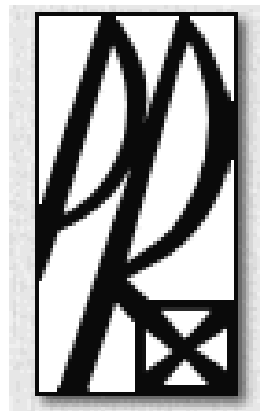


POLITECHNIKA RZESZOWSKA



**LABORATORIUM
FIZYKI CIAŁA STAŁEGO**

Wyznaczanie temperatury
przejęcia fazowego
w dielektrykach nieliniowych

Wprowadzenie do problematyki ćwiczenia

Podstawowe pojęcia i wielkości opisujące własności elektryczne dielektryków i zależności między nimi.

Własności dielektryczne substancji wiążą się z własnościami dipola elektrycznego w polu elektrycznym. Znaczenie dipola wynika z faktu, że atomy w polu elektrycznym stają się dipolami, co nazywamy polaryzowaniem atomu lub szerzej substancji. Ponadto szereg cząsteczek jest z natury rzeczy dipolami elektrycznymi

Dipol elektryczny jest układem dwóch elektrycznych ładunków punktowych q równych co do wartości, lecz przeciwnego znaku, oddalonych od siebie na odległość l .

Dla scharakteryzowania dipola wprowadza się wielkość wektorową nazywaną **elektrycznym momentem dipolowym**.

$$\vec{p} = q \vec{l} \quad (1)$$

gdzie wektor \vec{l} jest wektorem odległości wzajemnej ładunków dipola skierowanej od ładunku ujemnego do ładunku dodatniego dipola.

Przez pojęcie dielektryków rozumiemy materiały, w których pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego indukowany jest elektryczny moment dipolowy.

Obojętne elektrycznie atomy mogą w zewnętrznym polu elektrycznym stać się dipolami wskutek zniekształcenia chmury elektronowej wywołanego polem zewnętrznym. Efektywnie można wtedy uważać, że nastąpiło rozsuniecie środków ciężkości ładunku jądra i ładunku otaczającego elektronów. Ze względu na małą masę elektronu proces ten następuje bardzo szybko po włączeniu pola – odgrywa zatem rolę także dla dużych częstości zmiennego pola elektrycznego aż do częstości odpowiadających promieniowaniu widzialnemu (światłu). Wartość indukowanego atomowego momentu dipolowego jest proporcjonalna do natężenia pola zewnętrznego

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

Współczynnik proporcjonalności α nazywamy **polaryzowalnością**.

Omówiony wyżej proces indukowania momentów dipolowych nazywa się **polaryzacją elektronową**.

Rozpatrzmy kondensator próżniowy zbudowany z dwóch płaskich elektrod metalowych podłączony do źródła napięcia stałego U_0 . Pojemność kondensatora C_0 jest definiowana równaniem:

$$C_0 = \frac{Q_0}{U_0} \quad (3)$$

gdzie Q_0 oznacza ładunek elektryczny zgromadzony na okładkach kondensatora.

Związek pojemności elektrycznej z wymiarami geometrycznymi kondensatora płaskiego opisany jest w przybliżeniu zależnością:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (4)$$

gdzie: S – powierzchnia elektrod,

d – odległość między okładkami kondensatora,

ϵ_0 – przenikalność dielektryczna próżni ($= 8.854187817 \cdot 10^{-12}$ F/m).

