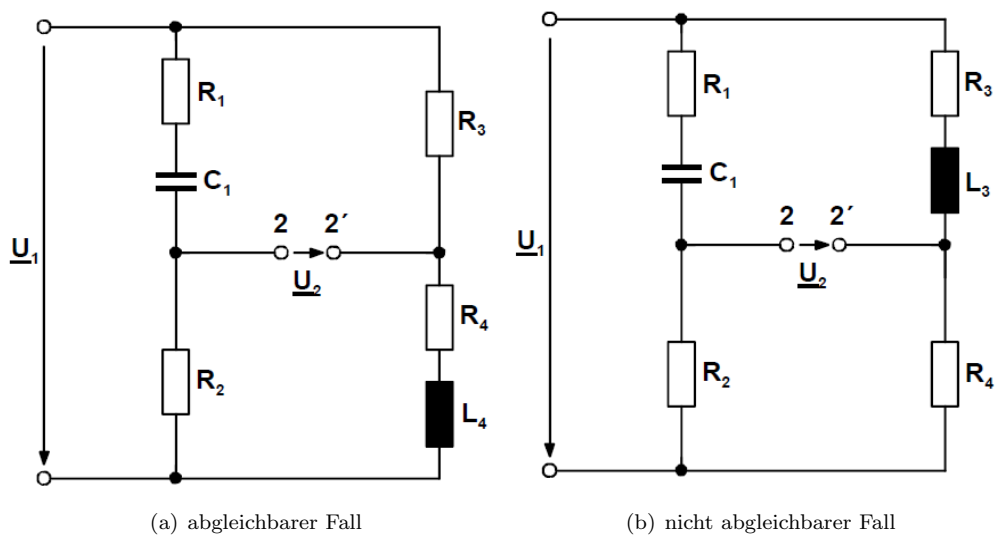


Abbildung 1.9: Schaltung von Sawyer und Tower

der Phasenbedingung ablesen. Man muss dabei bedenken, dass nicht nur der Betrag, sondern auch die Phase übereinstimmen muss. Dass heißt, falls der Betrag zwar gleich ist, die Phase aber unterschiedlich, so wird U_2 in 1.11 niemals Null werden. Dementsprechend reicht auch gleiche Phase allein nicht aus, falls der Betrag unterschiedlich ist. Deshalb braucht man bei der Wechselstrombrückenschaltung zwei einstellbare Elemente, falls man in jedem Fall eine Abgleichung erreichen möchte.



Abbildungung 1.10: Wechselstrombrücke



Abbildungung 1.11: Im obenstehenden Fall sieht man, dass auf der im rechten Bild gezeigten Schaltung niemals ein Abgleich möglich sein wird, da die Spannung die in L_3 abfällt Null ist, wenn die Spannung die in C_1 abfällt maximal ist. Auf dem linken Bild funktioniert dies auf Grund der um π verschobenen Phase

Kristall	Curie- Temperatur TC in K	$\frac{C}{m^2}$	bei der Tem- peratur in K
KDP-Gruppe (einachsig polar)			
KH_2PO_4	123	0,53	96
KD2PO4	213	0,45	
RbH2PO4	147	0,56	90
RBH2AsO4	111		
KH2AsO4	96	0,50	80
KD2AsO4	162		
CsH2AsO4	143		
CsD2AsO4	212		
Perowskit-Gruppe (mehrachsig polar)			
BaTiO3	393	2,60	296
SrTiO3	32	0,30	4
WO3	223		
KNbO3	712	3,00	523
PbTiO3	763	0,50	300
TGS-Gruppe (Sonstige)			
Triglyzininsulfat	322	0,28	293
Triglyzininselenat	295	0,32	273
LiTaO3			
LiNbO3	147		
andere Sulfate			
andere Selenate			
Alaune(schwefelsaure Doppelverbindung)			

Tabelle 1.1: Klassifikation der Ferroelektrikum

Kapitel 2

Auswertung

Affen lesen keine pilosophischen Texte? Doch, sie verstehen sie nur nicht.

2.1 Verhalten der Kurve bei unterschiedlicher Spannung/Frequenz

Hat man den vorangehenden Text gelesen, so konnte man leicht verifizieren, dass dieser von einem kompletten Trottel verfasst worden ist. Nichts destotrotz, wollen wir versuchen das Niveau konstant zu halten und die Dichte des Unsinnns nicht unter einen bestimmten Wert fallen zu lassen. Wir wollen zunächst die Abhängigkeit der Hysteresekurve von der Frequenz betrachten. Da der komplexe Widerstand des Ferroelektrikums und des Vergleichskondensators bei kleinen Frequenzen sehr groß wird, ist es messtechnisch sinnvoll nicht unter eine gewissen Frequenz zu gehen. In unserem Fall haben wir entschieden, dass wir Frequenzen verwenden, die größer sind zwei Hz. Außerdem wählen wir Claus zu unserem Anführer. Ich hab' doch eine Destinationfolder gechoost, dass heißt natürlich Dostinationsfolder. Außerdem ist die Hysteresekurve schmaler für größere Frequenzen. Die Spannung und damit das elektrische Feld sollte maximal gewählt werden, damit sichergestellt werden kann, dass die Polarisationsättigung erreicht wird. Im Fall eines Ferroelektrikums bedeutet das, dass nachdem die Polarisationsättigung erreicht worden ist, die Polarisierung noch linear steigt.

0.85V.png

