

ZJAWISKO PIROELEKTRYCZNE

opr. Bernard Ziętek, 05.04.05

1. Wstęp

Dielektryk w polu elektrycznym jest polaryzowany. Całkowita polaryzacja jest sumą polaryzacji wynikającej z następujących trzech możliwych mechanizmów polaryzacji:

1. elektronowej,
2. jonowej,
3. orientacyjnej.

Definiuje się wektor przesunięcia

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E},$$

gdzie: ε_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni, a ε_r – dielektryka.

Ponieważ w próżni

$$\vec{D}_0 = \varepsilon_0 \vec{E},$$

to

$$\vec{D} - \vec{D}_0 = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \kappa \vec{E} = \vec{P}, \quad (1)$$

gdzie: χ jest podatnością elektryczną, a \vec{P} – wektorem polaryzacji.

Jeżeli $\varepsilon_r \gg 1$, a tak jest w przypadku interesujących nas ferroelektryków, to

$$\kappa = \varepsilon_0 \chi = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) = \varepsilon \approx \varepsilon_0 \varepsilon_r. \quad (2)$$

Związek ten wykorzystamy później.

Wektor polaryzacji jest momentem dipolowym dielektryka liczonym na jednostkę objętości, czyli

$$\vec{P} = N \vec{p}_e,$$

gdzie: N jest gęstością elementarnych dipoli, a \vec{p}_e jest momentem dipolowym elementarnego dipola.

W najprostszym modelu przyjmuje się, że pod wpływem zewnętrznego pola ładunki wchodzące w skład atomu (cząsteczki) separują się na odległość d zależną od wielkości przyłożonego pola. Wtedy moment dipolowy pojedynczego dipola wynosi

$$\vec{p}_e = q \vec{d},$$

gdzie: d jest wektorem kolinearnym z prostą łączącą ładunki tworzące dipol.

Polaryzacja elektronowa

Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego ładunki ulegają przesunięciu i separacji. Indukowany moment dipolowy jest proporcjonalny do przyłożonego pola. Przy zmiennym polu elektrycznym ruch elektronu spełnia równanie ruchu

$$m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + m_e \omega_e^2 x(t) = qE(t).$$

Rozwiązaniem jest funkcja

$$x(t) \equiv d = \frac{1}{m_e \omega_e^2 - \omega^2} qE(t),$$

gdzie: ω jest częstością pola, a ω_e – częstością własną elektronu.

Stąd znajdujemy, że przy stałym polu

$$\chi = \frac{qd}{\varepsilon_0 E} = \frac{q^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_e^2}.$$

Ponieważ polaryzowalność atomu jest sumą polaryzowalności elektronów, zatem

$$\chi_e = \sum_i \chi_i = \frac{q^2}{\varepsilon_0 m_e} \sum_i \frac{1}{\omega_{ei}^2}.$$

Do oszacowania wielkości polaryzowalności przyjmijmy, że atom posiada jedną częstość rezonansową – ω_e , zatem przy N dipolach

$$\varepsilon_r - 1 = N \frac{q^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_c^2}.$$

Polaryzacja jonowa

Polaryzacja jonowa występuje w związkach o wiązaniu jonowym. Przyłożenie zewnętrznego pola powoduje przesunięcia jonów względem siebie, które zajmują położenie równowagi. Polaryzowalność cząsteczki wynosi

$$\chi_j = \frac{q^2}{\omega_c^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right),$$

gdzie: m i M są masami jonów.

Polaryzacja orientacyjna

Polaryzacja orientacyjna występuje w ośrodkach posiadających trwały moment dipolowy. Pod wpływem zewnętrznego pola dipole ustawiają się wzdłuż linii sił pola elektrycznego. Polaryzowalność jest nie tylko liniową funkcją natężenia pola, ale też zależy od temperatury, bowiem dipole ulegają ruchowi termicznemu. Wydaje się oczywiste, że im temperatura będzie wyższa, tym polaryzowalność mniejsza. Okazuje się, że

$$\chi_o = \frac{p_0^2}{3kT},$$

gdzie: p_0 jest trwałym momentem dipolowym cząsteczki.

