

Ćwiczenie: A6

Tytuł ćwiczenia: Własności piroelektryczne kryształów

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z własnościami materiałów ferroelektrycznych, budową i zasadą działania piroelektrycznych detektorów promieniowania. Na podstawie zdobytej wiedzy student przeprowadzi pomiary temperaturowej zależności współczynnika piroelektrycznego i wyznaczy temperaturę przejścia fazowego wybranych piroelektryków.

II. Zakres ćwiczenia (zadania do wykonania)

1. Obserwacja stanu polaryzacji spontanicznej w zakresie temperatur krytycznych.
Określenie czy polaryzacja spontaniczna w piroelektrykach zostaje zachowana w trakcie cyklicznych zmian temperatury próbki wokół temperatury krytycznej.
2. Wyznaczenie temperatury krytycznej przejścia fazowego.
Zapoznanie się z metodą nieliniową wyznaczania parametrów dopasowania funkcji opisującej zjawisko piroelektryczne na podstawie danych eksperymentalnych. Zastosowanie metody regresji liniowej do wyznaczenia temperatury krytycznej piroelektryka.

III. Zagadnienia do kolokwium

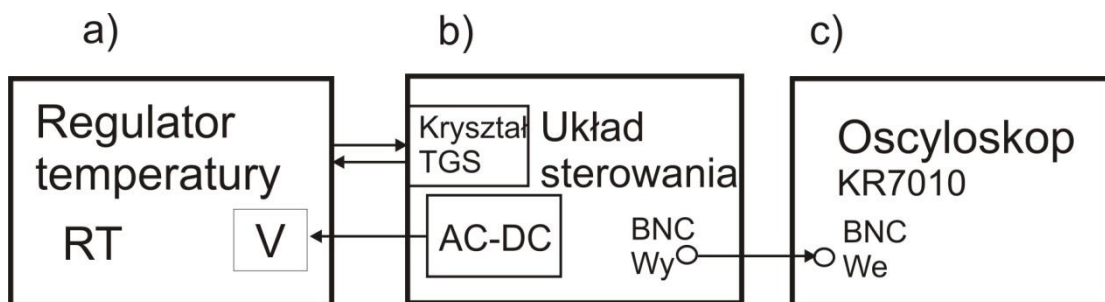
1. Podział materiałów ferroelektrycznych ze względu na ich własności i zastosowania.
 - a) piezoelektryki,
 - b) ferroelektryki,
 - c) piroelektryka,
2. Zjawisko histerezy w piezoelektrykach
3. Przejście fazowe I i II rodzaju – opis termodynamiczny.
4. Prawo Curie –Weissa.
5. Metoda dynamiczna pomiaru współczynnika piroelektrycznego.

IV. Opis urządzeń i przyrządów używanych w eksperymencie

1. Opis aparatury i kalibracji.

W skład zestawu pomiarowego wchodzi (Rysunek 1):

- a) regulator temperatury,
- b) układ sterowania do badania zjawiska piroelektrycznego,
- c) oscyloskop analogowy K7010.



Rys. 1 Schemat blokowy układu do demonstracji zjawiska piroelektrycznego

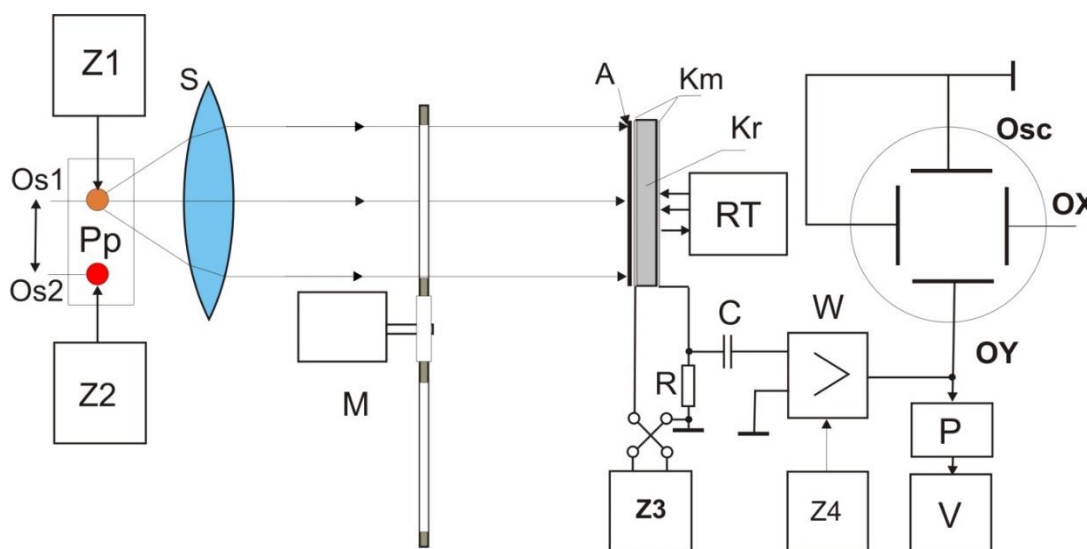
Układ sterowania służy do włączania i wyłączania podstawowych podukładów urządzenia demonstracyjnego tj.

- głowicy pomiarowej z kryształem piroelektryka TGS
- układu polaryzacji próbki,
- źródeł promieniowania,
- układu modulacji światła.

Wszystkie połączenia między podukładami oprócz oscyloskopu i regulatora temperatury są połączeniami wewnętrznymi i nie wymagają ingerencji ćwiczącego. Wartość napięcie piroelektrycznego z przetwornika AC-DC wyświetlana jest na wyświetlaczu woltomierza V umieszczonego w regulatorze temperatury (RT).

Schemat połączeń układu pomiarowego

Schemat połączeń układu do demonstracji zjawiska piroelektrycznego przedstawiona na rysunku 2. W zestawie pomiarowym mamy do dyspozycji dwa źródła promieniowania (Os1,Os2). Oświetlacz Os1 zasilany zasilaczem Z1 oraz źródło podczerwieni (Os2) zasilane zasilaczem Z2, umieszczone na podstawie przesuwnej Pp. Służy ona do ustawienia oświetlacza lub źródła podczerwieni w ognisku soczewki S. W obecnej konfiguracji używany jest zasilacz Z1 zasilający żarówkę o mocy 20 W. Soczewka skupiająca umieszczona jest w odległości równej ogniskowej od włókna żarówki, dzięki czemu kryształ oświetlany jest prawie jednorodnie. Za soczewką umieszczona jest tarcza przerywacza światła z wycięciami napędzana bezpośrednio silnikiem elektrycznym. Uruchomienie modulatora powoduje przesłanianie wiązki światła padającego na kryształ piroelektryka ze stałą częstotliwością około 12 Hz



Rys. 2 Schemat połączeń układu do demonstracji zjawiska piroelektrycznego.

