

Sprawdzenie podstawowych własności ferroelektrycznych zachodzących w kryształach TGS.

K.Dziubak, E.Klajmon
Institute of Physics, Wrocław University of Technology,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

W tym artykule przedstawione zostały układy pomiarowe, sposoby wykonywania oraz wyniki pomiarów, które miały na celu zbadanie podstawowych własności i zjawisk w materiałach ferroelektrycznych, t.j. polaryzacja spontaniczna, dwójłomność spontaniczna oraz przenikalność elektryczna.

Słowa kluczowe: dielektryk, ferroelektryk, polaryzacja spontaniczna, dwójłomność spontaniczna, przenikalność elektryczna.

1 Wstęp

1.1 Podział dielektryków



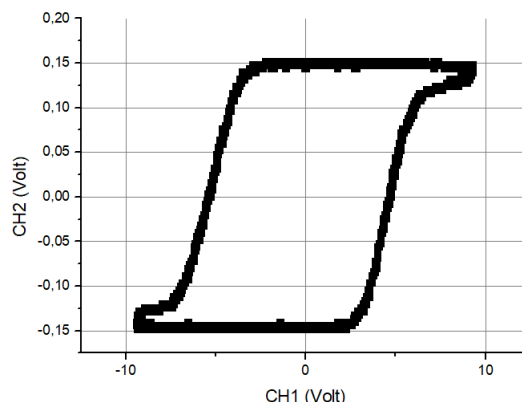
Rysunek 1: Podział dielektryków.

Ferroelektryki, do których zalicza się badany przez nas kryształ TGS, są podgrupą dielektryków. **Dielektrykami** nazywamy materiały bardzo słabo przewodzące prąd elektryczny, w których występuje zjawisko polaryzacji dielektrycznej, czyli zjawisko utworzenia dipoli elektrycznych lub orientacji już istniejących dipoli w reakcji na przyłożone pole elektryczne. Podgrupą dielektryków są **piezoelektryki**, w których pod wpływem zewnętrznych naprężeń, na powierzchni

materiału pojawiają się ładunki elektryczne. Podgrupą piezoelektryków są **piroelektryki**, które pod wpływem gradientu temperatury są w stanie generować siłę elektromotoryczną (SEM). Piroelektrykami nazywane są również kryształy o biegunowych osiach symetrii, tylko w nich może występować polaryzacja spontaniczna[1]. Podgrupą piroelektryków są **ferroelektryki**, których niektóre właściwości staramy się przybliżyć w tym artykule. Cały podział można zobaczyć na Rys.1.

1.2 Podstawowe właściwości ferroelektryków

Ferroelektryki są materiałami w których można zaobserwować zjawisko histerezy w zewnętrznym polu elektrycznym[2]. **Histereza** jest zjawiskiem zależności aktualnego stanu układu od stanów w poprzedzających chwilach, czyli inaczej jest to opóźnienie w reakcji na czynnik zewnętrzny. Charakterystyczna dla wszystkich ferroelektryków jest **pętla histerezy** dielektrycznej pokazana na Rys.2.



Rysunek 2: Przykładowa pętla histerezy zaobserwowana podczas badania zjawiska polaryzacji spontanicznej w kryształach TGS.

Ferroelektryki są dielektrykami nieliniowymi, co oznacza, że ich polaryzacja zależy od zewnętrznego pola elektrycznego w sposób nieliniowy. Dodatkowo w ferroelektrykach, dzięki temu że są również piroelektrykami, występuje polaryzacja nawet pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego. Polaryzację taką nazywamy **polaryzacją spontaniczną**, a jej kierunek w ferroelektrykach możemy zmienić za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego ($E = 0$). Kolejną cechą tych materiałów jest **znakomita przenikalność elektryczna**, która najczęściej rośnie wraz z temperaturą materiału, aż do temperatury krytycznej, zwanej **temperaturą Curie**, powyżej której w ferroelektryku zanika polaryzacja spontaniczna, przenikalność zaczyna stopniowo spadać zgodnie z **prawem Curie-Weissa**[1], a ferroelektryk gwałtownie traci swoje właściwości i staje się paraelektrykiem. Zjawisko to wynika ze zmiany fazy ciała stałego.

1.3 Dwójłomność w ferroelektrykach

Załóżmy wiązkę światła wychodzącą z polaryzatora. Posiada ona tylko wektory elektryczne, których kierunek jest zgodny z kierunkiem polaryzacji. Taką wiązkę nazywamy **spolaryzowaną**. Gdy przejdzie ona przez drugi polaryzator, nazywany analizatorem, jej natężenie I jest zwykle mniejsze od natężenia światła I_0 padającego na analizator i zależy od kąta α między kierunkami polaryzacji obu przyrządów. Mówi o tym zależność odkryta przez francuskiego fizyka Étienne-Louis Malusa, dziś nazywana **prawem Malusa**: [3]

$$I = I_0 \cos^2 \alpha \quad (1)$$

Spolaryzowana wiązka światła padając na kryształ ulega rozdzielaniu na dwie wzajemnie prostopadłe spolaryzowane wiązki - promień zwyczajny i promień nadzwyczajny - poruszające się z różnymi prędkościami. To zjawisko nazywamy **dwójłomnością**. Miarą dwójłomności jest różnica współczynników załamania promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego [4]:

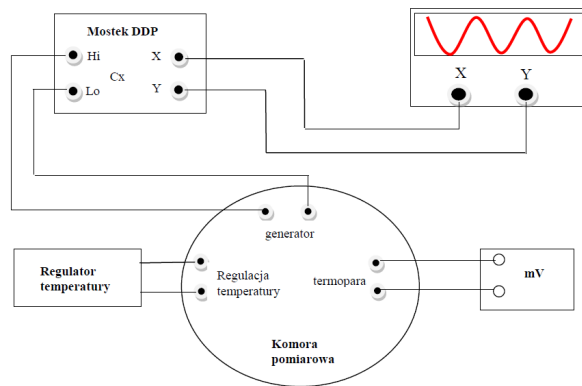
$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2)$$

W kryształach **anizotropowych**, czyli takich w których właściwości fizyczne zależą od kierunku, możemy być świadkami zjawiska nazywanego **dwójłomnością spontaniczną**, gdzie zjawisko to występuje naturalnie. Zjawisko to polega na zmianie miary dwójłomności $\delta(\Delta n)$ w zależności od temperatury. Spolaryzowana wiązka światła padając na kryształ ulega rozdzielaniu na wzajemnie prostopadłe spolaryzowane wiązki poruszające się z różnymi prędkościami. Po wyjściu z kryształu następuje interferencja obu promieni, a jej wynikiem w zależności od różnicy faz jest wiązka spolaryzowana liniowo, kołowo lub eliptycznie. Różnica faz w obu wiązkach spowodowana jest różnicą drogi przebytej w kryształach. Dla kryształu TGS, który jest centrosymetryczny w fazie paraelektrycznej anomalna część dwójłomności spontanicznej obserwowanej w fazie ferroelektrycznej, ma charakter spontanicznego efektu Kerra opisywanego równaniem $\delta\Gamma = r \cdot P_s^2$, gdzie r to współczynnik elektrooptyczny, a P_s to polaryzacja spontaniczna.

2 Układy pomiarowe

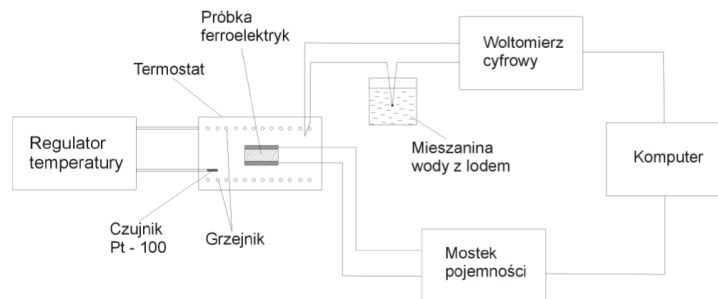
2.1 Polaryzacja spontaniczna

Układ którego użyliśmy do pomiaru polaryzacji spontanicznej i pola koercji pokazany jest na Rys.3. Jego głównym elementem jest odizolowana termicznie komora pomiarowa, w której znajdował się kryształ TGS. Temperaturę w komorze termicznej regulowaliśmy za pomocą *UNIPAN Temperature Controller 660*, a bieżącą jej wartość monitorowaliśmy za pomocą układu termopary. Do zapewnienia prawidłowej pracy termopary użyliśmy miernika METEX ustawionego na zakres miliwoltów oraz mieszaniny lodu z wodą w osobnym termosie. Całość była podłączona do mostka DDP (Diamanta-Drencka-Pepinskiego), którego pracę na bieżąco wyświetlał oscyloskop.



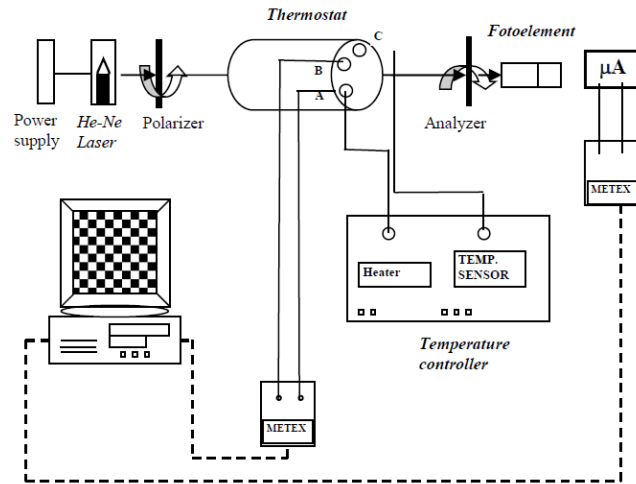
Rysunek 3: Schemat zestawu pomiarowego do badania polaryzacji spontanicznej.

2.2 Przenikalność elektryczna



Rysunek 4: Schemat zestawu pomiarowego do badania przenikalności elektrycznej.