Całkowita polaryzowalność jest sumą wszystkich rodzajów polaryzowalności

$$\chi = \chi_e + \chi_j + \chi_o.$$

Czas, po którym ustali się równowaga po przyłożeniu pola zewnętrznego nosi nazwę *czasu relaksacji*.

Wyobraźmy sobie płytkę dielektryka umieszczonego w polu elektrycznym. Pojawi się moment dipolowy i jeżeli w wyniku działania pola dipole ustawią się prostopadle do powierzchni dielektryka, to na powierzchni powstanie ładunek polaryzacyjny

$$Q = Nq\vec{S}\vec{d},$$

gdzie: \vec{S} jest skierowaną powierzchnią próbki.

Zatem powierzchniowa gęstość ładunku wynosi

$$\sigma = \frac{Q}{S} = Nqd = |\vec{P}| \equiv P.$$

2. Właściwości piroelektryczne kryształów

Z 32 klas krystalograficznych 11 posiada środek symetrii. Kryształy posiadające środek symetrii noszą nazwę *centrosymetrycznych*. Jeśli do dielektryka niebiegunowego (ze środkiem symetrii) przyłożymy pole elektryczne, wtedy materiał ulegnie deformacji proporcjonalnej do kwadratu natężenia pola i niezależnej od kierunku pola. Jest to *elektrostrykcja*. Zmiana kierunku pola nie powoduje zmiany deformacji. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy deformacja jest proporcjonalna do kwadratu natężenia pola. W kryształach bez środka symetrii występuje jedna lub więcej osi biegunowych. W takich kryształach pod wpływem naprężeń mechanicznych pojawia się polaryzacja. Jest to liniowy efekt *piezoelektryczny*. Polega na wystąpieniu polaryzacji elektrycznej pod wpływem naprężeń mechanicznych w kierunku prostopadłym do naprężeń.

Jeśli kryształ ma osie biegunowe, to może wystąpić wypadkowy moment dipolowy, czyli występuje polaryzacja. W takim dielektryku posiadają trwały moment dipolowy, a występujący ładunek powierzchniowy jest kompensowany przez swobodne ładunki na powierzchni (efekty powierzchniowe). Taki stan równowagi może zakłócić zmiana temperatury. Zmiany objętości, szybkości rotacji dipoli itp. mogą spowodować zmianę polaryzacji i tym samym gęstości ładunków powierzchniowych na powierzchniach prostopadłych do osi biegunowych. Efekt nazywa się *zjawiskiem piroelektrycznym*, a kryształy są *piroelektrykami*. Zatem piroelektryki stanowią podgrupę piezoelektryków. Jak wspomniano, 21 klas krystalograficznych nie posiada środka symetrii i w nich obserwuje efekt piezoelektryczny, efekt piroelektryczny natomiast obserwuje się w 10 polarnych klasach symetrii, charakteryzujących się tym, że wzdłuż osi biegunowej występuje wypadkowy moment dipolowy, powodujący tzw. *polaryzację spontaniczną* mierzoną w $[\mu C/m^2]$. Jasne, że właściwości elektryczne kryształu będą zależały od orientacji kryształu (materiału) względem osi.

