

# Własności piroelektryczne kryształów

Monika Kubek

Numer indeksu: 270018

Pomiary przeprowadzono dnia 2 VI 2017 roku na II Pracowni Fizycznej Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Celem doświadczenia było zbadanie efektu piroelektrycznego i wyznaczenie stałej Curie.

## I. WSTĘP TEORETYCZNY

W 1824 roku Brewster badał zjawisko w którym po podgrzaniu niektórych kryształów na ich powierzchni pojawiają się ładunki elektryczne - nazwał je piroelektrycznością. W 1880 roku bracia Curie odkryli zjawisko piezoelektryczne w kryształach piroelektrycznych. Od tamtego czasu wiedza o tym zjawisku bardzo się poszerzyła, a zainteresowanie nim stale rośnie. Wiąże się to z wieloma potencjalnymi zastosowaniami piroelektryków. Spośród nich można wymienić m. in. matryce i kamery termowizyjne, czujniki ruchu i przeciwpożarowe, mikroogniowa termiczne. Kryształ piroelektryczny został także użyty do przeprowadzenia zimnej fuzji jąder atomowych [1].

Kryształy mają różnorodną budowę, można jednak wyróżnić podstawową strukturę z której kryształ jest zbudowany - komórkę elementarną. Badając kształty takich komórek można je łatwo sklasyfikować. Mamy zatem pewne typy układów krystalograficznych [2] jak na przykład: regularny, rombowy, heksagonalny itd.

Ciała stałe o budowie krystalicznej należące do 20 klas symetrii w których nie występuje oś symetrii, wykazują właściwości piezoelektryczne. 10 z tych klas ma biegunowe osie symetrii i kryształy do nich należące wykazują właściwości piroelektryczne. Podgrupę piroelektryków stanowią ferroelektryki, które pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego wykazują polaryzację elektryczną. Ferroelektryki to dielektryki nieliniowe, tzn. polaryzacja w ich wnętrzu zależy nieliniowo od zewnętrznego pola elektrycznego. Konsekwencją tego jest charakterystyczna dla wszystkich ferroelektryków pętla histerezy dielektrycznej. Inną ich charakterystyczną cechą jest zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury, która osiąga największą wartość w temperaturze zwanej punktem Curie. Poniżej tej granicznej temperatury struktura ferroelektryków jest podzielona na obszary zwane domenami, w których wszystkie elementarne dipole elektryczne zwrócone są w jednym kierunku [3].

Ponieważ mamy tutaj do czynienia z ładunkami elektrycznymi to na wstępie warto przypomnieć podstawowe prawa rządzące elektrycznością w dielektrykach. Dielektryk w polu elektrycznym  $\vec{E}$  jest polaryzowany. Definiujemy wektor przesunięcia

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad (1)$$

gdzie  $\epsilon_0$  i  $\epsilon_r$  to kolejno przenikalność elektryczna próżni i dielektryka. W próżni  $\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E}$ , a polaryzacja wynosi

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}. \quad (2)$$

Zdefiniujemy podatność elektryczną

$$\chi = \epsilon_r - 1, \quad (3)$$

oraz wartość

$$\kappa = \epsilon_0 \chi, \quad (4)$$

zatem

$$\vec{P} = \kappa \vec{E}. \quad (5)$$

Elementarne dipole w domenach dielektryka mają pewien moment dipolowy  $\vec{p}$ . Jeśli  $N$  to gęstość elementarnych dipoli to wektor polaryzacji dany jest związkiem

$$\vec{P} = N \vec{p}. \quad (6)$$

Całkowita polaryzacja jest sumą polaryzacji wynikających z kilku możliwych mechanizmów. Polaryzacja elektronowa jest rezultatem przesunięcia się, pod wpływem pola elektrycznego, ujemnie naładowanych chmur elektronowych względem dodatnich jąder. Polaryzacja atomowa jest rezultatem przesunięcia się względem siebie atomów cząsteczki posiadających różne ładunki. Polaryzacja jonowa zachodzi tylko w materiałach o wiązańach jonowych i jest rezultatem przesunięcia się jonów w sieci krystalicznej materiału. Polaryzacja orientacyjna (dipolowa) występuje tylko w dielektrykach w których cząsteczki tworzą trwałe dipole (mają własny moment dipolowy). W polu elektrycznym działa na nie moment siły, który je porządkuje. Uporządkowanie to jest jednocześnie niszczone przez drgania termiczne. Powoduje to, że polaryzacja orientacyjna jest zależna od temperatury.