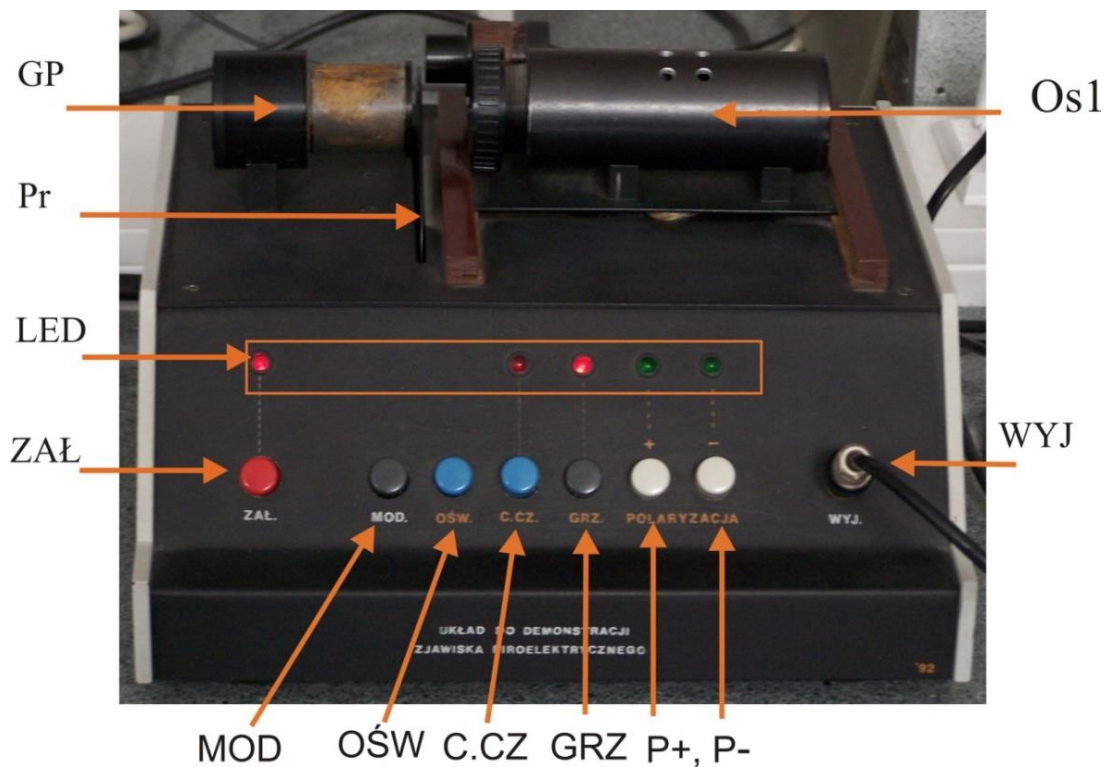
Os1,Os2) - źródło światła lub promieniowania podczerwonego, S) - soczewka skupiająca, M) - modulator światła, Kr) - kryształ piroelektryczny TGS, Km) - cienkowarstwowo metaliczne kontakty, A) - warstwa absorpcyjna, W) - wzmacniacz napięcia, Osc) oscyloskop, Z1- zasilacz żarówki (12V DC), Z2- zasilacz źródła podczerwieni, Pp) –podstawa przesuwna, Z3- regulowane źródło napięcia polaryzacji (± 100 V DC), Z4 - zasilacz wzmacniacza W, P) –układ przetwornika AC-DC, RT) - regulator temperatury, V) -woltomierz cyfrowy.

Do elektrod cienkowarstwowo kryształu piroelektryka TGS równolegle do kondensatora C można dołączyć zasilacz Z3 z przełącznikiem krzyżowym, umożliwiającym wstępną polaryzację piroelektryka napięciem stałym ± 100 V. Zasilacz Z3 jest połączony z próbką tylko w czasie trwania polaryzacji próbki. Wzmacniacz W jest wysokopoporowym układem wzmacniającym napięcie powstałe na oporze obciążenia R piroelektryka. Sygnał napięciowy po wzmacnieniu doprowadzono do wejścia wzmacniacza Y oscyloskopu Osc. Do wejścia wzmacniacza X oscyloskopu podawane jest napięcie z wewnętrznego generatora napięcia podstawy czasu przemiatania. Taki

układ połączeń pozwala na obserwowanie generowanego przez kryształ napięcia w funkcji czasu. Dodatkowo zmienne napięcie z wyjścia wzmacniacza W jest poddawane prostowaniu i wzmacnianiu w bloku P przetwornika AC-DC. Wartość wzmacnionego napięcia jest wyświetlana na wyświetlaczu cyfrowym woltomierza V umieszczonym w bloku regulatora temperatury.

Układ sterowania urządzenia.

Rzeczywisty wygląd płyty czołowej urządzenia demonstracyjnego zjawiska piroelektrycznego przedstawiono na Rys. 3. W dolnej części widoczne są przyciski, które pozwalają na uruchamianie poszczególnych zespołów urządzenia. Po podłączeniu wtyczek sieciowych do gniazd zasilania $\sim 230V$ AC, urządzenie włączamy przyciskiem **ZAL**, co sygnalizowane jest zaświeceniem odpowiedniej diody elektro-luminescencyjnej LED umieszczonej powyżej odpowiedniego przycisku sterującego.



Rys. 3 Widok panelu sterowania układu demonstracyjnego zjawiska

W następnej kolejności należy włączyć następujące moduły urządzenia demonstracyjnego:

MOD - silnik przerywacza światła,

OŚW - zasilanie żarówki oświetlacza **Os1**,

GRZ - układ stabilizacji temperatury (włączenie zasilania regulatora temperatury),

P+ lub P- - zasilanie układu polaryzacji próbki umieszczonej w głowicy pomiarowej.

Przyciski P+ lub P- należy użyć do polaryzowania kryształu piroelektryka, po ustaleniu się temperatury piroelektryka przed rozpoczęciem pomiarów.

Pr -obrotowa tarcza przerywacza światła włączana przyciskiem **MOD**.

GP – głowica pomiarowa, gdzie znajdują się oprócz piroelektryka grzejnik oraz czujnik temperatury, konieczne do działania regulatora temperatury.

Wyj- Gniazdo wyjściowe typu BNC należy podłączyć kablem koncentrycznym z wejściem wzmacniacza Y oscyloskopu.

C.CZ - włącznik źródła podczerwieni, domyślnie wyłączony.

Przedstawiona powyżej konfiguracja elementów sterowania urządzeniem jest ustawieniem podstawowym wymaganym do wykonania pomiarów w tym ćwiczeniu.