Przenikalność elektryczną zbadaliśmy dzięki układowi pokazanemu na Rys.4. W termostacie znajduje się kondensator wykonany z kryształu TGS, do którego podłączony jest mostek objętościowy Escort ELC-3133A. Całość podłączona jest do regulatora temperatury *UNIPAN Temperature Controller 660*, a temperatura wewnątrz termostatu monitorowana jest za pomocą termopary. Do prawidłowego działania układu termopary potrzebny jest termos z mieszaniną lodu i wody (o temperaturze zbliżonej do 0°C) i miernik METEX, używany jako miliwoltomierz. Całość podłączona jest do komputera, a program *Escort* odczytując bieżące parametry pojemności kondensatora dla danej temperatury, rysuje aktualny wykres oraz zapisuje wyniki.



Rysunek 5: Schemat zestawu pomiarowego do badania dwójłomności spontanicznej.

2.3 Dwójłomność spontaniczna

Podczas badania zjawiska dwójłomności spontanicznej posłużyliśmy się zestawem pokazanym na Rys.5. Jego główną częścią był termostat z kryształem TGS w środku. Jego temperatura była kontrolowana przez *UNIPAN Temperature Controller 660*, a monitorowana - tak samo jak w przypadku badania polaryzacji spontanicznej - przez miernik METEX. Przed i za termostatem ustawione zostały dwa polaryzatory, nazwane kolejno polaryzatorem i analizatorem. Za analizatorem znajdowała się fotokomórka oraz podłączony do niej mikroamperomierz. Obydwa mierniki były podłączone do komputera, który za pomocą odpowiedniego programu czytywał dane, robił z nich wykres, a następnie zapisywał wyniki wartości natężenia światła w zależności od temperatury.

3 Pomiary i wyniki

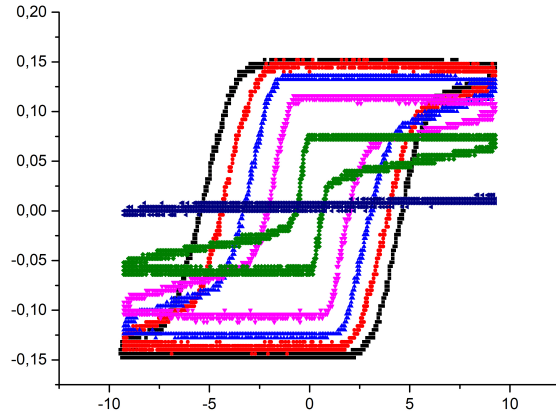
3.1 Polaryzacja spontaniczna

Badanie polaryzacji spontanicznej odbywało się poprzez odczyt i zapis pętli histerezy wyświetlanych na oscyloskopie, w trakcie zmieniania temperatury próbki. Najpierw ogrzewaliśmy próbkę od temperatury pokojowej, aż do temperatury w której zaobserwowaliśmy kompletny zanik pętli histerezy. Była to w naszym przypadku temperatura około $50^{\circ}C$. Następnie wyciągnęliśmy próbkę i w procesie swobodnego chłodzenia powtórzyliśmy badanie, aż do uzyskania temperatury około $34^{\circ}C$, ponieważ w okolicach tej temperatury swobodne chłodzenie próbki przebiegało już bardzo wolno. Warto wspomnieć, że do wysycenia pętli wystarczyło napięcie $194V$, a nasza próbka miała grubość $1,6 \cdot 10^{-3}m$. Podstawiając

te wartości do wzoru:

$$E_{max} = \frac{U_{max}}{d} = \frac{\sqrt{2 \cdot U_{sk}}}{d} \quad (3)$$

obliczyliśmy maksymalne pole elektryczne przyłożone do próbki. Wynosiło ono $1,21 \cdot 10^5 \frac{V}{m^2}$. Przykładowe pętle histerezy zaobserwowane podczas ogrzewania próbki widoczne na Rys.6.



Rysunek 6: Przykładowe kształty pętli histerezy zaobserwowane podczas ogrzewania próbki, od temperatury pokojowej, aż do całkowitego zaniku pola koercji.

Dla wszystkich z 27 otrzymanych pętli histerezy, zostały odczytane współrzędne przecięcia pętli z osiami układu współrzędnych oraz ekstrema pętli (wartości X_c, Y_c, X_{max} i Y_{max}). Pętle nie były symetryczne względem początku układu współrzędnych, dlatego współrzędne przecięcia pętli z osiami musieliśmy uśrednić, w celu otrzymania wiarygodnego wyniku. Dzięki tym danym byliśmy w stanie wyznaczyć wartość przenikalności elektrycznej dla każdej pętli w stanie nasycenia, według wzoru:

$$\varepsilon_{max} = \frac{P_{max}}{\varepsilon_0 \cdot E_{max}} \quad (4)$$

gdzie ε_0 to wartość przenikalności elektrycznej w próżni, a P_{max} obliczyliśmy za pomocą wzoru:

$$P_{max} = \frac{Y_{max} \cdot C_0}{S} \quad (5)$$

Wartość C_0 jest wartością mostka DDP i w naszym modelu wynosiła ona $C_0 = 2 \cdot 10^{-6} F$. S w powyższym równaniu jest wartością pola powierzchni próbki kryształu i obliczyliśmy ją poprzez metodę histogramowego przetwarzania obrazu zdjęcia kryształu, zrobionego podczas pomiarów. Z analizy obrazu udało nam