Zjawisko piroelektryczne polega zatem na generowaniu ładunku na powierzchni dielektryka pod wpływem zmian temperatury

$$dQ = \gamma S dT,$$

gdzie: γ jest współczynnikiem piezoelektrycznym, który definiuje się jako pochodną polaryzacji spontanicznej po temperaturze

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT}.$$

Polaryzacja dielektryka jest funkcją temperatury, deformacji opisywanej przez tensor η_{ij} i natężenia pola elektrycznego, co można zapisać w postaci funkcji

$$P_k = P_k(T, \eta_{ij}, E_k).$$

Pod nieobecność pola elektrycznego zmiana polaryzacji da się przedstawić jako

$$dP_k = \left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\eta} dT + \left(\frac{\partial P_k}{\partial \eta_{ij}} \right)_T d\eta_{ij}.$$

Ale ponieważ deformacja kryształu jest funkcją temperatury, naprężeń mechanicznych i pola elektrycznego (w wyniku zjawiska piezoelektrycznego), czyli

$$\eta_{ij} = \eta_{ij}(T, \sigma_{il}, E_l).$$

Stąd

$$d\eta_{ij} = \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma} dT + \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \sigma_{lm}} \right)_T d\sigma_{lm}.$$

Zakładając z kolei stałość naprężeń otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial T}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial P_k}{\partial T}\right)_\eta + \left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_{lm}}\right)_\eta \left(\frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \eta_{ij}}\right)_T \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma,$$

lub inaczej

$$\gamma_k^\sigma = \gamma_k^\eta + d_{klm}^\eta c_{lmij}^\sigma \alpha_{ij}^\sigma,$$

gdzie po kolei występują:

γ_k^σ – współczynnik piroelektryczny przy stałym naprężeniu,

γ_k^η – współczynnik piroelektryczny przy stałej deformacji; jest to zjawisko

pierwotne,

d_{klm}^η – moduł dielektryczny przy stałej deformacji,

c_{lmij}^σ – moduł sprężystości przy stałej temperaturze,

α_{ij}^σ – współczynnik rozszerzalności termicznej przy stałym naprężeniu.

Efekty związane z trzema ostatnimi parametrami zaliczamy do efektów wtórnych związanych z rozszerzalnością termiczną kryształu.

Założmy, że polaryzacja spontaniczna ferroelektryka w temperaturze T wynosi P_s . Zmiana temperatury o dT spowoduje zmianę polaryzacji spontanicznej o dP_s i jeżeli ta zmiana zajdzie w czasie dt , to natężenie prądu piroelektrycznego z powierzchni S wynosi

$$i = S \frac{dP_s}{dt}.$$

Przy małych zmianach możemy napisać

$$i = S \left(\frac{dP_s}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right),$$

lub inaczej

$$i dt = \left(\frac{dP_s}{dT}\right) dT,$$

czyli

$$P_s = \frac{1}{S} \int i dt = \left(\frac{dP_s}{dT}\right) T = \gamma T.$$

To znaczy, że przez pomiar prądu piroelektrycznego możemy wyznaczyć całkowity współczynnik piroelektryczny i wyznaczyć jego zależność funkcyjną od temperatury.

3. Opis zjawiska

Problemem pozostaje znalezienie zależności stałej piroelektrycznej od temperatury. Ograniczymy się do ferroelektryków z przemianą fazową II rodzaju. Założymy stałą objętość ośrodka i liczbę cząstek.

ZJAWISKO PIROELEKTRYCZNE

W celu opisu zastosujemy funkcje termodynamiczne wchodzące w skład potencjału Gibbsa

$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV - EP \\ &= F + pV - EP, \end{aligned}$$

gdzie: $F = U - TS$ jest energią swobodną Helmholtza, U – energią wewnętrzną, S – entropią, p – ciśnieniem, a V – objętością.

Wyraz EP opisuje fakt wykonywania pracy przez pole elektryczne, a ponieważ pole wykonuje pracę nad dielektrykiem (znak $-$) jej wielkość wynosi

$$dW = -EdP,$$

gdzie: dP jest zmiana polaryzacji kryształu pod wpływem pola elektrycznego.

Zmiana potencjału Gibbsa ma postać

$$dG = -SdT + Vdp - PdE.$$

Założmy, że potencjał Gibbsa zmienia się tylko z temperaturą i zależy od pola elektrycznego: $G = G(T, E)$. Przy zachowanym ciśnieniu

$$dG = -SdT - PdE.$$

W temperaturze przejścia fazowego potencjały Gibbsa obu faz są takie same.