Regulator temperatury

Panel regulatora temperatury przedstawiono na Rys. 4 wraz z opisem elementów regulacyjnych i kontrolnych. Górny rząd przełączników **T1** umożliwia zmianę temperatury stabilizowanej z rozdzielczością 1°C . Dolny rząd przełączników **T10** pozwala na zmianę temperatury stabilizowanej z rozdzielczością 10°C . Dwa dodatkowe przełączniki **T0.5** pozwalają zmienić temperaturę stabilizacji o 0.5°C .

Końcowa wartość temperatury stabilizowanej przez regulator jest sumą wartości przypisanych każdemu przyciskowi opisane poniżej każdego przycisku. Wskaźnik czerwony wskazuje, że wartość temperatury kryształu jest niższa niż zadana temperatura stabilizacji. Odczytu wartości napięcia piroelektrycznego student dokonuje w momencie zgaśnięcia wskaźnika **Grzanie**.



Rys. 4 Panel sterowania regulatora temperatury

Dwa wskaźniki diodowe LED **Grzanie** i **KTRL** informują o stanie regulatora temperatury.

Grzanie- świecąca kontrolka czerwona oznacza, że temperatura kryształu jest niższa niż to wynika z ustawień przełączników T1, T10, T0.5. Odczytu napięcia piroelektrycznego dokonuje się zaraz po zgaśnięciu kontrolki.

KTRL - wskaźnik włączenia zasilania regulatora temperatury.

T1, T10, T0.5 – przełączniki programujące temperaturę stabilizacji kryształu piroelektrycznego.

V - wyświetlacz woltomierza cyfrowego. Służy do odczytu wartości napięcia piroelektrycznego w trakcie pomiarów charakterystyki temperaturowej piroelektryka.

Oscyloskop KR 7010.

Płytkę czołową oscyloskopu przedstawiono na Rys. 5. Włączenie zasilania dokonuje się przez wciśnięcie przycisku **ON**, co sygnalizuje świecenie diody **POWER**. Domyślne ustawienia elementów regulacji są następujące:

V/DIV - czułość wzmacniacza oscyloskopu **Y** (50 mV/div),

DC - przełącznik wyłączony (wzmacniacz **Y** w trybie DC),

PY - przełącznik w pozycji wyłączonej (wzmacniacz **Y** oscyloskopu podłączony do gniazda **Y** typu BNC),

Sec/div - prędkość przemieszczania wiązki elektronowej 20ms/div ,

INTENSITY – potencjometr regulacji jasności plamki elektronowej, w pozycji środkowej,

FOCUS - potencjometr ogniskowania wiązki elektronowej, w pozycji środkowej,

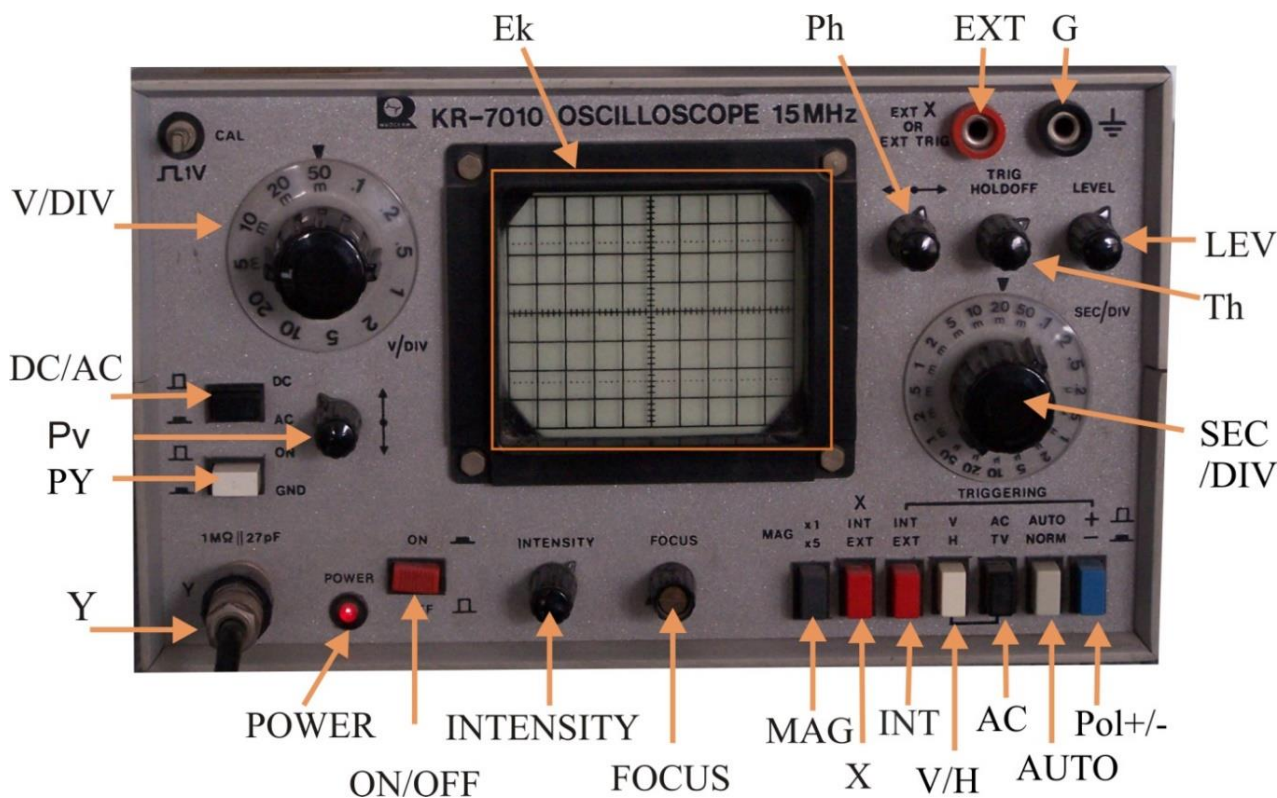
Pv, Ph - potencjometry regulacji pozycji wiązki elektronowej w pionie i poziomie na ekranie, po ukazaniu się obrazu skorygować nastawy, aby obraz widoczny był w środkowej części ekranu **Ek**,

Ek, - ekran elektroluminescencyjny oscyloskopu.

Y - gniazdo wejściowe wzmacniacza **Y** oscyloskopu,

MAG - przełącznik wzmocnienia wzmacniacza **X** w pozycji wyłączony,

X - przełączniki źródła napięcia wzmacniacza **X**, wyłączony.



Rys. 5. Widok elementów sterujących oscyloskopu KR-7010.

INT- w pozycji wyłączony, aktywne wewnętrzne źródło wyzwalana.