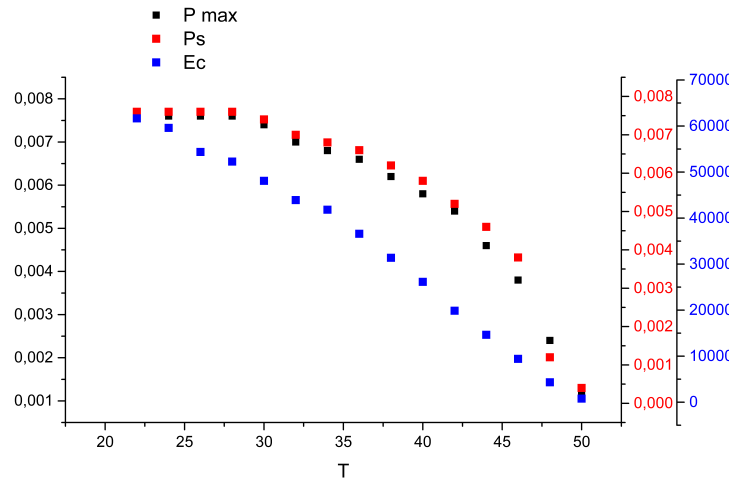
się wyliczyć wartość $S = 4,00 \cdot 10^{-5} m^2$. Następnie dla każdej pętli policzyliśmy polaryzację spontaniczną i pole koercji za pomocą wzorów:

$$P_s = \frac{Y_c \cdot C_0}{S} \quad (6)$$

oraz

$$E_c = \frac{X_c}{X_{max}} \cdot E_{max} \quad (7)$$

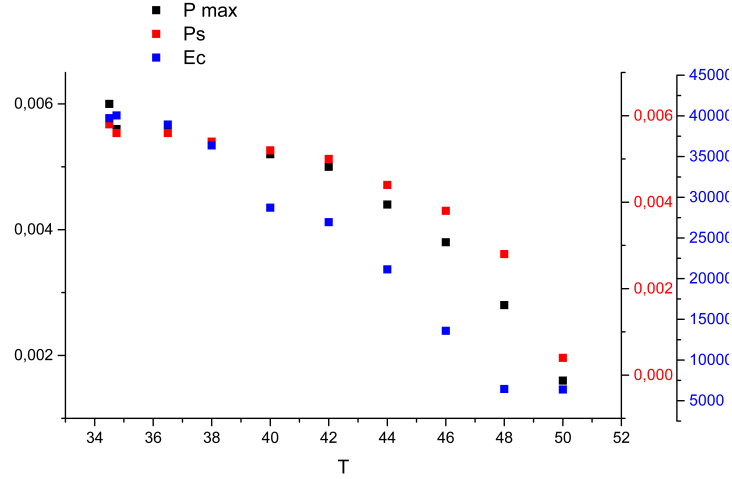
Wykresy polaryzacji nasycenia P_{max} , polaryzacji spontanicznej P_s oraz pola koercji E_c w funkcji temperatury są pokazane na Rys.7. i Rys.8.



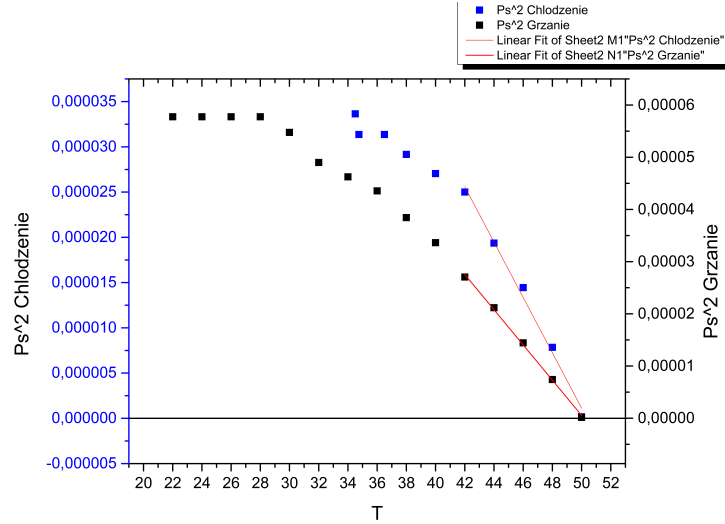
Rysunek 7: Wykresy polaryzacji nasycenia P_{max} , polaryzacji spontanicznej P_s oraz pola koercji E_c w funkcji temperatury dla ogrzewania próbki.