W kondensatorze płaskim pole elektryczne jest jednorodne, a jego natężenie E_0 równe jest stosunkowi napięcia pomiędzy elektrodami U_0 do odległości d

$$E_0 = \frac{U_0}{d} \quad (5)$$

Prawo Gaussa zastosowane do obszaru przylegającego do elektrody pokazuje, że natężenie pola wyrazić można także gęstością powierzchniową σ ładunku swobodnego na elektrodzie

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (6)$$

Gęstość powierzchniowa ładunku wyznacza jednocześnie inną charakterystykę pola – **wektor indukcji elektrycznej \vec{D}** . Jego wartość wynosi:

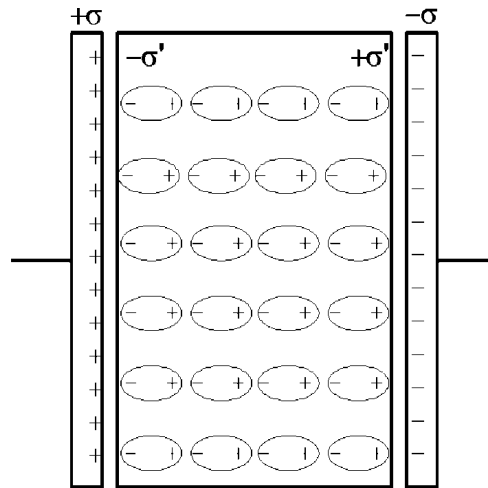
$$D = \sigma = \epsilon_0 E_0 \quad (7)$$

Jeśli kondensator próżniowy w opisanym stanie naładowania (naładowany i odłączony od baterii) wypełnimy dielektrykiem, to wartość napięcia pomiędzy elektrodami zmaleje ϵ razy do wartości $U = U_0 / \epsilon$. Ponieważ ładunek na elektrodzie kondensatora pozostał ten sam, to na podstawie definicji pojemności elektrycznej $Q = C_0 U_0 = CU$, wnioskujemy, że pojemność kondensatora po wypełnieniu go dielektrykiem musiała wzrosnąć także ϵ razy.

$$C = \epsilon C_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \rightarrow \epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (8)$$

Współczynnik ϵ nazywamy **względna przenikalnością elektryczną** dielektryka.

Przyczyną faktu zwiększenia pojemności kondensatora po wypełnieniu go dielektrykiem jest **zjawisko polaryzacji dielektryka**. W jego wyniku na powierzchniach dielektryka powstają polaryzacyjne ładunki związane o gęstości powierzchniowej σ' i o znaku przeciwnym do znajdujących się w pobliżu ładunków swobodnych na elektrodzie (rys. 1).



Rys. 1. Dielektryk w polu elektrycznym

Teraz pole $E = E_0 / \epsilon$ wytwarzane jest jedynie przez tę część ładunku swobodnego elektrody $\sigma - \sigma'$, która nie jest zubożona przez ładunek polaryzacyjny i jego natężenie:

$$E = \frac{\sigma - \sigma'}{\epsilon_0} \quad (9)$$

Wynika stąd, że

$$\sigma = \epsilon_0 E + \sigma' \quad (10)$$

lub inaczej

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (11)$$

albowiem wektor indukcji jak poprzednio ma wartość liczbowo równą gęstości powierzchniowej ładunku swobodnego na elektrodzie. Wektor \vec{P} nosi nazwę **wektora polaryzacji**.

Jeśli zapiszemy, że

$$|\vec{P}| = \sigma' = \frac{q'}{S} = \frac{q'd}{Sd} = \frac{q'd}{V} \quad (12)$$

to z zapisu tego wynika, że wartość wektora polaryzacji równa jest gęstości ładunku polaryzacyjnego $\sigma' = q'/S$ lub momentowi dipolowemu jednostki objętości dielektryka $q'd/V$, a zwrot podobnie jak dla dipola, od polaryzacyjnego ładunku ujemnego do dodatniego. Ta ostatnia definicja może być przedstawiona dla przypadku dielektryka złożonego z wielu różnych dipoli molekularnych w postaci

$$\bar{P} = \frac{\sum_i \bar{p}_i}{V} \quad (13)$$

Jest to więc suma wektorowa indywidualnych momentów dipolowych wszystkich cząsteczek ciała podzielona przez jego objętość.