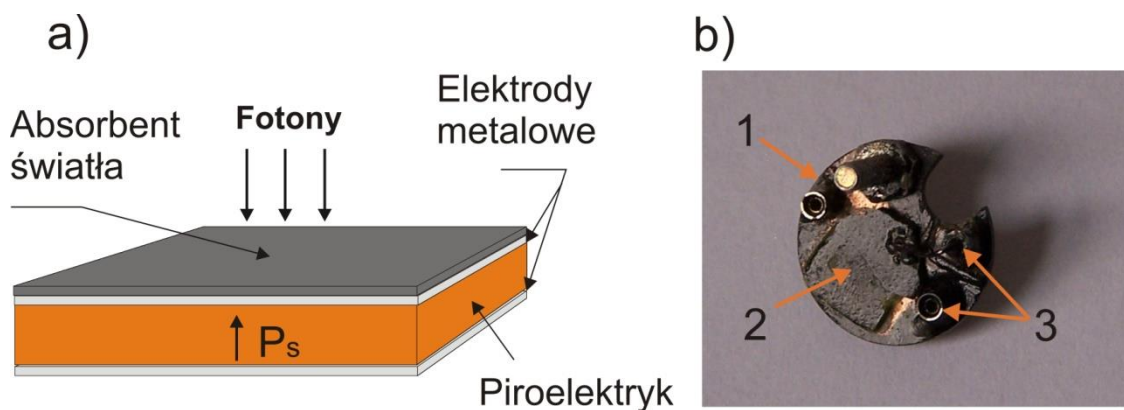
LEV, Th - potencjometry w pozycji pozwalającej na otrzymanie stabilnego obrazu na ekranie oscyloskopu,

POWER - indykator stanu włączenia zasilania sieciowego,

EXT, G – gniazda wejściowe zewnętrznego źródła napięcia wzmacniacza **X**, aktywne przy włączonym przycisku **X**, domyślnie nieużywane w tym ćwiczeniu.

2. Kryształy piroelektryczne jako detektory promieniowania.

Kryształ TGS to siarczan trójglicyny $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$ w postaci monokryształu. Jest to kryształ jednoosiowy, który poniżej temperatury krytycznej T_c równej około $49\text{ }^\circ\text{C}$ (T_c - temperatura Curie-Weissa) znajduje się w fazie ferroelektrycznej (przejście fazowe II rodzaju). Kierunek wycięcia kryształu wybiera się zazwyczaj tak, aby wektor polaryzacji spontanicznej był prostopadły do płaskich powierzchni, które pokrywa się elektrodami metalizowanymi (Rys. 6a). Na powierzchnię skierowaną do źródła światła nakłada się warstwę absorpcyjną w postaci lakieru o szerokim paśmie pochłaniania. W ten sposób otrzymuje się detektor promieniowania elektromagnetycznego o płaskiej charakterystyce czułości w szerokim zakresie spektralnym. Tak przygotowane kryształy wykazują silne własności piroelektryczne poniżej temperatury przejścia fazowego po wstępnym uporządkowaniu domen ferromagnetycznych. Aby maksymalnie uporządkować domeny należy do elektrod doprowadzić napięcie polaryzujące większe niż pole koercji. Widok zmontowanego detektora piroelektrycznego przedstawiono na rysunku 6b). W zestawie pomiarowym znajduje się trzy detektory promieniowania światła z różnymi kryształami piroelektrycznymi (Tab1.).



Rys. 6 a) Model budowy detektora piroelektrycznego, b) widok zmontowanego detektora , 1) płytka montażowa, 2 – kryształ piroelektryka, 3 –wyprowadzenia kontaktów.

Tab.1. Podstawowe dane kryształów piroelektrycznych*)

| Lp. | Wzór chemiczny | T_c (°C) | $P_s(\mu C/cm^2)$ | Stała Curie |
|-----|---------------------------------|-------------|-------------------|------------------|
| 1 | $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$ (TGS) | 49 | 2.8 | $3.2 \cdot 10^3$ |
| 2 | TGS +L+ alanina | 50 | 1.5 | $2.8 \cdot 10^3$ |
| 3 | $(CH_3NH_2)_5Bi_2Br_{11}$ | 35.5 | - | - |

*) na podstawie danych producenta (IF Politechnika Wrocławska).

W Tabeli 1 zebrano podstawowe parametry kryształów piroelektrycznych dostarczonych z zestawem pomiarowym.

V. Wykonanie ćwiczenia

(sposób postępowania, schematy blokowe, uwagi dotyczące obsługi aparatury i BHP)

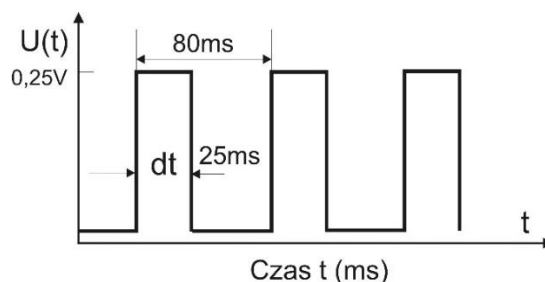
1. Włączenie zestawu pomiarowego

Przygotowanie układu do demonstracji zjawiska piroelektrycznego kryształów polega na wykonaniu kilku czynności koniecznych do skonfigurowania urządzenia pomiarowego

Uwaga: układ jest standardowo połączony i gotowy do demonstracji. W przypadku rozmontowanego układu wyjście wzmacniacza W podłączyć z wejściem Y oscyloskopu przy pomocy przewodu koncentrycznego oraz ustawić oświetlacz **Os1** naprzeciw głowicy detektora **GP**. Następnie:

- i. Włączyć układ demonstracyjny i oscyloskop, wciskając odpowiednio czerwone przyciski **ZAŁ** w panelu sterowania oraz **ON** w panelu oscyloskopu.
- ii. Włączyć oświetlacz (przyciskiem **OŚW**) i modulator (przyciskiem **MOD**).
- iii. W przypadku pomiarów z polaryzacją kryształu wcisnąć przycisk **P+** lub **P-** przez czas ~ 5 sekund.
- iv. Dobrać podstawę czasu i czułość oscyloskopu wygodną do obserwacji zjawiska. Na ekranie oscyloskopu powinien pojawić się obraz przedstawiony schematycznie na rysunku 7. Jest to jednocześnie test poprawności działania urządzenia.

Obserwowany przebieg napięcia piroelektrycznego na oscyloskopie kształtem jest zbliżony do przebiegu prostokątnego. Szerokość czasowa Δt impulsów napięcia generowanego przez kryształ odpowiada czasowi oświetlenia kryształu wiązką światła. Okres przebiegu wynosi około 12 Hz. Zmiana polaryzacji próbki na dodatnią spowoduje odwrócenie poziomów przebiegu (wąski impuls skierowany będzie do dołu).



Rys. 7 Przebieg czasowy sygnału piroelektrycznego na ekranie oscyloskopu.