Na podstawie otrzymanych wyników jesteśmy w stanie narysować wykres zależności P_s^2 od temperatury (Rys.9.). Dzięki niemu możemy oszacować że zakres temperatur dla którego P_s^2 jest liniową funkcją temperatury to zarówno dla ogrzewania jak i ochładzania

$$T \in < 42, 50 > [^{\circ}C] \quad (8)$$



Rysunek 8: Wykresy polaryzacji nasycenia P_{max} , polaryzacji spontanicznej P_s oraz pola koercji E_c w funkcji temperatury dla ochładzania próbki.

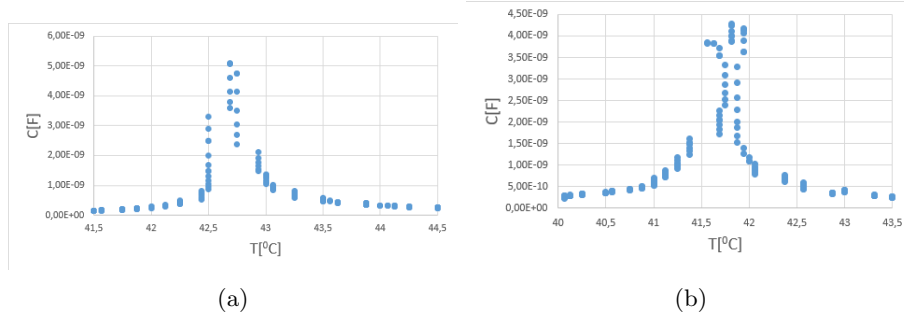


Rysunek 9: Wykres zależności P_s^2 od temperatury.

3.2 Przenikalność elektryczna

Żeby przystąpić do badania przenikalności elektrycznej kryształu TGS, musieliśmy najpierw stworzyć z niego kondensator, przy wykorzystaniu pasty srebrnej. Gdy już posiadaliśmy w pełni sprawny układ pomiarowy mogliśmy przejść do etapu pomiarów. W tym celu użyliśmy programu komputerowego o nazwie

Escort odczytującego bieżące parametry pojemności kondensatora dla danej temperatury. Próbkę badaliśmy dwa razy, pierwszy raz podgrzewaliśmy ją od temperatury pokojowej (około $16,5^{\circ}C$) do $100^{\circ}C$ w tempie $1^{\circ}C/min$. Po osiągnięciu tej temperatury wyciągnęliśmy próbkę z izolowanej termicznie komory, dzięki czemu zaczęła się ona ochładzać. Swobodne ochładzanie się próbki potrwało nieznacznie krócej niż jej ogrzanie, ale warto zaznaczyć że pomiar ten odbywał się tylko do temperatury $30^{\circ}C$. Uzyskane wyniki zaprezentowano na Rys.10.



Rysunek 10: a) Wykres zależności pojemności kondensatora od temperatury podczas grzania. b) Wykres zależności pojemności kondensatora od temperatury podczas spontanicznego chłodzenia. Wykresy prezentują jedynie okolice temperatury Curie.

Dzięki uzyskanym danym byliśmy w stanie obliczyć wartości przenikalności elektrycznej w badanym przedziale wg wzoru:

$$\varepsilon = \frac{C_p \cdot d}{S \cdot \varepsilon_0} \quad (9)$$

gdzie C_p jest odczytanym pomiarem pojemności kondensatora, d jest grubością kondensatora, S jest polem powierzchni kondensatora płaskiego, a ε_0 przenikalnością elektryczną w próżni. Otrzymane wyniki zaprezentowane są na Rys.11.

Następnie dzięki wykresom (Rys.12.) $1/\varepsilon(T)$ byliśmy w stanie wyznaczyć wartość temperatury Curie, która dla grzania i chłodzenia wynosiła odpowiednio

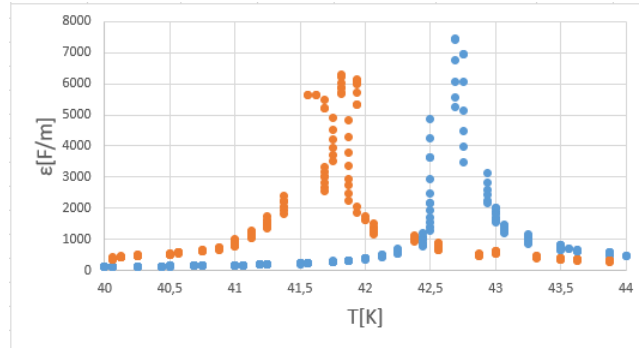
$$T_{Cgrz} = 42,4523^{\circ}C \quad (10)$$

oraz

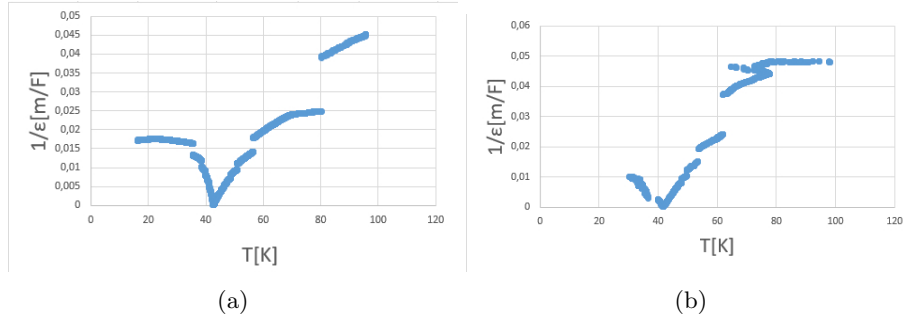
$$T_{Cchl} = 41,5526^{\circ}C \quad (11)$$