Cząsteczki **dielektryków niepolarnych** nie stanowią trwałych dipoli elektrycznych przy braku przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. W dielektrykach tego typu dipole elektryczne mogą być indukowane zewnętrznym polem elektrycznym (polaryzacja elektronowa), przy czym momenty dipolowe poszczególnych cząsteczek są równoległe do natężenia pola elektrycznego i równoległe do siebie. Stąd też wektor polaryzacji wynosi

$$\bar{P} = N\bar{p} \quad (14)$$

gdzie N to liczba dipoli w jednostkowej objętości dielektryka, czyli koncentracja dipoli. Jeśli do równania (7) podstawimy $\bar{E}_0 = \varepsilon\bar{E}$, to otrzymamy z kolei

$$\bar{D} = \varepsilon_0\varepsilon\bar{E} \quad (15)$$

co łącznie z wzorem (11) da

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\bar{E} = \varepsilon_0\chi\bar{E} \quad (16)$$

przy czym $\chi = \varepsilon - 1$ nazywamy **podatnością elektryczną dielektryka**.

Oprócz opisanej poprzednio polaryzacji elektronowej istnieją jeszcze dwa inne mechanizmy polaryzacji substancji niepolarnych: **polaryzacja jonowa** i **polaryzacja ładunkiem przestrzennym**.

Polaryzacja jonowa występuje w substancjach o wiązaniu jonowym, takich jak chlorek sodu NaCl, zbudowanych z dwu rodzajów jonów. Pod wpływem pola zewnętrznego może wtedy wystąpić przesunięcie podsieci kationowej względem anionowej, które pozostawi na zewnętrznych powierzchniach takich ciał ładunki polaryzacyjne. Ponieważ masa jonów jest dużo większa od masy elektronu polaryzacja tego rodzaju będzie zachodziła dużo wolniej i dla dużo niższych częstości zmiennego pola elektrycznego przesunięcie jonów przestanie nadążać za zmianami pola i ten mechanizm polaryzacji zostanie wyłączony.

Jeśli wewnątrz ciała istnieją nośniki prądu to mogą one niekiedy mieć swobodę ruchu ograniczoną np. przez przestrzenny rozkład defektów-pułapek, granice ziaren krystalicznych, sztuczne uwarstwienie materiału lub przez warstwy dielektryczne na jego zewnętrznych

powierzchniach. Tego rodzaju przemieszczenia swobodnych nośników prądu wewnątrz dielektryka składają się na procesy **polaryzacji ładunkiem przestrzennym**.

Określenie stanu ferroelektrycznego.

Niektóre kryształy posiadają wypadkowy moment dipolowy różny od zera nawet w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego. W kryształach takich występuje polaryzacja spontaniczna. Okazuje się, że polaryzacja spontaniczna może występować tylko w kryształach o biegunowych osiach symetrii. Kryształy takie nazywamy piroelektrykami. Nazwa pochodzi stąd, że przy ogrzewaniu piroelektryków na powierzchni pojawia się ładunek. Dla piroelektryków liniowych związek między polaryzacją a temperaturą jest liniowy. Należy zaznaczyć, że w piroelektrykach polaryzacja spontaniczna istnieje w całym przedziale temperatur.

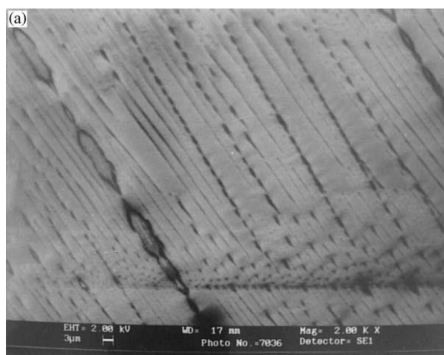
Ferroelektryki są szczególnym przypadkiem piroelektryków. Polaryzacja spontaniczna w ferroelektrykach występuje tylko w pewnym przedziale temperatur. Powyżej pewnej temperatury uporządkowanie momentów dipolowych dalekiego zasięgu zostaje zniszczone przez ruchy cieplne. W ferroelektrykach występuje zatem przejście z fazy polarnej (uporządkowanej) do fazy niepolarnej (nieuporządkowanej). Temperaturę T_C , powyżej której znika polaryzacja spontaniczna, nazwano **ferroelektryczną temperaturą Curie**. Polaryzacja spontaniczna może zanikać w punkcie Curie na dwa sposoby. Jeżeli zanik ten jest ciągły, to mówimy o przejściu fazowym drugiego rodzaju, jeśli jest on skokowy, to mamy do czynienia z przejściem fazowym pierwszego rodzaju. Polaryzacja spontaniczna w ferroelektrykach jest tak duża, że w zwykłych dielektrykach można ją osiągnąć dopiero w polach o natężeniu 10^7 - 10^9 V/m.