Demonstracja zjawiska piroelektrycznego kryształów.

Wykonanie zadania 1.

Początkową temperaturę kryształu ustawić na 30 °C i włączyć przycisk grzania kryształu. Po ustabilizowaniu się temperatury (po czasie około 5 minut) sprawdzić czy na ekranie oscyloskopu pojawia się przebieg czasowy napięcia podobny do przedstawionego na rysunku 7. Demonstracja zjawiska piroelektrycznego polega na notowaniu wartości napięcia w funkcji temperatury ustawionej na regulatorze. W tym celu należy zwiększać temperaturę na regulatorze do wartości $T=54^{\circ}\text{C}$ co 2°C . W trakcie wzrostu temperatury notować wartość napięcia odczytywanego z woltomierza znajdującego się w regulatorze temperatury (można odczytywać również wartość amplitudy sygnału odczytywanego na oscyloskopie wyrażoną w działkach). Po osiągnięciu temperatury końcowej zanotować wartość napięcia (lub amplitudy sygnału) w temperaturze $T=54^{\circ}\text{C}$ (wskaźnik grzanie w panelu stabilizatora zgaśnie) i zmniejszać temperaturę, co 2°C do wartości temperatury $T=40^{\circ}\text{C}$ i notować wartość sygnału w trakcie chłodzenia. Sporządzić wykres zmierzonego napięcia (amplitudy sygnału) piroelektrycznego od temperatury. Wyjaśnić zaobserwowane zmiany wielkości sygnału piroelektrycznego. Wyniki dla grzania i chłodzenia zanotować w tabeli według wzoru poniżej (Tab. 2).

Tab.2 Wyniki pomiarów temperaturowych napięcia piroelektrycznego¹

| Lp. | Temperatura (°C) | U_{grzanie} [V] | $U_{\text{chłodzenie}}$ [V] | $\langle U \rangle$ [V] |
|-----|------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 30 | | | |
| ... | ... | | | |
| N | 54 | | | |

Wykonanie zadanie 2.

Po wykonaniu poprzedniego zadania zmienić temperaturę stabilizacji $T=30^{\circ}\text{C}$ i włączyć ponownie ogrzewanie kryształu. Należy poczekać, aż zaobserwuje się 2-3 krotne włączenie wskaźnika ogrzewanie próbki w panelu regulatora temperatury. Spolaryzować próbkę włączając przycisk polaryzacji (**P+** lub **P-**) przez czas około 5 sekund. Zanotować w tabeli wyników wartość sygnału piroelektrycznego w funkcji temperatury zmieniając wartość temperatury próbki, co 1°C w zakresie $30-45^{\circ}\text{C}$ oraz co 0.5°C w zakresie $45-54^{\circ}\text{C}$. Wyniki zanotować w tabeli wyników według wzoru poniżej (Tab.3), mierząc trzykrotnie wartości napięcia piroelektrycznego w tej samej temperaturze. Kolejną serię pomiarów zależności temperaturowej napięcia $U(T)$ przeprowadzić dla drugiej polaryzacji.

Wyłączenie układu: wycisnąć przyciski grzania, oświetlenia, modulacji oraz zasilania, wyłączyć oscyloskop.

¹ W ostatniej kolumnie umieścić wartości średnie U .

Tab.3 Wyniki pomiarów napięcia piroelektrycznego, polaryzacja P+

| Lp. | Temperatura [°C] | U ₁ [V] | U ₂ [V] | U ₃ [V] | <U> [V] |
|-----|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|
| 1 | 30 | | | | |
| ... | ... | | | | |
| N | 54 | | | | |

VI. Opracowanie wyników i raport końcowy

Metoda nieliniowa wyznaczania temperatury krytycznej (na przykładzie programu Gnuplot).

Polega na przygotowaniu plików z danymi zależności temperaturowej napięcia piroelektrycznego od temperatury i wykonaniu wykresów oraz wyznaczeniu parametrów dopasowania funkcji teoretycznej opisującej zależność współczynnika piroelektrycznego od temperatury dla obu kierunków polaryzacji.

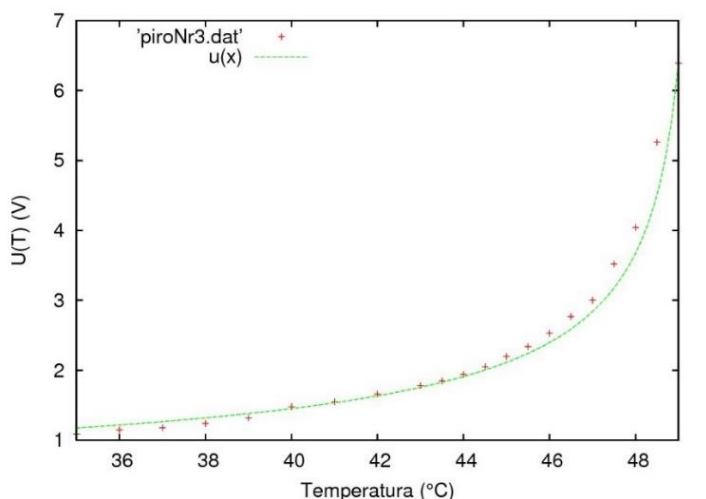
Wyniki z pomiarów: temperatura oraz <U(T)> należy zapisać w postaci kolumn do plików tekstowych, np. 'ProbkaNr3.dat' i przeprowadzić numerycznie dopasowanie funkcją (wzór 18 w materiałach uzupełniających). W programie Gnuplot należy w tym celu zdefiniować funkcję, która będzie wpisana w punkty doświadczalne. Funkcję definiujemy wydając komendę np:

$$u(x)=b/(2*\sqrt{-b*(x-Tc)}) .$$

Zmienna x oznacza zmienną niezależną i ma sens temperatury. Funkcja zawiera dwa parametry dopasowania, temperaturę krytyczną Curie T_c oraz parametr b. Postać funkcji u(x) wynika z teorii przejścia fazowego w piroelektrykach. Dopasowanie przeprowadzamy wpisując w Gnuplocie komendę:

$$fit [35:50] u(x) 'ProbkaNr3.dat' via b,Tc .$$

W wyniku użycia funkcji fit otrzymamy wartość T_c wraz z niepewnością wynikającą z dokładności pomiarów. Procedurę dopasowania można przeprowadzić także w innych programach graficznych. Rys.8 przedstawia wynik dopasowania do danych doświadczalnych zależności teoretycznej (wzór 18) napięcia piroelektrycznego od temperatury z zakresie 35-50 °C