W kryształach, w których występuje jedna lub więcej osi biegunowych (nie mają one środka symetrii), pojawia się liniowy efekt piezoelektryczny. Polega on na wystąpieniu polaryzacji elektrycznej pod wpływem naprężeń mechanicznych w kierunku prostopadłym do tych naprężeń. Na brzegach kryształu pojawiają się nieskompensowane ładunki i między przeciwległymi ściankami powstaje napięcie.

Zjawisko piroelektryczne natomiast, polega na generowaniu ładunku na powierzchni kryształu pod wpływem zmian temperatury, gdyż zmieniają się wtedy momenty dipolowe. Zmianę ładunku powierzchniowego  $Q$  zależną od temperatury  $T$  można zapisać równaniem

$$dQ = \gamma S dT, \quad (7)$$

gdzie  $\gamma$  to pewien współczynnik (zwany współczynnikiem piroelektrycznym),  $S$  jest polem powierzchni międ-

dzy którymi pojawia się różnica potencjałów. Polaryzacja spontaniczna  $P_s$  jest to polaryzacja, którą obserwuje się pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego. Współczynnik piroelektryczny definiuje się jako pochodną tej polaryzacji po temperaturze

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT}. \quad (8)$$

Problem który chcemy rozwiązać to znalezienie zależności tej stałej od temperatury.

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

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c}, \quad (9)$$

$C$  i  $T_c$  to kolejno stała i temperatura Curie-Weissa. W przypadku interesujących nas ferroelektryków  $\epsilon_r \gg 1$ , więc

$$\kappa \approx \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon. \quad (10)$$

Zdefiniujmy stałą

$$a = \frac{1}{\kappa} \approx \frac{T - T_c}{C}. \quad (11)$$

Dalej skorzystajmy z funkcji termodynamicznych wchodzących w skład potencjału Gibbsa

$$G = F + pV - EP, \quad (12)$$

gdzie  $F = U - TS$  jest energią swobodną Helmholtza,  $U$  - energią wewnętrzną,  $S$  - entropią,  $p$  - ciśnieniem, a  $V$  to objętość. Landau w swojej teorii przejść fazowych założył, że energię swobodną fazy niskotemperaturowej można rozwinąć w szereg względem pewnego współczynnika porządku  $\eta$ . Opisując ferroelektryki przyjmuje się, że wynosi on

$$\eta = P_s^2, \quad (13)$$

co znaczy, że energia kryształu nie zależy od kierunku polaryzacji spontanicznej, w szczególności

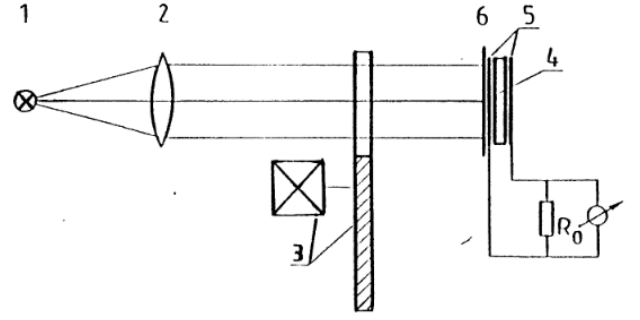
$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \dots - EP. \quad (14)$$

W warunkach równowagi termodynamicznej układ posiada minimalną wartość energii swobodnej. Szukamy wartości ekstremalnej energii Gibbsa, wtedy układ znajduje się w stanie stabilnym. Ograniczmy się także do dwóch wyrazów rozwinięcia

$$\frac{dG}{dP} = \alpha P + \beta P^3 - E = 0. \quad (15)$$

Korzystając z 11 łatwo odnaleźć zależność polaryzacji od temperatury w przypadku, gdy  $E = 0$ , wtedy

$$P = \pm \left[ -\frac{1}{C\beta} (T - T_c) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (16)$$



Rysunek 1: Schemat układu pomiarowego użytego w doświadczeniu. 1-źródło światła, 2-soczewka, 3-modulator, 4-kryształ piroelektryczny, 5-elektrody, 6-warstwa absorbująca.

a współczynnik piroelektryczny 8 wynosi

$$\gamma = \pm \frac{1}{2C\beta} \left[ -\frac{1}{C\beta} (T - T_c) \right]. \quad (17)$$

Mierząc zależność napięcia od temperatury jesteśmy w stanie wyznaczyć temperaturę Curie.