Poniżej punktu Curie, w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego, ferroelektryk dzieli się na obszary, zwane **domenami** o całkowicie uporządkowanym ułożeniu molekularnych dipoli elektrycznych. W obszarze domeny polaryzacja spontaniczna jeden określony kierunek, domeny sąsiednie mogą być spolaryzowane przeciwnie lub różnić się kierunkiem polaryzacji o 90° . Oddziaływania powodujące uporządkowanie są natury elektrostatycznej. Obszary rozdzielające poszczególne domeny (inaczej niż w ferromagnetykach) mają grubość kilku odległości międzyatomowych i charakteryzują się dużą gęstością zgromadzonej energii. Nazywamy je **ścianami międzydomenowymi**.

Warto zaznaczyć, że stan stabilny kryształu ferroelektrycznego w fazie ferroelektrycznej jest stanem polidomenowym. Czynnikiem decydującym o podziale kryształu ferroelektrycznego na domeny jest energia związana z rozkładem ładunku na

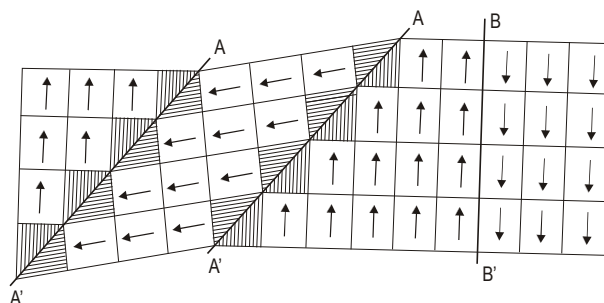
powierzchni kryształu zwana energią depolaryzacji. Czynnikiem który powstrzymuje proces podziału kryształu na domeny jest wzrost energii ścian domenowych (analogia do napięcia powierzchniowego w cieczech). W kryształach ustala się więc stan równowagi kiedy energia pola depolaryzacji jest równoważona energią zgromadzoną w ścianach domenowych.

Przekroczenie temperatury T_C powoduje likwidację uporządkowania domenowego i ferroelektryki stają się zwykłymi dielektrykami (przechodzą w fazę paraelektryczną)



Rys. 3. Obrazy struktury domenowej monokryształu ferroelektrycznego TGS domieszkowanego lizyną otrzymane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego.

Jaśniejsze obszary obrazów reprezentują obszary powierzchni próbki naładowane ujemnie, ciemniejsze obszary obrazów reprezentują obszary powierzchni próbki naładowane dodatnio.*



Rys. 4. Schematyczny obraz rozkładu domen i różnych typów ścian międzypdomenowych. Przekroje A-A' – ściany 90°, Przekrój B-B' – ściana 180°.

W pobliżu przejścia ze stanu paraelektrycznego do ferroelektrycznego stałe pole elektryczne oraz inne czynniki zewnętrzne mają silny wpływ na właściwości dielektryczne i inne ferroelektryków. W szczególności, w stanie uporządkowanym w pobliżu temperatury przejścia nawet słabe pole elektryczne zmienia kierunek polaryzacji spontanicznej. Przy obniżeniu temperatury rośnie natężenie pola elektrycznego, potrzebnego do przeorientowania.