Rys. 8 Przykład dopasowania funkcji u(x) do danych doświadczalnych

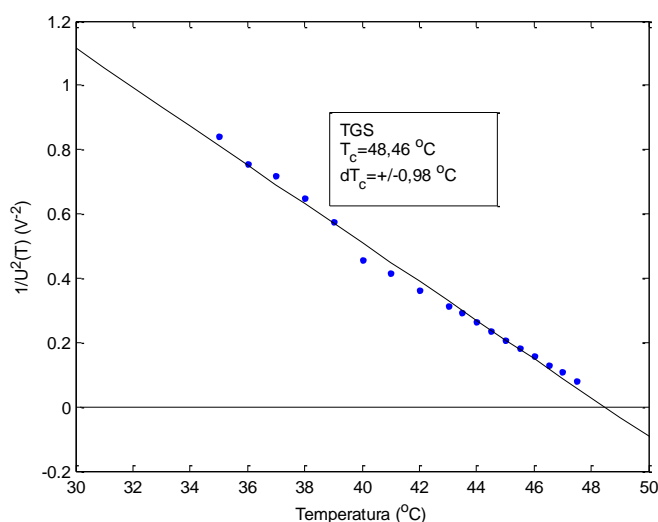
W wyniku przeprowadzonych obliczeń otrzymano dla kryształu TGS wartość T_c=(49,48 ±0,45) °C, co jest bliskie wartości literaturowej, T_c= 49 °C .

Metoda regresji liniowej.

Alternatywną metodą wyznaczenia temperatury krytycznej i oceny jej niepewności jest zastosowanie metody najmniejszych kwadratów. W tym celu należy przygotować dane na podstawie wykonanych pomiarów w postaci dwóch kolumn: pierwsza kolumna zawiera temperaturę – zmienna niezależna x, druga kolumna zawiera odwrotność kwadratu napięcia piroelektrycznego 1/U²(T) –zmienna zależna y(x).Wybór takiego rodzaju

przekształceń wyniku z postaci wzoru (18 – materiały uzupełniające). Do wykonania obliczeń można użyć programów komputerowych (Origin, Matlab, Gnuplot, Excel) dostępnych dla studentów na laboratorium. W wyniku obliczeń student otrzyma współczynniki regresji liniowej a i b zależności liniowej $y = ax + b$ oraz niepewności wyznaczenia tych współczynników da , db ; Temperaturę krytyczną piroelektryka wyznacza się z punktu przecięcia prostej $y = ax + b$ z osią OX, która wynosi $T_c = -b/a$. Zakres danych pomiarowych uwzględnianych w obliczeniach regresji liniowej należy ograniczyć do temperatur mniejszych od 50°C , czyli poniżej temperatury, w której wykres $U(T)$ osiąga maksimum.

W wyniku obliczeń dla próbki TGS otrzymano następujące rezultaty przedstawione na Rys. 9, $T_c = (48.46 \pm 0,98)^\circ\text{C}$.



Rys. 9 Wynik obliczeń temperatury krytycznej kryształu TGS7 metodą regresji liniowej.

Otrzymany wynik różni się nieznacznie od poprzedniego z powodu różnic w stosowanych algorytmach minimalizacji parametrów dopasowania i sposobu obliczenia temperatury T_c . Zawiężenie zakresu temperatur do 15°C poniżej T_c w obliczeniach regresji liniowej daje wynik $T_c = (48.46 \pm 0,98)^\circ\text{C}$, bliski wartości znanej dla kryształu TGS, $T_c = 49^\circ\text{C}$. Oba sposoby wyznaczenia temperatury krytycznej dają podobny wynik w granicach wyznaczonych niepewności pomiarowych.

Dla próbki nr. 2 otrzymano wynik $51 \pm 1.2^\circ\text{C}$ (wartość literaturowa $50,0^\circ\text{C}$).

W przypadku regresji liniowej niepewność wyznaczenia temperatury krytycznej T_c obliczamy ze wzoru:

$$dT_c = \sqrt{\left| \frac{\partial T_c}{\partial a} \right|^2 (da)^2 + \left| \frac{\partial T_c}{\partial b} \right|^2 (db)^2}.$$

Literatura

1. C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1999.
2. Sz. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna*, cz. III – Elektryczność i magnetyzm, PWN, Warszawa, 1972.
3. CH.A. Wert, R.M. Thomson, *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1974.
4. E.M. Purcell, *Elektryczność i magnetyzm*, PWN, Warszawa, 1975.
5. A.H. Piekara, *Elektryczność i magnetyzm*, PWN, Warszawa, 1976.
6. R. Poprawski, Instrukcja dydaktyczna do stanowiska demonstracyjnego "Własności piroelektryczne kryształów", Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1987.
7. Richard P. Feynman, *Feynmana wykłady z fizyki*, Tom 2, Część 1, PWN, 1971.
8. <http://www.fizyka.umk.pl/~lab2/manual/16/piro.pdf>

Appendix: Materiały pomocnicze

(skrótowy opis zjawisk i pojęć fizycznych związanych z celem ćwiczenia)

1. Podział materiałów dielektryków.

Znanych jest 11 klas kryształów posiadających środek symetrii z pośród 32 znanych klas krystalograficznych. W dielektrykach ze środkiem symetrii pod wpływem pola elektrycznego materiał ulega deformacji proporcjonalnej do kwadratu natężenia pola elektrycznego. Zjawisko to nazywa się *elektrostrykcją*. Kryształy dielektryków bez środka symetrii, w których polaryzacja zależy od wartości jednoosiowych naprężeń nazywa się *piezoelektrykami*. W niektórych dielektrykach bez środka symetrii pod wpływem niestabilności struktury pojawia się polaryzacja spontaniczna wzdłuż jednego lub kilku kierunków krystalograficznych nazywanych *osiami biegunowymi*. Obszary kryształu o tej samej orientacji dipoli elektrycznych nazywane są *domenami*. Struktura domenowa kryształów dielektrycznych jest cechą charakterystyczną materiałów określanych jako *ferroelektryki*. Wartość i kierunek polaryzacji domen w kryształach może zakłócić zmiana temperatury, wpływając na stan naprężeń czy szybkość rotacji dipoli elementarnych. Zmiana polaryzacji spontanicznej ferro-elektryków mających osie biegunowe pod wpływem temperatury nazywa się efektem *piroelektrycznym*. Własności piroelektryczne wykazują tylko takie kryształy, w których istnieją wyróżnione kierunki, niezmiennie przy dopuszczalnych przekształceniach symetrii. Tylko 10 klas polarnych posiada osie biegunowe i występuje w nich naturalna polaryzacja spontaniczną wzdłuż tych osi. Wielkość ładunku powierzchniowego w tych kryształach zależy od orientacji powierzchni kryształu względem osi biegunowych

$$Q = N \cdot S \cdot \vec{n} \cdot \vec{p}, \quad (1)$$

gdzie: S jest powierzchnią kryształu, \vec{n} jest wektorem jednostkowym normalnym do powierzchni S .