Kryształ TGS (siarczan trójglicyny  $NH_2CH_2COOH \cdot H_2SO_4$ ) jest piroelektrykiem. W fazie paraelektrycznej posiada strukturę jednoskośną. Przejście do fazy ferroelektrycznej zachodzi w temperaturze ok.  $49^\circ C$ , jest to temperatura Curie przejścia fazowego. Poniżej tej temperatury kryształ ma typowe właściwości ferroelektryczne. Przy podgrzewaniu do temperatury Curie wstępnie spolaryzowanego kryształu TGS obserwuje się wzrost prądu piroelektrycznego do pewnego maksimum, a następnie w wyniku przejścia fazowego II rodzaju prąd ten maleje do zera.

## II. APARATURA I POMIAR

Na rysunku 1 przedstawiono schemat układu pomiarowego, który został użyty do wykonania ćwiczenia. Jest to dynamiczna metoda pomiaru współczynnika piroelektrycznego. Promieniowanie termiczne ze źródła jest modulowane, a następnie trafia na kryształ pokryty ciemną warstwą, która mocno je absorbuje. Ogrzewany piroelektryk wytwarza ładunki, które mogą zostać zmierzone podczas spadku napięcia.

Chcemy wyznaczyć zależność mierzonego napięcia od współczynnika piroelektrycznego. Przyjmijmy, że moc promieniowania termicznego padającego na kryształ jest równa

$$W = SW_0 \exp(i\omega t), \quad (18)$$

gdzie  $S$  to powierzchnia kryształu, która jest oświetlana,  $W_0$  to powierzchniowa gęstość promieniowania. Promieniowanie spowoduje zmianę temperatury kryształu, którą możemy wyrazić w następujący sposób

$$c \frac{dT}{dt} + GT = S\epsilon_1 W_0 \exp(i\omega t), \quad (19)$$

$c$  to pojemność cieplna badanego kryształu, a  $G$  to sumaryczny współczynnik strat ciepła. Zapostulujemy rozwiązanie w postaci

$$T(t) = T_0 \exp(i\omega t), \quad (20)$$

które po podstawieniu do powyższego równania pozwoli policzyć amplitudę zmian temperatury

$$T_0 = \frac{\epsilon_1 S W_0}{G + i\omega c}, \quad (21)$$

oraz zależność temperatury od czasu

$$T = \frac{\epsilon_1 S W_0}{G + i\omega c} \exp(i\omega t). \quad (22)$$

Znając zależność 7 otrzymujemy natężenie prądu

$$I(t) = S\gamma \frac{dT}{dt} = i\omega \frac{\epsilon_1 S^2 W_0}{G + i\omega c} \exp(i\omega t). \quad (23)$$

Ładunek częściowo gromadzi się na kryształach, a częściowo przepływa przez obwód, zatem

$$I = \frac{dQ}{dt} + \frac{U}{R} = C \frac{dU}{dt} + \frac{U}{R}, \quad (24)$$

skorzystaliśmy z zależności  $Q = CU$ , gdzie  $C$  jest pojemnością elektryczną, a  $U$  jest napięciem,  $R$  jest opornikiem w obwodzie. Postulując rozwiązanie w postaci funkcji eksponencjalnej ostatecznie otrzymujemy z powyższej analizy zależność od czasu napięcia, którego źródłem jest zjawisko piroelektryczne

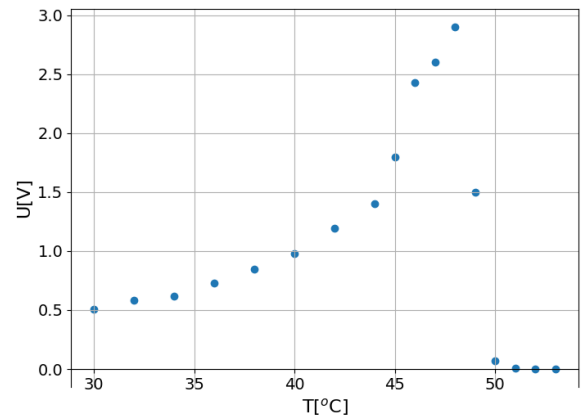
$$U(t) = i\omega \frac{\epsilon_1 S^2 \gamma W_0 R}{(G + i\omega c)(1 + i\omega R)} \exp(i\omega t). \quad (25)$$

### III. WYNIKI I ANALIZA

Ćwiczenie zostało wykonane według instrukcji [4], do pomiarów użyto gotowego zestawu doświadczalnego. Pozwalał on na regulację temperatury oraz polaryzację kryształu. Badany kryształ był TGS. Napięcie na kryształach było mierzone dla przedziału temperatury od 30 do 44 co 2°C, a od 45 do 53 co 1°C. Po nagrzaniu do odpowiedniej temperatury kryształ był polaryzowany „dodatnio” przez około 10s, a pomiar napięcia był dokonywany po około 2 minutach od spolaryzowania.