Ferroelektryki zwykle różnią się od normalnych piroelektryków także tym, że kierunek polaryzacji spontanicznej może zmieniać się za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego.

W ferroelektrykach poniżej temperatury T_C obserwuje się zjawisko **histerezy dielektrycznej** polegającej na tym, że ich polaryzacja zależy w charakterystyczny sposób nie tylko od natężenia pola ale i od historii próbki.

* R. Mohan Kumar, R. Muralidharan, D. Rajan Babu, K.V. Rajendran, R. Jayavel, D. Jayaraman, P. Ramasamy - *Growth and characterization of l-lysine doped TGS and TGSP single crystals*, Journal of Crystal Growth 229 (2001) 568–573

Dla temperatur wyższych od T_C podatność elektryczna w ferroelektrykach jest odwrotnie proporcjonalna do różnicy pomiędzy temperaturą T i temperaturą T_C .

$$\chi = \frac{K}{T - T_C} \quad (17)$$

Zależność (17) nazywana jest **prawem Curie-Weissa**

Zmiana ε w punkcie Curie ma bądź charakter ciągły (przemiana fazowa II rodzaju), bądź doznaje skoku (przemiana fazowa I rodzaju).

We wszystkich ferroelektrykach występuje też zjawisko piezoelektryczne. Polega ono na odwracalnym odkształcaniu się kryształu pod wpływem pola elektrycznego. Zjawisko piezoelektryczne może również wystąpić w fazie paraelektrycznej, jednak najsilniej przejawia się zawsze w temperaturze Curie.

Metodologia wykonania ćwiczenia

Przenikalność elektryczną wyznacza się przez pomiar pojemności kondensatora C , którego okładki przylegają do płytki wyciętej z kryształu badanej substancji. Znajomość pojemności C i rozmiarów kondensatora pozwala obliczyć ε (zależności (8), (4)):

W temperaturach nieco przekraczających temperaturę przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk przenikalność zmienia się z temperaturą zgodnie z prawem Curie-Weissa (zależność (17)). Z prawa tego wynika, że odwrotność $\chi = \varepsilon - 1$ jest liniową funkcją temperatury.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{K} T - \frac{T_C}{K}$$

Umożliwia to łatwe wyznaczenie stałych T_C i K . Wystarczy wykreślić wielkość $1/\chi$ w zależności od temperatury.

Wyniki pomiarów powinny układać się na prostej.

$$\frac{1}{\chi} = aT + b$$

gdzie $a = 1/K$, $b = -T_C/K$

Wartości a i b można odczytać z wykresu, a na ich podstawie obliczyć T_C i K :

$$K = 1/a, \quad T_C = -Kb$$

Obliczenia

1. Z wyników pomiarów pojemności obliczyć ϵ , χ .
2. Wykonać wykres $\epsilon = f(T)$. Na wykresie zaznaczyć niepewności pomiarowe $u(T)$ oraz wyznaczone metodą różniczki zupełnej niepewności $u(\epsilon)$.
3. Sprawdzić stosowalność prawa Curie-Weissa. Wyznaczyć parametry K i T_C dla badanej próbki wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów. W tym celu wykonać wykres $1/\chi=f(T)$. Na wykresie zaznaczyć niepewności pomiarowe $u(T)$ oraz wyznaczone metodą różniczki zupełnej niepewności $1/\chi$.

Wyznaczone z prawa Curie-Weissa parametry próbki oraz niepewność ich wyznaczenia

C_C	$u(K)$	T_C	$u(T_C)$

Literatura

- J. Massalski, *Fizyka t II*, PWN Warszawa
- D. Halliday, R. Resnick, *Fizyka t II*, PWN Warszawa 1996
- J. Hańderek, *Wstęp do fizyki ferroelektryków*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego 1971
- G.A. Smoleński, N.N. Krajnik, *Ferroelektryki i antyferroelektryki*.