Jak widać, wykresy $1/\varepsilon(T)$ są liniowe tylko dla pewnego przedziału zaraz po temperaturze Curie (Rys.13.). Właśnie dla tego przedziału obowiązuje prawo Curie-Weissa i dla grzania zawiera się w przedziale :

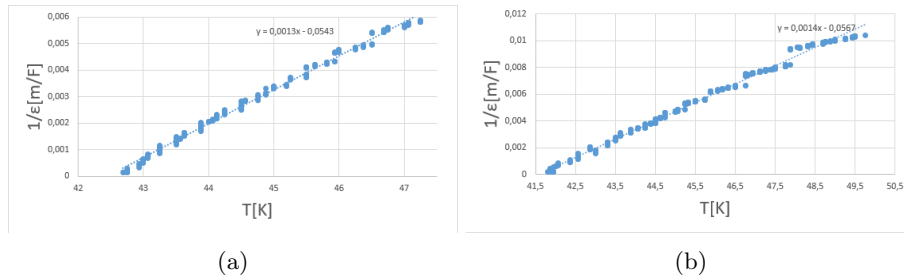
$$T \in < 42.4523, 47.2500 > [^{\circ}C] \quad (12)$$



Rysunek 11: Wykres wartości przenikalności elektrycznej od temperatury próbki. Wykres pomarańczowy odpowiada chłodzeniu, a wykres niebieski odpowiada grzaniu. Wykres prezentuje jedynie okolice temperatury Curie.



Rysunek 12: a) Wykres zależności pojemności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas grzania. b) Wykres zależności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas spontanicznego chłodzenia.



Rysunek 13: a) Wykres zależności pojemności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas grzania. b) Wykres zależności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas spontanicznego chłodzenia. Wykresy prezentują jedynie okolice temperatury Curie.

oraz dla chłodzenia :

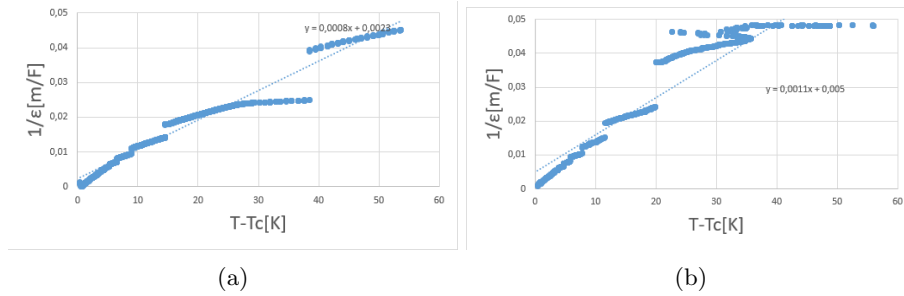
$$T \in < 41.5526, 49.7500 > [^{\circ}C] \quad (13)$$

Dla fazy paraelektrycznej ($T - T_c > 0$ Rys.14.), z odwrotności współczynnika kierunkowego prostej aproksymacji liniowej, można wyznaczyć stałą Curie-Weissa i dla grzania ma ona wartość:

$$C = 1183,291 \pm 11,785[K] \quad (14)$$

oraz dla chłodzenia ma ona wartość:

$$C = 912,9304 \pm 7,952[K] \quad (15)$$



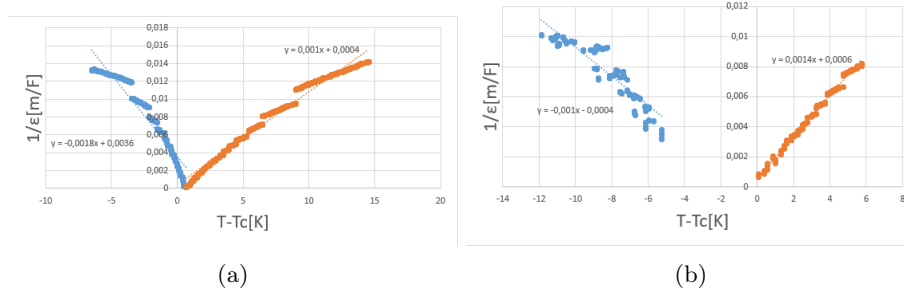
Rysunek 14: a) Wykres zależności pojemności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas grzania. b) Wykres zależności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas spontanicznego chłodzenia. Wykresy prezentują jedynie wartości powyżej temperatury Curie.