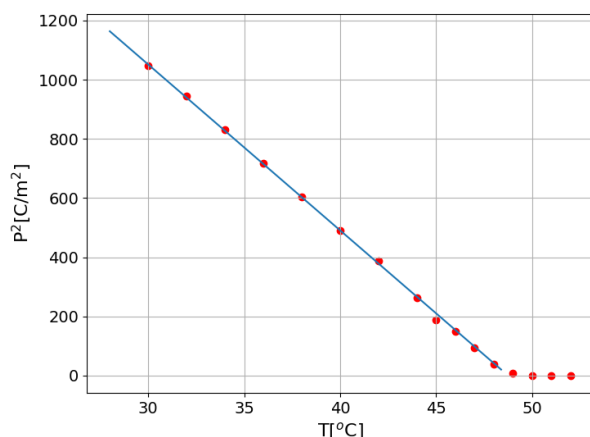
Tablica I: Wyniki pomiaru natężenia prądu w zależności od temperatury kryształu.

Temperatura [°C]	Napięcie [V]
30	0.51
32	0.58
34	0.62
36	0.73
38	0.85
40	0.98
42	1.19
44	1.40
45	1.8
46	2.43
47	2.6
48	2.9
49	1.5
50	0.07
51	0.01
52	0.00
53	0.00



Rysunek 2: Wyniki pomiaru z tabeli I.

Wyniki pomiaru przedstawione są w tabeli I oraz na wykresie 2. Dla wykresu z wynikami przeprowadzono całkowanie graficzne co pozwoliło uzyskać wartości polaryzacji spontanicznej. Metodą regresji liniowej dopasowano linię trendu do zależności kwadratu polaryzacji od temperatury (rysunek ).



Rysunek 3: Dopasowanie funkcji liniowej do punktów pomiarowych na wykresie zależności kwadratu polaryzacji od temperatury.

Ze wzoru 16 możemy policzyć temperaturę Curie jako punkt przecięcia funkcji liniowej z osią OX

$$T_C = (48.76 \pm 0.07) \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (26)$$

#### IV. PODSUMOWANIE

Wartość stałej Curie, która została wyznaczona w przeprowadzonym doświadczeniu zgadza się z wartością z tablic w granicach wyznaczonej niepewności, wartość tablicowa to  $49^\circ\text{C}$ . Gdyby dokonywać pomiarów stosując mniejszy krok temperaturowy w pobliżu tej temperatury to wyniki byłyby dokładniejsze. Urządzenie użyte podczas doświadczenia nie pozwalała na tego typu działania. Interwał czasowy między spolaryzowaniem a odczytem wartości napięcia nie jest optymalny. Układ grzewczy nie utrzymuje stale jednej temperatury tylko następują pewne wahania. To bardzo negatywnie wpływa na precyzję w pobliżu punktu Curie, gdzie wartość napięcia silnie zależy od temperatury.

---

Analiza została wykonana za pomocą języka Python [5], biblioteki SciPy [6]. Wykresy stworzone zostały przy użyciu modułu Matplotlib.

- 
- [1] B. Naranjo, J.K. Gimzewski, S. Putterman. Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal. „Nature”. 434, s. 1115-1117, April 2005.
  - [2] G. Karwasz, Budowa i podstawowe własności materiałów, [dostęp 7.06.2017 r.], online: <http://www.fizyka.umk.pl/~karwasz/materiały/Materiały%20Nowoczesnych%20Technologii/>
  - [3] J. Stankowska, Własności ferroelektryczne kryształów. In: Zagadnienia fizyki dielektryków, Red. Teodor Krajewski, WKiŁ Warszawa 1970, s. 123-156.
  - [4] R. Poprawski, Instrukcja dydaktyczna do stanowiska demonstracyjnego "Własności piroelektryczne kryształów", Wrocław 1993.
  - [5] Python Software Foundation. Python Language Reference, version 3.5.2. Available at <http://www.python.org> [Online; accessed 2017-06-05].
  - [6] Jones E, Oliphant E, Peterson P, et al. SciPy: Open Source Scientific Tools for Python, 2001-, <http://www.scipy.org/> [Online; accessed 2017-06-05].