Jeśli oś biegunowa skierowana jest prostopadle do powierzchni S i dipole \vec{p} mają gęstość N , to gęstość ładunku powierzchniowego σ wynosi:

$$\sigma = \frac{Q}{S} = N \cdot p = |\vec{P}| \equiv P. \quad (2)$$

2. Polaryzacja dielektryków w polu elektrycznym.

Znane są trzy podstawowe mechanizmy polaryzacji dielektryków, które powodują, że materiał jako całość staje się dipolem elektrycznym pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Dipol elektryczny umieszczony w polu elektrycznym będzie dążył do takiego ustawienia, aby zminimalizować energię oddziaływania elektrostatycznego. Wektor polaryzacji \vec{P} jest sumą wszystkich momentów dipolowych liczonych na jednostkę objętości.

$$\vec{P} = \sum n_i \vec{p}_i, \quad (3)$$

gdzie: n_i oznacza gęstości elementarnych dipoli tego samego rodzaju.

Wektor przesunięcia (indukcji elektrycznej \vec{D}) definiuje się wzorem;

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad (4)$$

gdzie ϵ_0 jest stałą dielektryczną próżni, a ϵ_r dielektryka

Wektor polaryzacji dielektryka można zapisać również w formie;

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (5)$$

Podatność elektryczną dielektryka χ definiuje się $\epsilon_0 \chi = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$, co dla dużych $\epsilon_r \gg 1$ w ferroelektrykach można zapisać w postaci $\kappa = \epsilon_0 \chi = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) = \epsilon \approx \epsilon_0 \epsilon_r$. Zależności podane powyżej dotyczą materiałów izotropowych. W przypadku materiałów anizotropowych stała dielektryczna jest tensorem.

Polaryzacja elektronowa.

Polaryzacja elektronowa polega na przesunięciu środków ciężkości rozkładu elektronów względem jąder atomowych pod wpływem pola elektrycznego. Podatność atomu w najprostszym modelu w zmiennym polu elektrycznym wynosi [R. P. Feynman, 1971]

$$\chi_e = 1 + \frac{q_e^2}{\epsilon_0 m_e} \sum_i \frac{1}{\omega_{ei}^2 - \omega^2}, \quad (6)$$

gdzie: m_e jest masą elektronu, ω_{ei} – częstościami własnymi elektronu w atomie, ω – częstością pola, oraz q_e ładunkiem elementarnym. Praktycznie nie zależy ona od temperatury.

Polaryzacja jonowa

Polaryzacja jonowa polega na rozsunięciu jonów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego do nowego położenia równowagi. Ten rodzaj polaryzacji jest istotny w kryształach z dużym udziałem wiązania jonowego na przykład w tytanianie baru o strukturze perowskitu [C. Kittel 1999].

Polaryzacja orientacyjna

Występuje w materiałach zbudowanych z molekuł posiadających trwały moment dipolowy. Pod wpływem pola elektrycznego dipole ustawiają się zgodnie ze zwrotem pola elektrycznego jednak ruch termiczny nie pozwala na pełne uporządkowanie dipoli. W niskiej temperaturze w gazach i cieczach podatność orientacyjna χ_o ma postać [R. P. Feynman, 1971];

$$\chi_o = N \frac{p_o^2}{3\epsilon_0 k_B T}, \quad (7)$$

gdzie; k_B – stała Boltzmanna, p_o – moment dipolowy, N gęstością dipoli elementarnych substancji oraz T jest temperaturą.

Całkowita podatność dielektryka jest sumą wymienionych rodzajów podatności;

$$\chi = \chi_e + \chi_j + \chi_o \quad (8)$$

Opis polaryzacja ferroelektryka w fazie stałej powinien odzwierciedlać własności symetrii kryształu, które zależą od temperatury T , tensora deformacji η_{ij} oraz natężenia zewnętrznego pola elektrycznego E :

$$P_k = P_k(T, \eta_{ij}, E). \quad (9)$$

Deformacja zależy również od temperatury T oraz tensora naprężeń σ_{ij} i natężenia pola E ,

$$\eta_{ij} = \eta_{ij}(T, \sigma_{kl}, E)$$

Współczynnik piroelektryczny przy stałym naprężeniu można wyrazić przez zależność:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_\eta + \left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_{lm}} \right)_\eta \left(\frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \eta_{ij}} \right)_T \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \right)_\sigma, \quad (10)$$

gdzie kolejne wyrażenia w nawiasach oznaczają odpowiednio:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_\sigma = \gamma_\sigma^k - \text{współczynnik piroelektryczny przy stałym naprężeniu,}$$

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial T}\right)_\eta = \gamma_k^\eta - \text{współczynnik piroelektryczny przy stałej deformacji,}$$

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_{lm}}\right)_\eta = d_{klm}^\eta - \text{moduł piezoelektryczny przy stałej deformacji,}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \eta_{ij}}\right)_T = c_{lmij}^T - \text{moduł sprężystości przy stałej temperaturze,}$$

$$\left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma = \sigma_{ij}^\sigma - \text{współczynnik rozszerzalności termicznej przy stałym naprężeniu.}$$

Korzystając z oznaczeń wprowadzonych powyżej, równanie (9) możemy zapisać w postaci:

$$\gamma_k^\sigma = \gamma_k^\eta + d_{klm}^\eta c_{lmij}^\sigma \alpha_{ij}^\sigma \quad (11)$$

Współczynnik γ_k^σ oznacza sumaryczny współczynnik piroelektryczny mierzony przy stałym naprężeniu, γ_k^η - współczynnik piroelektryczny przy stałej deformacji (tj. "pierwotne" zjawisko piroelektryczne) natomiast drugi składnik sumy po prawej stronie równania (9) opisuje efekt wtórny związany z rozszerzalnością termiczną kryształu. W praktyce mierzy się sumaryczny efekt piroelektryczny a efekt wtórny możemy określić na podstawie badań własności piezoelektrycznych, sprężystych i rozszerzalności termicznej kryształu. Jeśli kryształ ferroelektryka posiada jedną oś biegunową współczynnik piroelektryczny γ_k^σ można traktować jak skalar γ .