Ponadto otrzymane wyniki sprawdziliśmy pod kątem "prawa dwójki". Prawo to mówi, że stosunek przybliżeń liniowych wykresów $1/\varepsilon(T - T_c)$ (Rys.15.) powinien mieć wartość przybliżoną do 2. Otrzymaliśmy wyniki: dla grzania 1,757 oraz dla chłodzenia 1,407.

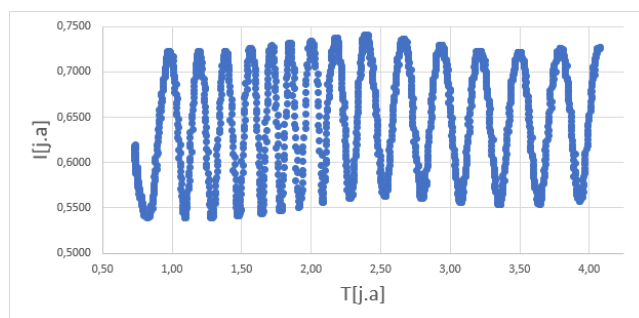
3.3 Dwójłomność spontaniczna

Badanie zjawiska polaryzacji spontanicznej polegało na rejestrowaniu zmian natężenia światła przechodzącego przez cały układ, w zależności od temperatury układu. Laser He-Ne emitował światło laserowe o długości fali $\lambda = 632nm$, które przechodziło przez dwa polaryzatory ustawione względem siebie pod kątem 90° . Kryształ TGS, który był ustawiony w kriostacie między polaryzatorem i analizatorem, wykazywał właściwości dwójłomne. Jego temperaturę zmienialiśmy od temperatury pokojowej, aż do temperatury około $100^{\circ}C$, a potem poddaliśmy próbkę swobodnemu chłodzeniu, także monitorując jej zachowanie. Wyniki jakie otrzymaliśmy zaprezentowane są na Rys.16. i Rys.17.

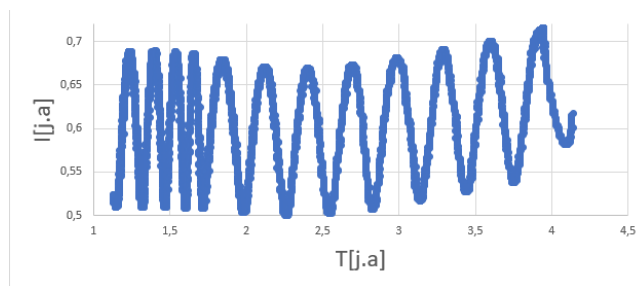
Jak widać, proces chłodzenia trwał znacznie dłużej. Można to wywnioskować po zauważalnie większej liczbie punktów pomiarowych, w podobnym przedziale



Rysunek 15: a) Wykres zależności pojemności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas grzania. b) Wykres zależności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury podczas spontanicznego chłodzenia. Wykresy prezentują jedynie wartości powyżej temperatury Curie.



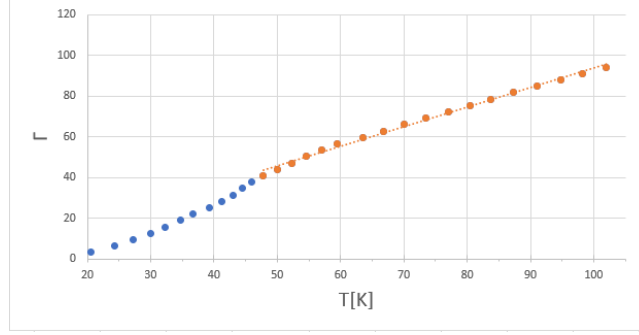
Rysunek 16: Wykres natężenia światła przechodzącego przez układ od temperatury kryształu, podczas ogrzewania próbki.



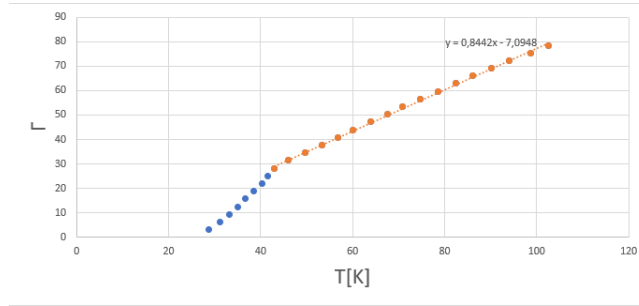
Rysunek 17: Wykres natężenia światła przechodzącego przez układ od temperatury kryształu, podczas swobodnego ochładzania próbki.

temperatur, co czyni drugi wykres bardziej 'ciągłym'. Kolejną rzeczą wartą zauważenia jest fakt, że natężenie zmienia się periodycznie. Jest to spowodowane różną drogą optyczną wiązek zwyczajnej i nadzwyczajnej, przez co po wyjściu z

kryształu, gdy zaczynają interferować, są one w różnych fazach. Różnica między kolejnymi ekstremami jest przesunięciem o π , więc możemy narysować wykres zmian przesunięcia fazowego Γ od temperatury T . Wykresy te pokazane są na Rys.18. i Rys.19.