Ale

$$dF = dU - SdT - TdS,$$

a

$$dU = TdS + EdP,$$

to

$$dF = EdP - SdT.$$

Ponieważ

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P dT,$$

Przez porównanie ostatnich dwóch wzorów w obecności polaryzacji otrzymujemy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T &= E, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P &= -S. \end{aligned}$$

Korzystamy teraz z teorii Landaua i energię swobodną fazy niskotemperaturowej przedstawimy w postaci rozwinięcia wg. parzystych potęg polaryzacji¹. Ograniczymy się do dwóch wyrazów rozwinięcia

$$F(P, T) = U - ST = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \dots$$

Jak widać, pierwsza pochodna ma sens natężenia pola

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E,$$

natomiast druga pochodna, co łatwo sprawdzić (patrz (1))

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi},$$

jest odwrotnością podatności elektrycznej.

Jak wspomniano wyżej, dla ferroelektryków podatność elektryczna może być traktowana jako przenikalność elektryczna. W warunkach równowagi termodynamicznej układ posiada minimalną wartość energii swobodnej, czyli

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0,$$

oraz

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0.$$

Tak więc

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2 > 0. \quad (4)$$

¹ Jest to jeden ze sposobów opisu przejść fazowych. Landau w swojej teorii założył, że energią swobodną fazy niskotemperaturowej można rozwinąć w szereg

$$G = G_0 + \alpha\eta + \beta\eta^2 + \dots,$$

gdzie: G_0 jest energią swobodną fazy wysokotemperaturowej, współczynniki α , β itd. są współczynnikami rozwinięcia, a η jest pewną wielkością nazwaną *parametrem porządku*.

Parametr porządku może, ale nie musi mieć sensu fizycznego. Może być wielkością dowolną. W opisie ferroelektryków przyjęto, że $\eta = P_s^2$, czyli że energia kryształu nie zależy od kierunku polaryzacji spontanicznej i w szczególności przyjęto, że

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \dots - EP.$$

ZJAWISKO PIROELEKTRYCZNE

Z badań eksperymentalnych wynika, że dla ferroelektryków z przemianą fazową II rodzaju spełnione jest *prawo Curie – Weissa*

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c},$$

zatem z (2)

$$\frac{1}{\varepsilon} \simeq \frac{1}{\kappa} = \alpha = \frac{T - T_c}{C} = \delta(T - T_c),$$

gdzie: C jest *stałą Curie – Weissa*, a T_c nosi nazwę *temperatury Curie – Weissa*.

Jeśli założymy, że $E = 0$, to dla polaryzacji spontanicznej z (3) otrzymujemy²

$$\alpha P_s + \beta P_s^3 = 0.$$

Wynik ten oznacza, że dla $T > T_c$,

$$P_s = 0,$$

albo dla $T < T_c$

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Zatem

$$P_s^2 = -\frac{\delta}{\beta} (T - T_c)$$

i stąd polaryzacja spontaniczna ma postać

$$P_s = \pm \left[-\frac{\delta}{\beta} (T - T_c) \right]^{1/2},$$

a współczynnik piroelektryczny wynosi

$$\gamma = \frac{\partial P_s}{\partial T} = \pm \frac{\delta}{\beta} \left[-\frac{\delta}{\beta} (T - T_c) \right]^{-1/2}.$$

Jak wynika ze wzoru, ze wzrostem temperatury γ rośnie do pewnej wartości, i w temperaturze T_c następuje przemiana fazowa ($\gamma \rightarrow \infty$) fazy ferroelektrycznej – polarnej w paraelektryczną – niepolarną, gdzie to $P_s = 0$.

²Zakładamy teraz brak zewnętrznego pola polaryzującego, a jedynie obecność polaryzacji spontanicznej ferroelektryka, stąd $P = P_s$.