3. Efekt piroelektryczny.

W ferroelektrykach posiadających oś biegunową kryształ wykazuje polaryzację spontaniczną w temperaturach poniżej temperatury krytycznej T_c bliską nasyceniu w małych obszarach nazywanych domenami ferroelektrycznymi. Poniżej T_c domeny można uporządkować umieszczając kryształ w polu elektrycznym o natężeniu większym od pola koercji. Po usunięciu pola polaryzującego kryształ będzie wykazywał polaryzację spontaniczną P_s oraz pojawi się ładunek powierzchniowy Q

$$Q = SP_s .$$

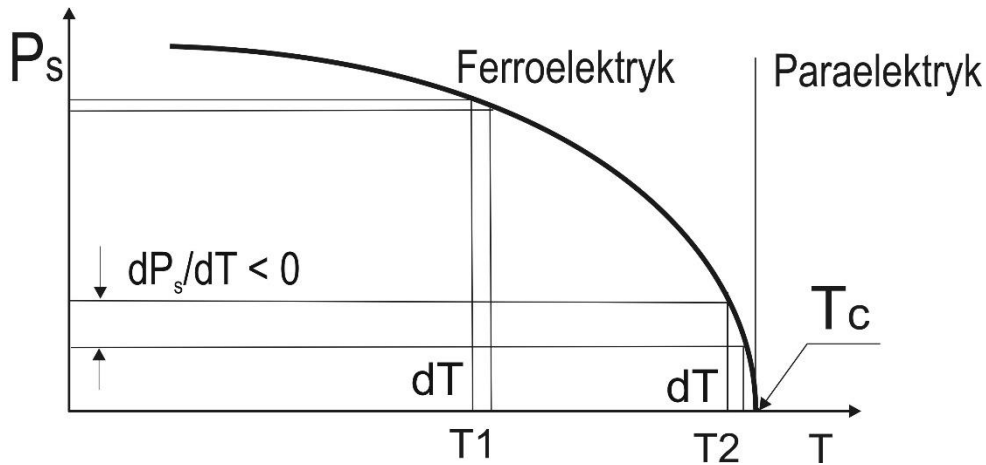
Pod wpływem przyrostu dT zmienia się wartość polaryzacji P_s o wielkość dP_s , co powoduje zmianę ładunku powierzchniowego dQ równą

$$dQ = SdP_s = \gamma \cdot SdT, \quad (12)$$

gdzie: γ - jest współczynnikiem piroelektrycznym.

Ładunki powierzchniowe ulegają jednak neutralizacji przez ładunki swobodne lub jony obecne na powierzchni. Metoda modulacji temperatury umożliwia pomiar bezpośrednio pochodnej polaryzacji po temperaturze, jeśli szybkość zmian polaryzacji jest znacznie większa od szybkości neutralizacji ładunku.

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT} \quad (13)$$



Rysunek 1. Zależność polaryzacji spontanicznej piroelektryka od temperatury.

Zależnie od kierunku polaryzacji początkowej współczynnik $\gamma = dP_s/dT$ może być określony dodatnio lub ujemnie. W temperaturach bliskich temperaturze krytycznej $T_2 < T_c$ współczynnik piroelektryczny osiąga wartości maksymalne. Powyżej temperatury krytycznej polaryzacja spontaniczna $P_s = 0$.

4. Prawo Curie –Weissa.

Zależność stałej dielektrycznej od temperatury wynika z badań eksperymentalnych, W ferroelektrykach z przemianą fazową II rodzaju stała dielektryczna zależy od temperatury według prawa Curie-Weissa [C. Kittel 1999]

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha = \frac{T - T_c}{C} = \delta(T - T_c), \quad (15)$$

gdzie: C jest stałą Curie-Weissa, a T_c nazywa się temperaturą Curie-Weissa i oznacza temperaturę przejścia fazowego ze stanu ferroelektrycznego do paraelektrycznego. Z teorii przejść fazowych [C.Kittel 1999] przy braku pola zewnętrznego $E=0$, polaryzacja spontaniczna P_s spełnia warunek poniżej;

$$\alpha P_s + \beta P_s^3 = 0, \quad (16)$$

gdzie α , β są współczynnikami rozwinięcia energii swobodnej F w szereg potęgowy [9.9]. Dodatkowo przyjmuje się, że zależność α blisko T_c zależy liniowo od różnicy temperatur według wzoru (15). Zatem dla temperatur $T < T_c$;

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

Uwzględniając równanie (15) i wyrażenie powyżej otrzymamy:

$$P_s = \pm \sqrt{-\frac{\delta}{\beta}(T - T_c)}. \quad (17)$$

Stąd współczynnik piroelektryczny γ wynosi:

$$\gamma = \frac{\partial P_s}{\partial T} = \frac{1}{2} \frac{\delta}{\beta} \left(-\frac{\delta}{\beta} (T - T_c) \right)^{-1/2}. \quad (18)$$

Ze wzoru wynika, że ze wzrostem temperatury współczynnik piroelektryczny rośnie do pewnej wartości i w temperaturze T_c następuje przemiana fazowa ze stanu ferroelektrycznego do paraelektrycznego, gdzie $P_s=0$.

5. Metoda dynamiczna pomiaru współczynnika piroelektrycznego γ .

Dynamiczna metoda pomiaru współczynnika piroelektrycznego opiera się na pomiarze napięcia wytwarzanego przez kryształ ogrzewany modulowaną wiązką światła. Ilość energii dE zaabsorbowanej przez kryształ w czasie dt wyraża wzór:

$$dE = WSdt \quad (19)$$

gdzie: W – moc absorbowana przez kryształ na jednostkę powierzchni, S - powierzchnia kryształu. Absorbowana energia powoduje wzrost temperatury kryształu o wartość dT ;

$$dT = \frac{dE}{mc} = \frac{Wdt}{\rho hc} \quad (20)$$

gdzie: m – masa kryształu, c -ciepło właściwe kryształu, ρ - gęstość kryształu,

oraz h - grubość kryształu: Zmiana temperatury o dT spowoduje zmianę polaryzacji dP_s równą:

$$dP_s = \gamma dT. \quad (21)$$

Zakładając, że zmiana temperatury kryształu zachodzi w czasie dt i jest jednorodna w całej objętości kryształu, zmiana ładunku dQ na kondensatorze z powodu zmiany polaryzacji dP_s wynosi:

$$dQ = SdP_s = \gamma SdT. \quad (22)$$

Ponieważ zmiana ładunku dQ zachodzi w czasie dt powstanie prąd elektryczny o natężeniu

$$I = \frac{dQ}{dt} = S \left(\frac{dP_s}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right). \quad (23)$$

Po przekształceniu równanie (23) można zapisać w formie;

$$Idt = S \left(\frac{dP_s}{dT} \right) dT, \quad (24)$$

lub

$$P_s = \frac{1}{S} \int_0^{t_0} Idt = \int \left(\frac{dP_s}{dT} \right) dT = \int_T^{T_c} \gamma(T) dT$$

gdzie: t_0 oznacza okres zmiany temperatury kryształu.

Napięcie mierzone w eksperymencie $U(T) \sim R \langle I \rangle$ jest proporcjonalne do uśrednionego po czasie prądu płynącego przez obciążenie R . Całkowanie napięcia $U(T)$ w zakresie od T do T_c pozwala na wyznaczenie zależności polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury. Powinno otrzymać się zależność przedstawioną wzorem (17)