Rysunek 18: Wykres zmian przesunięcia fazowego od temperatury kryształu, podczas ogrzewania próbki.



Rysunek 19: Wykres zmian przesunięcia fazowego od temperatury kryształu, podczas swobodnego ochładzania próbki.

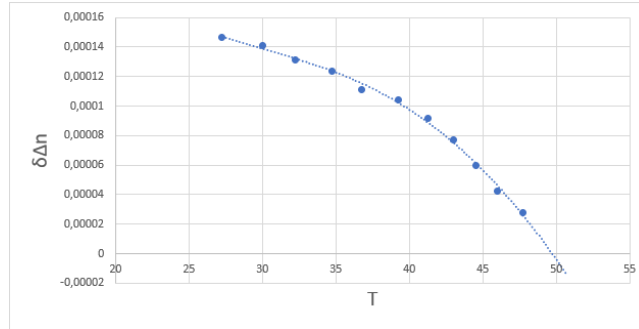
Jak widać na Rys.18. i Rys.19, w pewnym momencie wykres zaczyna przybierać kształt liniowy, lecz zanim się to stanie zależność zmian dwójłomności od temperatury wydaje się być funkcją nieliniową. Przemiana ma miejsce w Temperaturze Curie, po której funkcja staje się liniowa, a więc pochodna zmian dwójłomności równa jest 0. Wykres $\delta\Delta n(T)$ pokazany jest na Rys.20. i Rys.21.

Z aproksymacji kwadratowej wykresów Rys.20. i Rys.21. można odczytać miejsce zerowe funkcji, czyli miejsce przemiany fazowej - wartość temperatury Curie. Wartości te to odpowiednio: dla ogrzewania próbki

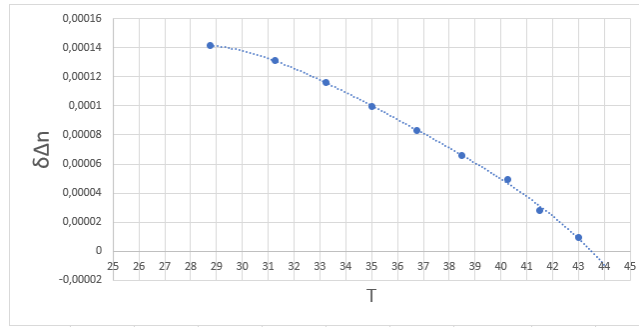
$$T_{Cgrz} = 49,8149^{\circ}C \quad (16)$$

oraz dla spontanicznego chłodzenia próbki

$$T_{Cchl} = 43,5187^{\circ}C \quad (17)$$



Rysunek 20: Wykres zmian miary dwójłomności od temperatury krysztalu, podczas ogrzewania próbki.



Rysunek 21: Wykres zmian miary dwójłomności od temperatury krysztalu, podczas swobodnego ochładzania próbki.

4 Dyskusja wyników

Wnioskując na podstawie uzyskanych wyników można uznać, że badania zostały przeprowadzone poprawnie, a wyniki są zbliżone do tablicowych [5]. Podsumowując, temperatury Curie wyznaczone dla krysztalu podczas badań to:

- dla zjawiska polaryzacji spontanicznej wartość $50^{\circ}C$ i była to najmniej dokładna metoda do otrzymania tej wartości.
- dla zjawiska przenikalności elektrycznej były to wartości odpowiednio dla ogrzewania i chłodzenia próbki $T_{Cgrz} = 42,4523^{\circ}C$ oraz $T_{Cchl} = 41,5526^{\circ}C$. Było to doświadczenie dające najbardziej spójny i najlepszy jakościowo wynik temperatury Curie.
- dla zjawiska dwójłomności spontanicznej była to wartości odpowiednio dla ogrzewania i chłodzenia próbki $T_{Cgrz} = 49,8149^{\circ}C$ oraz $T_{Cchl} = 43,5187^{\circ}C$. Było to badanie dające dobry jakościowo wynik, niestety z dużą rozbieżnością dla ogrzewania materiału i ochładzania go.

Warto wziąć pod uwagę fakt, że chłodzenie spontaniczne odbywało się w mało kontrolowany sposób, z powodu dużego ruchu w sali pomiarowej, otwierania

drzwi i okien, które mogły mieć wpływ na tempo ochładzania się próbek, a na pewno powodowało, że ten proces był niejednostajny i chaotyczny.

Literatura

- [1] Krajewski T. *Zagadnienia fizyki dielektryków*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1970
- [2] Dragan Damjanovic *Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials*, The Science of Hysteresis, Volume 3; I. Mayergoyz and G.Bertotti (Eds.); Elsevier (2005)
- [3] Jurgen R. Meyer-Arendt: *Wstęp do optyki*. Wyd. 1. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1977.
- [4] Richard Phillips Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands: *Feynmana wykłady z fizyki*. T. 1. Cz. 2. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [5] Jerzy Antoniewicz *Własności dielektryków, Tablice i wykresy*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1971