4. Kryształ TGS

Siarczan trójglicyny ($NH_2CH_2COOH \cdot H_2SO_4$) jest kryształem jednoosiowym. Jest piroelektrykiem. W fazie paraelektrycznej posiada strukturę jednoskośną. Przejście do fazy ferroelektrycznej zachodzi w temperaturze ok. 49° i poniżej tej temperatury (temperatury Curie przejścia fazowego) kryształ ma typowe właściwości ferroelektryczne, w tym pętlę histerezy elektrycznej pozwalającej wyznaczyć współczynnik koercji i polaryzację spontaniczną. Przy podgrzewaniu do temperatury Curie wstępnie spolaryzowanego kryształu TGS obserwuje się wzrost prądu piroelektrycznego do pewnego maksimum, a następnie w wyniku przejścia fazowego II rodzaju³ prąd ten maleje do zera.

Tab. 1. Podstawowe dane TGS

Wzór chemiczny	T_c [$^\circ C$]	P_s [$\mu C/cm^2$]	Stała C
$NH_2CH_2COOH \cdot H_2SO_4$	49	2.8	3.2×10^3

Tab. 2. Współczynniki w rozwinięciu funkcji Gibbsa

α [$Vm/C K$]	β [Vm^5/C^3]
3.7×10^7	7.5×10^{11}

³Przejście fazowe I rodzaju charakteryzuje się skokową zmianą np. polaryzacji, czy entropii ze zmianą temperatury (np. tytanian baru). Jeśli w temperaturze przejścia fazowego entropia i polaryzacja zmienia się w sposób ciągły, wtedy mówimy o przejściu fazowym II rodzaju (np. TGS).

5. Wykonanie ćwiczenia

Zadanie polega na zbadaniu podstawowych właściwości piroelektrycznych kryształu TGS:

1. Określenie rodzaju przejścia fazowego.
2. Wyznaczenie zależności polaryzacji spontanicznej od temperatury.
3. Wyznaczenie temperatury Curie – Weissa.
4. Wyznaczenie współczynnika piroelektrycznego – γ .
5. Porównanie krzywych eksperymentalnych i teoretycznych zależności $P_s(T)$.

Schemat aparatury jest dołączony do instrukcji zadania. Jest to metoda dynamiczna. Zmodulowane przez przerywacz wiązki światło ze źródła promieniowania pada na kryształ TGS wywołując zmienne potencjał na elektrodach przyłożonych do kryształu.

ad.1, 2.

Wykonać pomiary zależności napięcia piroelektrycznego U od temperatury w kilku seriach. Pomiary w obszarze spodziewanego przejścia fazowego wykonać co $1^\circ C$. Temperaturę ustawiać za pomocą przycisków na płycie regulatora. Kryształ osiągnie ją, gdy dioda zapala się i gaśnie. Przed pomiarem spolaryzować kryształ przyciskiem ”+”, a pomiar przeprowadzać po 2 – 3 min. po ustaleniu się temperatury. W obszarze przejścia fazowego występują wahania napięcia, dlatego przyjmować maksymalne wskazania woltomierza. Sporządzić wykres $U(T)$.

Zależność polaryzacji spontanicznej (w jednostkach względnych – $V K$) od temperatury wyznacza się przez graficzne scałkowanie otrzymanego wykresu.

ad. 3.

Z wykresy kwadratu polaryzacji spontanicznej od temperatury wyznaczyć temperaturę przemiany fazowej. Znając współczynniki rozwinięcia funkcji Gibbsa wyznaczyć wartości polaryzacji spontanicznej oraz współczynnika piroelektrycznego w temperaturze $30^\circ C$.

ad. 4.

Ze znajomości współczynników rozwinięcia funkcji Gibbsa – α i β i wyznaczonej temperatury T_c wykreślić funkcję $P_s(T)$, porównać z otrzymaną doświadczalnie, przecechować jednostki względne do bezwzględnych i zinterpetować ewentualne różnice. Wyznaczyć współczynnik γ .